

Cyclodextrine als molekulare Reaktionsgefäße:

Über die Polymerisation von neuen Thiophen-
und Pyrrolderivaten sowie von Vinylverbindungen
in wässriger Phase

dem Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

vorgelegte
Dissertation

von
Joachim Storsberg

Mainz 2001

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Die Chemie der Cyclodextrine	5
1.2	Cyclodextrine in der Polymerchemie	10
1.2.1	Elektrisch leitfähige Polymere	13
1.2.1.1	Die Chemie der Polythiophene	19
1.2.1.2	Die Chemie der Polypyrrole	20
1.2.2	Die freie radikalische Polymerisation	21
1.2.3	Die kontrollierte "lebende" radikalische Polymerisation	22
1.3	Aufgabenstellung	23
2	ALLGEMEINER TEIL	24
2.1	Synthese der monomeren Thiophenderivate	24
2.1.1	Synthese von 3,4-Ethylendioxythiophen	24
2.1.2	Synthese von 3,4-Dihexadecanoxythiophen	30
2.1.3	Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen	31
2.1.3.1	Chemische Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen	32
2.1.3.2	Elektrochemische Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen	33
2.2	Herstellung neuer Pyrrolderivate	35
2.2.1	Polymerisation der neuen Pyrrolderivate	44
2.2.1.1	Chemische Polymerisation der Pyrrolderivate	45
2.2.2	Charakterisierung der 2 <i>H</i> -Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3- <i>c</i>]pyrrolderivate mittels Cyclovoltammetrie	46
2.3	Herstellung der Cyclodextrinkomplexe von Monomeren und Heterocyclen	49
2.3.1	Allgemeine Herstellungsmethoden	49
2.3.2	Bestimmung der Komplexstabilitäten	52
2.3.2.1	Bestimmung der Komplexstabilitäten durch mikrokalorimetrische Titration	53
2.3.2.2	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten über UV-Differenzspektroskopie	55
2.3.2.3	Bestimmung der Komplexstabilität durch Löslichkeitsmessungen	58
2.3.2.4	Bestimmung der Konzentration von Cyclodextrin-komplexiertem Monomer in wässriger Lösung	59
2.4	Cyclodextrinkomplexe in der Synthese leitfähiger Polymere	61
2.4.1	Herstellung wasserlöslicher EDT/Cyclodextrinkomplexe	62

2.4.2	Herstellung kristalliner, schwer wasserlöslicher EDT / Cyclodextrinkomplexe	72
2.4.3	Herstellung wasserlöslicher Pyrrol/Cyclodextrinkomplexe.....	74
2.4.4	Herstellung kristalliner, kaum wasserlöslicher Pyrrol/Cyclodextrin Komplexe.....	81
2.5	Polymerisation der heteroaromatischen Monomer/Cyclodextrinkomplexe.....	82
2.5.1	Polymerisation der wasserlöslichen Monomer/Cyclodextrinkomplexe.....	82
2.5.1.1	Elektrochemische Polymerisation an ITO Glasplatten.....	82
2.5.1.2	Cyclovoltammetrie der wässrigen Monomer-Komplexlösungen.....	83
2.5.1.3	Chemische Polymerisation.....	89
2.5.2	Polymerisation der kristallinen, schwer wasserlöslichen Monomer/Cyclodextrinkomplexe.....	90
2.6	Herstellung und Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomer/Cyclodextrinkomplexe.....	92
2.6.1	Fällungspolymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem MMA oder Styrol in Wasser und in org. Lösemittel	96
2.6.2	Polymerisation von MMA oder Styrol in Gegenwart oder Abwesenheit von Cyclodextrin in Wasser	100
2.6.3	Atom Transfer Radikalische Polymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem MMA in Wasser	101
2.6.4	Postulierter Mechanismus der Polymerisation in Gegenwart von Cyclodextrin	107
2.6.5	Polymerisation von 1,3- Dienen in Gegenwart von Cyclodextrin	110
2.6.6	Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten.....	113
2.6.6.1	Homopolymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten	113
2.6.6.2	Copolymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten.....	114
2.6.7	Copolymerisation von Styrol mit Natrium-(4-phenylacrylamido)-diazosulfonat.....	120
2.7	Polymerisationen unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens.....	128
2.7.1	Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten in Gegenwart von Cyclodextrin.....	129
2.7.2	Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Cyclodextrin	130
2.7.3	Polymerisation von MMA in Gegenwart von Cyclodextrin.....	133
2.7.4	Polymerisation von n-Butylmethacrylat in Gegenwart von Cyclodextrin	135
2.7.5	Einfluss von Cyclodextrinen auf die Struktur der Polymerlatices	136
3	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	138
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	145
4.1	Allgemeines	145
4.2	Synthese der monomeren Thiophenderivate.....	147
4.2.1	Synthese von Thiodiglycolsäuredimethylester (2).....	147

4.2.2	Synthese von Dinatrium-2,5-dicarbomethoxy-3,4-dioxythiophen (4).....	148
4.2.3	Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihydroxythiophen (5)	149
4.2.4	Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-ethylendioxythiophen (6).....	150
4.2.5	Synthese von 2,5-Dicarboxy-3,4-ethylendioxythiophen (7).....	150
4.2.6	Synthese von 3,4-Ethylendioxythiophen (8).....	151
4.2.7	Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihexadecanoxythiophen (10).....	152
4.2.8	Synthese von 2,5-Dicarboxy-3,4-dihexadecanoxythiophen (11).....	152
4.2.9	Synthese von 3,4-Dihexadecanoxythiophen (12)	153
4.3	Synthese der 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-Derivate	154
4.3.1	Synthese von Iminodiessigsäuredimethylester (14).....	154
4.3.2	Synthese von N-Benzyliminodiessigsäuremethylester (15).....	155
4.3.3	Dimethyl-N-benzyl-3,4-dihydroxypyrrol-2,5-dicarboxylat (16)	156
4.3.4	Synthese von Dimethyl-N-benzyl-6-cyano-2H-benzo[5,6][1,4]-dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3-dicarboxylat (17).....	157
4.3.5	Synthese von Dimethyl-6-cyano-2H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3-dicarboxylat (18).....	158
4.3.6	Synthese von 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (19).....	158
4.3.7	Synthese von 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6-carbonsäure (20)	159
4.3.8	Synthese von 2-Benzyl-2H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (21).....	160
4.3.9	Synthese von 2-Benzyl-2H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6-carbonsäure (22)	161
4.4	Chemisch oxidative Polymerisation in org. Lösemittel	161
4.5	Cyclovoltammetrie in org. Lösemittel.....	162
4.6	Bestimmung der Komplexstabilitäten	162
4.7	Synthese der monomeren Cyclodextrinkomplexe	163
4.7.1	Synthese von EDT/RAMEB-Komplex (8a)	163
4.7.2	Synthese von EDT/RAMEG-Komplex (8c).....	164
4.7.3	Synthese von Pyrrol/RAMEA-Komplex (26g).....	165
4.7.4	Synthese von Pyrrol/RAMEB-Komplex (26a).....	166
4.7.5	Synthese von Pyrrol/RAMEG-Komplex (26c).....	167
4.7.6	Synthese von EDT/ α -Cyclodextrin-Komplex (8d).....	168
4.7.7	Synthese von EDT/ β -Cyclodextrin-Komplex (8e)	169
4.7.8	Synthese von EDT/ γ -Cyclodextrin-Komplex (8f)	170
4.7.9	Synthese von Pyrrol/ α -Cyclodextrin-Komplex (26d)	170
4.7.10	Synthese von Pyrrol/ β -Cyclodextrin-Komplex 26e.....	171
4.7.11	Synthese von Pyrrol/ γ -Cyclodextrin-Komplex (26f)	172
4.7.12	Synthese von Styrol/RAMEB-Komplex (29a).....	173
4.7.13	Synthese von MMA/RAMEA-Komplex (30g).....	174
4.7.14	Synthese von MMA/RAMEB-Komplex (30a)	174

4.8	Polymerisation der Cyclodextrinkomplexe in wässriger Lösung	175
4.8.1	Oxidative Polymerisation der heteroaromatischen Monomer/Cyclodextrin-Komplexe.....	175
4.8.1.1	Chemische Polymerisation.....	175
4.8.1.1.1	Synthese von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (27).....	175
4.8.1.1.2	Synthese von Polypyrrol (28).....	175
4.8.1.2	Elektrochemische Polymerisationen.....	176
4.8.1.2.1	Synthese von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (27).....	176
4.8.1.2.2	Synthese von Polypyrrol (28).....	176
4.8.1.3	Cyclovoltammetrische Untersuchung in wässriger Lösung.....	177
4.8.2	Freie radikalische Polymerisation.....	177
4.8.2.1	Synthese von Polystyrol (31) und Poly(methacrylsäuremethylester) (32).....	177
4.8.2.2	Synthese von Poly(n-butylmethacrylat) (58).....	179
4.8.2.3	Synthese von Polyisopren (39) und Poly(butadien-co-styrol) (41).....	180
4.8.2.4	Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten.....	181
4.8.2.4.1	Homopolymerisation.....	181
4.8.2.4.2	Copolymerisation.....	183
4.8.2.5	Synthese von Poly(styrol-co-natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat) (55).....	185
4.8.3	Kontrollierte radikalische Polymerisation (<i>ATRP</i>).....	186
4.8.3.1	Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester) (36).....	186
4.8.3.2	Synthese von PMMA-b-Polystyrol (37).....	188
5	LITERATURVERZEICHNIS	189

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
aliph.	aliphatisch
APS	durchschnittlicher Teilchendurchmesser (average particle size)
ar.	aromatisch
ATRP	Atom-Transfer Radical Polymerisation
BiEDT	3,4-(Ethylendioxy)-2,2'-bithiophen
bipy	2,2'-Bipyridyl
BOC	tert-Butyloxycarbonyl
CD	Cyclodextrin
d	dublett
dd	dublett vom dublett
d. Th.	der Theorie
DMAA	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dNbipy	4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl
EDT	3,4-Ethylendioxythiophen
EI	Elektronenstoß-Massenspektroskopie
EtOH	Ethanol
FD	Felddesorptions-Massenspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HPBCD	Hydroxypropyl- β -cyclodextrin
ITO	Indium-Zinnoxid
ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie
m	multipllett
MeOH	Methanol
MMA	Methacrylsäuremethylester
mp	Schmelzpunkt
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtmittleres Molekulargewicht

NAPDS	Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat
NMR	kernmagnetische Resonanz
PEDT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
PDI	Polydispersitätsindex = M_w/M_n
PHC	Poly(heterocyclus)
PMMA	Poly(methacrylsäuremethylester)
ppm	parts per million (Teile pro Million)
PS	Polystyrol
PSD	Teilchendurchmesserverteilung (particle size distribution)
PSS	Polystyrolsulfonsäure
q	quartett
RAMEA	statistisch methyliertes α -cyclodextrin (Substitutionsgrad ~ 1.8 pro Glucoseeinheit, vorwiegend in 2- und 6-Position)
RAMEB	statistisch methyliertes β -cyclodextrin (Substitutionsgrad ~ 1.8 pro Glucoseeinheit, vorwiegend in 2- und 6-Position)
RAMEG	statistisch methyliertes γ -cyclodextrin (Substitutionsgrad ~ 1.8 pro Glucoseeinheit, vorwiegend in 2- und 6-Position)
RI	Refraktionsindex
RT	Raumtemperatur
s	singulett
t	triplett
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
VA-044	2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin) dihydrochlorid (wasserlöslicher Azoinitiator der Firma WAKO)

1 Einleitung

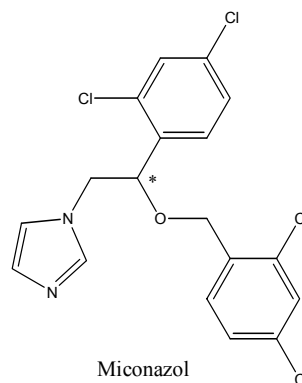
Die Forderung nach umweltverträglichen Herstellungsprozessen durch weniger Einsatz von organischen Lösemitteln und der Verzicht auf Ozonschicht zerstörende halogenierte Lösemittel, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's), ist eine Herausforderung für Industrie und Wissenschaftler, neue Produktionswege zu finden. Gerade die Schadstoffvermeidung bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln, Farben, Kunststoffen und Lacken ist als eine der größten Aufgaben des 21. Jahrhunderts zu sehen.¹

Bedingt durch die hydrophobe Natur der meisten organischen Verbindungen werden chemische Synthesen überwiegend in organischen Lösemittel durchgeführt. Eine mögliche Alternative, die in den letzten Jahren starkes Interesse im Bereich der Polymersynthese gewonnen hat, ist die Durchführung von Reaktionen in überkritischem CO₂,² das bereits seit längerer Zeit in der Chromatographie oder als Extraktionsmittel (anstelle von Dichlormethan und Dichlorethylen) von Naturstoffen, z.B. Koffein oder Aromastoffen, genutzt wird. Wasser hingegen ist ein Medium für Reaktionen, das ohne aufwendige Druckapparaturen auskommt, unbegrenzt zur Verfügung steht, im Gegensatz zu den organischen Lösemittel ökologisch unbedenklich ist und sich somit als das ideale Reaktionsmedium für chemische Umwandlungen anbietet.

Die supramolekulare Chemie mit ihrer Vielzahl von "Wirt" Molekülen (z.B. Cyclodextrine, Kronenether, bicyclische Azakronenether, Cyclopeptide, Calixarene), die einschlussartige Assoziate mit einer geeigneten "Gast-Spezies" bilden, welche auch "Einschlusskomplexe" oder "Wirt-Gast Verbindungen" genannt werden,^{3,4} bietet eine effektive Methode, geeignete hydrophobe Substrate oder Monomere in die wässrige Phase zu transferieren und dort Polymerisationen zu ermöglichen. In der supramolekularen Chemie bestimmen vor allem intermolekulare Phänomene wie Wasserstoffbrücken, elektrostatische Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte, Koordinierung und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen die Struktur und das Reaktionsverhalten solcher Komplexstrukturen.⁵ Die Fähigkeit, lipophile Verbindungen in wasserlösliche Formen durch Bildung einer Wirt-Gast Verbindung zu überführen, ohne dabei die ursprüngliche Struktur durch kovalente Bindungsknüpfung des Gastes zu modifizieren, machen diese "Komplexbildner" zu wertvollen Instrumenten besonders in der Pharmazie und in der Organischen Chemie.

Von den bekannten Wirt-Molekülen, die Einschlusskomplexe bilden, zeichnen sich die Cyclodextrine dadurch aus, dass sie aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen durch enzymatischen Abbau von Stärke hergestellt werden. Damit ist Ihre Produktion, im Gegensatz zu anderen Wirt-Molekülen, kostengünstig, ressourcenschonend und umweltverträglich. Beim biologischen Abbau der physiologisch unbedenklichen Cyclodextrine (z.B. durch α -Amyloglucosidase) entsteht Glucose, die im Organismus verstoffwechselt werden kann. Diese Vorzüge machen die Cyclodextrine zu prädestinierten Partnern bei Wirkstoff-Formulierungen und auch bei Synthesen.

Deshalb kommen gerade im Bereich der pharmazeutischen Chemie die Cyclodextrine oft zum Einsatz, wenn es darum geht, wasserunlösliche Wirkstoffe in eine wasserlösliche und damit therapeutisch anwendbare Form zu überführen.



Beispielsweise ist Miconazol ein Antimykotikum mit einer sehr geringen Wasserlöslichkeit ($< 1.03 \mu\text{g/ml}$). Um dieses Medikament in vivo anwenden zu können, wurde es in Kombination mit einem nicht ionischen Tensid verabreicht, das aber häufig allergische Reaktionen bis hin zum anaphylaktischem Schock auslöste. Durch Komplexierung mit Cyclodextrinen konnten aber parenterale Wirkstoffformulierungen mit mehr als 10 mg/ml hergestellt werden, die keine solchen unerwünschten Nebenwirkung hatten.⁶

Neben dem pharmazeutischen Anwendungsgebiet eignen sich die Cyclodextrine generell für Aufgabenstellungen, bei denen hydrophobe Verbindungen mit dem Ziel, homogene wässrige Lösungen zu erhalten, über die Bildung von Cyclodextrin-Komplexen in eine wasserlösliche Form überführt werden sollen. Diese Art von "Lösungsvermittlung" kann prinzipiell auf viele Bereiche der Chemie, die wasserträglich sind, ausgedehnt werden. Reaktionen, die aufgrund der Hydrophobie der eingesetzten Reaktionspartner nur in

organischen Lösemittel oder in heterogener Phase gelingen, können mit Hilfe von Cyclodextrinen prinzipiell in wässriger Lösung stattfinden.

Neben den bereits genannten Eigenschaften bietet diese molekulare "Verkapselung" auch den Vorteil der Stabilisierung von oxidationsempfindlichen oder leichtflüchtigen Substanzen.⁷

Ein weiteres, relativ junges Anwendungsgebiet der Cyclodextrine ist ihr Einsatz in der Polymerchemie. Durch Komplexierung von geeigneten Polymeren mit Cyclodextrinen können durch Selbstorganisation ("self-assembly") Hauptkettenpolyrotaxane erhalten werden.⁸ *Harada et al.* synthetisierten erstmalig Polyrotaxane durch selbstorganisierendes Auffädeln von Cyclodextrinen auf wasserlösliche, monodisperse Bis(amino)polythylenglycole und anschließendes Einführen zweier sperriger Endgruppen (Abb. 1).^{9,10} Auch *Wenz et al.* haben gezeigt, dass wasserlösliche polymere Rotaxane ausgehend von Cyclodextrinen und neutralen Polymeren hergestellt können; sie synthetisierten z.B. wasserlösliche Polyrotaxane aus α - bzw. β -Cyclodextrin und einem Polyester, der hydrophobe Segmentblöcke enthält.¹¹ Hydrophobe Polymere, wie z.B. bestimmte Polyisobutylen, können ebenfalls supramolekulare Strukturen mit Cyclodextrinen bilden. Behandelt man Polyisobutylen (löslich in Hexan) mit γ -Cyclodextrin (löslich in H₂O), so erhält man ein Polyrotaxan, welches weder in Hexan noch in H₂O löslich ist.¹²

Ritter et al. gelang die Synthese von polymeren Seitenkettenrotaxanen und Seitenketten-Polyrotaxanen (Abb. 1) mit Tandemstruktur durch Anbindung von Cyclodextrin tragenden Semirotaxanen an funktionalisierte Copolymere^{13,14,15} bzw. durch freie radikalische Polymerisation von mit Cyclodextrin komplexierten, und dadurch in eine wasserlösliche Form überführten Methacrylsäurederivaten.¹⁶

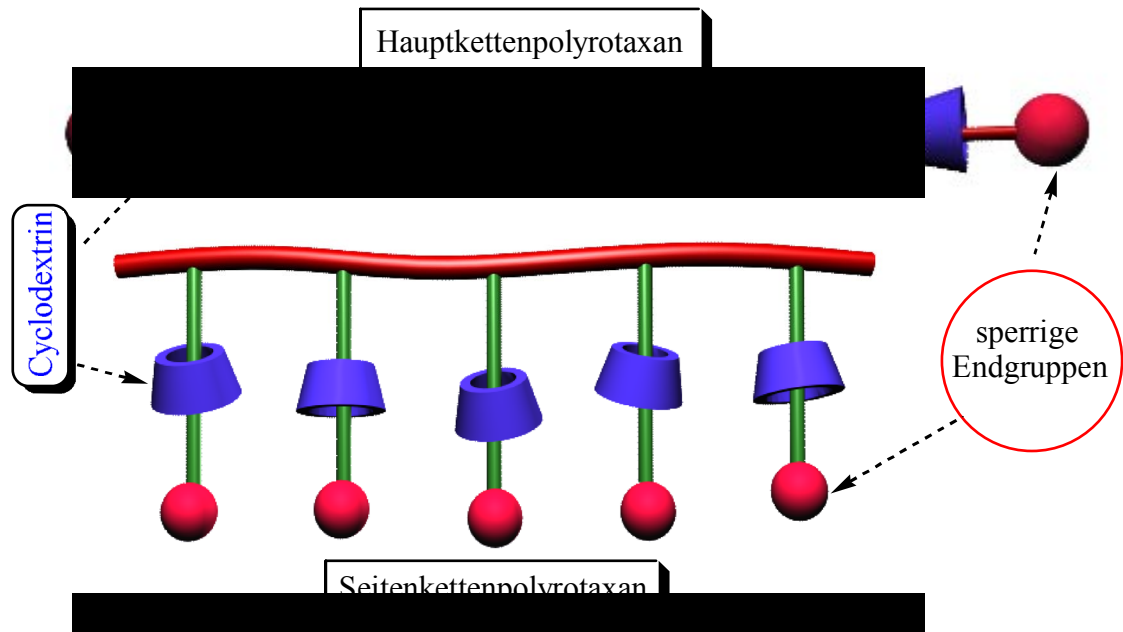


Abb. 1: Schematische Darstellung von einem Hauptkettenpolyrotaxan und Seitenkettenpolyrotaxan

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, hydrophobe, polymerisierbare Monomere mit Hilfe von Cyclodextrinen in eine wasserlösliche Form zu überführen und in Wasser als Lösungsmittel zu polymerisieren. Ebenso sollten Untersuchungen zur Struktur der synthetisierten Einschlussverbindungen und deren Reaktionsverhalten erfolgen, um einen tieferen Einblick in die Art der Wechselwirkung von Cyclodextrin und Gast sowie die Struktur dieser Komplexe zu gewinnen. Ausgehend von der von *Ritter et al.* entwickelten freien radikalischen Polymerisation von wasserlöslichen Cyclodextrin-Monomer Komplexen in wässriger Lösung,^{17,18,19} sollte diese Methode auf andere Polymerisationsarten erweitert werden. Hydrophobe, heterocyclische Monomere, wie z.B. substituierte Thiophene und Pyrrol, aus denen durch oxidative chemische bzw. elektrochemische Polymerisation elektrisch leitfähige Polymere zugänglich sind, sollten im Rahmen dieser Arbeit mit Cyclodextrinen in eine wasserlösliche Form überführt werden, um deren Polymerisation in homogener wässriger Phase zu ermöglichen. Ein weiteres neues, in dieser Arbeit vorgestelltes Einsatzgebiet von wasserlöslichen Cyclodextrin-Monomer Komplexen, zielte auf die Anwendung der Cyclodextrine in der kontrollierten "lebenden" radikalischen Polymerisation.

1.1 Die Chemie der Cyclodextrine

Seit ihrer Entdeckung durch Schardinger²⁰ sind die Cyclodextrine aufgrund ihrer Fähigkeit Einschlussverbindungen zu bilden, zu einem interessanten Forschungsgebiet geworden. Sie entstehen beim Abbau von Stärke unter Einwirkung von Cyclodextrin-glycosyltransferase, die von verschiedenen Organismen produziert wird. *Bacillus macerans* war die erste Quelle für dieses Enzym. Diese cyclischen Dextrine (Abb. 2) bestehen aus 6, 7 oder 8 α -1,4-verknüpften D-Glucose-Einheiten (α -, β - bzw. γ -Cyclodextrine).^{21,22}

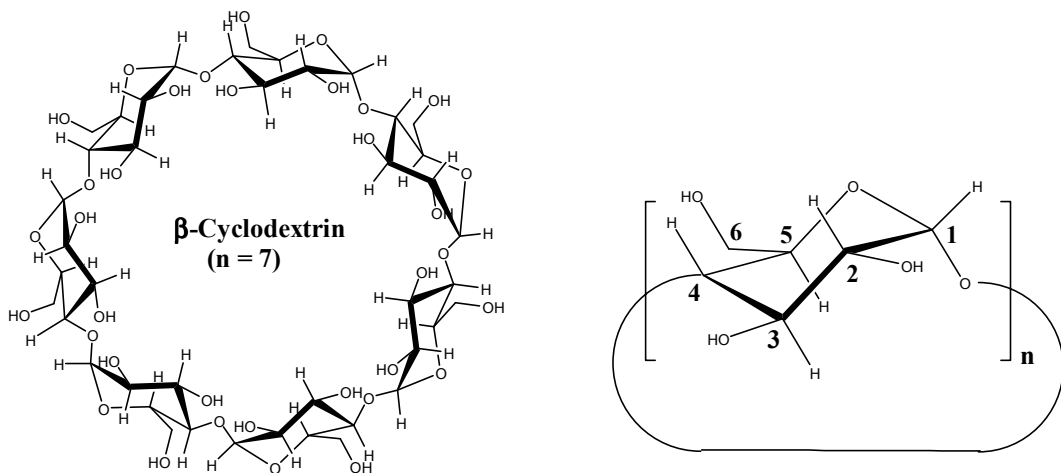


Abb. 2: Molekulare Struktur der Cyclodextrine

Aufgrund ihrer komplexbildenden Eigenschaften werden Cyclodextrine zunehmend in der Fertigung von Nahrungsmitteln, Kosmetika, Pharmazeutika und Pestiziden, Katalysatoren und Stabilisatoren, chiraler Trennsäulenmaterialien sowie zur Festphasenextraktion eingesetzt.²³ Eine Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten der Cyclodextrine ist in Abb. 3 dargestellt.²⁴

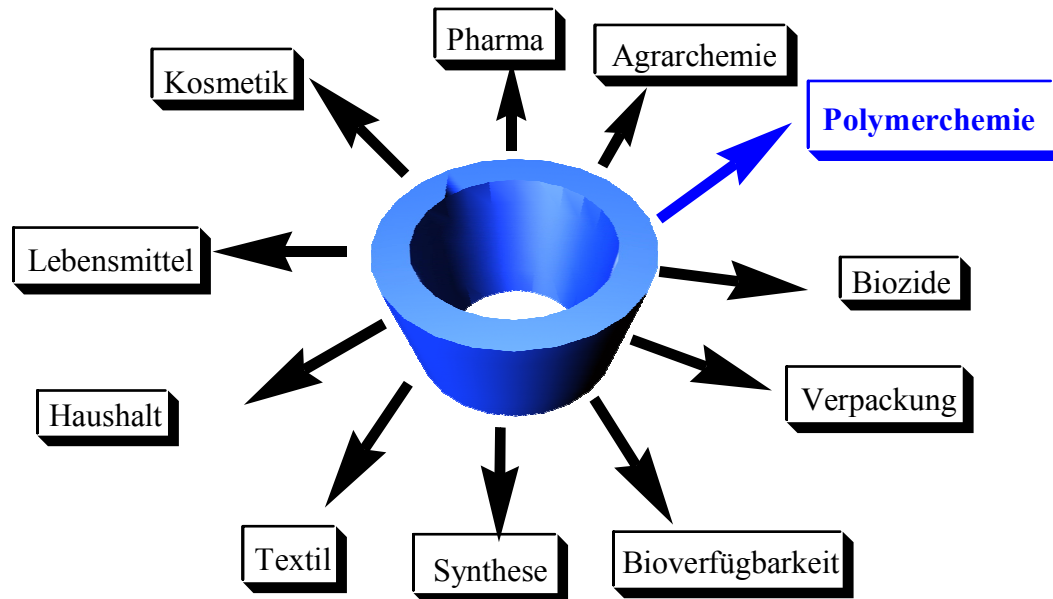


Abb. 3: Anwendungsgebiete der Cyclodextrine

Die 3-dimensionale Struktur der Cyclodextrine ähnelt einem hohlen Kegelstumpf. In der molekularen Struktur besitzt das Cyclodextrin annähernd C_n -Symmetrie mit $n = 6,7,8$. Wie in Abb. 4 zu erkennen ist, befinden sich auf der Seite mit der größeren Öffnung des Kegelstumpfes (=Torus) die sekundären Hydroxygruppen, während sich an der engen Öffnung die primären OH-Gruppen befinden. Dadurch, dass die Torus-Ringöffnung auf der Seite der sekundären Hydroxy-Gruppen die doppelte Anzahl von OH-Gruppen im Vergleich zum kleineren Öffnungsring auf der Seite der primären OH's hat, resultiert ein starkes Dipolmoment in Richtung der C_n -Achse.

Die molekulare Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass die 1,4-glykosidisch verknüpften α -D-Glucosebausteine in 4C_1 -Sesselkonformation vorliegen. Die C-2-OH Gruppe einer Glucopyranose-Einheit kann mit der C-3-OH Gruppe einer benachbarten Glucopyranose eine Wasserstoffbrückenbindung bilden. Innerhalb des Cyclodextrinmoleküls bildet sich deshalb ein Gürtel mit diesen Wasserstoffbrücken aus. Dadurch hat β -Cyclodextrin eine relativ starre Struktur; diese intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bildung ist wahrscheinlich auch die Erklärung für die Beobachtung, dass β -Cyclodextrin die geringste Wasserlöslichkeit von allen nativen Cyclodextrinen hat.²⁵ Der Wasserstoffbrücken-Gürtel ist im α -Cyclodextrin unvollständig, da eine Glukoseeinheit in einer verdrehten Position steht. Dadurch können sich nur 4 anstelle von 6 Wasserstoffbrücken bilden. Damit lässt sich auch die viel bessere Wasserlöslichkeit von α -Cyclodextrin gegenüber β -Cyclodextrin

erklären. Das γ -Cyclodextrin hat eine nicht koplanare, viel beweglichere Struktur und besitzt daher auch die größte Wasserlöslichkeit von den drei nativen Cyclodextrinen.

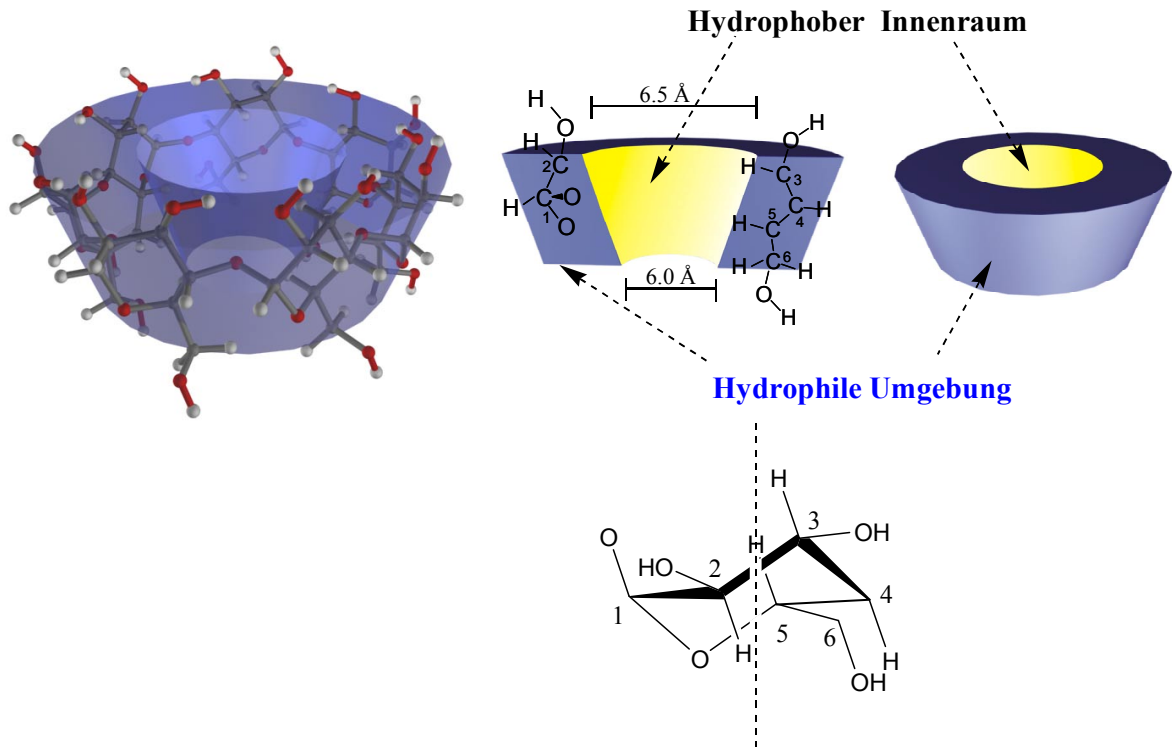


Abb. 4: Molekulare und 3-dimensionale Struktur am Beispiel von nativem β -Cyclodextrin

Im kristallinen Zustand können die Cyclodextrine bis zu 17.7 Gew.% Wasser binden. Der Durchmesser des Innenraums nimmt von 5.3 Å (α -Cyclodextrin) über 6.5 Å (β -Cyclodextrin) auf 8.3 Å (γ -Cyclodextrin) zu. Cyclodextrine sind in basischer Lösung stabil, während in saurer Lösung ($\text{pH} < 3.0$) oder durch Amyloglucosidase die Spaltung der Ringe bis hin zur Glucose erfolgt. Die wichtigsten Eigenschaften der Cyclodextrine sind in Tab. 1 zusammengefasst.²⁶

Durch chemische Modifizierung (Veretherung, Acetylierung etc. der Hydroxygruppen) kann die Wasserlöslichkeit der nativen Cyclodextrine, vor allem die des β -Cyclodextrins, stark erhöht werden.

Tab. 1: Charakteristische Kenndaten der Cyclodextrine

	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Anzahl der Glucose Einheiten	6	7	8
Molekulargewicht	972	1135	1297
Löslichkeit in Wasser (g/100 ml, 25°C)	14.4	1.85	23.2
$[\alpha]_D^{25^\circ C}$	150±0.5	162.5±0.5	177.4±0.5
Innendurchmesser (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Höhe des Torus (Å)	7.9±0.1	7.9±0.1	7.9±0.1
Durchmesser der äußeren Peripherie (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Kristallwasser (Gew.%)	10.2	13.2-14.5	8.13-17.7
Hydrolyse durch α -Amylase	kaum	langsam	schnell

Neben der Erhöhung der Wasserlöslichkeit bieten diese modifizierten Cyclodextrine auch den Vorteil, dass sie bei der Komplexbildung mit einem hydrophoben Gast nicht aus der Lösung kristallisieren, so wie dies bei den nativen Cyclodextrinen häufig zu beobachten ist. Großtechnisch z. Zt. durchgeführte Verfahren, wie die statistische Methylierung von β -Cyclodextrin mit Chlormethan oder Hydroxypropylierung mit Propylenoxid, führen zu einer hervorragenden Wasserlöslichkeit der entstandenen Cyclodextrinether (>40%). Vor allem das statistisch methylierte β -Cyclodextrin (RAMEB, durchschnittlicher Methylierungsgrad beträgt ~ 1.8 /Glucoseeinheit; vorwiegend in 2- und 6-Position) wird großtechnisch produziert und in dieser Arbeit zur Herstellung von wasserlöslichen Komplexen am häufigsten verwendet. Aber auch die anderen nativen Cyclodextrine werden mittlerweile in steigendem Maße in modifizierter Form technisch hergestellt, um so eine höhere Variabilität bei Verwendung unterschiedlicher Gastmoleküle zu erreichen.

Grundsätzlich entstehen bei der enzymatischen Synthese alle drei Formen (α -, β -, γ -Cyclodextrine), die aber durch die CGTasen ineinander überführbar sind. Unter Anwendung geeigneter Methoden können die verschiedenen Cyclodextrine voneinander getrennt werden. Durch Zugabe eines geeigneten Gastmoleküls, z.B Toluol oder Trichlorethylen zu dem α , β , γ -CD-Gemisch, kann selektiv die Isolierung von β -Cyclodextrin erfolgen, da die stabile, paßgenaue Wirt-Gast Verbindung viel schlechter löslich ist und daher ausfällt. Der Mechanismus der Komplexbildung ist in Abb. 5 veranschaulicht.

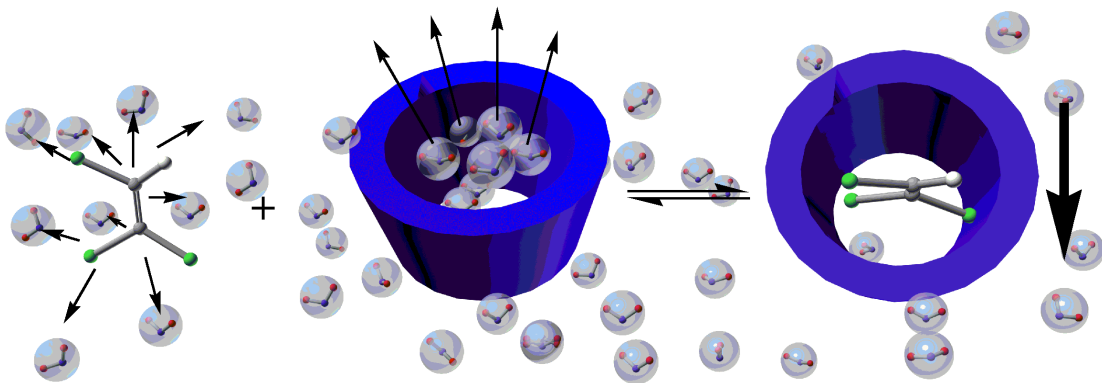


Abb. 5: Schematische Darstellung der Fällung von β -Cyclodextrin mit Trichlorethylen in Wasser

Auf gleiche Weise kann, analog dem Schlüssel-Schloß Prinzip, mit Cyclohexanol das α -Cyclodextrin und mit Cyclohexadecenon das γ -Cyclodextrin selektiv aus der Mischung beim Herstellungsprozess isoliert werden.

Das freie Cyclodextrin wird durch Destillation des relativ flüchtigen Gastmoleküls erhalten, welches wieder dem Fällungsprozess zugeführt wird.

Diese Art der Komplexbildung kommt durch Zusammenspiel von van der Waals-, Wasserstoffbrückenbindungs- und hydrophoben Kräften zustande, die dazu beitragen, dass stabile Wirt-Gast Verbindungen mit dem Gastmolekül im hydrophoben Hohlraum des Cyclodextrins gebildet werden können. Der Komplex steht in einem Gleichgewicht, das von der Konzentration des Cyclodextrins und des Gastmoleküls im Wasser abhängt. Folgende energetisch bevorzugte Ereignisse machen den thermodynamischen Beitrag zu einem dominierenden Faktor:

- Rückführung von Hydratwasser Molekülen aus dem Cyclodextrin in das umgebende Lösungsmittel
- "Verschiebung" von Wasser aus dem hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins
- Entfernen des hydrophoben Gastmoleküls aus der wässrigen Umgebung
- Einlagerung des hydrophoben Gastmoleküls in den apolaren Hohlraum des Cyclodextrins

Die Zugänglichkeit zum Innenraum des Cyclodextrins kann als statistischer Faktor angesehen werden, der durch die molekulare Geometrie und die Größe des Gastmoleküls

bestimmt wird. Komplexe mit z.B. Arzneistoffen werden gewöhnlich sehr schnell gebildet, weil die meisten lipophilen Verbindungen zumindest in sehr geringer Konzentration in Wasser solvatisiert vorliegen. Diese hydratisierten, molekularen Teilchen können leichter an den hydrophilen Hydroxygruppen vorbei zur Öffnung des Cyclodextrinhohlraums gelangen. Die hydratisierenden Wassermoleküle können aktiv mit den Hydroxygruppen an den Rändern des Cyclodextrintorus wechselwirken oder sie können das hydrophobe Gastmolekül von der "abstoßenden" (hydrophobe-hydrophile) Wirkung der OH-Gruppen "abschirmen". Wenn das hydratisierte Gastmolekül erst einmal an den randständigen Hydroxygruppen vorbei gewandert ist, werden die Wassermoleküle aus dem Hohlraum des Cyclodextrins "ausgetrieben" und zurück bleibt das "nackte" Gastmolekül im Innern des Cyclodextrins (entropischer Effekt).

Hat der Gast erst einmal den Hohlraum erreicht, entscheidet die "goodness of fit", welche der im Hohlraum existierenden Wechselwirkungen den überwiegenden Beitrag zur Komplexbildungskonstanten des Gleichgewichtsprozesses zwischen Wirt und Gast bestimmen (enthalpischer Effekt). Diese schwachen Kräfte können selektive Interaktionen hervorrufen, die vergleichbar mit denen von Enzymen sind.

1.2 Cyclodextrine in der Polymerchemie

Die Fähigkeit der Cyclodextrine, hydrophobe Monomere zu komplexieren und damit in eine wasserlösliche Form zu überführen, erweitert ihren Einsatzbereich auch auf den Bereich der Polymerchemie.

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit vieler Monomere ist man oft gezwungen, die Polymerisation in weniger umweltfreundlichen org. Lösemitteln wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Alkoholen, Ester, Fluorchlorkohlenwasserstoffen etc. durchzuführen. Heteroaromatische Monomere (z.B. Pyrrol) verbreiten oft einen sehr unangenehmen Geruch und sind gesundheitsschädlich. Diese Monomere, rein oder in Lösung, sind häufig instabil und werden durch Luft und/oder Licht abgebaut.

Um diese Probleme zu umgehen, sollte in dieser Arbeit der Einsatz von Cyclodextrinen in der Synthese von elektrisch leitfähigen Polymeren (ausgehend von Pyrrol bzw. Thiophenderivaten), in der freien radikalischen Polymerisation (Methacrylsäuremethylester

(MMA), Styrol, Isopren, Butadien, Perfluoralkyl(meth)acrylate, Stearylmetacrylat) sowie in der kontrollierten "lebenden" radikalischen Polymerisation untersucht werden.

Dabei sollten die hydrophoben Monomere in Cyclodextrine eingeschlossen und in Wasser polymerisiert werden. Abb. 6 zeigt schematisch die Komplexierung von Monomeren und deren anschließende Polymerisation in Wasser.

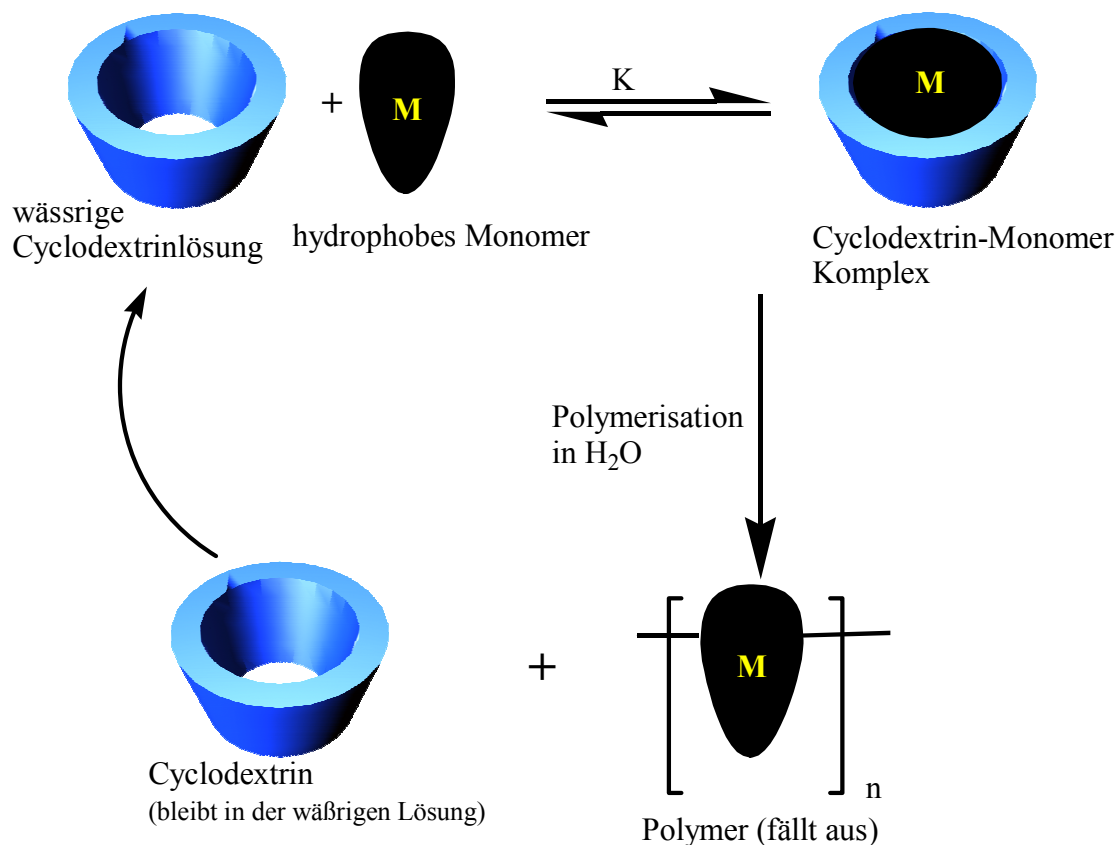


Abb. 6: Schematische Darstellung der Komplexierung von Monomeren mit Cyclodextrinen und anschließende Polymerisation in Wasser

Um sehr gut wasserlösliche Cyclodextrin-Monomerkomplexe zu erhalten, sollten überwiegend das statistisch methylierte- α -Cyclodextrin (*RAMEA*), β -Cyclodextrin (*RAMEB*) und γ -Cyclodextrin (*RAMEG*) genutzt werden. Durch Anwendung dieser methylierten Cyclodextrine sollte es möglich sein, höhere Monomerkonzentrationen in homogener wässriger Lösung zu erhalten. Die Löslichkeit von EDT beträgt z.B. nur 2 g/l H₂O. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, diese geringe Löslichkeit durch Verwendung von Cyclodextrinen erheblich zu verbessern.

Es sollte auch möglich sein, chemisch induzierte Polymerisationen der Heterocyclen in Wasser mit sehr viel höheren Monomerkonzentrationen durchzuführen. EDT und seine Derivate werden zur Herstellung von leitfähigen Polymeren verwendet.²⁷ Pyrrol, das ebenso zur Herstellung von leitfähigen Polymeren eingesetzt werden kann, hat einen sehr starken, unangenehmen Geruch und ist an der Luft instabil. Durch Komplexierung sollte auch der Dampfdruck erheblich erniedrigt werden.

Gegenüber dem EDT zeichnet sich Pyrrol aber durch einen sehr günstigen Preis aus und ist für viele Anwendungszwecke geeignet (z.B. Herstellung antistatischer Folien). Da es bislang nicht leicht zu handhaben war, wurde es z.B. nicht für die Durchkontaktierung von Platinen verwendet. In der vorliegenden Arbeit sollte ein Weg erarbeitet werden, der es ermöglicht, Pyrrol anstelle von EDT einzusetzen. Es war daher eine weitere Aufgabe in der vorliegenden Arbeit, durch Verwendung von Cyclodextrinen entsprechende Pyrrol-Komplexe herzustellen und deren Eigenschaften und das Polymerisationsverhalten bezüglich der chemischen und elektrochemischen Oxidation zu untersuchen.

Radikalisch polymerisierbare, großtechnisch hergestellte Monomere wie z.B. Styrol, MMA, Isopren, Butadien oder auch Stearylmethacrylat und perfluorierte (Meth)acrylate sind kaum wasserlöslich. Diese werden deshalb überwiegend in Substanz oder in org. Lösungsmitteln (in homogener Lösung) bzw. in Emulsion polymerisiert. Besonders die langkettigen (Meth)acrylate oder perfluorierten (Meth)acrylate sind oft nur unter Zusatz von einem oder mehreren organischen Cosolventien in Emulsion zu polymerisieren. Ebenso können z.B. hydrophile bzw. ionische Vinylverbindungen (z.B. Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat) nicht gut mit hydrophoben Monomeren (z.B. Styrol oder Stearylmethacrylat) in Substanz oder Emulsion copolymerisiert werden. Bei der Copolymerisation solcher nicht mischbarer Monomerkombinationen wurde bislang in Wasser/organischen Lösungsmittelgemischen (z.B. H₂O/DMSO) gearbeitet, wobei die Copolymere oft nur in sehr niedrigen Ausbeuten erhalten wurden.

Durch Komplexierung der genannten Monomere mit Cyclodextrinen sollte nun auch die Homo- und Copolymerisation in rein wässrigem Medium möglich sein.

Mit diesem Verfahren ergeben sich neue Möglichkeiten, Polymersynthesen auch dann in Wasser durchzuführen, wenn die Grenzen der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation erreicht sind. Beispielsweise sollte es mit der Cyclodextrin – Methode leicht möglich sein,

Copolymere auf Basis von nicht mischbaren Monomeren oder festen Monomeren einfach durch Komplexierung derer mit Cyclodextrinen in wässriger Lösung auch ohne Zusatz von organischen Co - Solventien und / oder Tensiden herzustellen.

Dieses Verfahren sollte sowohl auf die Herstellung von leitfähigen Polymeren, als auch auf die freie- sowie die kontrollierte "lebende"- radikalische Polymerisation angewendet werden. Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Herstellung einer neuen Klasse von Pyrrol-Derivaten mit Benzodioxinstruktur, die zur Synthese von leitfähigen Polymeren eingesetzt werden können.

1.2.1 Elektrisch leitfähige Polymere

Im Jahre 1977 wurde entdeckt, dass Polyacetylen durch Behandlung mit Chlor-, Brom- oder Jod-Dampf eine um den Faktor 10^9 -fache erhöhte elektrische Leitfähigkeit gegenüber der neutralen Form zeigte.²⁸ Diese Beobachtung kann als Ursprung für die stürmische Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere angesehen werden, die im Jahre 2000 mit der Verleihung des Nobelpreises gekrönt wurde.²⁹ Polyacetylen selbst wurde zwar schon 1974 als silbrig glänzender Film durch Polymerisation von Acetylen mit einem Ziegler-Natta-Katalysator synthetisiert,³⁰ zeigte aber trotz seines metallischen Aussehens keine elektrische Leitfähigkeit. Erst durch die Oxidation von Polyacetylen mit einem Halogen, welche in Analogie zu Halbleitern "Dotierung" genannt wurde, ließen sich leitfähige Polymere erhalten. Diese "dotierte" Form des Polyacetylen zeigte eine Leitfähigkeit von 10^5 S/m (z. Vergl.: Poly(tetrafluorethylen) 10^{-16} S/m, Kupfer 10^8 S/m). Das Hauptmerkmal eines leitfähigen Polymers ist das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen entlang der Hauptkette des Polymers. Durch das Dotierungsmittel wird ein Überschuss oder Unterschuss an π -Elektronen in der polykonjugierten Kette erzeugt. In diesem Sinne beinhaltet diese Kategorie anorganische (z.B. Polysulfonitrile), metallorganische (z.B. Phthalocyanine) und organische Polymere.³¹ Einige Beispiele für Strukturen leitfähiger Polymere sind in Abb. 7 dargestellt.³²

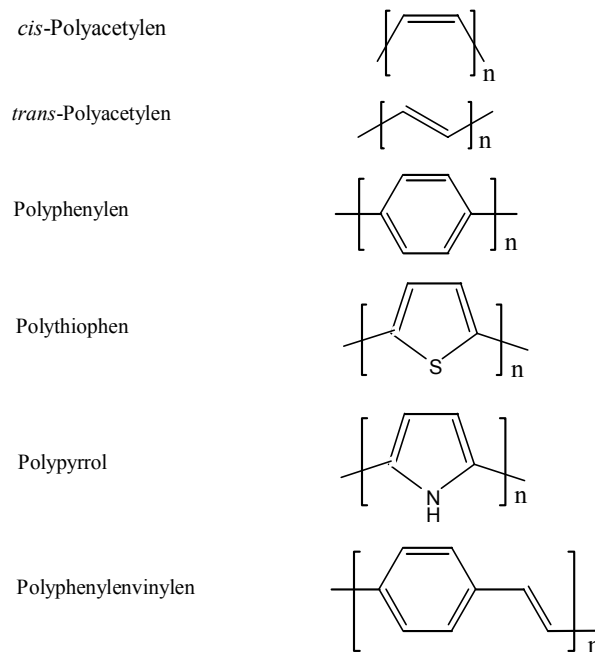


Abb. 7: Beispiele für elektrisch leitfähige Polymere^a

Polyheterocyclen, wie z.B. Polypyrrol oder Polythiophen, können, quasi in Analogie zu Polyacetylen, als eine konjugierte Kohlenstoffkette angesehen werden, die aber durch das zusätzliche Heteroatom stabilisiert werden. Durch Veränderung der Monomerstruktur wird eine Anpassung an unterschiedliche elektronische und elektrochemische Eigenschaften erreicht. Ebenso kann durch die Abwandlung der Monomerstruktur die Löslichkeit des Polymers in verschiedenen Medien hervorgerufen werden.

Der erste leitfähige Polyheterocyclus, der durch elektrochemische Polymerisation herstellbar ist, war Polypyrrol. Inzwischen werden die meisten Polyheterocyclen auf diesem Weg dargestellt. Der Vorteil gegenüber der oxidativ-chemisch initiierten Polymerisation liegt darin, dass die Polymerisation instrumentell kontrolliert werden kann. Außerdem wird das Polymer direkt als Film erhalten, der für weitere Modifikationen zugänglich ist.

Der praktische Einsatz der leitfähigen Polymere, die auch "synthetic metals" genannt werden, ist vielfältig. Dotiertes Polyanilin wird als elektrischer Leiter sowie für die elektromagnetische Abschirmung von elektronischen Schaltkreisen und als Korrosionsinhibitor benutzt. Oxidiertes PEDT, das Polystyrolsulfonsäure als Gegenion enthält (Baytron P[®]), wird überwiegend als antistatisches Beschichtungsmaterial bei der

^a Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die leitfähigen Polymere auch im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit in ihrer nichtoxidierten, neutralen Form dargestellt. Die Leitfähigkeit wird aber erst durch die Dotierung (Oxidation bzw. Reduktion) erreicht.

Herstellung von photographischen Filmen sowie als glättendes Elektrodenmaterial (ITO-Anode) in Licht-emittierenden Polymerdioden benutzt. Poly(phenylvinyliden)-Derivate eignen sich für die Verwendung als aktive Schicht beim Aufbau von Displays. Poly(dialkylfluoren)-Derivate werden als lichtemittierende Schicht in solchen organischen Farbdysplays eingesetzt. Polythiophen-Derivate können darüber hinaus z.B. in Feld-Effekt Transistoren, Polypyrrole in Mikrowellen absorbierende Beschichtungen oder als aktive Schicht in verschiedenen Sensoren zur Anwendung kommen.³³

Die Herstellung von konjugierten Polyheterocyclen kann prinzipiell über zwei Synthesewege erfolgen: Bei der oxidativen Verknüpfung (Abb. 8) findet die Kupplung entweder elektrochemisch an der Anode oder aber chemisch mit einem geeigneten Oxidationsmittel (z.B. FeCl₃) statt.

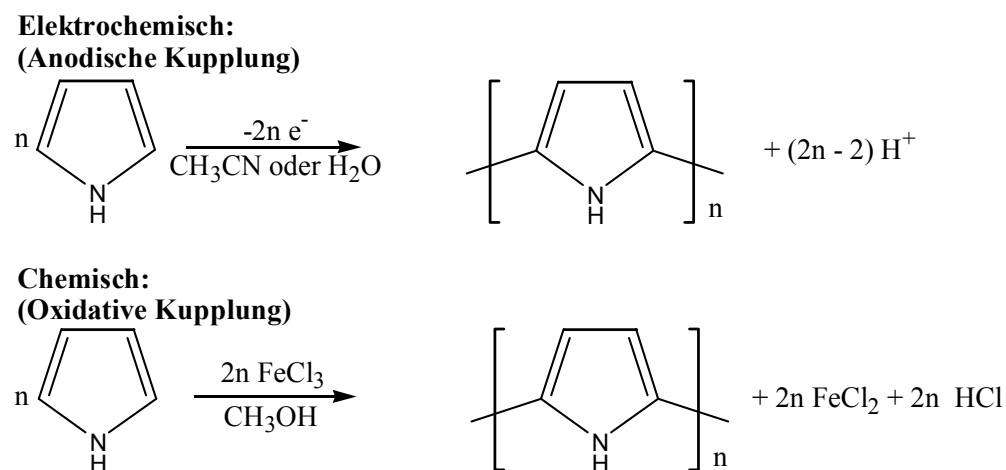
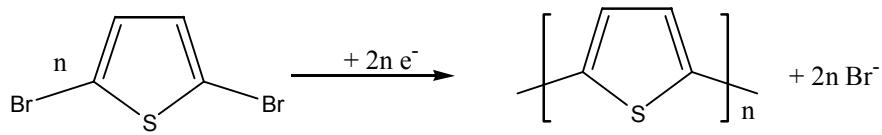


Abb. 8: Oxidative Herstellung von leitfähigen Polymeren am Beispiel von Polypyrrol

Der reduktive Herstellungsweg eignet sich zur Synthese von Polyheterocyclen, die sich durch anodische (bzw. oxidative) Kupplung nicht synthetisieren lassen. Dies ist der Fall, wenn z.B. das Monomer sich durch Oxidation zersetzt, oder entsprechende Spindichten, die zur Kopplung notwendig sind, im Radikalkation nicht vorliegen. So lässt sich z.B. Poly(2,5-thiophen) nicht durch oxidative Kupplung von Thiophen herstellen, d.h. es wird daher durch reduktive elektrochemische kathodische Kupplung bzw. durch reduktive chemische Kondensation aus 2,5-Dibromthiophen hergestellt (Abb. 9).

**Elektrochemisch:
(Kathodische Kupplung)**



**Chemisch:
(Reduktive Kondensation)**

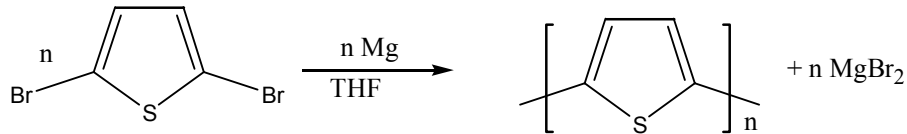


Abb. 9: Reduktive Herstellung von PHC's am Beispiel des 2,5-Dibromthiophens

Im ersten Schritt der oxidativen Kupplung (Abb. 10) wird das Monomer in ein Radikalkation **I** überführt. Der zweite Schritt beinhaltet die Kupplung von zwei Radikalkationen **I** zu einem Dihydrodimer-Kation **II**, das nach der Abspaltung zweier Protonen unter Rearomatisierung zu einem konjugierten Dimer **III** führt. Dieses wird dann leichter, d.h. mit geringerer Energie, zu seinem Radikalkation **IV** oxidiert, welches erneut unter Kupplung mit einem monomeren Radikalkation **I** reagiert (Bildung des Trimer **V**). Diese Schritte wiederholen sich solange, bis das Oligomer unlöslich wird, d.h. bei der chemisch-oxidativen Kupplung als Pulver ausfällt, bzw. sich bei der anodischen Kupplung an der Elektrodenoberfläche als Film abscheidet.

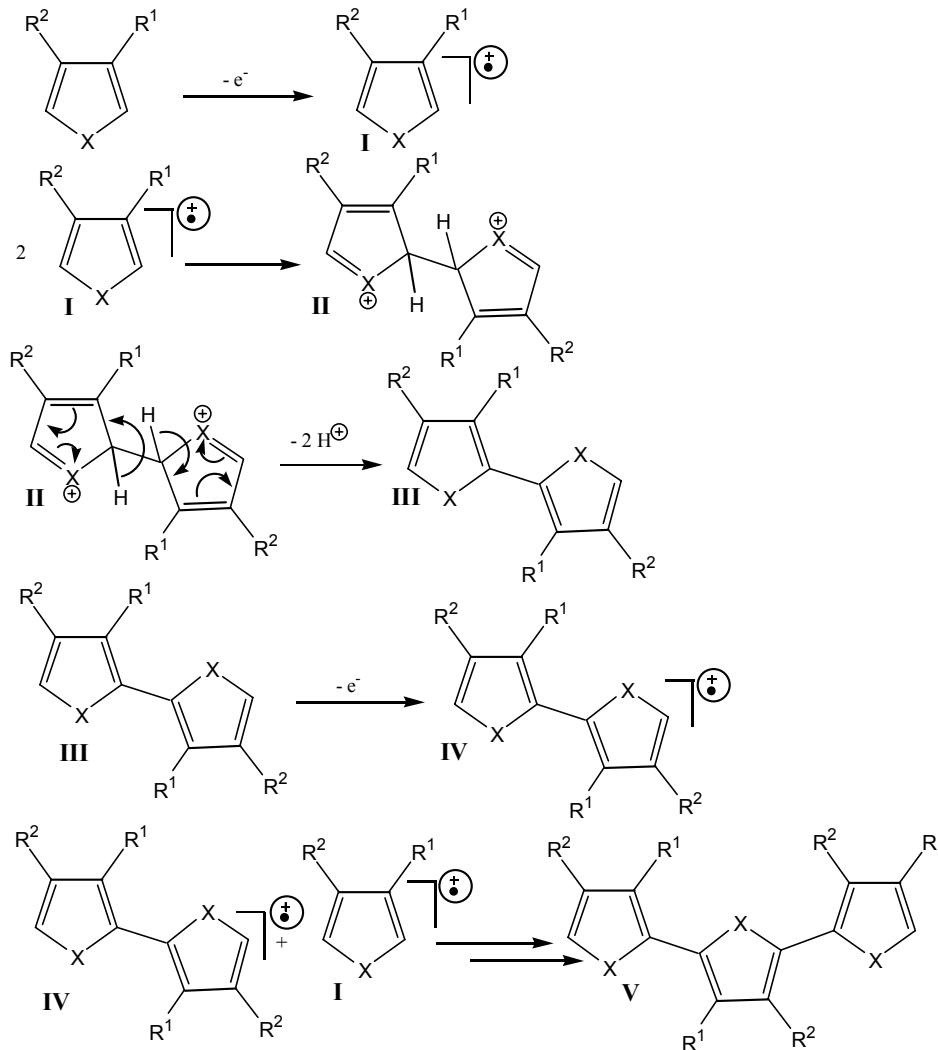


Abbildung 10: Schema der oxidativen Kupplung von Heteroaromaten.
 $X = NH$, $R^1 = R^2 = H$: Pyrrol ; $X = S$, $R^1 = O\text{-Alkyl}$, $R^2 = O\text{-Alkyl}$: subst. Dialkoxythiophene

Beim reduktiven Herstellungsweg (Abb. 11) der Polyheterocyclen geht man gewöhnlich von der 2,5-Dibromverbindung aus. Polythiophen kann z.B. durch reduktive kathodische Kupplung von 2,5-Dibromthiophen hergestellt werden. Die Reduktion des dihalogenierten Monomers **I** erfolgt katalytisch durch seine vorhergehende oxidative Addition an einen niedervalenten Übergangsmetallkomplex (gewöhnlich ein Ni(0)-bipyridyl Komplex **II**). Der nachfolgende Schritt besteht aus der Reduktion des entstandenen Ni(II)-Komplexes **III** zu einem Organonickel(0)-Anion **IV**.

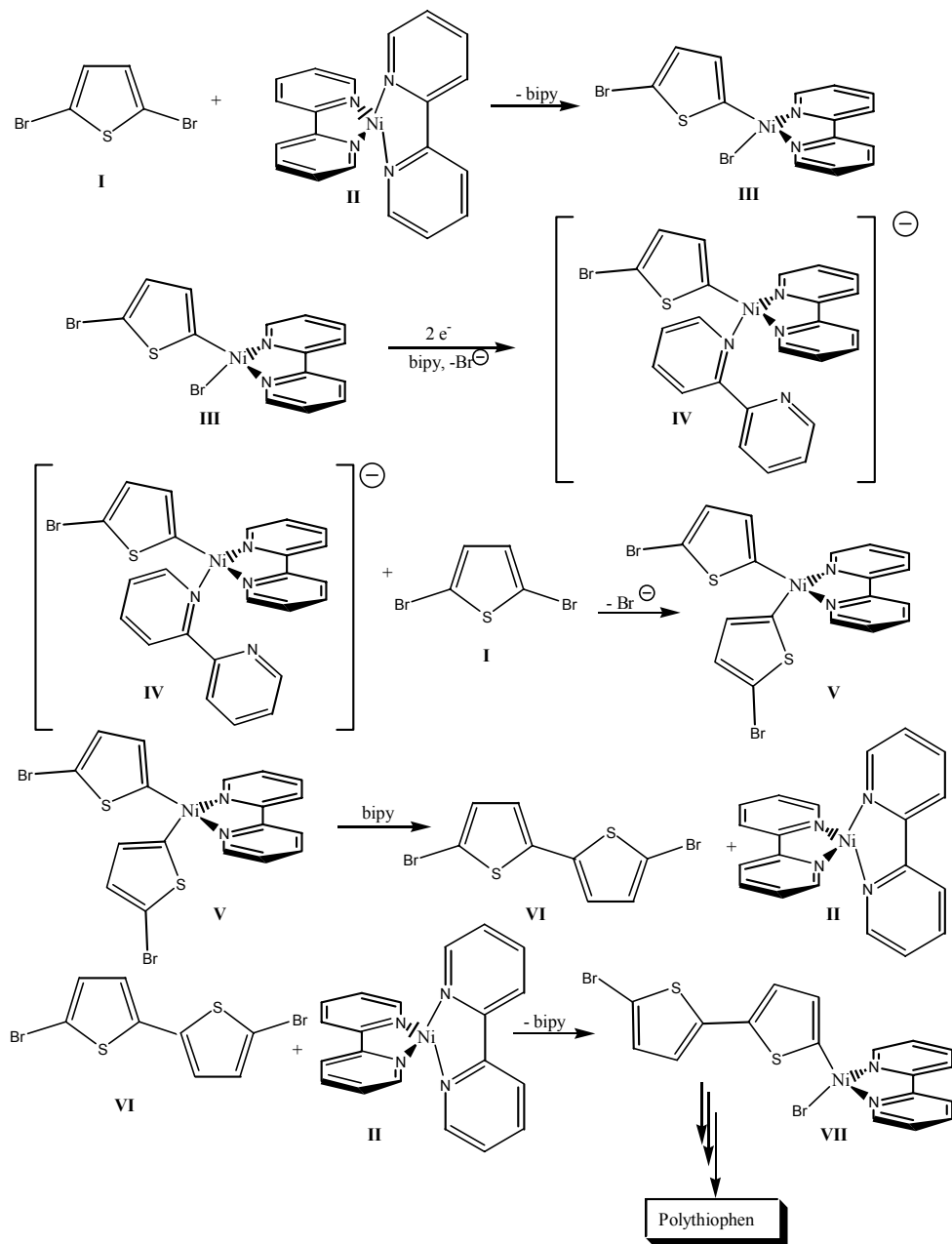


Abb. 11: Reaktionsschema für die reduktive kathodische Kupplung von 2,5-Dibromthiophen zu Polythiophen in Gegenwart von Ni-Komplexen. bipy = Bipyridyl

Daran anschließend folgt die oxidative Addition des Ni(0) Komplexes IV an das Monomer I. Es resultiert ein instabiler Diarylkomplex V, der das dimerisierte Thiophen VI ergibt. Die Schritte wiederholen sich, so dass man schließlich über die Stufe der Oligomere das eigentliche Polythiophen erhält, das durch Dotierung mit einem geeigneten Oxidationsmittel in ein leitfähiges Material überführt werden kann.

1.2.1.1 Die Chemie der Polythiophene

Aufgrund ihrer strukturellen Variabilität gehören die Polythiophene zur Gruppe der z. Zt. am meisten untersuchten leitfähigen Polymere.³⁴ Hinzu kommt, dass leitende und halbleitende Polythiophene sehr stabil sind. Die Eigenschaften der Polymere können durch Variation der monomeren Aufbaueinheiten beeinflusst werden. Im Thiophen stehen zur Kupplung die α - bzw. β - Positionen zur Verfügung. Die Kupplung erfolgt zwar überwiegend an den Positionen höchster Spindichten im Radikalkation (also den α -Positionen), doch sind auch α - β -Kupplungen möglich. Dadurch treten Abweichungen von der idealen Struktur des Polymers auf, die sich in verminderter Leitfähigkeit und anderen veränderten physikalisch-chemischen Eigenschaften äußern (Abb. 12).

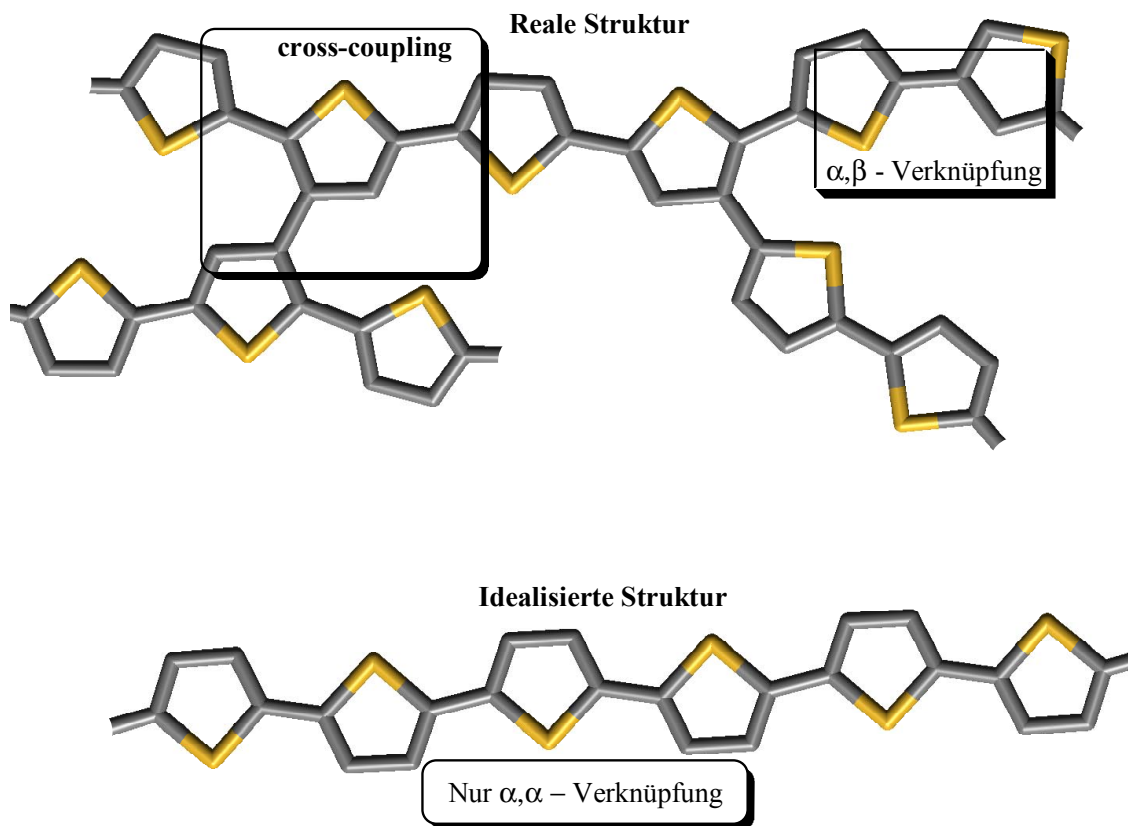


Abb. 12: Reale und idealisierte Struktur der Polythiophene

Durch Einführen geeigneter Substituenten in die β - Positionen der monomeren Einheiten erreicht man, dass die Kupplung nur noch an den α - Positionen stattfindet. Die daraus entstehenden Polymere weisen eine hohe Ordnung und hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Besonders geeignet sind Alkoxy-Substituenten, da diese die Oxidierbarkeit der Monomere gegenüber Thiophen stark erhöhen, so dass sie einer oxidativen Polymerisation zugänglich

sind. In der vorliegenden Arbeit wurde das technisch verfügbare 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) verwendet. Darüberhinaus wurde das 3,4-Dihexadecanoxythiophen synthetisiert.

1.2.1.2 Die Chemie der Polypyrrole

Polypyrrol ist nur in seiner oxidierten, schwer zu bearbeitenden Form erhältlich und zeigt Leitfähigkeiten im Bereich von $1-100 \text{ S cm}^{-1}$. Die zwei wichtigsten Herstellungswege sind die chemische oder elektrochemisch bewirkte oxidative Polymerisation von Pyrrol. Beide Synthesewege führen zu einem Polymer, das viele strukturelle Defekte aufweist (Abb. 13).³⁵ Da außer den α - auch die β - Positionen zur Kupplung zur Verfügung stehen, können keine strukturell definierten Polymere entstehen. Die α -Positionen sind zwar reaktiver, dennoch treten Verzweigungen auf. Die oxidative, kontinuierliche elektrochemische Polymerisation von Pyrrol führt jedoch zu langzeitstabilen Polypyrrol-Filmen. Diese Methode wird heute noch technisch angewendet. Die Nachteile dieser nicht-definierten chemischen Struktur nimmt man daher für einige Anwendungszwecke in Kauf, da Pyrrol kostengünstiger als andere heterocyclische Monomere ist.

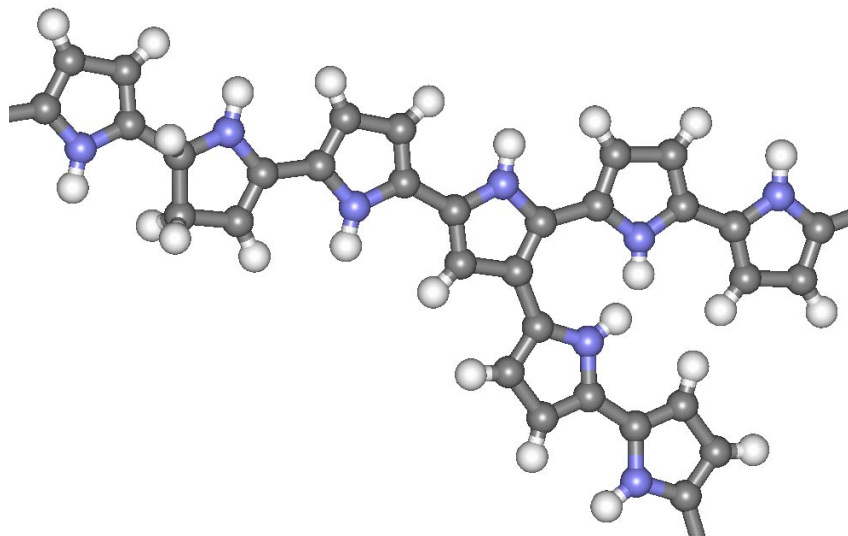


Abb. 13: Reale Struktur von Polypyrrol

Polypyrrole mit linearer Struktur erhält man über Synthesewege, bei denen man z.B. von N-geschützten 2,5-Dibrompyrrolderivaten ausgeht, und z.B. durch eine Ullmann-Kupplung mit Kupferbronze zum N-geschützten Polypyrrol-Derivat umsetzt. Nach Abspalten der N-Schutzgruppe ist das freie Polypyrrol zugänglich.

1.2.2 Die freie radikalische Polymerisation

Einer der wichtigsten technischen Prozesse zur Produktion von Polymermaterialien erfolgt durch freie radikalische Polymerisation. Die Polymersynthesen erfolgen überwiegend in Substanz, in Lösung (org. Lösemittel) oder in Emulsion. *Ritter et al.* zeigten, dass auch Methacrylate in Wasser polymerisiert werden können, wenn sie zuvor mit Cyclodextrin komplexiert und damit homogen löslich gemacht wurden. Phenyl- und Cyclohexylmethacrylat wurden z.B. mit Cyclodextrin in Chloroform komplexiert. Nach Entfernen des Lösemittels wurden die so erhaltenen Komplexe in Wasser gelöst und z.B. mit dem Redoxinitiatorsystem $K_2S_2O_8/KHSO_3$ polymerisiert (Abb. 14).

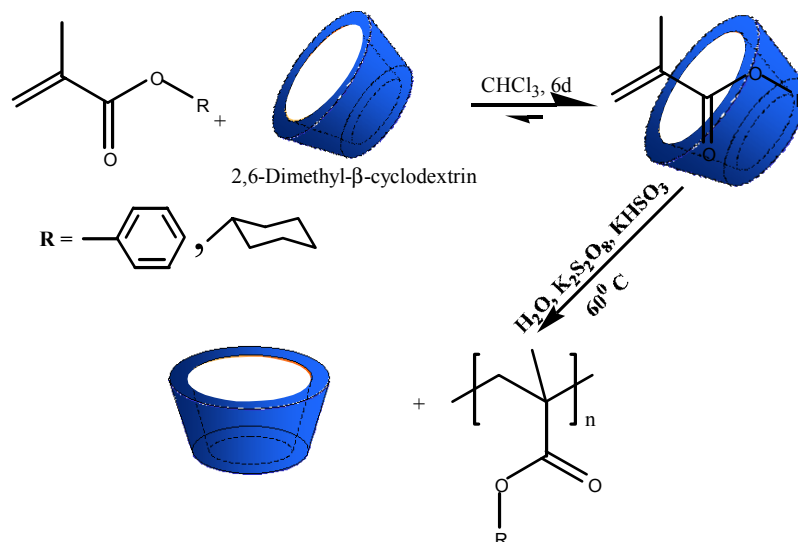


Abb. 14: Freie radikalische Polymerisation von komplexierten Methacrylaten in homogener wässriger Lösung

Dieses Polymerisationsverfahren bietet den Vorteil, dass Polymere in wässriger Phase, d.h. ohne ökologisch bedenklichen Lösemittel, schnell und in hoher Ausbeute produziert werden können.

Eine Erweiterung dieses Verfahrens, indem die hydrophoben Monomere direkt in einer wässrigen Cyclodextrinlösung komplexiert und anschließend polymerisiert werden können, wurde in unserer Arbeitsgruppe in Mainz entwickelt.³⁶

1.2.3 Die kontrollierte "lebende" radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation ist der wichtigste kommerzielle Prozess zur Herstellung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht. Es werden jedoch Polymere mit uneinheitlicher Struktur erhalten.³⁷ Eine Vielzahl von Monomeren kann unter einfachen Bedingungen radikalisch polymerisiert oder copolymerisiert werden.³⁸ Durch lebende, z.B. anionische Polymerisation hingegen, gelingt es oft, Polymere mit besonderen Strukturen (z.B. Blockcopolymere, Propfcopolymere, Sterne, Netzwerke) und mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen.³⁹ Eine Polymerisation wird dann kontrolliert "lebend" genannt, wenn keine Übertragungs- und Abbruchreaktionen während der Polymerisation stattfinden. Das heißt, dass bei weiterem Monomerzusatz die Kette entsprechend weiterwächst. Ist alles Monomer verbraucht, findet auch kein Kettenwachstum mehr statt; die Polymerkette selbst bleibt aber, sofern keine Abbruchsreaktionen stattfinden, aktiv und kann bei erneuter Monomerzugabe weiterwachsen wobei der Polymerisationsgrad P_n erneut zunimmt. Somit ist die Anzahl wachstumsaktiver Zentren immer gleichbleibend.⁴⁰ Besonderes Interesse hat in jüngster Zeit die kontrollierte ("lebende") radikalische Polymerisation erlangt, bei der eine Vielzahl von polaren und nichtpolaren Monomeren homo- bzw. copolymerisiert werden können.⁴¹ Dabei ist auch die Anwesenheit protischer Verbindungen kein Problem, die z.B. bei der anionischen Polymerisation zum Kettenabbruch führen würden. Die Anforderungen an Monomer und Lösungsmittel bezüglich der Reinheit sind bei der kontrollierten "lebenden" radikalischen Polymerisation von untergeordneter Bedeutung. Im Gegensatz zur konventionellen freien radikalischen Polymerisation, die in wässriger Phase oder Emulsion sehr bekannt ist, existieren für die kontrollierte radikalische Polymerisation unter diesen Bedingungen nur wenige Arbeiten. So wurde bislang über die Polymerisation in Wasser mit TEMPO-Systemen^{42,43} oder unter ATRP-Bedingungen^{44,45} unter diesen Bedingungen nur relativ sporadisch berichtet.

1.3 Aufgabenstellung

Allgemeine Zielsetzung: Untersuchung der Einsatzfähigkeit von Cyclodextrinen in der Polymerchemie

Im Detail ergaben sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgabenstellungen:

- 1.) Synthese neuer, oxidativ polymerisierbarer Thiophen- und Pyrrolderivate zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymermaterialien. Charakterisierung der erhaltenen Komplexverbindungen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden und Röntgenstrukturanalyse.
- 2.) Anwendung von Komplexierungsmethoden und Erprobung neuer Methoden in wässrigem Medium ohne Verwendung organischer Lösemittel.
- 3.) Synthese von derivatisierten Thiophen-Cyclodextrin-Komplexen; Untersuchung der Eigenschaften sowie des Polymerisationsverhaltens.
- 4.) Herstellung von Cyclodextrin-Pyrrol-Komplexen und Untersuchung deren Eigenschaften sowie deren Polymerisationsverhalten.
- 5.) Freie radikalische Polymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Monomeren, z.B. MMA, fluorierten (Meth)acrylaten, Styrol, Butadien, Isopren aus wässriger Phase.
- 6.) Vergleich des Polymerisationsverhaltens von Cyclodextrin-Monomer-Komplexen in homogener wässriger Lösung gegenüber der Polymerisation von nicht-komplexierten Monomeren in organischem Medium und in Wasser.
- 7.) Untersuchung des Einsatzes von komplexierten Standard-Monomeren bei der kontrollierten ("lebenden") radikalischen Polymerisation (ATRP) und in homogenem, wässrigem Medium; Überprüfung der Möglichkeiten für die Blockcopolymerisation.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthese der monomeren Thiophenderivate

2.1.1 Synthese von 3,4-Ethylendioxythiophen

Das substituierte Thiophenmonomer 3,4-Ethylendioxythiophen (**8**) ist kommerziell erhältlich. Da aber auch Zwischenstufen für weitere Synthesen benötigt wurden, wurde EDT in Anlehnung an frühere Methoden^{46,47} ausgehend von Thiodiglycolsäure (**1**) hergestellt, die in der ersten Stufe durch eine säurekatalysierte Veresterung mit Methanol zum Thiodiglycolsäuredimethylester (**2**) umgesetzt wurde (Abb. 15). Die Ausbeute bei diesem Syntheseweg war sehr gering (29% d. Th.). Es wurde daher eine neue Route nach Brenner beschritten,^{48,49} die in der Peptidchemie häufig zur Veresterung von Aminosäuren angewendet wird.

Die Disäure **1** wurde in Methanol gelöst, abgekühlt und das Thionylchlorid in das Reaktionsgemisch eingetropt. Nach insgesamt 2 h Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung konnte **2** in 95% Ausbeute erhalten werden. Diese Herstellungsweise zeichnet sich gegenüber den in der Literatur beschriebenen Synthesewegen zur Herstellung von Thiodiglycolsäuredimethylester aus Thiodiglycolsäure dadurch aus, dass sie viel schneller und mit wesentlich höheren Ausbeuten unter milderer Bedingungen abläuft. Der Ringschluss zum Dinatrium-2,5-dicarbomethoxy-3,4-dioxythiophen (**4**) erfolgt durch Kondensation von **2** mit Oxalsäurediethylester (**3**) in einer NatriummethanolatLösung. Eine wässrige Lösung von **4** wurde dann mit 1 N HCL titriert, wobei 3,4-Dihydroxy-2,5-dicarbomethoxythiophen (**5**), welches ein Ausgangsprodukt für weitere Synthesen darstellt, erhalten wurde.

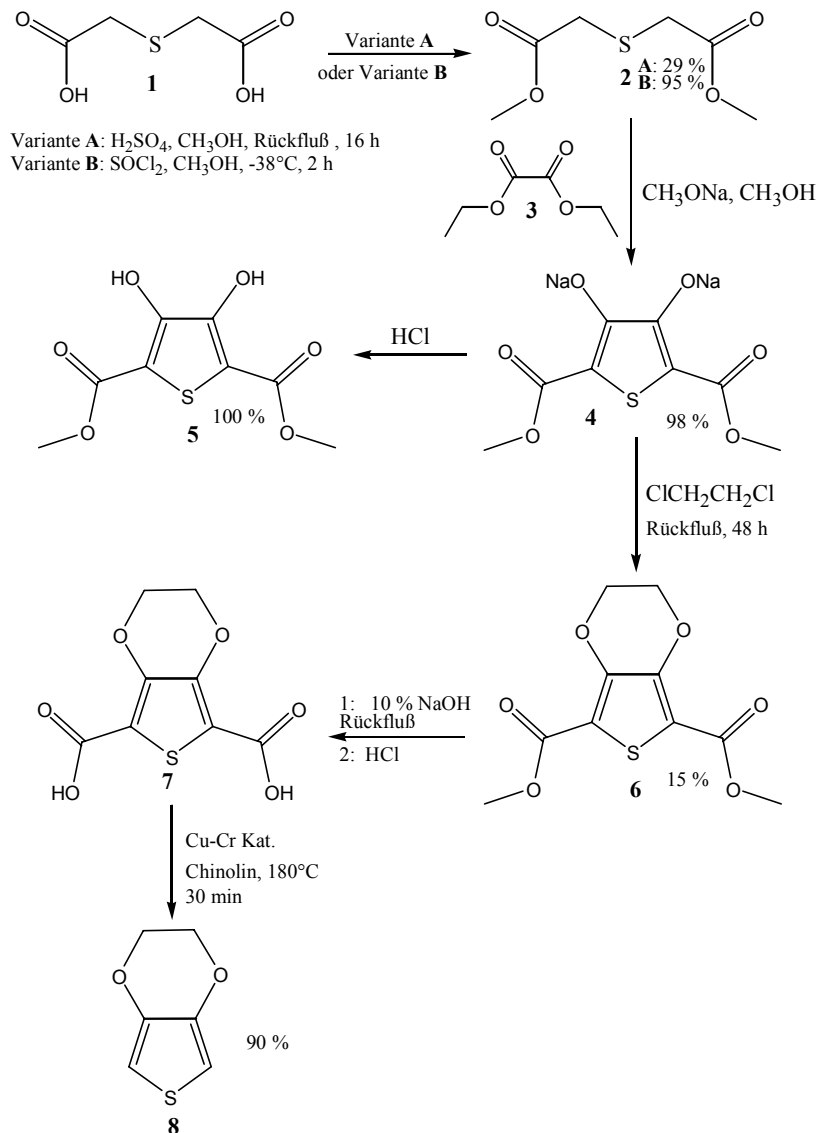


Abb. 15: Syntheseweg zur Herstellung von EDT (8)

Dieses konnte aus einer DMSO/Wasser – Mischung rekristallisiert werden, wobei auch Einkristalle erhalten und mittels Röntgendiffraktion untersucht wurden (Abb. 16).

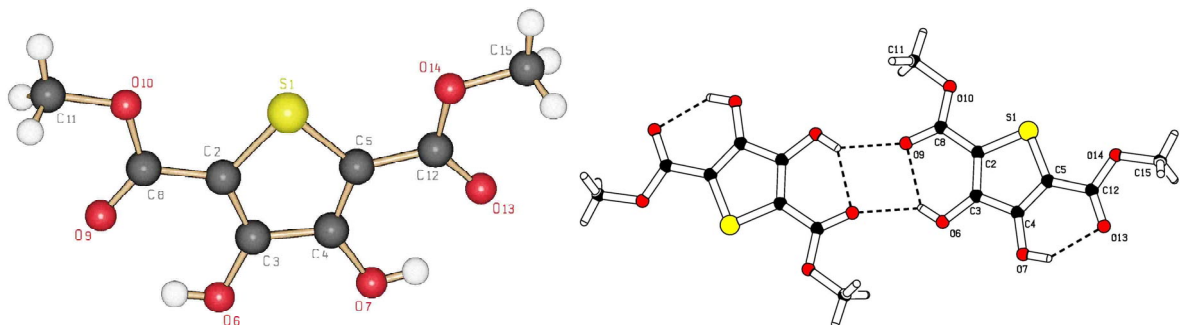


Abb. 16: Röntgenstruktur von 3,4-Dihydroxy-2,5-dicarboxymethoxythiophen (5)

Zur Herstellung von **6** wurde das Dinatriumsalz **4** in 1,2-Dichlorethan suspendiert und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert, um nicht umgesetztes Ausgangsmaterial abzutrennen. Das Filtrat wurde eingengt, um das überschüssige 1,2-Dichlorethan abzutrennen.

Zur basischen Esterhydrolyse wurde der Rückstand, hauptsächlich 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-ethylendioxythiophen (**6**), 1 h unter Rückfluss in 10 %iger wässriger NaOH-Lösung erhitzt. Die Disäure, 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-ethylendioxythiophen (**7**) wurde durch Titration des Filtrats mit 1 N HCl auf pH 2 freigesetzt, wobei sie aus der wässrigen Lösung als Feststoff ausfiel.

Die Decarboxylierung von **7** zu EDT (**8**) erfolgte mit einem Kupferchromit-Katalysator in Chinolin unter N₂-Atmosphäre bei 180°C. Nach chromatographischer Aufarbeitung und anschließender Destillation im Feinvakuum wurde EDT als farbloses Öl erhalten. Die Aufbewahrung des EDT muss in der Kälte unter Schutzgas erfolgen, da sonst sehr schnell eine Oxidation und Polymerisation stattfindet, die an einer bräunlichen Verfärbung erkennbar ist. Obwohl EDT selbst nicht kristallisiert, konnte dennoch seine Struktur röntgendiffraktometrisch bestimmt werden, da EDT/ α -Cyclodextrin-Komplexe aus wässriger Lösung Einkristalle bilden, die zur Strukturbestimmung des EDT-Gastes geeignet sind (Abb. 17).

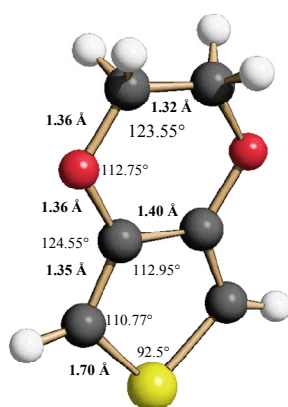


Abb. 17: Röntgenstruktur von 3,4-Ethylendioxythiophen (**8**)

EDT ist nur schwach wasserlöslich (~2 g/l). Durch Komplexierung mit Cyclodextrinen sollte jedoch eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit zu erwarten sein, die eine Polymerisation in homogener wässriger Lösung mit höheren Konzentrationen ermöglicht.

EDT hat ein niedrigeres Oxidationspotential als Thiophen. Durch die Ethylendioxobrücke in 3,4-Position kann bei einem bei der Oxidation entstehenden Radikalkation die positive Ladung über einen größeren Bereich stabilisiert werden (Abb. 18).

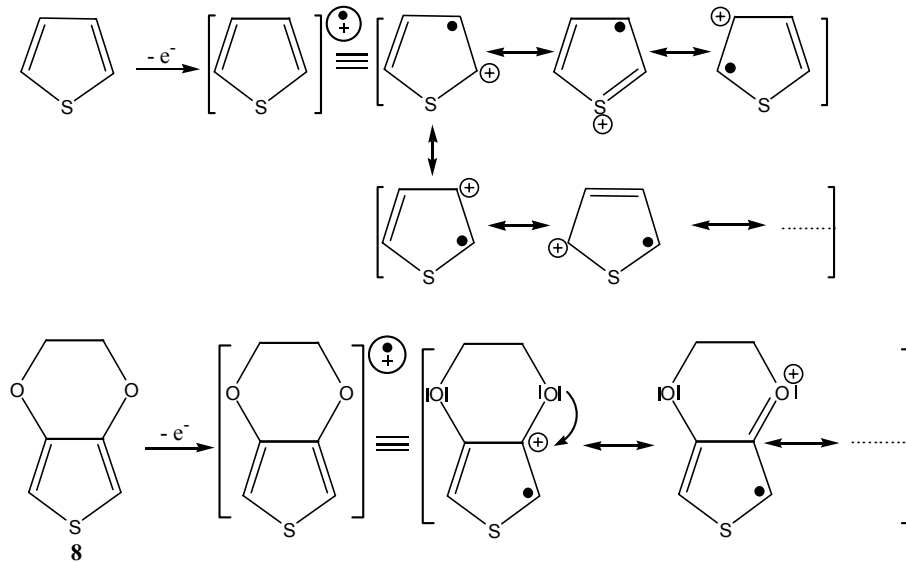


Abb. 18: Mögliche mesomere Grenzformeln der Radikalkationen von Thiophen und EDT

Wie erwartet kommt die stabilisierende Wirkung vor allem durch den +M-Effekt des Sauerstoffs zustande. Dadurch wird die positive Ladung in β -Position stabilisiert, so dass die α -Positionen besonders reaktiv sind (höchste Spindichte). Das EDT-Radikalkation wurde auf dem semiempirischen AM1-Niveau berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 19 dargestellt.

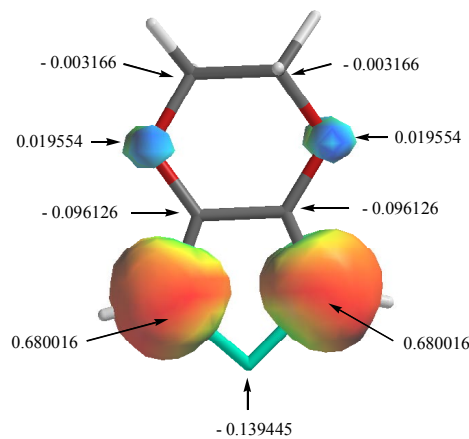


Abb. 19: Spindichteverteilung im EDT-Radikalkation

Bei einer oxidativen Polymerisation von EDT entsteht zunächst das dimere Bis(3,4-ethylendioxythiophen) BiEDT (**9**). Das Oxidationspotential von BiEDT ist nun gegenüber EDT nochmals erniedrigt. Das bedeutet aber auch, dass das BiEDT leichter als EDT zum Radikalkation oxidiert werden kann. Beim dabei entstehenden BiEDT Radikalkation kann die positive Ladung zusätzlich noch über einen größeren Bereich, nämlich über zwei EDT Einheiten, delokalisiert werden (Abb. 20).

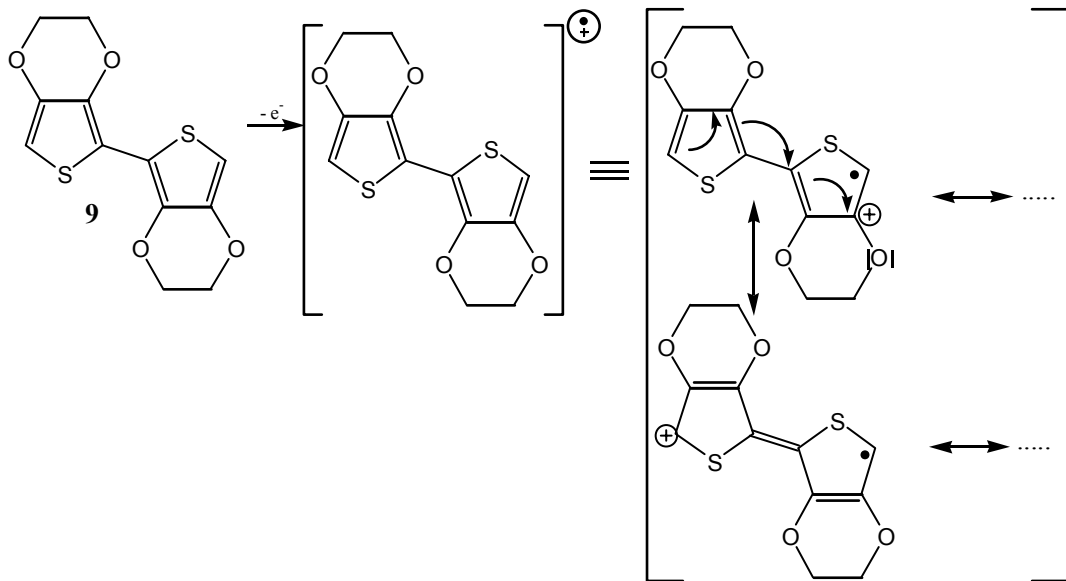


Abb. 20: Möglichkeiten der mesomeren Stabilisierung im BiEDT Radikalkation

Diese Stabilisierung spiegelt sich im niedrigeren Oxidationspotential und der damit verbundenen leichteren Oxidierbarkeit gegenüber EDT oder Thiophen wider. Abb. 21 zeigt die auf dem semiempirischen AM1 Niveau berechneten Spindichteverteilung BiEDT Radikalkation.

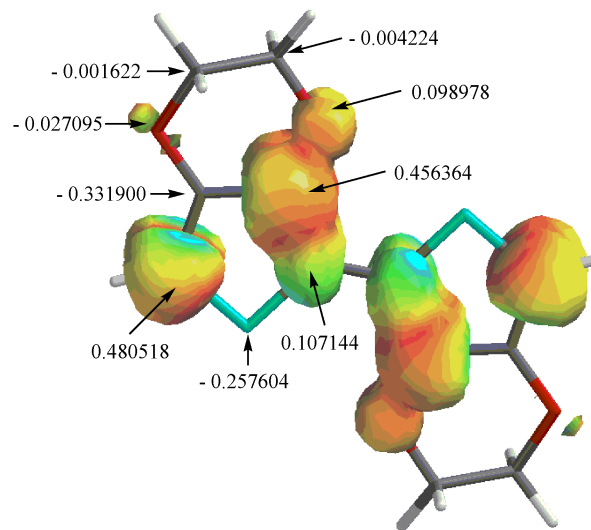


Abb. 21: Spindichtevertelung im BiEDT Radikalkation (PC Spartan, auf AM1 Niveau berechnet)

Durch weiteres Oxidationsmittel wird nun das BiEDT zum Radikalkation oxidiert. Dieses kann nun mit sich selbst oder mit einem EDT-Radikalkation kuppeln (Abb. 22). Die gebildeten EDT Tri- bzw. Tetramere besitzen nun ein noch niedrigeres Oxidationspotential gegenüber dem BiEDT bzw. EDT. Schließlich führt dies zur Bildung des Polymers.

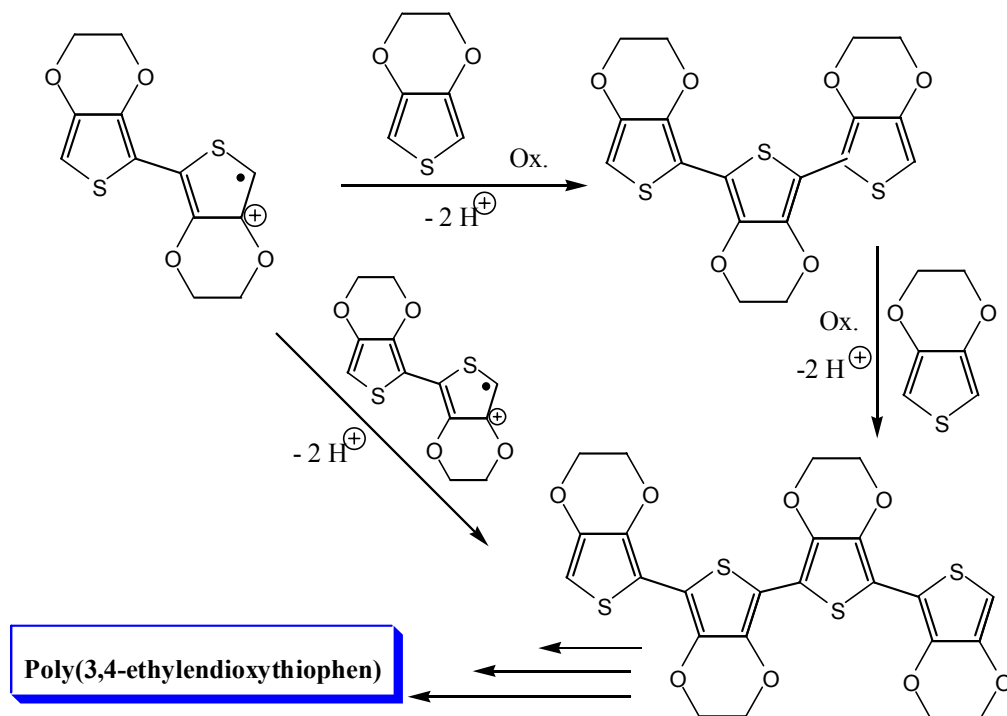


Abb. 22: Möglicher Mechanismus zur Bildung von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) durch oxidative Polymerisation.

2.1.2 Synthese von 3,4-Dihexadecanoxythiophen

Zur Herstellung von 3,4-Dihexadecanoxythiophen (**12**) (Abb. 23) wurde zuerst versucht, die Synthese analog der Synthese von EDT durchzuführen. Zur Veretherung mit 1-Bromhexadecan wurde dazu das Dinatriumsalz **4** in dem Alkylhalogenid suspendiert und auf 110°C erhitzt. Die DC-Kontrolle zeigte, dass aber nach 10 h Reaktionszeit keine Umsetzung erfolgte. Ebenso brachten Versuche mit Acetonitril bzw. Aceton als Lösungsmittel keinen Erfolg. Dies lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Reaktion unter den gegebenen heterogenen Bedingungen nicht stattfindet.

Erfolg brachte dagegen die basische Veretherung von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihydroxythiophen (**5**) (das aus dem Dinatriumsalz **4** durch Ansäuern mit HCl zugänglich ist) mit K_2CO_3 und dem Alkylhalogenid in DMF bei 112°C (Abb. 23).

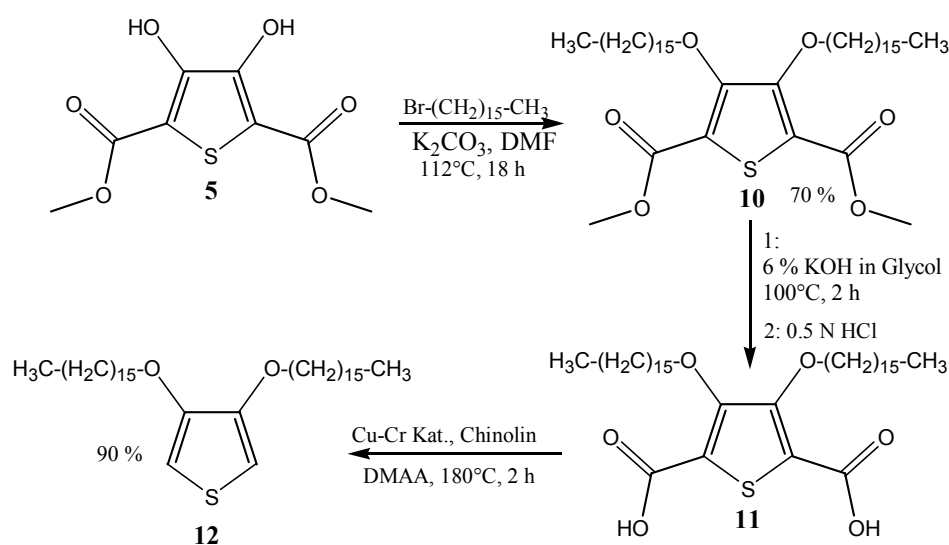


Abb. 23: Syntheseweg zur Herstellung von 3,4-Dihexadecanoxythiophen (**12**)

Das DMF wurde im Vakuum abdestilliert und der verbliebene Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt.

Die nachfolgende Esterhydrolyse des entstandenen 3,4-Dihexadecanoxy-2,5-dicarbomethoxythiophen (**10**) zum 3,4-Dihexadecanoxy-2,5-carboxythiophen (**11**) erfolgte im Gegensatz zur EDT-Synthese in einer 6 Gew.% glycolischen KOH Lösung bei 100°C. Nach 2 h Reaktionszeit wurde die noch heiße Reaktionsmischung in Wasser gegeben. Die

Disäure **11** (Abb. 23) wurde durch Ansäuern mit HCl auf pH 1.6 als voluminöser Niederschlag ausgefällt, der abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurde.

Die Decarboxylierung von **11** zum 3,4-Dihexadecanoxythiophen (**12**) erfolgte in N,N-Dimethylacetamid (DMAA) als Lösemittel bei 180°C unter Schutzgas. Der Kupfer-Chromit Katalysator sowie das Chinolin wurden (im Gegensatz zur Decarboxylierung bei der EDT-Synthese) nur in katalytischen Mengen eingesetzt. Dies bietet den Vorteil, dass nach beendeter Reaktion das Chinolin nicht durch aufwendiges Extrahieren entfernt werden muss. Das DMAA wurde im Vakuum abdestilliert, der verbleibende schwarze Rückstand wurde in Chloroform/n-Hexan (1:1) gelöst, auf eine kurze Flashsäule gegeben und mit dem gleichen Lösemittelgemisch filtriert, wobei Katalysator und Chinolin auf der Säule verblieben. Das farblose Filtrat wurde eingengt, wobei **12** als farblose Kristalle erhalten wurde. In Abb. 24 ist die durch Röntgendiffraktion ermittelte Struktur von **12** dargestellt.

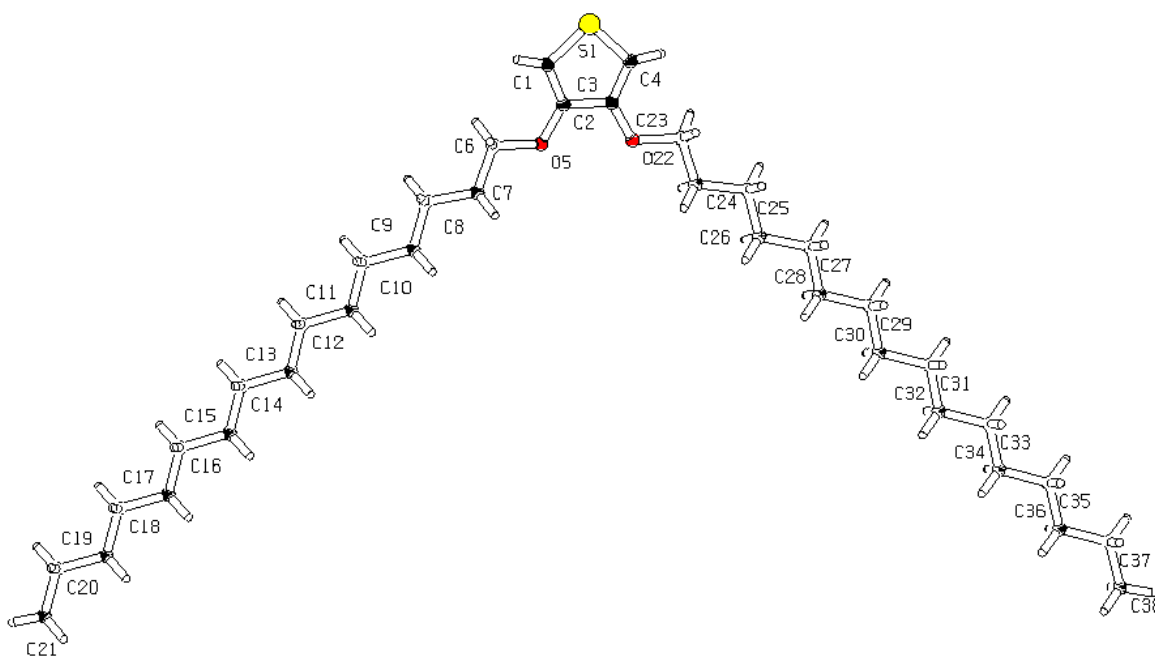


Abb. 24: Röntgenstruktur von 3,4-Dihexadecanoxythiophen-Einkristallen (**12**)

2.1.3 Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen

Das neu synthetisierte, hydrophobe 3,4-Dihexadecanoxythiophen sollte mit Cyclodextrinen in eine wasserlösliche Form überführbar sein. Bislang war es jedoch nicht möglich, trotz hohem Überschuss an verschiedenen Cyclodextrinen eine für die Polymerisation in Wasser geeignete Konzentration zu erreichen. Dies lässt sich unter anderem durch die Struktur von

12 erklären. Wie aus der Röntgenstruktur von **12** (Abb. 24) zu erkennen ist, besitzt dieses Molekül eine sehr raumfüllende Struktur aufgrund der zwei relativ langen C₁₆-Alkyloxysubstituenten in 3- und 4-Position des Thiophens. Aufgrund der Geometrie von **12** kann ein Komplexieren von der S-Heteroaromatenseite mit CD offensichtlich nicht erfolgen. Sollte sich ein Komplex von dieser Seite dennoch bilden, wäre dieser aufgrund der langen nichtkomplexierten Alkylketten kaum wasserlöslich und würde auskristallisieren. Ebenso bieten die Alkylketten keine stabile "Ankerposition" für die Cyclodextrine. Die im Falle eines Auffädels von Cyclodextrinen auf die hydrophoben Alkylketten gebildeten Semirotaxane sind aufgrund der geringen Wechselwirkung mit dem Cyclodextrinorotus instabil. Dies hat zur Folge, dass selbst bei Einsatz von 10 Mol-Äquivalenten an methylierten β-Cyclodextrin keine Komplexe erhalten wurden. Deshalb wurde die Polymerisation von **12** in organischem Lösemittel durchgeführt.

2.1.3.1 Chemische Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen

Für die chemisch oxidative Polymerisation wurde **12** in einer Mischung von n-Butanol/Chloroform gelöst, auf eine Glasplatte aufgetragen und mit einer Lösung von Fe(III)tosylat in n-Butanol versetzt (Abb. 25).

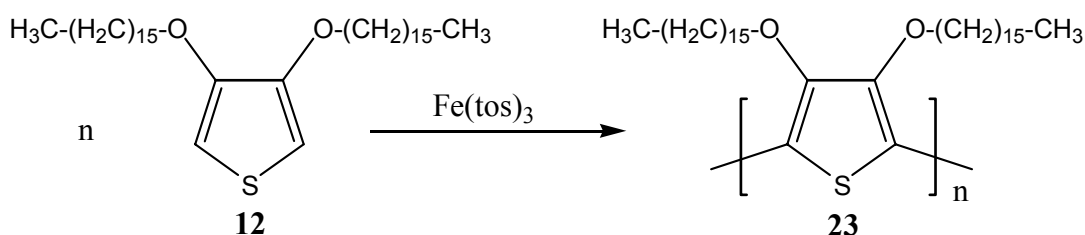


Abb. 25: Oxidative Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen mit Eisen(III)tosylat

Innerhalb weniger Minuten bei 40°C bildete sich ein tiefblau-schwarzer, nichttransparenter wachsartiger Film von Poly(3,4-dihexadecanoxythiophen) (**23**). Nach dem Waschen und Trocknen des Filmes wurde der elektrische Oberflächenwiderstand bestimmt. Dieser betrug $R = 10^{12}$ Ohm. Dieser Wert ist sehr hoch (im Vergleich zu PEDT-Polystyrolsulfonsäure (Baytron P[®]) mit 10^7 Ohm) und deutet somit auf eine geringe Leitfähigkeit hin. Eine Erklärung dieses hohen Widerstandes lässt sich in der Struktur des Polymers **23** finden. Aufgrund der symmetrischen Struktur der beiden sterisch sehr anspruchsvollen

Alkylsubstituenten in 3- und 4-Position können die über die 2- und 5-Position verknüpften Thiopheneinheiten, über welche die Konjugation verläuft, nicht in einer gemeinsamen Ebene liegen, d.h. sie sind gegeneinander verdreht (Abb. 26). Dies bedeutet aber, dass für die π -Orbitale von benachbarten Thiophenmolekülen entlang der Kette keine optimale Überlappung zustande kommt. Bei leitfähigen Polymeren erfolgt die Ladungsübertragung stets von einer Kette zur nächsten. Die großen Alkylsubstituenten bei **23** verursachen jedoch einen großen Abstand der Hauptketten voneinander, so dass es zu einer reduzierten Wahrscheinlichkeit der Ladungsübertragung von einer Kette zu anderen kommt. Dies verursacht dann eine geringere elektrische Leitfähigkeit.

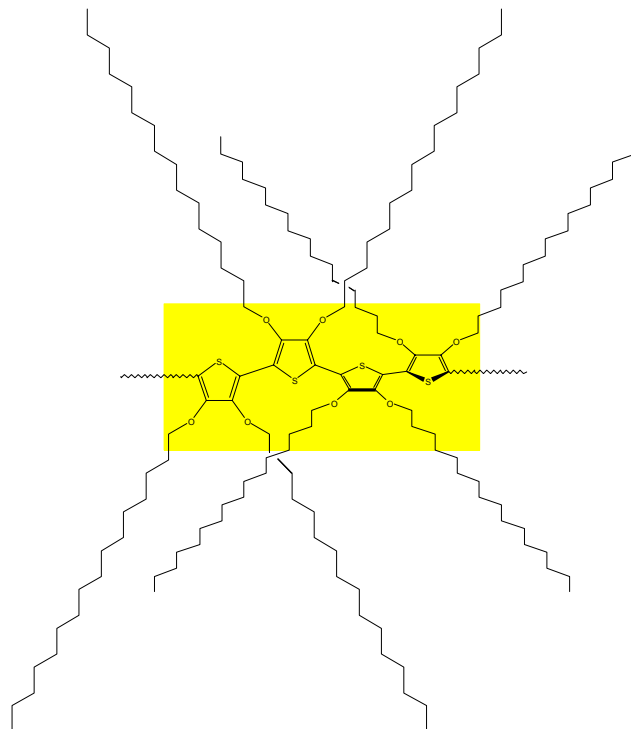


Abb. 26: Wahrscheinliche Struktur von **23**. Die Thiopheneinheiten liegen nicht in einer Ebene.

2.1.3.2 Elektrochemische Polymerisation von 3,4-Dihexadecanoxythiophen

Die elektrochemische Polymerisation von **12** wurde an ITO-Glaselektroden in CH_2Cl_2 unter Verwendung von Bu_4NPF_6 als Leitsalz durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass sich das Polymer an der ITO-Anode bildete, dann aber sofort in Lösung ging, was sich in einer tiefblauen Lösung von **23** in Methylenchlorid widerspiegelte. Um einen Film an der ITO-Anode zu erhalten, sollte das Monomer in dem verwendeten elektrochemisch inerten

Lösemittel löslich sein, das gebildete Polymer aber nicht. Es wurde mit verschiedenen Lösemittelgemischen gearbeitet, die aber bislang nicht zum gewünschten Erfolg führten.

Eine cyclovoltammetrische Untersuchung von **12** ($c = 0.01 \text{ M}$) in einem Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ unter Verwendung von Bu_4NPF_6 ($c = 0.1 \text{ M}$) als Leitsalz (Abb. 27, der Bereich von 1 – 1.8 V ist dargestellt) führte ebenfalls zu dem oben gewonnenen Ergebnis. Zu erkennen ist, dass die Monomeroxidation bei 1.42 V beginnt. Bei ca. 1.25 V ist die Polymeroxidation zu erkennen; diese nimmt aber ab, da sich kein leitfähiger Film auf der Platinelektrodenoberfläche bildet, sondern das Polymer in Lösung geht, was an der intensiven Blaufärbung zu erkennen war.

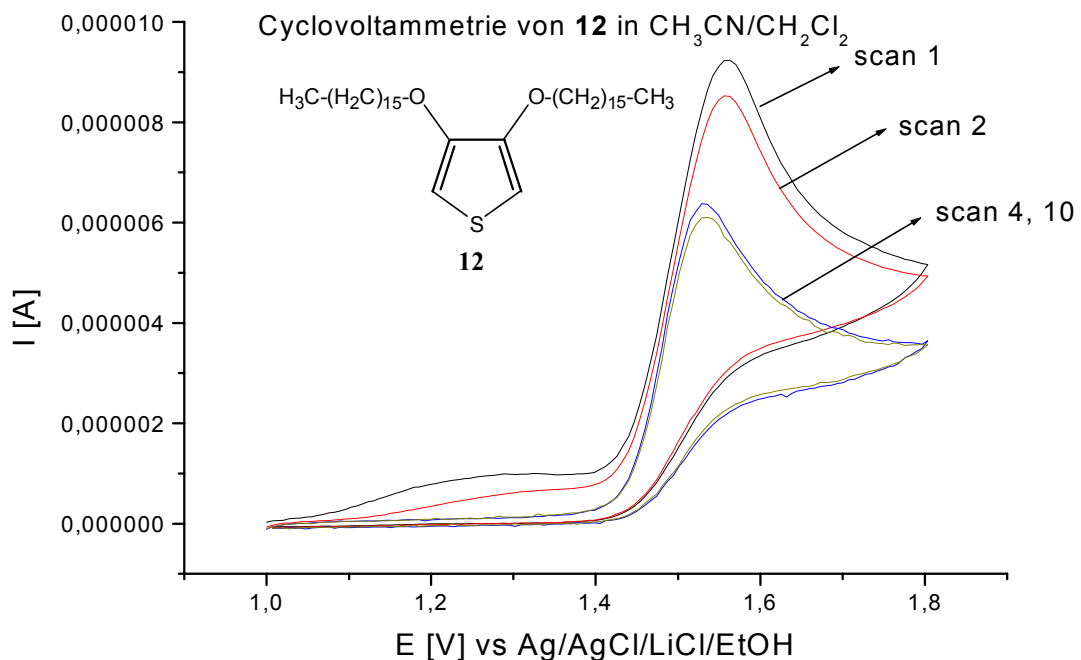


Abb. 27: Cyclovoltammogramm (Ausschnitt von 1 – 1.8 V) von **12** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$. Scanrate ist 100 mV/s

2.2 Herstellung neuer Pyrrolderivate

Eine weitere wissenschaftliche Herausforderung war die Synthese von neuen Pyrrolderivaten, die eine heteroaromatische 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol Struktur haben (Abb. 28).

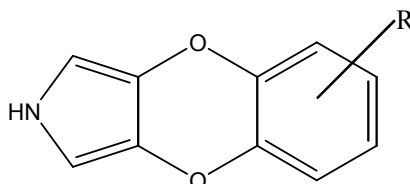


Abb. 28: Struktur der heteroaromatischen Benzodioxinopyrrole

Diese neue, bislang unbekannte heteroaromatische Verbindungsklasse war während der Anfertigung dieser Dissertation erstmalig erfolgreich synthetisiert worden.

Der synthetische Schlüsselschritt liegt im Aufbau des substituierten 1,4-Dioxinrings. In Analogie zu Eastmond und Paprotny,⁵⁰ welche Cyanodibenzo[1,4]dioxin über eine nucleophile aromatische Substitution von 3,4-Difluorbenzonnitril mit Brenzcatechin (Abb. 29) synthetisierten, wurde eine entsprechende Synthese der neuen Pyrrolderivate versucht.

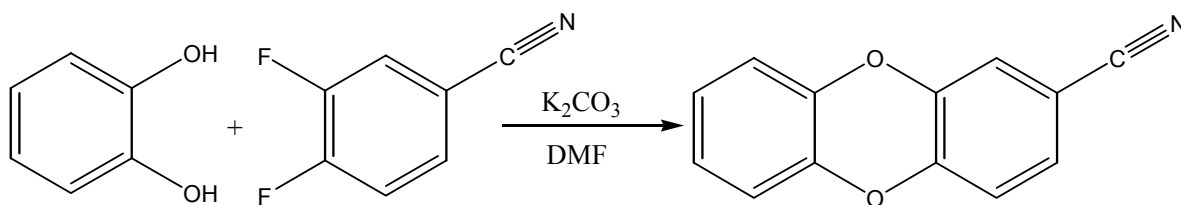


Abb. 29: Synthese von 2-Cyanodibenzo[1,4]dioxin aus Brenzcatechin und 3,4-Difluorbenzonnitril

Dazu wurde Dimethyl-*N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrrol-2,5-dicarboxylat (**16**) mit 3,4-Difluorbenzonnitril in DMF bei 130°C mit guter Ausbeute (95 % d. Th.) umgesetzt (Abb. 30). Als Deprotonierungsreagenz wurden 2 Mol-Äquivalente wasserfreies K₂CO₃ eingesetzt.

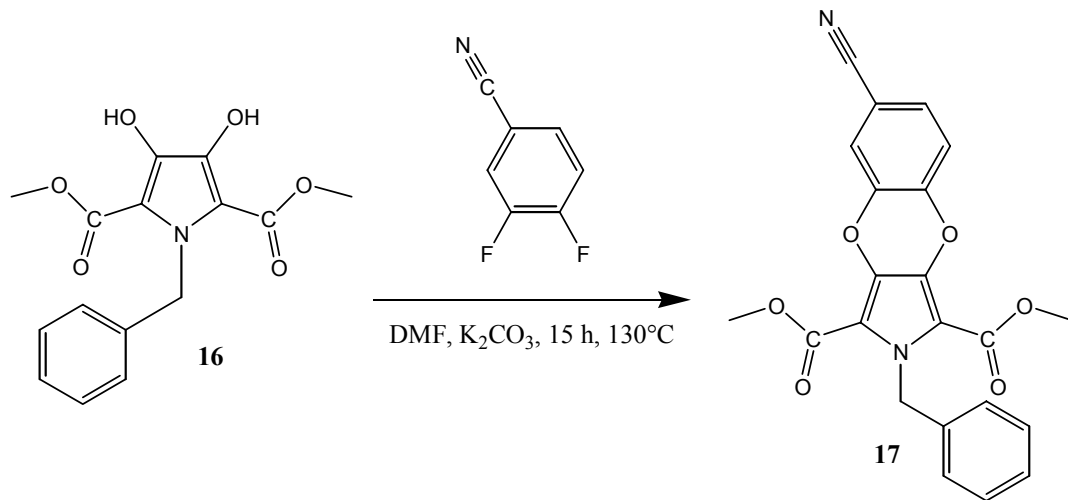


Abb. 30: Synthese von Dimethyl-N-benzyl-6-cyano-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3-dicarboxylat (**17**) durch nucleophile aromatische Substitution

16 wurde in bekannter Weise ausgehend von Iminodiessigsäure (**13**) synthetisiert.⁵¹ Die vollständige Synthesesequenz ist in Abb. 31 dargestellt.

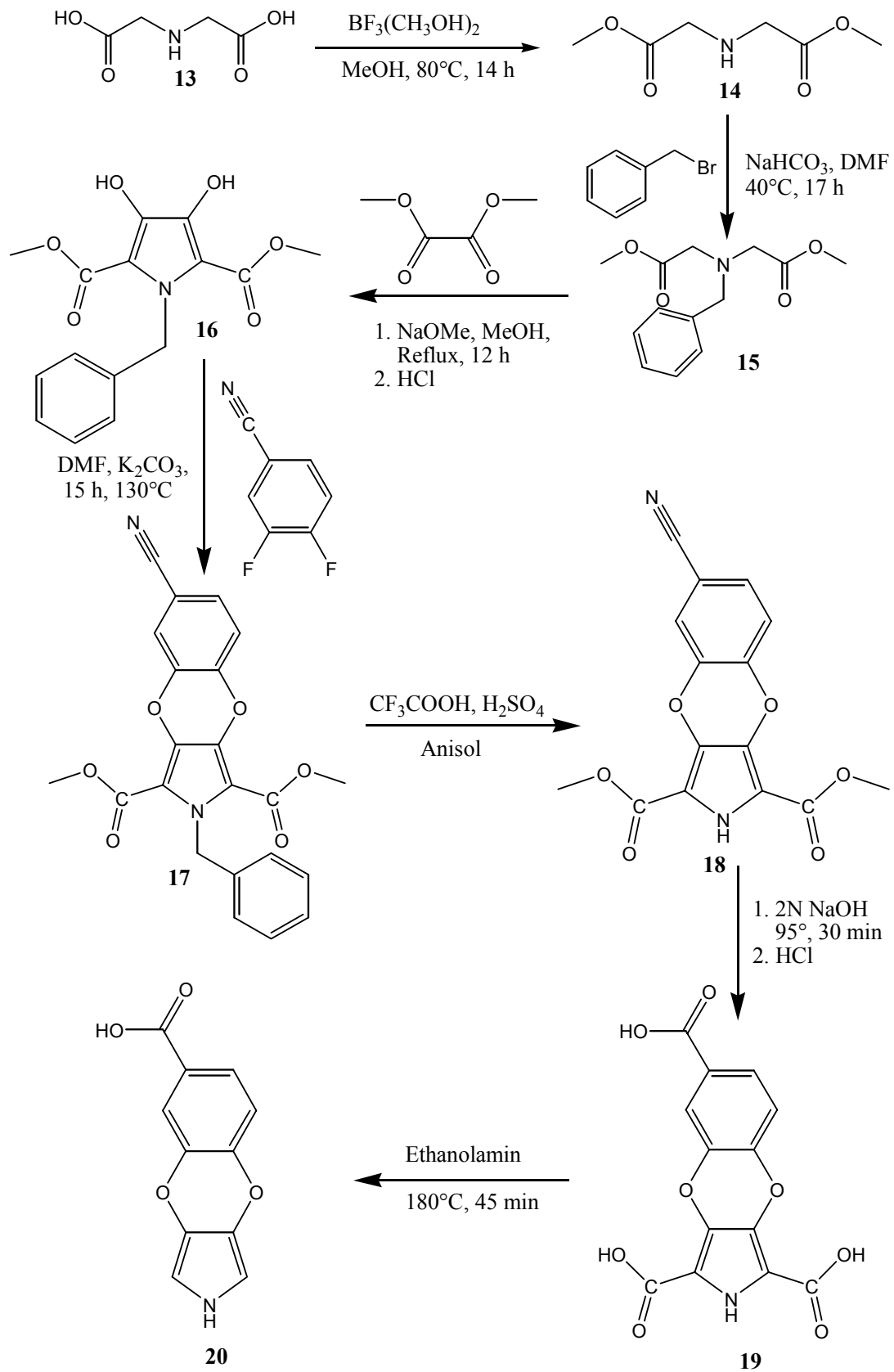


Abb. 31: Syntheseweg zur Herstellung von 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6-carbonsäure (**20**) aus Iminodiessigsäure (**13**)

Iminodiessigsäure wurde in Gegenwart von Bortrifluorid in Methanol zum Iminodiessigsäuredimethylester (**14**) umgesetzt⁵² und dabei in ca. 98 %iger Ausbeute erhalten. Da die N-Funktion unter Baseneinwirkung deprotoniert werden kann, musste, um dies zu verhindern, eine Amino-Schutzgruppe eingeführt werden. Als geeignet erwies sich die Benzilylierung von **14** mit Benzylbromid in DMF mit NaHCO₃ als Base. Der erhaltene N-Benzyliminodiessigsäuremethylester (**15**) wurde mit Oxalsäuredimethylester in Natriummethylatlösung 12 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Eisessig auf pH 5 eingestellt und auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Dabei wurde **16** in 65 %iger Ausbeute erhalten. Da Einkristalle anfielen, konnte die räumliche Struktur von **16** durch Röntgendiffraktion untersucht werden (Abb. 32).

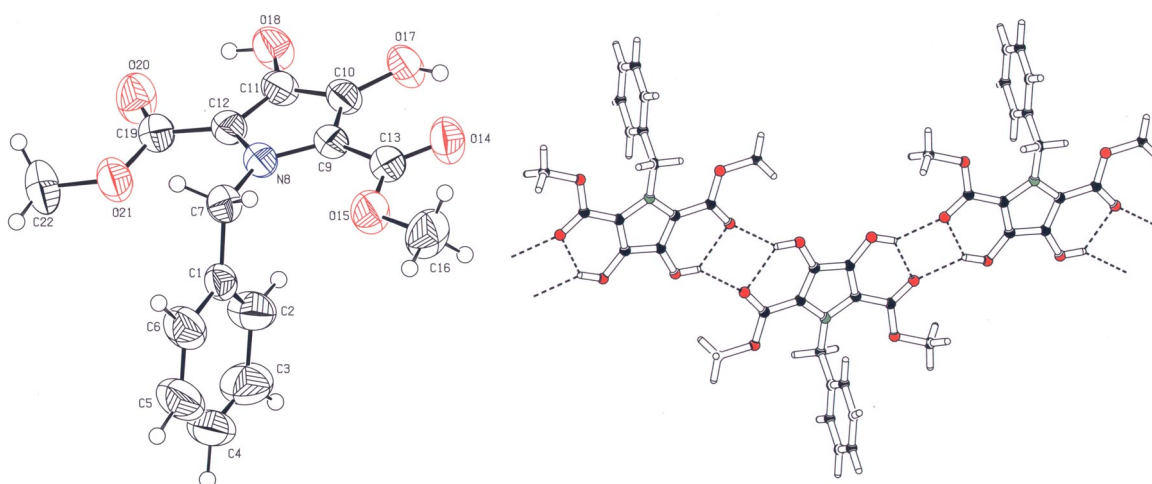


Abb. 32: Röntgenstruktur von Dimethyl-N-benzyl-3,4-dihydroxypyrrol-2,5-dicarboxylat (**16**)

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, konnte eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen durch die semiempirische Berechnung auf dem AM1-Niveau im Vergleich zu den Röntgendaten gefunden werden, obwohl diese aus kristalliner Phase erhalten wurden und die Geometrieoptimierung für die Gasphase erfolgte.

Tab. 2: Vergleich der durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Bindungslängen mit den theoretisch berechneten (Geometrieoptimierung auf AM1-Niveau) Werten

	Bindungslänge gefunden [Å]	Bindungslänge berechnet [Å]		Bindungslänge gefunden [Å]	Bindungslänge berechnet [Å]
C(1)-C(2)	1.365	1.399	C(10)-O(17)	1.354	1.359
C(1)-C(6)	1.392	1.399	C(10)-C(11)	1.395	1.432
C(1)-C(7)	1.507	1.502	C(11)-O(18)	1.354	1.358
C(2)-C(3)	1.388	1.394	C(11)-C(12)	1.389	1.417
C(3)-C(4)	1.360	1.395	C(12)-C(19)	1.449	1.458
C(4)-C(5)	1.359	1.395	C(13)-O(14)	1.213	1.235
C(5)-C(6)	1.364	1.394	C(13)-O(15)	1.333	1.374
C(7)-N(8)	1.466	1.447	O(15)-C(16)	1.450	1.430
N(8)-C(12)	1.380	1.401	C(19)-O(20)	1.211	1.237
N(8)-C(9)	1.381	1.403	C(19)-O(21)	1.329	1.367
C(9)-C(10)	1.388	1.416	O(21)-C(22)	1.448	1.430
C(9)-C(13)	1.448	1.454			

Die Synthese von Dimethyl-N-benzyl-6-cyano-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3-dicarboxylat (**17**) gelang durch eine nucleophile aromatische Substitution von **16** mit 3,4-Difluorbenzonnitril in DMF in Gegenwart von K₂CO₃ bei 130°C unter Schutzgas. Nach 15 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, auf Eiswasser gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, Trocknung und Umkristallisation aus Acetonitril konnte **17** in 95% Ausbeute erhalten werden. Die Debenzylierung von **17** zu Dimethyl-6-cyano-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3-dicarboxylat (**18**) wurde durch Erhitzen von **17** in einer Trifluoressigsäure/H₂SO₄ Mischung bei 90°C innerhalb 30 min erreicht. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Rekristallisation aus Methanol wurde **18** in 50% Ausbeute erhalten. Zur basischen Esterhydrolyse und Verseifung der Nitrilgruppe wurde **18** in 2N NaOH 30 min bei 95°C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches, Titration mit HCl auf pH 2 und anschließender Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether konnte nach Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (**19**) in 95% Ausbeute erhalten werden. Bei **19** konnte beobachtet werden, dass sich eine farblose Lösung davon in DMSO über einen Zeitraum von mehreren Tagen dunkel verfärbt. Dies ließ vermuten, dass bereits bei Raumtemperatur eine langsame Decarboxylierung des Pyrrolrings von **19** stattfindet, die über die Zwischenstufe der Dicarbonsäure **19a** zur 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**20**) führt, welche aufgrund der nun ungeschützten α-Positionen im Pyrrolring sehr leicht oxidativ (durch den Luftsauerstoff)

polymerisieren kann. Die Decarboxylierungstendenz von **19** zeigte sich auch im FD-Massenspektrum (Abb. 33).

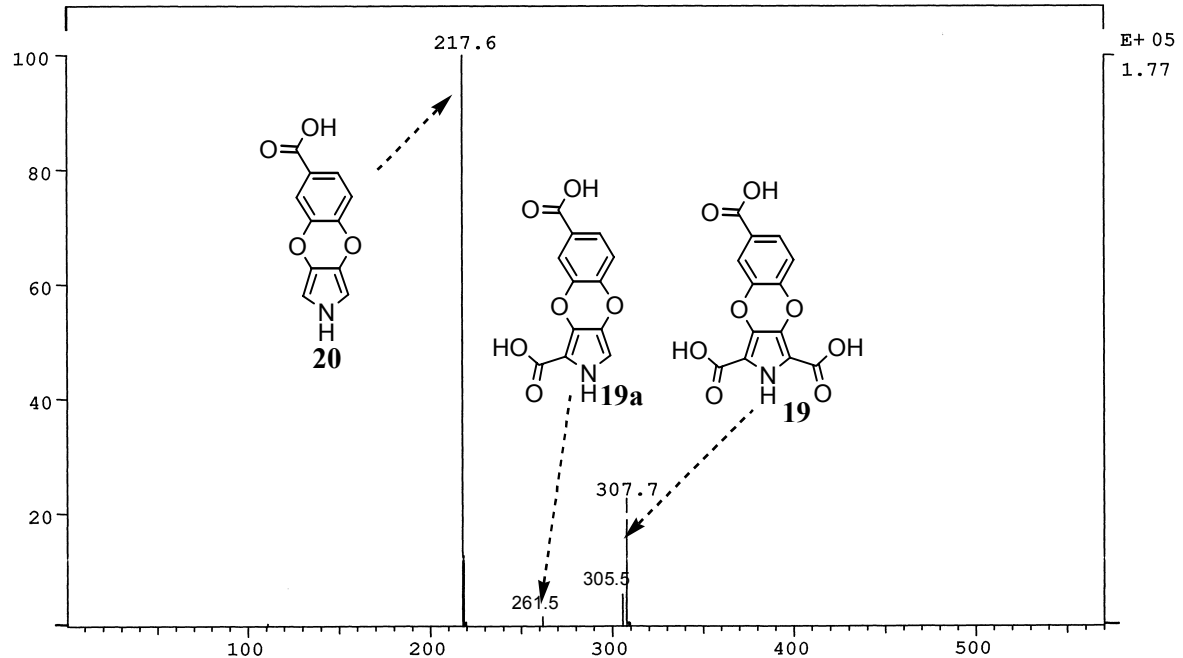


Abb. 33: FD-Massenspektrum von **19** zur Illustration der Decarboxylierungstendenz

Das FD-Massenspektrum von reinem **19** (Abb. 33) zeigt, dass diese Verbindung unter den Bedingungen im Massenspektrometer offensichtlich sehr leicht decarboxyliert. Der Massepeak M^+ von **19** ist bei $m/z = 305.5$ und 307.7 zu erkennen. Unter Abspaltung von CO_2 ist ein sehr schwacher Peak bei $m/z = 261.7$ (**19a**) ($M^+_{19} - CO_2$) zu finden. Der Peak mit der größten Intensität ist für **20** bei $m/z = 217.6$ ($M^+_{19} - 2CO_2$) zu finden.

Zur Herstellung von **20** wurde die Disäure **19** in Ethanolamin unter Schutzgas 45 min auf $180^\circ C$ erhitzt (M^+ im FD-MS bei $m/z = 217.5$), wobei sich aber unter diesen Reaktionsbedingungen auch als Nebenprodukt durch Reaktion von **20** mit dem Ethanolamin das entsprechende Amid **20a** (M^+ bei $m/z = 260.7$) bildete (Abb. 34).

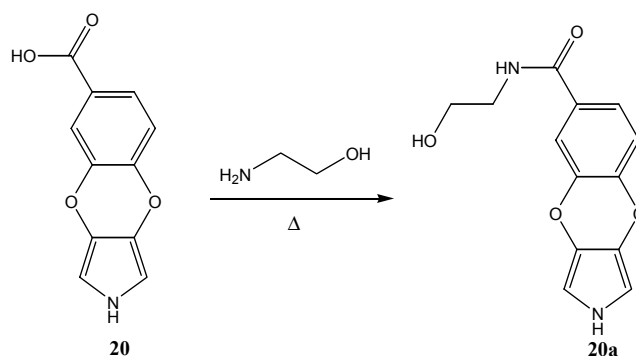


Abb. 34: Amidbildung von **20** mit Ethanolamin als Nebenreaktion bei der Decarboxylierung von **19**

Da festgestellt wurde, dass die Decarboxylierung von **19** sehr leicht auch ohne Zusatz eines basischen Katalysators (Amin) erfolgt, wurde zur Vermeidung des Nebenproduktes **20a** die Decarboxylierung von **19** in DMAA unter Argonatmosphäre bei 160°C durchgeführt (Abb. 35). Eine Decarboxylierung des Benzoringes (6-COOH) wurde nicht beobachtet.

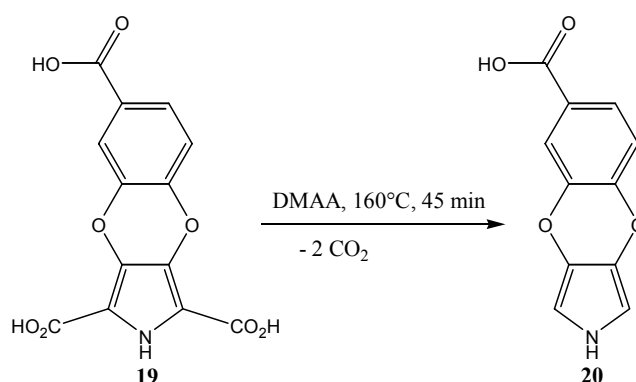


Abb. 35: Decarboxylierung von 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (**19**) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAA) zu 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**20**).

Die Verbindung **20** erwies sich als extrem oxidationsempfindlich. Bereits nach wenigen Minuten tritt an der Luft eine Dunkelfärbung ein. Dieses Pyrrolderivat muss daher bei ca. – 40°C unter Schutzgas aufbewahrt werden. Abb. 36 zeigt das auf dem semiempirischen AM1 Niveau berechnete HOMO von **20**.

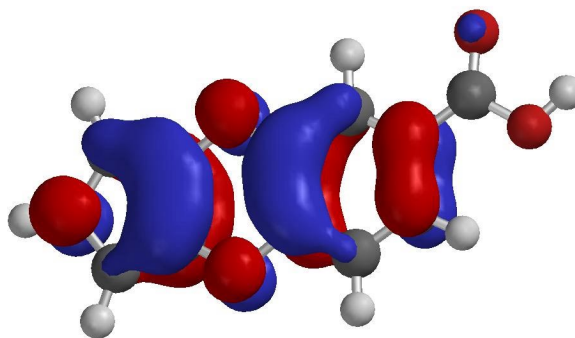


Abb. 36: HOMO von 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**20**): -8.65 eV (PC Spartan, auf semiempirischen AM1 Niveau berechnet)

Hier zeigt sich, dass im Bereich des Pyrrol-Ringes und am Benzo-Ring neben den Ethergruppen ausgeprägte Grenzorbitalkoeffizienten lokalisiert sind.

Des Weiteren wurde das N-geschützte Pyrrolderivat, 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**22**), synthetisiert (Abb. 37).

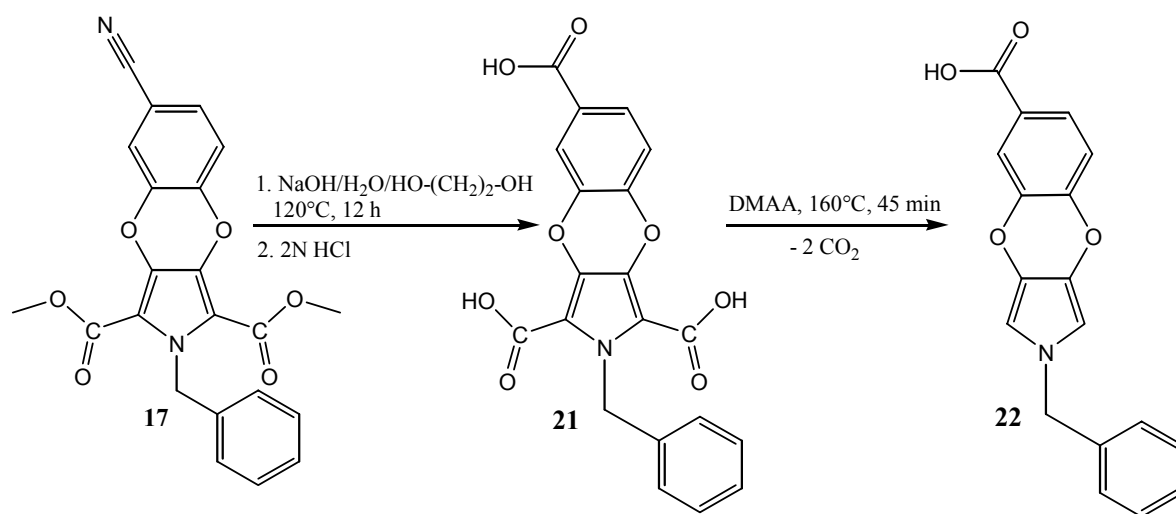


Abb. 37: Synthese von 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**22**) ausgehend von **17**

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **17** in wässriger Natronlauge wurde die basische Esterhydrolyse und Verseifung der Nitrilgruppe in einer 2 N NaOH Lösung in Wasser/Glycol (2:1) Mischung bei 120°C durchgeführt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde mit 2 N HCl auf pH 2 titriert, wobei die 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (**21**) in Form von weißen Flocken ausfiel. Nach Filtration und wiederholtem Waschen des Feststoffs konnte nach Trocknem im Feinvakuum das Pyrrolderivat **21** in 92%iger Ausbeute erhalten werden.

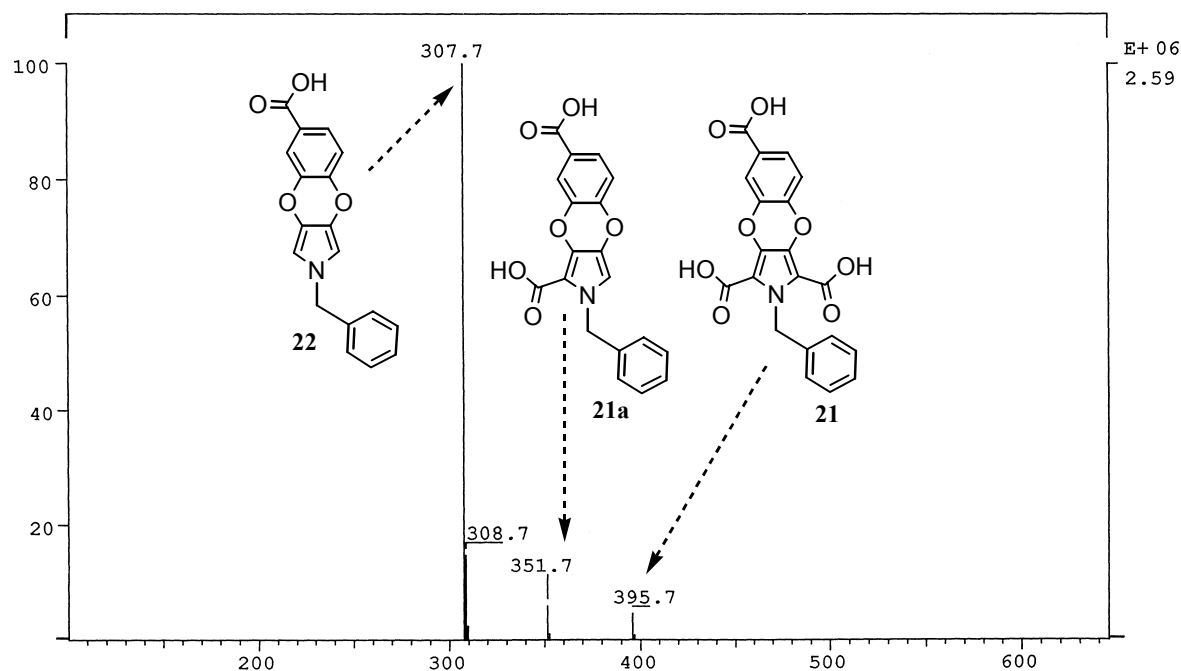


Abb. 38: FD-Massenspektrum von **21** (M^+ , $m/z = 395.7$) welche sehr leicht unter diesen Bedingungen über die Stufe der Disäure 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]-dioxino[2,3-*c*]pyrrole-3,6-dicarbonsäure (**21a**) zu **22** decarboxyliert.

Die Tricarbonsäure **21** decarboxyliert sehr leicht (wie auch bei **19** beobachtet wurde) über die Stufe der Dicarbonsäure **21a** zur 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**22**), welche ebenfalls sehr leicht in DMSO-Lösung unter Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ polymerisiert. Dies konnte auch durch FD-MS von reiner **21** unterstützt werden (Abb. 38). Es ist ein Peak mit geringer Intensität für **21** (M^+ , $m/z = 395.7$), ein Massepeak bei $m/z = 351.7$ ($M^+_{21} - CO_2$) für die Dicarbonsäure **21a** sowie ein Peak mit der größten Intensität bei $m/z = 307.7$ ($M^+_{21} - 2 CO_2$) für die 6-Carbonsäure **22** zu erkennen.

Die Decarboxylierung von **21** wurde durch 45 min. Erhitzen in DMAA bei 160°C unter Schutzgas durchgeführt. Anschließend wurde das Lösemittel im Feinvakuum abdestilliert, der verbleibende Rückstand in Wasser suspendiert, filtriert und mit Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum konnte **22** in 90 %iger Ausbeute erhalten werden. Abb. 39 zeigt das auf dem semiempirischen AM1 Niveau berechnete HOMO von **22**.

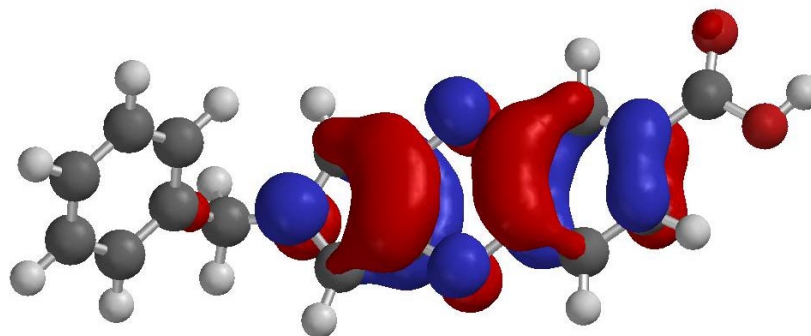


Abb. 39: HOMO von 2-Benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure (**22**): -8.55 eV (PC Spartan, auf AM1 Niveau berechnet)

Wie bereits bei Verbindung **20** (s. Abb. 36) beobachtet, sind die Grenzorbitalkoeffizienten im Bereich des Pyrrolringes (stärker) und am Benzoring in Nachbarschaft zu den Ethergruppen besonders ausgeprägt. Dies bedeutet auch, dass der Angriff eines Oxidationsmittels mit seinem tiefliegenden LUMO bevorzugt im Bereich des Pyrrolringes erfolgen sollte

2.2.1 Polymerisation der neuen Pyrrolderivate

Auf Komplexierungsversuche der neuen Pyrrolderivate mit Cyclodextrinen wurde aufgrund der geringen synthetisierten Mengen verzichtet und die Polymerisation in org. Lösung durchgeführt. Aufgrund der Instabilität der Derivate mit freien α -Positionen im Pyrrolring, wobei der Heterocyclus **20** viel instabiler ist als das analoge N-geschützte Derivat **22** lässt sich durch Komplexierung mit Cyclodextrinen, zumal die Struktur und Größe von **20** und **22** eine gute Wechselwirkung mit dem CD-Torus erwarten lassen, wahrscheinlich eine gute Stabilisierung erzielen. Dies bietet deshalb eine gute Ausgangsbasis für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet.

Bei der oxidativen Polymerisation, die chemisch mit Eisen(III)tosylat oder elektrochemisch an der Anode durchgeführt werden kann, entsteht aus **20** die Poly(2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure) (**24**) und aus dem N-geschützten Derivat **22** entsprechend die Poly(2-benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure) (**25**) (Abb. 40).

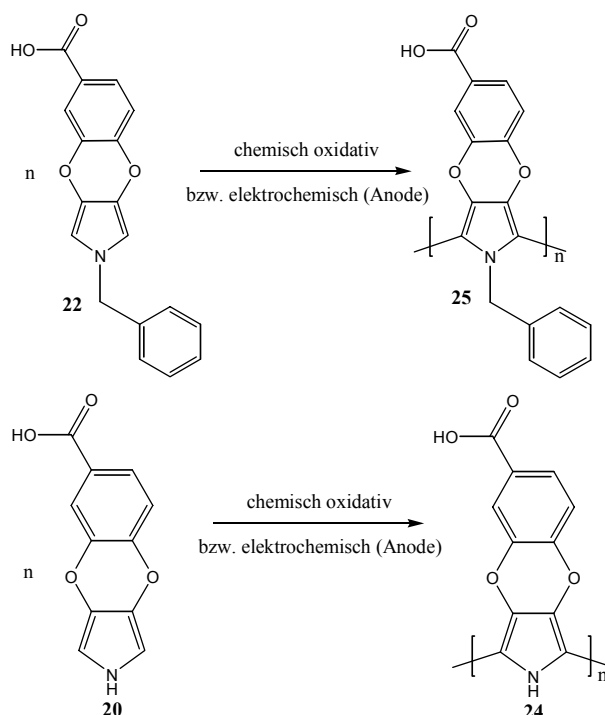


Abb. 40: Chemische bzw. elektrochemische oxidative Polymerisation von **22** bzw. **20** führt zu Poly(2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure) (**24**) bzw. Poly(2-benzyl-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-6-carbonsäure) (**25**)

2.2.1.1 Chemische Polymerisation der Pyrrolderivate

Bei der chemisch oxidativen Polymerisation wurden die beiden Pyrrolderivate **22** und **20** in *n*-Butanol/Chloroform gelöst, auf eine Glasplatte gegeben und mit Eisen(III)tosylat in *n*-Butanol versetzt (Abb. 41).

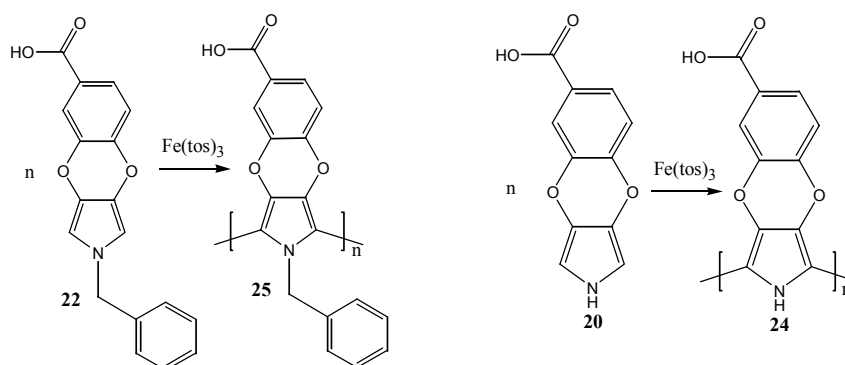


Abb. 41: Oxidative chemische Polymerisation von **20** und **22** mit Eisen(III)tosylat als Oxidationsmittel

Augenblicklich nach der Zugabe von dem Oxidationsmittel zu den Monomeren **20** und **22** entstand ein tiefbraun metallisch-glänzender Film der oxidierten Polymere **24** und **25**. Die Filme wurden bei 40°C getrocknet und anschließend mit Wasser gespült. Hierbei zeigte sich

jedoch, dass diese Filme (im Gegensatz zu in dieser Weise hergestellten PEDT-Filmen) nicht stabil waren, sondern sich teilweise von der Glasoberfläche abwaschen ließen und feine Risse bildeten. Eine anschließende Messung der Oberflächenwiderstände der Filme zeigte Werte in der Größenordnung von 10^{11} Ohm. Dieser relativ hohe Wert lässt sich aber auf die ungleichmäßige Beschaffenheit der Filme zurückführen.

Um einen Eindruck über die Farbe des oxidierten Polymers zu bekommen wurde eine verdünnte Lösung von **20** auf eine präparative DC-Platte aufgetragen. Bereits nach 30 min an der Luft zeigte sich wie auf dem Foto (Abb. 42) die metallisch glänzende dunkelbraune Farbe des durch Luftoxidation von **20** gebildeten Polymers **24**.

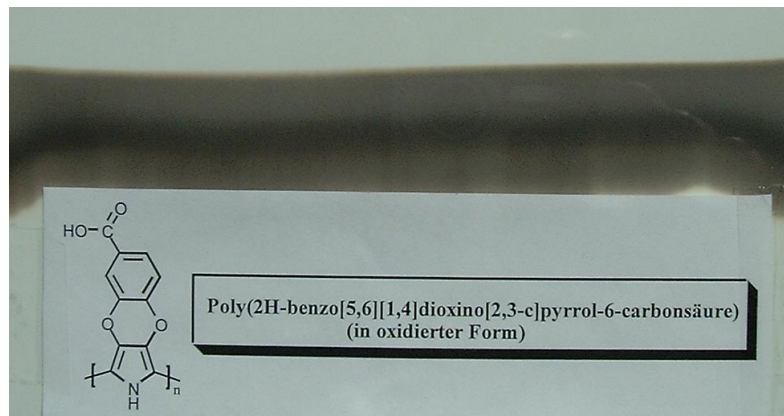


Abb. 42: Polymerisation von **20** auf einer DC-Platte, initiiert durch Luftsauerstoff

Dieses Experiment beweist auch die leichte Oxidierbarkeit der Pyrrol-Monomere, wobei das N-benzyl geschützte Derivat gegenüber Luftsauerstoff etwas unempfindlicher ist.

Zur Stabilisierung dieser reaktiven, luftempfindlichen Monomere sollten sich deshalb Cyclodextrine eignen, da diese Pyrrolderivate auch aufgrund ihrer molekularen Struktur eine gute Interaktion mit dem hydrophoben CD-Torus versprechen und einen guten Ausgangspunkt für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet bieten.

2.2.2 Charakterisierung der 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrolderivate mittels Cyclovoltammetrie

Zur Quantifizierung des elektrochemischen Polymerisationsverhaltens wurden beide Monomere **20** und **22** durch Cyclovoltammetrie in DMSO unter Verwendung von Bu_4NPF_6 als Leitsalz (0.1 M) untersucht. DMSO erwies sich als das geeignete Lösemittel für die

Monomere, da mit anderen inerten Lösemitteln keine geeigneten hohen Konzentrationen (10^{-2} M) zu erzielen waren.

Die Abb. 43 und 44 zeigen die Cyclovoltammogramme von **20** und **22**, die bei einer Scanrate von 100 mV/s aufgezeichnet wurden..

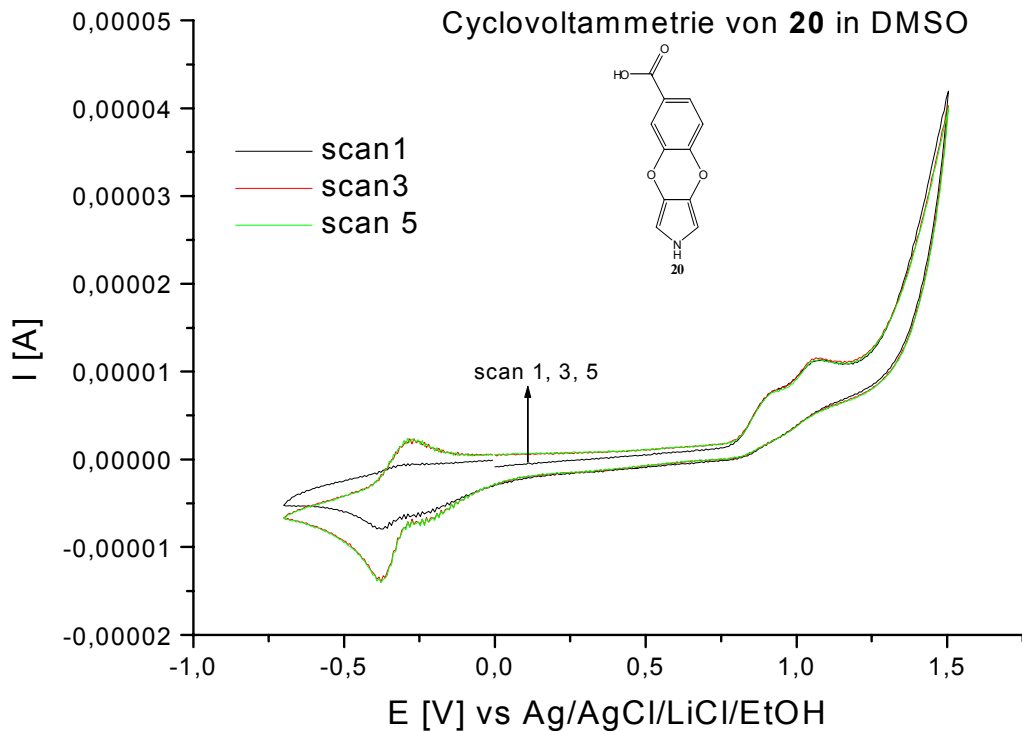


Abb. 43: Cyclovoltammogramm von **20** (0.01 M) in DMSO mit Bu_4NPF_6 (0.1 M)

Das Cyclovoltammogramm von **20** (Abb. 43) zeigt eine Oxidation, die bei 0.82 V beginnt und ihr Maximum bei 0.92 V hat. Ferner ist eine zweite Oxidationsstufe mit einem Maximum bei 1.06 V zu erkennen, die auf eine Oxidation des elektronenreichen Benzolringes (s. HOMO, Abb. 36) hinweisen könnte. Es ist der Aufbau einer schwachen Polymerschicht von **24** zu beobachten, die aber nicht gut an der Elektrode haftet, was an einer Braunfärbung der DMSO Lösung zu erkennen ist. Im Cyclovoltammogramm ist dieser Peak, der die Polymeroxidation darstellt, bei -0.38 V zu sehen. Dieser nimmt zwar anfänglich zu; nach 5 Scans ist aber keine signifikante Zunahme mehr zu beobachten. Weiterhin könnte es aber auch möglich gewesen sein, dass eine Überoxidation des Monomers bzw. des Polymers aufgrund des gewählten Spannungsbereiches stattgefunden hat.

Das gleiche Verhalten wird auch für Monomer **22** beobachtet (Abb. 44). Die Monomeroxidation beginnt bei 0.78 V und hat ein Maximum bei 0.88 V. Es fällt aber auf, dass hier ein zweiter Oxidationspeak, wie bei **20** beobachtet, fehlt.

Auch bei **22** ist ein Aufbau eines schwachen Polymerfilms **25** an der Platinelektrode zu erkennen, was sich durch die Zunahme nach jedem Scan bei -0.13 V (Oxidation von **25**) auszeichnet.

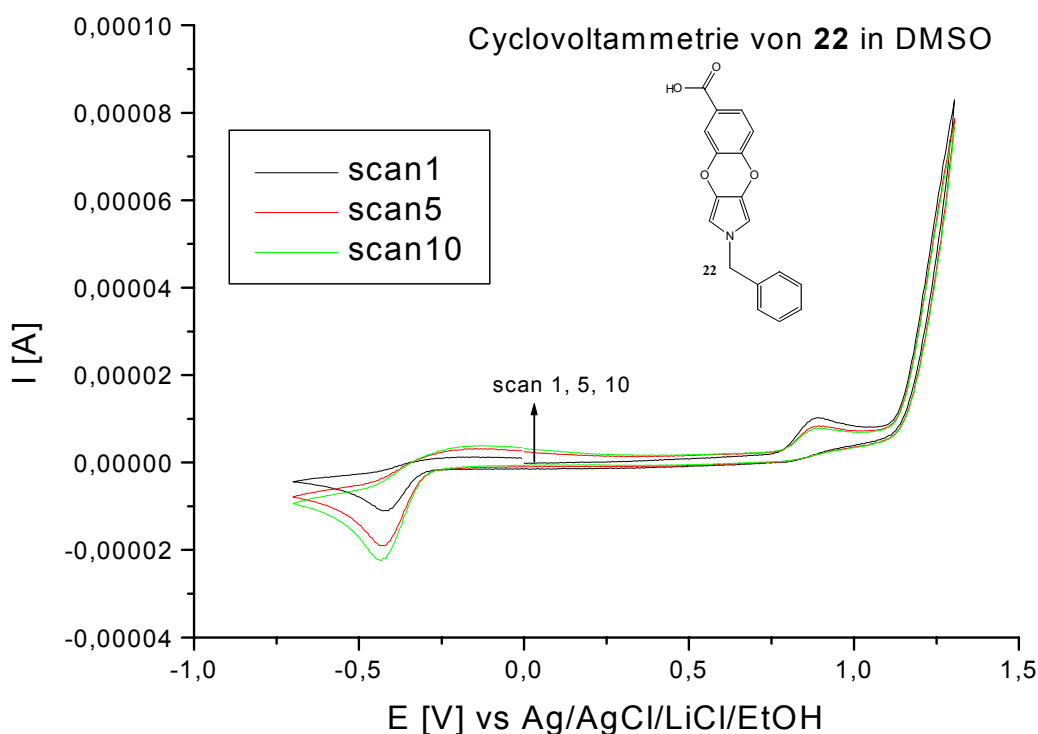


Abb. 44: Cyclovoltammogramm von **22** (0.01 M) in DMSO mit Bu_4NPF_6 (0.1 M)

Nach 10 Scans ist aber auch hier keine signifikante Zunahme zu verzeichnen; auch hier löst sich das Polymer **25** von der Elektrode ab. Ebenfalls könnte es möglich gewesen sein, dass eine Überoxidation des Monomeren bzw. des Polymeren aufgrund des gewählten Spannungsbereiches stattgefunden hat. Versuche zur Optimierung der elektrochemischen Polymerisationsbedingungen mit diesen neuen Pyrrolderivaten sollten deshalb Gegenstand weiterführender Arbeiten auf diesem Gebiet sein.

Vergleicht man die aus den Cyclovoltammogrammen erhaltenen Werte für die Monomeroxidation mit den berechneten HOMO-Energien von **20** und **22**, so zeigen diese eine recht gute Übereinstimmung. Für **20** wurden für die HOMO-Energie -8.65 eV berechnet und für die Monomeroxidation 0.82 V beobachtet. Für **22**, das eine höhere berechnete HOMO-Energie als **20** von -8.55 eV hat, wurde der Beginn der Monomeroxidation bei 0.78 V gefunden. Dieser experimentelle Befund untermauert, wie

erwartet, die Tatsache, dass **22** durch den +I-Effekt der Benzylgruppe ein höher liegendes HOMO besitzt und daher elektrochemisch leichter zu oxidieren ist.

2.3 Herstellung der Cyclodextrinkomplexe von Monomeren und Heterocyclen

2.3.1 Allgemeine Herstellungsmethoden

Gebräuchliche Methoden zur Herstellung von Cyclodextrinkomplexen sind die Fällungs-, Aufschlammungs-, Teig- und die Trockenmischverfahren.⁵³ All die genannten Methoden sind ähnlich und unterscheiden sich nur in der Menge von Wasser, die für die Herstellung der Komplexe gebraucht wird.

Eine entscheidende Rolle bei der Komplexbildung ist Wasser als Medium für das Cyclodextrin und den Gast. Außerdem ist es die treibende Kraft für die hydrophobe Wechselwirkung des Gastmoleküls mit dem Hohlraum des Cyclodextrins. Die Komplexbildung ist ein bimolekularer Vorgang, bei dem ein Gastmolekül mit einem Cyclodextrinmolekül zunächst in Wechselwirkung tritt und nach dieser Assoziation einen Einschlusskomplex bildet.

Eine gebräuchliche Methode zur Herstellung von festen Cyclodextrin-Komplexen ist die **Fällungsmethode**, die vor allem für Arbeiten im Labormaßstab geeignet ist. Dabei wird zu einer wässrigen Lösung von Cyclodextrin (hauptsächlich native CD's) die Gastverbindung unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass die Löslichkeit des Komplexes überschritten wird, der dann als Niederschlag abgetrennt werden kann. Für β -Cyclodextrin, das die geringste Wasserlöslichkeit (bei 20°C) der nativen CD's besitzt, wird dessen wässrige Lösung zur vollständigen Auflösung auf 60°C erhitzt, bevor die Gastkomponente zugegeben wird. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren abgekühlt, wobei der entstehende Komplex ausfällt. Die so erhaltene Wirt-Gast-Verbindung kann dann für die weitere Verarbeitung getrocknet werden.

Der Vorteil ist, dass man die Komplexbildung dadurch direkt beobachten kann, indem die zunächst wasserunlösliche Gastkomponente gelöst wird.

Für industrielle Anwendungen ist die Fällungsmethode aber weniger geeignet, da relativ große Reaktionsbehälter benötigt werden, um große Mengen an Cyclodextrin-Komplexen herzustellen.

Das Cyclodextrin muss aber nicht immer vollständig gelöst sein, um Komplexe zu bilden. Bei der **Aufschlammungsmethode** z.B. wird Cyclodextrin in Wasser bis zu einer Konzentration von ca. 40-45% w/w suspendiert. Die Gastverbindung kann einen Einfluss auf die Viskosität der Aufschlammung haben, so dass die Konzentrationen von Cyclodextrin und Gast aufeinander angepasst werden müssen damit ein mechanisches Mischen möglich ist.

Sobald in der Dispersion gelöste Cyclodextrinanteile einen Komplex mit der Gastverbindung bilden und dieser Komplex ausfällt, löst sich aufgrund des Gleichgewichtes weiteres, unkomplexiertes Cyclodextrin. Dieser Prozess führt schließlich zur quantitativen Bildung von Komplexen. Erhitzen der Aufschlammung ist möglich, wenn der Gast aufgrund seiner Flüchtigkeit bzw. thermischen Stabilität dies zulässt. Der entstandene Komplex wird durch Filtration gesammelt und weiterverarbeitet. Die Dauer, welche für die vollständige Komplexbildung gebraucht wird, hängt natürlich vom spezifischen Gast und der Art und Stärke des Rührens ab und muss durch Vorversuche jeweils ermittelt werden. Ein Vergleich der durch diese Methode hergestellten Komplexe mit den Eigenschaften der durch die Fällungsmethode hergestellten zeigt, inwieweit dieses Methode einsetzbar ist.

Noch geringere Wassermengen (ca. 20-30% w/w) werden bei der **Teigmethode** verwendet. Cyclodextrin, Wasser und der Gast werden mit einem geeigneten Rühraggregat bzw. Mischer vermengt. Bedingt durch die hohe Viskosität der Mischung ist diese Methode normalerweise nicht für die labormäßige Herstellung von Komplexen geeignet. Die Mischzeiten hängen von der Art des Gastes sowie des gebrauchten Mixers (Extruder-, Knet-, Blattmischer) ab. In manchen Fällen wird diese Methode auch in zwei Schritten durchgeführt, die in der Literatur auch als **"heat and seal"**-Methode bekannt ist.⁵⁴ Im ersten Schritt werden der Gast und das Cyclodextrin mit wenig Wasser vermischt. Diese Mischung wird dann in einen anderen Behälter überführt (oder verbleibt im Mischer falls dieser druckfest ist), der dann verschlossen wird um unter Erhitzen die Komplexbildung zu vervollständigen.

Ganz ohne Zugabe von Wasser wird bei der **Trockenmischmethode** gearbeitet: Beide Komponenten, das Cyclodextrin und der zu komplexierende Gast werden vermischt. Im Allgemeinen ist diese Methode nicht effektiv, da sich die Komplexbildungszeiten von

Stunden bis Tagen bewegen können. Sie kann aber dann zur Anwendung kommen, wenn der Gast gleichzeitig als Lösungsmittel für das Cyclodextrin geeignet ist.

Zur Herstellung von hoch wasserlöslichen Cyclodextrin-Komplexen auf Basis der chemisch modifizierten Cyclodextrine, vor allem den methylierten-, hydroxypropylierten-, sulfopropylierten- etc. CD's, die schon eine sehr hohe Eigenlöslichkeit in Wasser (oft über 50 g/l) besitzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die ein schnelles Herstellen von wässrigen Komplexlösungen erlaubt. Diese Methode, auch als **Membranfiltermethode** bezeichnet, eignet sich für flüssige hydrophobe Verbindungen: Zu der wässrigen Cyclodextrinlösung gibt man die Gastverbindung und drückt diese Emulsion oder phasenseparierte Lösung über eine Spritze durch einen Spritzenvorsatzmembranfilter (Porendurchmesser 0.45 µm). Der Membranfilter bewirkt dazu, dass die aufgebrachten Scherkräfte eine feine Verteilung der hydrophoben Tröpfchen bewirken und somit eine große Gesamtoberfläche schaffen, die eine rasche Komplexierung ermöglicht. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis die erhaltene Lösung vollständig klar ist. Auf diese Weise wurden im Rahmen dieser Arbeit innerhalb weniger Sekunden EDT-, Pyrrol-, MMA- und Styrol- Cyclodextrin-Komplexe für die NMR-Spektroskopie präpariert. Natürlich muss dabei geprüft werden, ob es sich bei der klaren Lösung auch nicht um eine Mikroemulsion (Nachweis z.B. über Lichtstreuung) handelt. Dies lässt sich aber bei Kenntnis der entsprechenden Komplexbildungskonstanten vermeiden. Beim Einsatz entsprechend dimensionierter Membranen und Pumpen ist ein "upscaling" auf industriellen Maßstab möglich.

Die Komplexierungszeiten lassen sich auch drastisch verkürzen, wenn man die flüssige oder feste Gastverbindung zur wässrigen Cyclodextrinlösung gibt und diese Mischung mit **Ultraschall** behandelt. Diese Methode, die eine feinste Zerteilung der "Öltröpfchen" bewirkt, kann sowohl zur Herstellung von kaum wasserlöslichen Cyclodextrin-Komplexen bei Einsatz nativer Cyclodextrine dienen als auch zur Herstellung von sehr gut wasserlöslichen CD-Komplexen bei Anwendung z.B. methylierter oder hydroxypropylierter CD's. EDT bildet z.B. mit nativem β -CD einen kaum wasserlöslichen Komplex. Bei Zugabe von EDT zu einer gesättigten wässrigen Lösung von β -CD ($c = 1,8 \text{ g/l}$) und ständigem Rühren fällt der EDT/ β -CD-Komplex innerhalb von ca. 30 Minuten aus. Bei Einsatz von Ultraschall dagegen fällt der entstandene Komplex bereits nach wenigen Sekunden in quantitativer Ausbeute aus.

Möchte man dagegen einen sehr gut wasserlöslichen Komplex herstellen, nimmt man anstelle des unmodifizierten β -CD's vorzugsweise methyliertes β -CD. Im Falle von EDT oder MMA als Gastkomponente erhält man innerhalb von Sekunden eine klare, homogene wässrige CD-Komplexlösung. Auch hier muss selbstverständlich darauf geachtet werden, dass eine Komplexierung nicht durch die Bildung einer Mikroemulsion vorgetäuscht wird.

Alle o.g. Methoden können auch miteinander kombiniert werden. So ist es z.B. möglich, feste oder flüssige Gastverbindungen in einer wässrigen CD-Lösung mit Ultraschall (Ultraschallbad od. Sonifier) zu dispergieren bzw. emulgieren und dabei mit hoher Geschwindigkeit zu rühren.

2.3.2 Bestimmung der Komplexstabilitäten

Zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten^b sind eine Vielzahl von Methoden bekannt wie z.B. mikrokalorimetrische Titration, UV-vis Spektroskopie, Circular dichroismus, Fluoreszenzspektroskopie, UV-Differenzspektroskopie, NMR, Potentiometrie, Leitfähigkeits- und Dampfdruckmessungen, chromatographische Methoden, Löslichkeitsmessungen und viele weitere Verfahren.⁵⁵ Je nach vorliegendem, zu komplexierendem Monomer, muss die geeignete Methode gewählt werden. UV-Spektroskopie scheidet z.B. bei nicht UV-aktiven Monomeren aus. Hier bieten sich dann z.B. die Mikrokalorimetrie oder NMR Experimente an.

In der vorliegenden Arbeit wurden Komplexbildungskonstanten mit Hilfe von mikrokalorimetrischer Titration, UV-Differenzspektroskopie und Löslichkeitsmessungen ermittelt.

^b Die Bestimmung der Komplexstabilitäten erfolgte in Kooperation mit Frau Dr. Nadja Hellmann (AK Prof. Dr. H. Decker, Institut für Biophysik, Universität Mainz).

2.3.2.1 Bestimmung der Komplexstabilitäten durch mikrokalorimetrische Titration

Die mikrokalorimetrische Titration (ITC) bietet gegenüber anderen Methoden vor allem den Vorteil, dass diese die einzige direkte Methode ist, die neben der Komplexbildungskonstanten auch die Reaktionsenthalpie liefert. Sie ist auch für Monomere geeignet, die keine UV-Absorption besitzen und somit nicht mit UV-Differenzspektroskopie zu untersuchen sind. Weiterhin bietet sie gegenüber z.B. der NMR-Titration den Vorteil, dass bei dem Einsatz von technisch methylierten Cyclodextrinen, bei denen die eindeutige Zuordnung der inneren Cyclodextrinprotonen aufgrund der Komplexität des Substitutionsmusters sehr schwierig ist, den "wahren" K-Wert für das auch bei den Polymerisationen eingesetzte Cyclodextrin liefert.

Die Analyse der ITC Daten wurde mit einem Programm, welches mit dem Instrument der Firma MicroCal geliefert wurde, ausgeführt. In einem Fall von n gleichartigen Bindungsstellen (Stöchiometrie) pro Wirt-Molekül (Cyclodextrin) ergibt sich der "Beladungsgrad" Θ durch:

$$\Theta = \frac{K_A [M]}{1 + K_A [M]} \quad (1)$$

Unter Beachtung des Massenerhalts gilt:

$$M_T = M + n\Theta CD_T \quad (2)$$

Einsetzen von (2) in (1) und Auflösung nach Θ ergibt:

$$\Theta^2 - \Theta \left(1 + \frac{M_T}{nCD_T} + \frac{1}{nK_A CD_T} \right) + \frac{M_T}{nCD_T} = 0 \quad (3)$$

$$\Theta = \frac{\left(1 + \frac{M_T}{nCD_T} + \frac{1}{nK_A CD_T} \right)}{2} - \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{M_T}{nCD_T} + \frac{1}{nK_A CD_T} \right)^2}{4} - \frac{M_T}{nCD_T}} \quad (4)$$

mit CD_T = totale Cyclodextrinkonzentration, M_T = totale Monomerkonzentration. Die Reaktionswärme Q nach jeder einzelnen Titration M_t ist gegeben durch

$$Q = \Delta H^\circ \Theta V_0 n CD_T \quad (5)$$

wobei ΔH° die Reaktionsenthalpie ist. Das gemessene Signal Q_m ist proportional zu der Differenz der Bindungenthalpie von zwei aufeinander folgenden Titrationschritten i und $i+t$:

$$Q_m = \Delta Q = Q(M_{i+1}) - Q(M_i) \quad (6)$$

In der Endform der Gleichung ist eine Volumenkorrektur (da sich dieses während der Titration verändert) eingefügt. Diese Gleichung wird über einen Marquard-Levenberg-Algorithmus an die Daten angepasst.

Abb. 45 zeigt das Diagramm für die mikrokalorimetrische Titration einer gepufferten RAMEB-Lösung [50 mM] in eine gepufferte Styrollösung [2 mM]. Jeweils nach 5 min erfolgte die Zugabe der RAMEB-Lösung. Zu beobachten ist, dass die Zugabe von gepufferter RAMEB-Lösung in reine Pufferlösung (cypu0901) stärker exotherm ist als die eigentliche Titration von RAMEB in Styrol (cyst0901). Nach Durchführung mehrerer Experimente wurden folgende Werte bestimmt: Bei einer Stöchiometrie von 1:1 ergab sich für K ein Wertebereich von 240-500 M⁻¹ ($\pm 20-40$ M⁻¹) und für die Reaktionsenthalpie ΔH ein Bereich von 1.1-0.4 kcal/mol (± 0.02 kcal/mol).

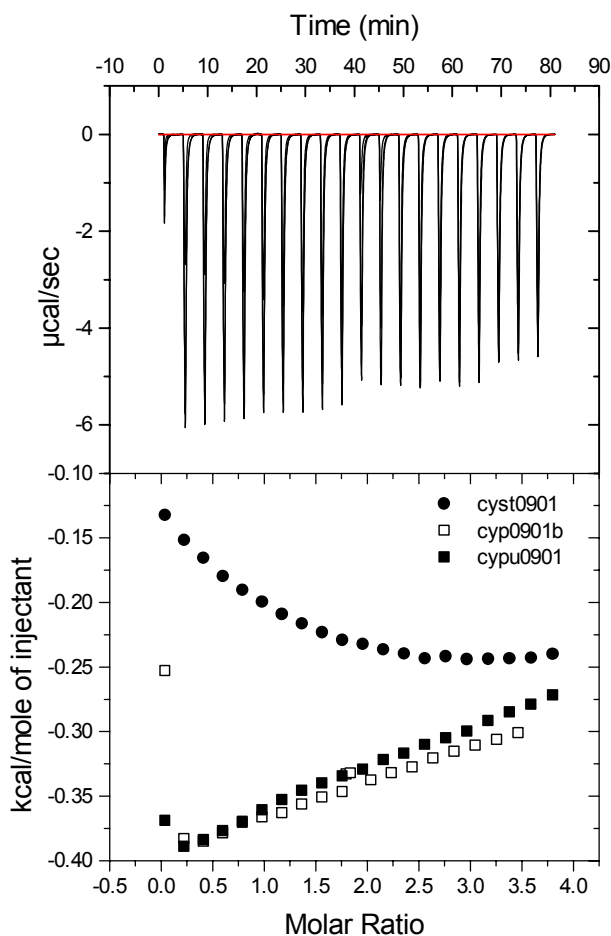


Abb. 45: Mikrokalorimetrische Titration einer gepufferten RAMEB-Lösung [50 mM] in eine gepufferte Styrollösung [2 mM]

2.3.2.2 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten über UV-Differenzspektroskopie

Bei der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten über UV-Differenzspektroskopie wurden Doppelkammerküvetten mit identisch großen Teilkammerdurchmessern ($d = 0.440$ cm) verwendet, da diese die Möglichkeit zur direkten Aufnahme des Differenzspektrums bieten, denn nach dem Mischen halbiert sich die Konzentration c jeder Komponente, die optische Weglänge d verdoppelt sich aber. Somit ist eine Änderung der optischen Dichte OD des Spektrums gegenüber der Basislinie (nach dem Lambert-Beerschen Gesetz $OD = \epsilon \cdot c \cdot d$) auf eine Änderung $\Delta\epsilon$ durch die Komplexbildung rückzuführen. Die Monomerkonzentration bleibt bei jedem Versuch konstant, die Cyclodextrinkonzentration wird variiert. Diese Methode wird exemplarisch am Beispiel der Komplexierung von Styrol mit RAMEB demonstriert (Abb. 46):

Eine Kammer der Probe- und Referenzküvette wurde mit 0.8 ml der gepufferten wässrigen Styrollösung ($c = 0.13$ mM), die andere Kammer mit 0.8 ml der gepufferten Cyclodextrin-Lösung gefüllt (Konzentration variabel von 2.5 – 200 mM) und die Basislinie aufgenommen. Nach Mischen der Probeküvette wurde das Differenzspektrum aufgezeichnet. Zur Kontrolle wurde dann die Referenzküvette gemischt und ein Spektrum aufgenommen. Dieses sollte dann wieder die Nulllinie ergeben. Diese Prozedur wurde für andere Cyclodextrinkonzentrationen wiederholt.

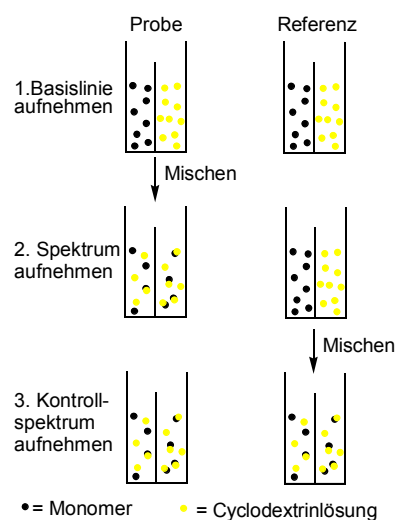


Abb. 46: Experimentelle Vorgehensweise bei Bestimmung der Komplexbildungskonstanten durch UV-Differenzspektroskopie

In Abb. 47 sind die Differenzspektren der Komplexbildung von Styrol mit RAMEB dargestellt.

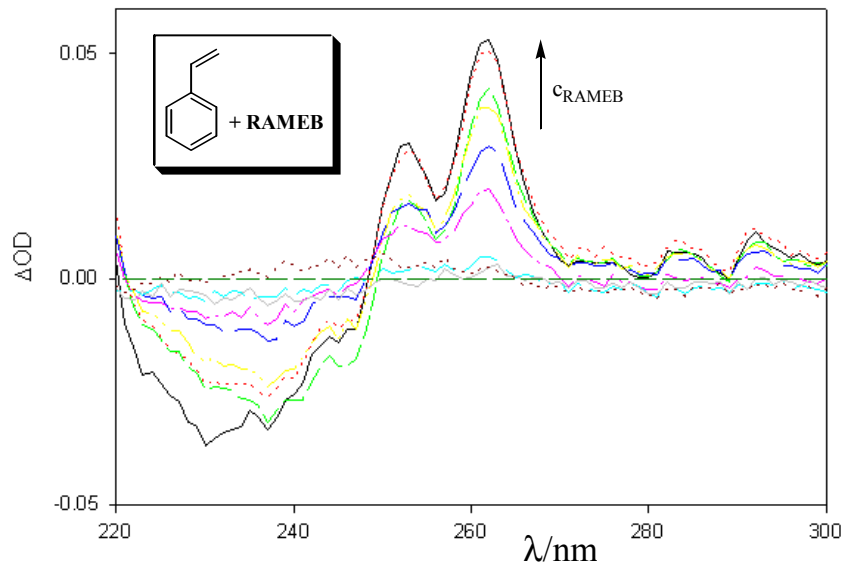
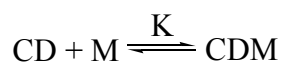


Abb. 47: Differenzspektren von Styrol ($c_{\text{Styrol}} = \text{const.}$) bei unterschiedlichen RAMEB Konzentrationen

Der isosbestische Punkt liegt bei $\lambda = 248 \text{ nm}$, die maximale Änderung der optischen Dichte tritt bei $\lambda = 262 \text{ nm}$ auf. Diese Wellenlänge bietet sich als Monitor für die Komplexbildung an, da zudem hier die Kontrollspektren keine Änderung zeigen.

Die Berechnung der Komplexbildungskonstanten K anhand der aus den Differenzspektren gewonnenen Daten geschieht auf folgendem Weg:

Für die Gleichgewichtsreaktion



ist K über das Massenwirkungsgesetz definiert:

$$K = \frac{[\text{CDM}]}{[\text{CD}][\text{M}]} \quad (7)$$

Mit Massenerhalt für $[\text{CD}]$ bei einer Stöchiometrie von n Monomeren M pro CD -Molekül gilt:

$$K = \frac{[\text{CD}]}{([\text{CD}]_{\text{tot}} - [\text{CDM}])([\text{M}]} \quad (8)$$

Auflösen von Gleichung (8) nach $[\text{CDM}]$ ergibt:

$$[\text{CDM}] = \frac{K[\text{M}]}{1 + K[\text{M}]} [\text{CD}]_{\text{tot}} \quad (9)$$

Bei n Bindungsstellen für M auf CD findet man für die Konzentration an gebundenem Monomer $[M]_b$:

$$[M]_b = n[CDM] = \frac{K[M]}{1 + K[M]} n[CD]_{tot} \quad (10)$$

Da wir aber die freie Monomerkonzentration nicht kennen, muß auch hier der Massenerhalt $[M] = [M]_{tot} - [M]_b$ eingesetzt werden:

$$[M]_b = \frac{K([M]_{tot} - [M]_b)}{1 + K([M]_{tot} - [M]_b)} n[CD]_{tot} \quad (11)$$

Auflösen von (11) nach $[M]_b$ ergibt:

$$[M]_b = \frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \quad (12)$$

mit $a = \frac{1}{K} + [M]_{tot} + n[CD]_{tot}$

und $b = [M]_{tot} n[CD]_{tot}$

Bei der UV-Differenzenspektroskopie wird aber nicht $[M]_b$ sondern ΔOD , d.h. $\Delta \epsilon [M]_b$, gemessen. Da bei einer konstanten Monomerkonzentration $[M]_{tot}$ und variabler Cyclodextrinkonzentration $[CD]_{tot}$ gearbeitet wird, bietet es sich an, alles durch $[M]_{tot}$ zu dividieren, da dann die Kurve leichter zu überschauen ist.

$$\frac{\Delta OD}{[M]_{tot}} = \Delta \epsilon \left(\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \right) \quad (13)$$

mit $a = \frac{1}{K[M]_{tot}} + 1 + n \frac{[CD]_{tot}}{[M]_{tot}}$

und $b = n \frac{[CD]_{tot}}{[M]_{tot}}$

Eine geeignete Auftragung ist dann $\Delta OD/[M]_{tot}$ gegen $[CD]_{tot}/[M]_{tot}$. Diese Daten werden dann entsprechend (13) gefittet, woraus sich K ergibt.

In Abb. 48 sind die aus den Differenzenspektren gewonnenen Daten $\Delta OD/[Styrol]_{tot}$ gegen $[CD]_{tot}/[Styrol]_{tot}$ aufgetragen. Nach Anpassen der Fitfunktion (13) für die Stöchiometrie $n = 1$ wird $K = 214 \text{ M}^{-1}$ bestimmt.

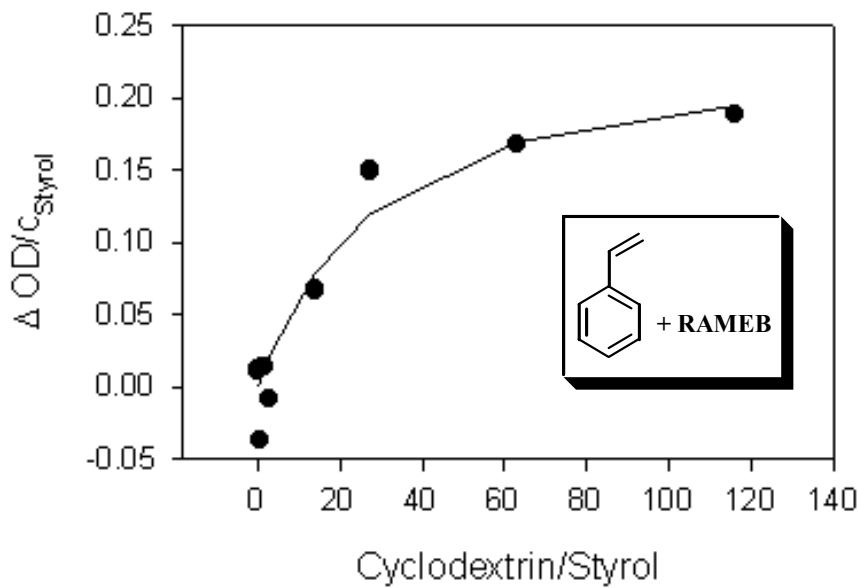


Abb. 48: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K für Styrol mit RAMEB durch UV-Differenzspektroskopie. Aufgetragen ist $\Delta OD/[Styrol]$ gegen $[RAMEB]/[Styrol]$ mit der entsprechenden Fitfunktion (13) aus der $K = 214 \text{ M}^{-1}$ berechnet wurde.

2.3.2.3 Bestimmung der Komplexstabilität durch Löslichkeitsmessungen

Bei der Bestimmung der Komplexstabilität durch Löslichkeitsmessung wird das im Überschuss eingesetzte Monomer in einer Versuchsreihe mit Cyclodextrinlösungen unterschiedlicher Konzentrationen (0 – 100 mM) versetzt. Diese Lösungen werden über einen längeren Zeitraum (24 h) gerührt. Anschließend wird die Konzentration des Monomers in der klaren, wässrigen Phase nach Rückverdünnung (Faktor 625) bestimmt. Diese Methode ist hier exemplarisch für Styrol dargestellt, die Bestimmung der Konzentrationen c_{Styrol} erfolgte UV-spektroskopisch bei $\lambda = 248 \text{ nm}$. Zuerst wurde der molare dekadische Absorptionskoeffizient für Styrol in Wasser mit $\epsilon_{248} = 13500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bestimmt. Anschließend wurde die Löslichkeit von Styrol in reinem Wasser $[G]_0$ ($c_{RAMEB} = 0 \text{ M}$) und in den wässrigen Cyclodextrinlösungen (RAMEB) unterschiedlicher Konzentration bestimmt. Auftragung von c_{Styrol} gegen c_{RAMEB} und lineare Regression ergab eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $[G]_0$ und der Steigung m (Abb. 49).

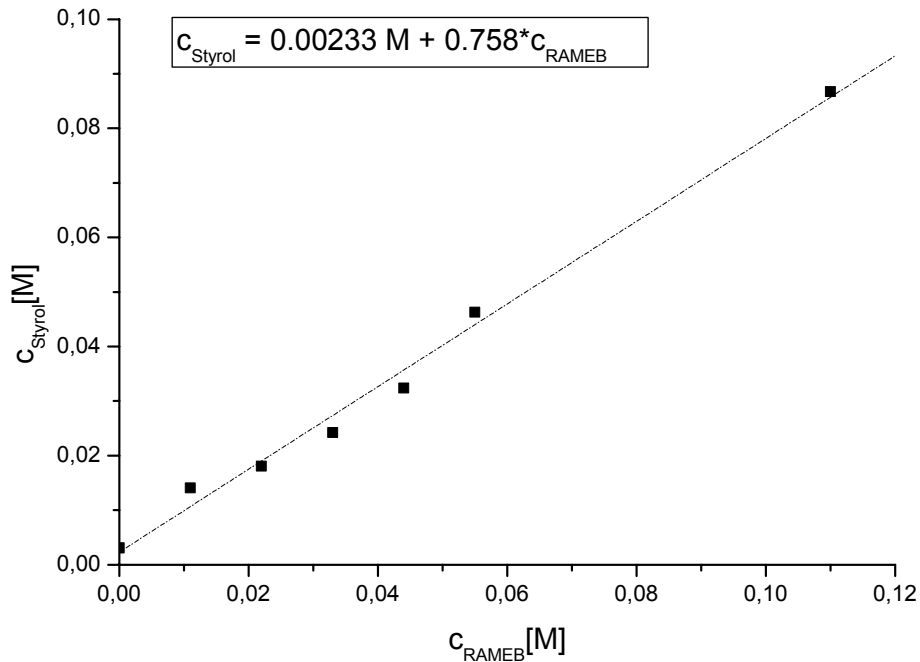


Abb. 49: Bestimmung der Komplexstabilität von RAMEB mit Styrol in Wasser über Löslichkeitsmessungen bei unterschiedlichen RAMEB-Konzentrationen.

Die Berechnung der Komplexstabilität K erfolgte über die Gleichung (14)^{56,57}:

$$K = \frac{m}{(1-m)[G]_0} \quad (14)$$

Für Styrol wurde durch diese Methode für K der Wert 1344 M^{-1} erhalten. Ein Vergleich dieses Wertes mit den durch UV-Differenzenspektroskopie ($K = 214 \text{ M}^{-1}$) und Mikrokalorimetrie ($K = 240 - 500 \text{ M}^{-1}$) erhaltenen Werte zeigt, dass dieser eine Abweichung nach oben zeigt. Dies könnte daran liegen, dass beim Abtrennen der wässrigen Phase von der Styrolphase sich noch feinstverteilte Monomertropfen in der wässrigen Phase befinden, die nicht komplexiert sind, so dass hierdurch höhere Styrolkonzentrationen gefunden werden und damit verbunden ein höherer K -Wert vorgetäuscht wird. Deshalb dient diese Methode eher als Orientierungshilfe für die Größenordnung der Komplexstabilität.

2.3.2.4 Bestimmung der Konzentration von Cyclodextrin-komplexiertem Monomer in wässriger Lösung

Die Konzentration von Cyclodextrin-komplexiertem Monomer [CDM] in der wässrigen Lösung kann ausgehend vom Massenwirkungsgesetz (7) berechnet werden.

$$K = \frac{[\text{CDM}]}{[\text{CD}][\text{M}]} \quad (7)$$

Bei einem 1:1 Komplex ist die Konzentration von gebundenem Cyclodextrin $[\text{CD}]_b$ und des gebundenen Monomers $[\text{M}]_b$ gleich der Konzentration des Komplexes $[\text{CDM}]$. Unter Berücksichtigung des Masseerhaltes $[\text{CD}]_{\text{tot}} = [\text{CD}] + [\text{CD}]_b$ und $[\text{M}]_{\text{tot}} = [\text{M}] + [\text{M}]_b$ folgt:

$$K = \frac{[\text{CDM}]}{([\text{CD}]_{\text{tot}} - [\text{CDM}])([\text{M}]_{\text{tot}} - [\text{CDM}])} \quad (15)$$

Auflösen von Gleichung (15) nach der gesuchten Konzentration an komplexiertem Monomer $[\text{CDM}]$ liefert:

$$[\text{CDM}] = \frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (16)$$

mit $p = [\text{CD}]_{\text{tot}} + [\text{M}]_{\text{tot}} + \frac{1}{K}$

und $q = [\text{CD}]_{\text{tot}}[\text{M}]_{\text{tot}}$

Damit lassen sich nun für beliebige Ausgangskonzentrationen an Monomer und Cyclodextrin der Anteil von als Komplex vorliegendem Monomer berechnen. Dies ist am Beispiel der Komplexbildung von RAMEB mit Styrol ($K = 500 \text{ M}^{-1}$) für einige Konzentrationen in Tab. 3 berechnet.

Tab. 3: Berechnung des Anteils von RAMEB-komplexiertem Styrol bei $K = 500 \text{ M}^{-1}$

c_{Styrol} [mol/l]	c_{RAMEB} [mol/l]	$c_{\text{komplexiertes Styrol}}$ [mol/l] / mol% Komplex
0.4	0.4	0.373 / 94
0.3	0.3	0.276 / 92
0.1	0.1	0.087 / 87
0.0751	0.0751	0.064 / 85
0.04	0.15	0.039 / 98
0.004	0.015	0.00341 / 85

2.4 Cyclodextrinkomplexe in der Synthese leitfähiger Polymere

Dotierte Polythiophene und Polypyrrole sind als relativ hoch elektrisch leitfähige Polymere bekannt. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit ihrer Monomere wurden diese leitfähigen Polymere auf die Art und Weise hergestellt, dass ihre Monomere (z.B. EDT, Pyrrol, etc) in einem organischen Lösungsmittel (meist Acetonitril, Methylenchlorid) gelöst wurden und mit in org. Phase löslichen Oxidationsmitteln (z.B. Fe(III)-Tosylat) chemisch oder durch elektrochemische Polymerisation in Acetonitril in Gegenwart eines org. Leitsalzes polymerisiert wurden.

Diese heterocyclischen Monomere (insbesondere Pyrrol) sind schwer zu handhaben, da sie sehr oxidationsempfindlich und oft auch noch flüchtig sind. Darum muss in allen Syntheseschritten Sauerstoff ausgeschlossen werden.

Hier wird ein neuer Weg beschrieben, um Thiophene und Pyrrole in Wasser als Lösungsmittel aus homogener Phase zu polymerisieren. Die Erhöhung der Monomerlöslichkeit in Wasser wird durch die Anwendung von modifizierten Cyclodextrinen, insbesondere dem statistisch methyliertem β -Cyclodextrin (RAMEB) erreicht. Diese modifizierten Cyclodextrine bilden dabei mit den Monomeren in Wasser hervorragend lösliche Wirt-Gast Verbindungen. Diese Komplexe zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie zum einen stabil gegen Luftsauerstoff sind und die Flüchtigkeit des Monomeren stark herabsetzen; zum anderen ermöglichen sie die Polymerisation (chemisch, elektrochemisch) aus homogener wässriger Lösung.

Während die modifizierten Cyclodextrine (z.B. methylierte-, hydroxypropylierte- CD's) dazu genutzt werden, die Wasserlöslichkeit von Monomeren drastisch zu erhöhen, können die nativen, unsubstituierten Cyclodextrine zur Herstellung kaum wasserlöslicher, kristalliner Einschlussverbindungen eingesetzt werden. Diese festen Komplexe zeichnen sich durch eine besonders hohe Oxidationsbeständigkeit aus. Eine weitere Eigenschaft dieser kristallinen Einschlussverbindungen ist, dass sie sich in der Wärme bei ca. 60⁰C wieder in Wasser lösen. Diese bei Raumtemperatur kaum wasserlöslichen CD-Komplexe sind demnach auch dazu geeignet, luftempfindliche und/oder flüchtige Monomere in einer leicht handhabbaren, festen Form zu stabilisieren.

Bei der Polymerisation der Cyclodextrin-Monomer Komplexe aus homogener wässriger Phase entsteht das wasserunlösliche Polymer; bei der chemischen Polymerisation fällt dies aus der Lösung aus, während es sich bei der elektrochemischen Polymerisation an der Elektrode abscheidet. Das Cyclodextrin verbleibt in der Lösung bzw. kristallisiert aus und kann zur Komplexbildung wiederverwendet werden. Dadurch besteht die prinzipielle Möglichkeit einen kontinuierlichen Kreisprozess aufzubauen, indem das zu polymerisierende Monomer stetig dem Reaktionsgefäß zugeführt wird, wo es zuerst vom freien Cyclodextrin komplexiert wird um letztlich polymerisiert zu werden.

2.4.1 Herstellung wasserlöslicher EDT/Cyclodextrinkomplexe

Die geringe Wasserlöslichkeit von EDT (bei 20°C = 2 g/l) sollte durch Komplexbildung mit modifizierten Cyclodextrinen drastisch erhöht werden und die Polymerisation in homogener wässriger Phase ermöglichen.

Dies wurde erreicht durch Zugabe von äquimolaren an EDT zu wässrigen Lösungen von statistisch methylierten β -Cyclodextrin (**RAMEB**, **a**), Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (**HPBCD**, **b**) und statistisch methylierten γ -Cyclodextrin (**RAMEG**, **c**). Das ölige EDT **8** löste sich in diesen wässrigen CD-Lösungen unter Rühren innerhalb von 1 h. Eine erhebliche Verkürzung der Komplexbildungszeiten bis auf wenige Sekunden wurde durch Ultraschallbehandlung erreicht. Der Mechanismus der Komplexbildung ist in Abb. 50 dargestellt.

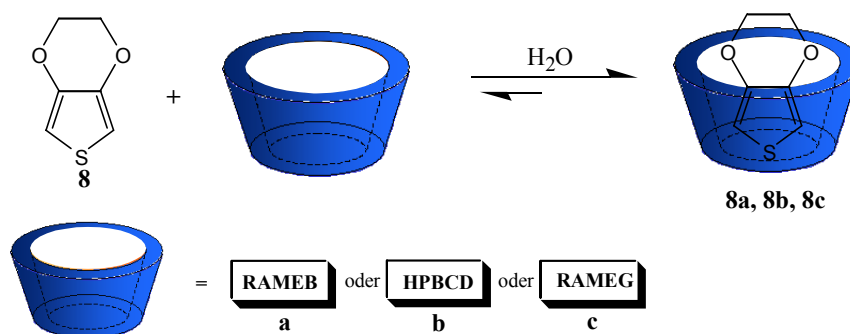


Abb. 50: Komplexbildung von EDT (**8**) mit modifizierten Cyclodextrinen in Wasser

Durch die Komplexbildung ist eine starke Erhöhung der Löslichkeit von EDT in Wasser zu erreichen, während unkomplexiertes EDT kaum wasserlöslich ist. So können beispielsweise mit einer 0,45 molaren wässrigen RAMEB ($c = 600 \text{ g/l}$) über 64 g (0,45 Mol) EDT homogen in Wasser gelöst werden. Dies bedeutet eine über 32-fache Erhöhung der

Löslichkeit von EDT im wässrigem Medium. Diese Art der Solubilisierung zeigen auch wässrige Lösungen von HPBCD und RAMEG. Durch den Einsatz dieser substituierten CD's können ebenfalls bis zu 64 g EDT in Wasser homogen gelöst werden. Dadurch ist jetzt auch die Möglichkeit gegeben, Polymerisationen von EDT mit hohen Monomerkonzentrationen aus homogener wässriger Phase durchzuführen.

Prinzipiell kann die Komplexierung von EDT mit RAMEB, HPBCD und RAMEG auch mit verschiedenen Methoden erfolgen. Soll z.B. ein fester, wasserlöslicher Komplex hergestellt werden, der erst zu einem späteren Zeitpunkt in Wasser homogen gelöst werden soll, kann man die bereits genannten Herstellungsmethoden von Cyclodextrinkomplexen anwenden, um die Komplexe direkt (ohne den Einsatz größerer Wassermengen) in fester Form zu erhalten. Dies bietet den Vorteil einer leicht zu handhabenden und gewichtsreduzierten Formulierung, die z.B. erst am Einsatzort wieder in Wasser homogen gelöst wird.

Die in der wässrigen Lösung erhaltenen Komplexe EDT/RAMEB (**8a**), EDT/HPBCD (**8b**) und EDT/RAMEG (**8c**) weisen weitere interessante Eigenschaften gegenüber unkomplexiertem EDT auf. So sind homogene wässrige Komplexlösungen von **8a-c** äußerst stabil gegen Oxidation durch Luftsauerstoff oder gegen Lichteinwirkung.

Um dies zu demonstrieren, wurden eine 0.2%ige wässrige, farblose Lösung von unkomplexiertem **8** und 0.2%ige homogene farblose wässrige Lösungen von **8a-c** (molares Verhältnis EDT/CD = 1:1) 24 h bei 20°C unter Tageslichteinwirkung im offenen Reaktionsgefäß aufbewahrt. Die Lösung des unkomplexierten EDT zeigte nach dieser Zeit eine Braunfärbung, die auf oxidative Veränderungen von **8** hinwies, während die komplexierten Lösungen **8a**, **8b** und **8c** immer noch farblos und klar waren.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass bei wässrigen Komplexlösungen kaum noch der Geruch von **8** wahrnehmbar war, während bei der unkomplexierten wässrigen Lösung dies noch deutlich der Fall war.

Dies bestätigt unter anderem, dass die modifizierten Cyclodextrine neben der Erhöhung der Wasserlöslichkeit auch als "molekulare Kapseln" für oxidationsempfindliche und/oder flüchtige Substanzen eingesetzt werden können.

NMR-spektroskopische Messungen in D₂O können Hinweise auf die Bildung von Cyclodextrinkomplexen in Lösung geben. Besonders aromatische Gastmoleküle mit ihren

starken Abschirm-Tensoren induzieren Protonenverschiebungen im Cyclodextrin. Dadurch ist es auch möglich, die Komplexbildung ^1H NMR-spektroskopisch zu verfolgen, indem der Gast in unterschiedlichen molaren Verhältnissen zu dem Cyclodextrin gegeben und die Verschiebung der Protonensignale beobachtet wird. Ebenso können Aussagen über die Position des Gastes im Hohlraum des Cyclodextrins gemacht werden. Protonenverschiebungen, die durch die Cyclodextrinumgebung auf den Gast induziert werden, sind gewöhnlich als Folge der schwachen Abschirm-Tensoren des alicyclischen Cyclodextringerüsts sehr klein. Diese Protonenverschiebungen des Gasts sind vornehmlich auf Veränderungen der Mikroumgebung zurückzuführen. Sie können aber zur Identifikation dienen, welcher Teil des Gasts sich im Hohlraum des Cyclodextrins befindet.⁵⁸

Die Komplexbildung von EDT mit RAMEB konnte ^1H NMR-spektroskopisch verifiziert werden. Dazu wurde zuerst ein 200 MHz ^1H NMR Spektrum von RAMEB in D_2O aufgenommen. Anschließend wurde in das gleiche NMR-Röhrchen die äquimolare Menge EDT gegeben. Das Röhrchen wurde zur schnelleren Komplexbildung von EDT mit RAMEB für einige Sekunden ins Ultraschallbad gestellt, wobei eine klare, homogene Lösung des Komplexes resultierte. Anschließend wurde diese Probe unter den exakt gleichen Bedingungen, wie zuvor beim RAMEB, vermessen. Die Spektren sind in dual-display Darstellung in Abb. 51 gezeigt.

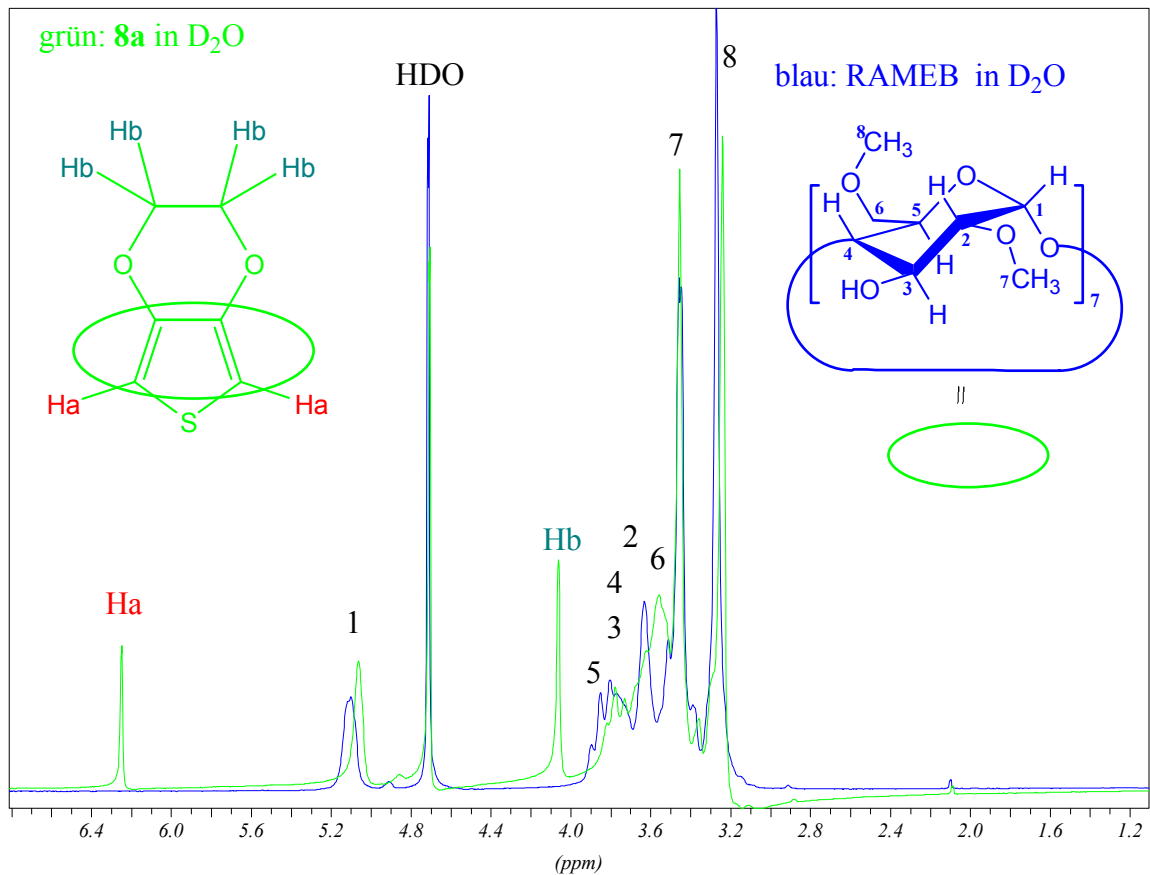


Abb. 51: 200 MHz ^1H -NMR (dual-display) von **8a** (grün) und RAMEB (blau) in D_2O

Das blaue Spektrum stellt das ^1H NMR von RAMEB in D_2O dar, das grüne Spektrum das ^1H NMR von dem Komplex **8a** in D_2O . Zu erkennen ist, dass im Komplex **8a** die Protonen 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8 des RAMEB eine Hochfeldverschiebung erfahren, während Proton 7 leicht zu tieferem Feld verschoben ist. Die charakteristischen chemischen Verschiebungen sind in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4 : Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H NMR von RAMEB in D_2O im Vergleich zu EDT/RAMEB Komplex **8a** in D_2O

Proton	RAMEB in D_2O [ppm]	EDT/RAMEB-Komplex 8a [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.0977	5.0660	0.0317
3	3.8485	3.7338	0.1147
5	3.8949	3.7802	0.1147
6	3.6289	3.5606	0.0683
7	3.4435	3.4581	- 0.0145
8	3.2678	3.2394	0.0284

Zu erkennen ist, dass die Protonen 3 und 5 des RAMEB im Komplex **8a** die größten chemischen Hochfeldverschiebungen erfahren. Dies ist damit zu erklären, dass diese Protonen im Komplex **8a** nach innen in Richtung Gast zeigen. Durch den Anisotropieeffekt des Heteroaromaten erfahren sie deshalb die größte chemische Verschiebung. Andererseits zeigen die Protonen der 2-O-CH₃ Gruppen einen leichten Tieffeld-shift im EDT/RAMEB Komplex. Dies bedeutet, dass diese Protonen deshalb leicht entschirmt werden müssen. Möglich ist dies durch deren Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen des EDT's im Komplex. Daher wäre die in Abb. 52 vorgeschlagene Struktur denkbar.

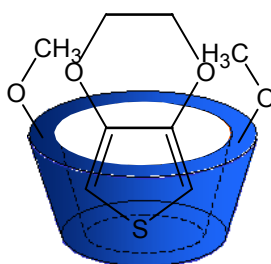


Abb. 52: Mögliche Struktur des EDT/RAMEB Komplex **8a** in wässriger Lösung. Aus Übersichtsgründen sind nur 2 der sekundären O-CH₃ Gruppen eingezeichnet.

Ein weiterer Hinweis für die vorgeschlagene Struktur ist die bereits erwähnte Oxidationsstabilität des EDT/RAMEB Komplexes. So polymerisiert diese wässrige Komplexlösung unter oxidativen Bedingungen nicht so leicht wie z.B. unkomplexierte Lösungen von EDT. Da die Polymerisation aber über die α -Position im Thiophenring erfolgt, bedeutet dies, dass diese durch das Cyclodextrin abgeschirmt sein müssen. Durch die vorgeschlagene Struktur lässt sich dies auch erklären.

Auch bei der Komplexierung von EDT mit HPBCD sind leichte Verschiebungen zu beobachten (Abb. 53). Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymerisationen in Wasser wurde allerdings kein HPBCD eingesetzt, da in Hinblick auf eventuell im industriellen Maßstab durchgeführte Synthesen das statistisch methylierte CD (RAMEB) viel kostengünstiger ist.

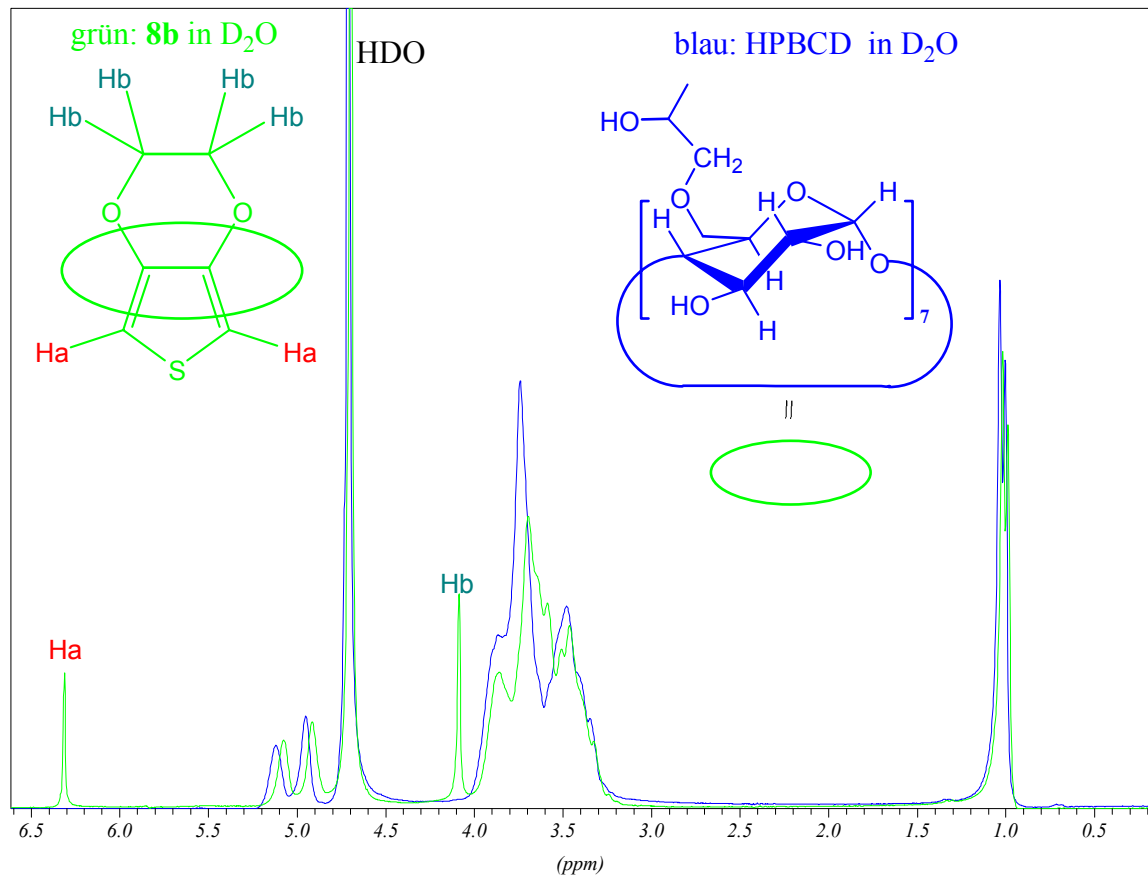


Abb. 53: 200 MHz ^1H -NMR (dual-display) von **8b** (grün) und HPBCD (blau) in D_2O

Weiterhin wurde die Komplexbildung von statistisch methyliertem γ -Cyclodextrin (RAMEG) mit EDT in D_2O 1H NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 54). Auch hier waren Veränderungen der chemischen Verschiebungen der RAMEG-Protonen zu erkennen. Die Werte sind in Tab. 5 aufgelistet.

Tab. 5: Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H -NMR von RAMEG in D_2O im Vergleich zu EDT/RAMEG-Komplex **8c** in D_2O

Proton	RAMEG in D_2O [ppm]	EDT/RAMEG-Komplex 8c [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.2612	5.2172	0.044
3	3.8217	3.7290	0.0927
5	3.8656	3.7900	0.0756
6	3.5362	3.5387	-0.0025
7	3.4460	3.4606	-0.0146
8	3.2800	3.2678	0.0122
H_a		6.2810	
H_b		4.0949	

Hier ist wieder zu erkennen, dass die im Cyclodextrin nach innen zum Hohlraum (Gast) gerichteten Protonen 3 und 5 die größten Änderungen der chemischen Verschiebungen in Richtung Hochfeld erfahren. Andererseits erfahren die Protonen der 2-O-CH₃-Gruppe einen leichten Tieffeld-shift. Daraus kann man wiederum ableiten, dass die in Abb. 52 vorgeschlagene Struktur auch für den EDT/RAMEG-Komplex **8c** zutreffen könnte.

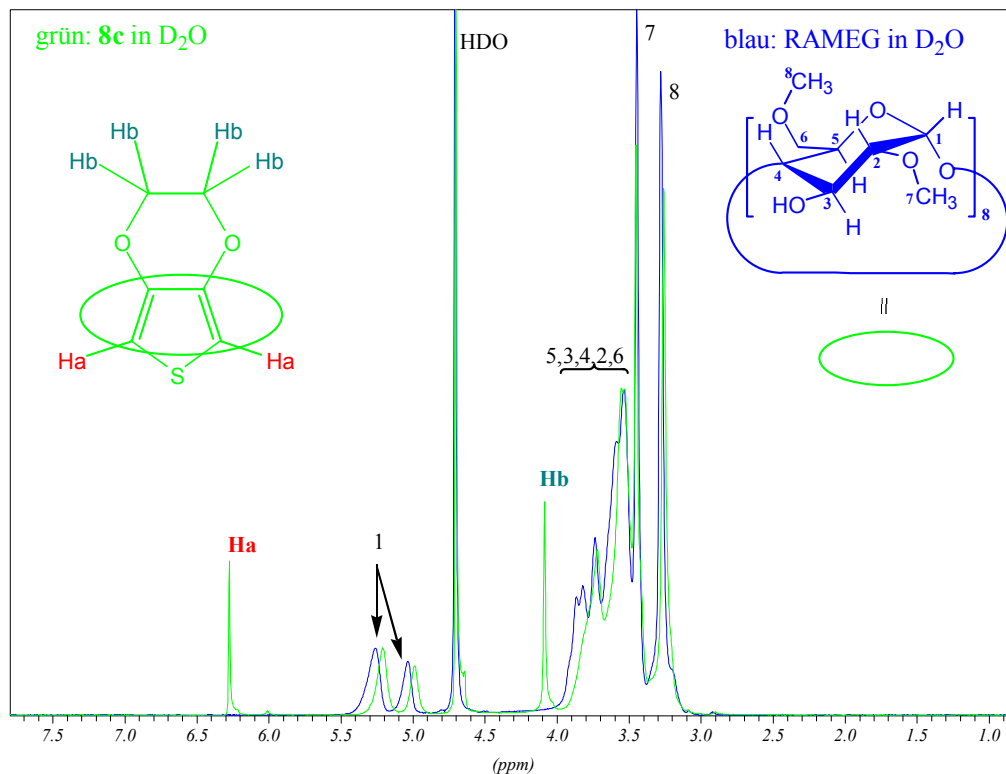


Abb. 54: 200 MHz ¹H NMR (dual display). Grün: EDT/RAMEG-Komplex **8c** in D₂O. Blau: RAMEG in D₂O

Allerdings sind die Unterschiede der Differenzen der chemischen Verschiebungen kleiner als beim EDT/RAMEB Komplex. Dies ist auch verständlich, da das γ -Cyclodextrin einen größeren Innenraum hat und somit die Wechselwirkung zwischen Gast und CD aufgrund der nun nicht mehr so "optimalen" Passung ("best fit") geringer ist. Mit zunehmender Ringgröße des Cyclodextrins nimmt der mittlere Abstand der CD-Protonen zum Gast (hier: EDT) im Komplex zu. Mit zunehmenden Abstand nehmen aber auch die Anisotropie- und sonstigen magnetischen bzw. elektrischen Effekte des Gastes auf die Cyclodextrinprotonen ab. Damit werden die Änderungen der chemischen Verschiebungen, die im Vergleich vom Komplex zum freien (unkomplexierten) Cyclodextrin messbar sind, kleiner.

Des Weiteren wurde die Komplexbildung von RAMEB mit EDT mittels mikrokalorimetrischer Titration (ITC) und UV-Differenzspektroskopie untersucht, welche eine quantitative Aussage über die Stärke der Komplexbildung zulässt.

Bei der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K über ITC wurde zuerst eine 2.8 mM gepufferte, wässrige EDT Lösung (30 mM Natriumphosphat, 10 mM Borsäure) und eine 50 mM gepufferte RAMEB Lösung hergestellt. Dann wurde zuerst die RAMEB-Lösung in die reine Pufferlösung ("Cyclo in Puffer"), anschließend in die EDT-Puffer Lösung titriert ("Cyclo in EDT").

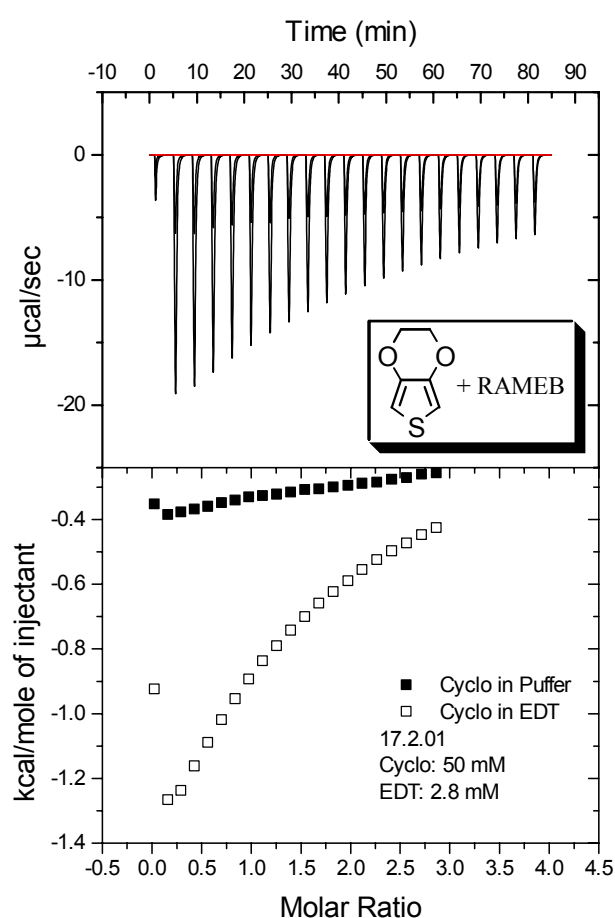


Abb. 55: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von RAMEB mit EDT (Komplex **8a**) durch mikrokalorimetrische Titration

Bei der Titration von RAMEB in den Puffer ist ein deutlich geringerer exothermer Effekt zu beobachten als bei der eigentlichen Messung (Abb. 55). Beim anschließenden mathematischen Fit der Differenz wurde einmal die Stöchiometrie des Komplexes n (in Bezug auf EDT) variabel gewählt (Abb. 56A). Hierbei wurde als beste Anpassung für n der Wert 1.21 und für K der Wert 427 M^{-1} gefunden. Eine Stöchiometrie von 1.21 deutet

aufgrund der Messgenauigkeit auf einen 1:1 Komplex hin. Der resultierende Wert für K wurde mit 315 M^{-1} bestimmt (Abb. 56 B).

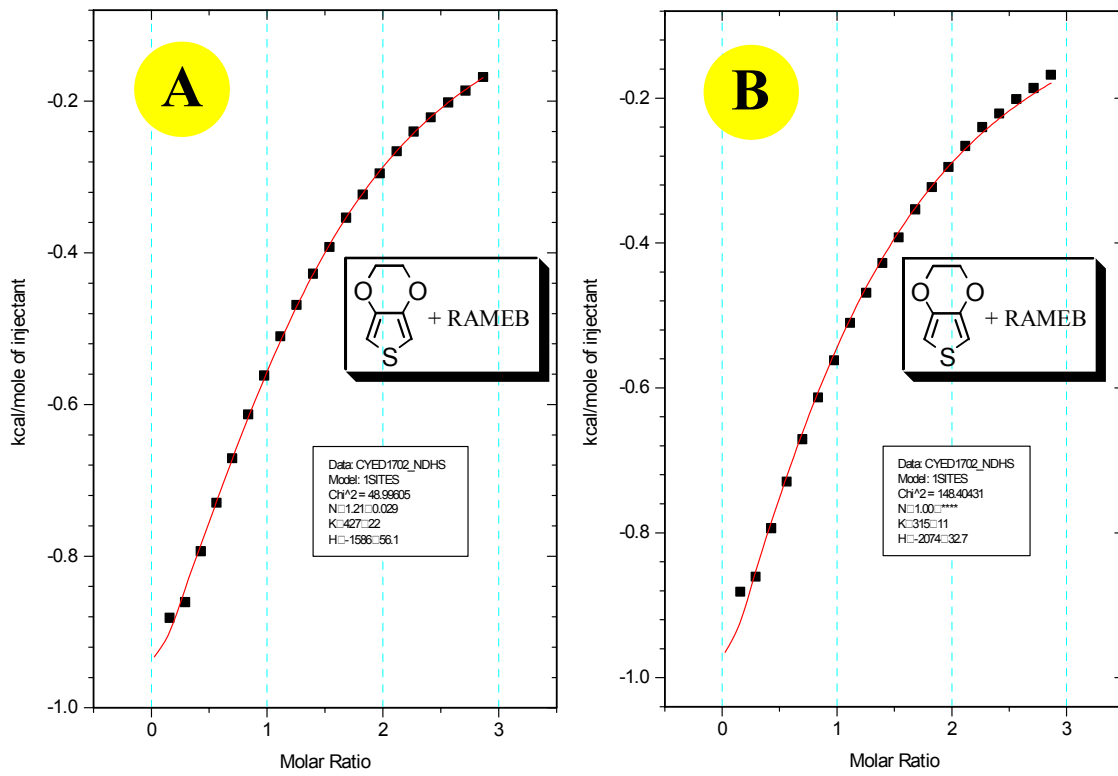


Abb. 56: Anpassen der Fitfunktion bei der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von RAMEB mit EDT. **A** : $n = \text{variabel}$ **B**: $n = 1$

Bei der UV-Differenzspektroskopie wurden 0.8 ml einer 0.134 mM gepufferten EDT Lösung in eine Kammer einer Doppelkammerküvette gegeben, in die andere Kammer der Küvette wurde jeweils 0.8 ml einer gepufferten RAMEB Lösung unterschiedlicher Konzentration gegeben. Das Gleiche wurde für die Referenzprobe gemacht. Es wurde jeweils die Basislinie der ungemischten Proben aufgenommen; anschließend wurde die EDT Lösung und die RAMEB Lösung durch Drehen der Probenküvette miteinander vermischt ($c_{\text{EDT}} = 0.067 \text{ mM}$) und das Differenzspektrum aufgenommen. Dann wurde die Referenzprobe vermischt und ein zweites Spektrum aufgezeichnet, welches im Idealfall eine Nulllinie ergab. Bei Abweichungen wurde das Referenzspektrum vom Probenspektrum subtrahiert. Die größten Änderungen der Differenzen der optischen Dichte ΔOD wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 268 \text{ nm}$ beobachtet. Nach Auftragung von $\Delta\text{OD}/c_{\text{EDT}}$ gegen $c_{\text{Cyclodextrin}}/c_{\text{EDT}}$ und Anpassen der Fitfunktion wurde K mit 500 M^{-1} bestimmt (Abb. 57).

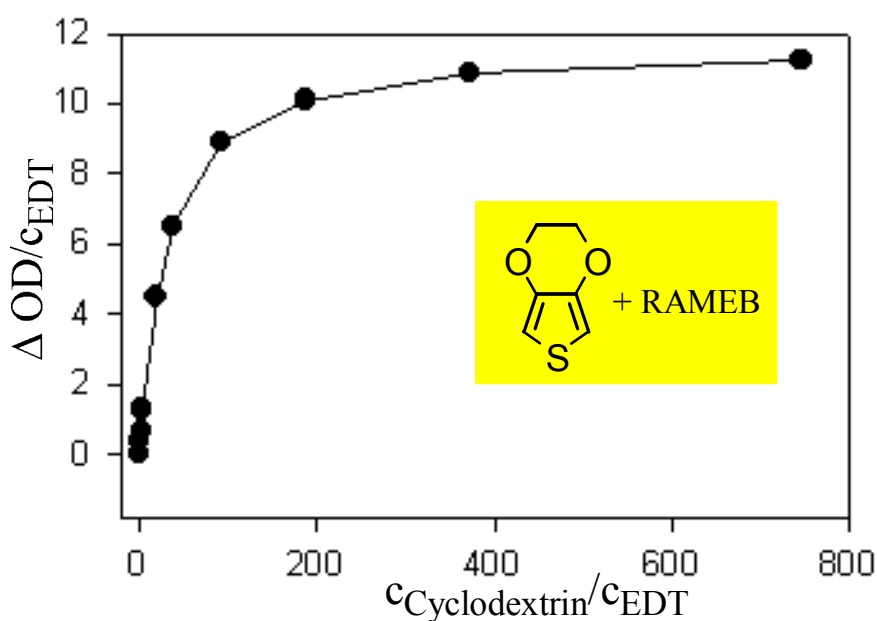


Abb. 57: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K von RAMEB mit EDT über UV-Differenzspektroskopie. ΔOD wurde bei $\lambda = 268 \text{ nm}$ bestimmt. $K = 500 \text{ M}^{-1}$

Ein Vergleich der K -Werte zeigt, dass beide, sowohl die über ITC (315 M^{-1}) als auch die über UV-Differenzspektroskopie (500 M^{-1}) ermittelten, in ähnlicher Größenordnung liegen.

Ausgehend von $K = 500 \text{ M}^{-1}$ wurden die Konzentrationen an komplexiertem EDT in der wässrigen RAMEB Lösung über das Massenwirkungsgesetz berechnet. In Tab. 6 sind einige Werte für verschiedene Konzentrationen aufgeführt.

Tab. 6: Konzentration an RAMEB-komplexiertem EDT **8a** für verschiedene molare Ausgangskonzentrationen

c_{EDT} [mol/l]	c_{RAMEB} [mol/l]	$c_{\text{komplexiertes EDT}}$ [mol/l] / mol% Komplex
0.4	0.4	0.373 / 94
0.3	0.3	0.276 / 92
0.1	0.1	0.087 / 87
0.0751	0.0751	0.064 / 85

Bei einer typischen Polymerisation, bei der die molaren Konzentrationen von RAMEB und EDT etwa im Bereich von 0.4 M liegen, sind also etwa 94% des EDT's zu Beginn der Reaktion komplexiert. Bei einem NMR-Experiment, bei dem 50 mg RAMEB in 0.5 ml D_2O

gelöst sind ($c = 0.0751 \text{ M}$) und eine äquimolare Menge EDT hinzugefügt werden, liegen 85% als Komplex vor.

2.4.2 Herstellung kristalliner, schwer wasserlöslicher EDT / Cyclodextrinkomplexe

Die nativen α -, β -, und γ -Cyclodextrine bilden mit EDT bei Raumtemperatur kaum wasserlösliche Komplexe (Abb. 58). Zur Herstellung dieser wurden jeweils gesättigte wässrige Lösungen des entsprechenden nativen Cyclodextrins mit EDT versetzt. Dabei konnte beobachtet werden, dass sofort nach der Zugabe von EDT eine Trübung der Lösung auftrat und die Bildung eines kristallinen Niederschlags einsetzte. Durch starkes Rühren oder durch Ultraschallbehandlung konnte die Komplexbildung noch erheblich beschleunigt werden. Die ausgefallenen kristallinen Komplexe EDT/ α -Cyclodextrin **8d**, EDT/ β -Cyclodextrin **8e** und EDT/ γ -Cyclodextrin **8f** wurden dabei in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten.

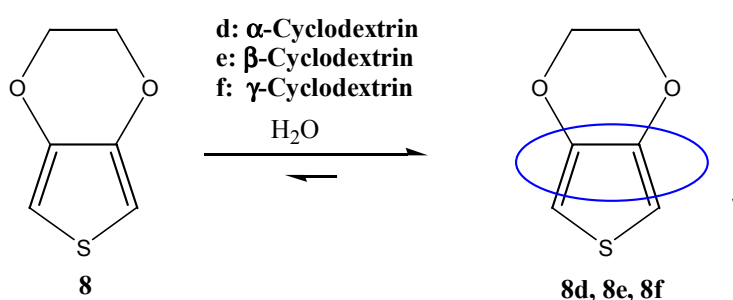


Abb. 58: Herstellung von bei Raumtemperatur schwer wasserlöslichen Cyclodextrinkomplexen: EDT/ α -Cyclodextrinkomplex **8d**, EDT/ β -Cyclodextrinkomplex **8e** und EDT/ γ -Cyclodextrinkomplex **8f**.

Von den nativen Cyclodextrinkomplexen konnten vom EDT/ α -Cyclodextrinkomplex Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 59). Überraschenderweise zeigte sich dabei jedoch, dass das EDT sich nicht im Hohlraum des EDT befindet, sondern in einem zweiten äußeren Röhrensystem, welches sich zwischen den gestapelten CD-Röhren befindet. Offensichtlich passt das EDT Molekül nicht in den Torus des α -CD's, was zu einer supramolekularen 1:1 "non inclusion"-Typ Anordnung führt, die durch Wasserstoffbrücken aufgebaut ist. Innerhalb des Hohlraums des α -CD's befinden sich mehrere Wassermoleküle, während das EDT sich

außerhalb der Kavität befindet. Es ist aber anzumerken, dass auch diese Art einer supramolekularen Struktur sehr stabil ist: Selbst nach einem Jahr zeigen diese Kristalle noch keine Verfärbung und lassen sich nach dieser Zeit auch noch nach Auflösen in etwa 60°C warmen Wasser und anschließender Zugabe eines Oxidationsmittels zum Poly(3,4-ethylendioxythiophen) polymerisieren.

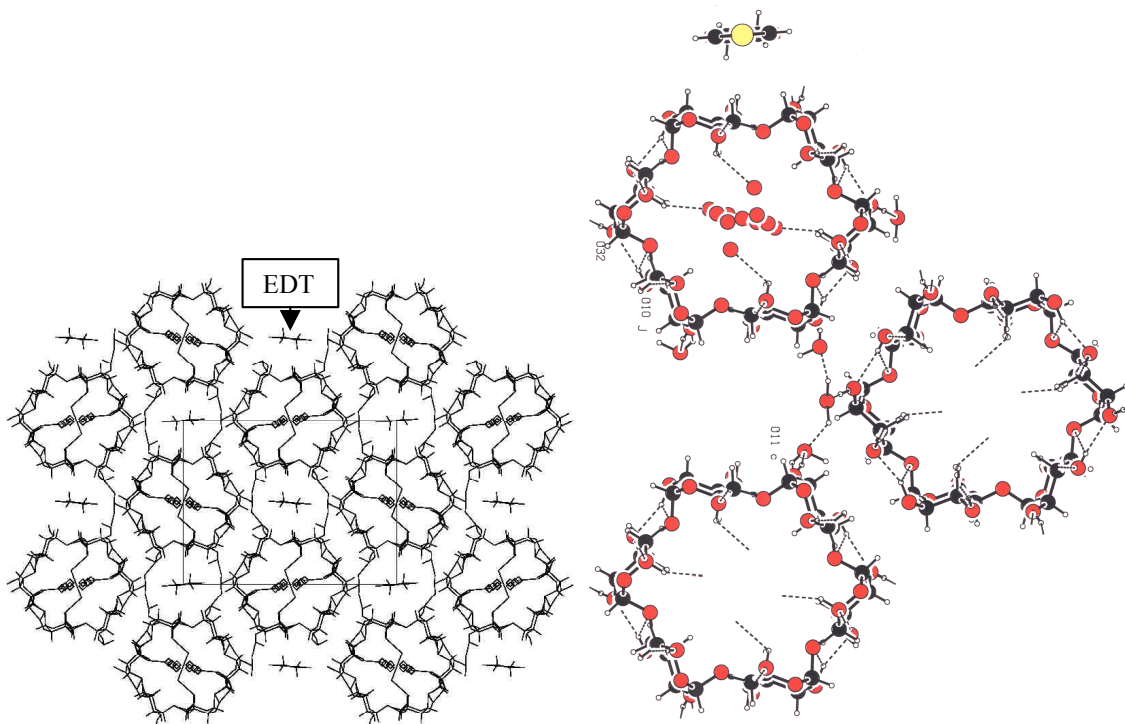


Abb. 59: Röntgenstruktur des EDT/ α -Cyclodextrin Komplex **8d**. Bei dieser 1:1 "non inclusion" Typ Einschlussverbindung liegt das EDT außerhalb der CD-Kavität in einem zweiten, über Wasserstoffbrücken von Wasser und dem CD gebildeten Röhrensystem. Die Raumgruppe ist $P2_12_12$ (orthorhombisch). $V = 3048.6(3)$ Å.

Ausgehend von der EDT/ α -CD Röntgenstrukturanalyse konnte aus dieser die Struktur des EDT-Gastes selbst, welcher unter normalen Bedingungen selbst keine Einkristalle bildet, bestimmt werden (s. Abb. 17). Durch Komplexierung von kleinen Molekülen mit Cyclodextrinen kann man daher über die Röntgenstruktur der kristallinen Einschlussverbindung deren Struktur bestimmen.

2.4.3 Herstellung wasserlöslicher Pyrrol/Cyclodextrinkomplexe

Beim Pyrrol (**26**), das eine Löslichkeit von ca. 50 g/l in Wasser besitzt, stand nicht die Verbesserung der Wasserlöslichkeit im Vordergrund, sondern dessen Stabilisierung gegen Luftoxidation und Licht mit Cyclodextrinen. Aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit, Flüchtigkeit und seinem unangenehmen Geruch sollte durch Komplexierung mit den modifizierten Cyclodextrinen eine Schutzwirkung erreicht werden.

Die wasserlöslichen Komplexe wurden durch Zugabe von Pyrrol zu wässrigen RAMEA-, RAMEB- und RAMEG-Lösungen erhalten (Abb. 60).

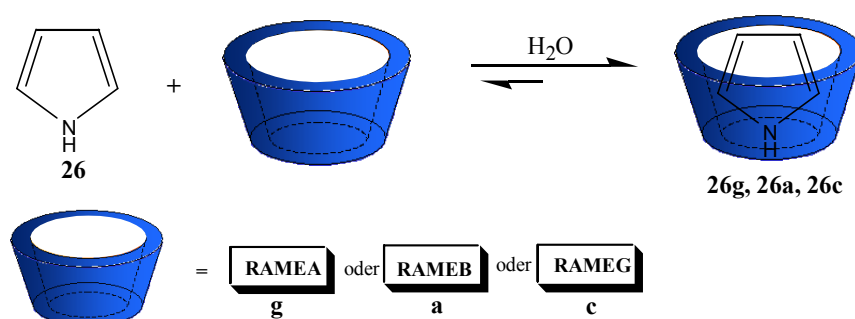


Abb. 60: Komplexierung von Pyrrol (**26**) mit modifizierten Cyclodextrinen in wässriger Lösung führt zur Bildung von homogenen wässrigen Komplexlösungen: Pyrrol/RAMEA-Komplex **26g**, Pyrrol/RAMEB-Komplex **26a** und Pyrrol/RAMEG-Komplex **26c**

Die Stabilisierung des Pyrrols durch die Komplexierung mit RAMEA, RAMEB und RAMEG in wässriger Lösung konnte demonstriert werden, indem eine ca. 1%ige wässrige farblose Lösung von unkomplexiertem Pyrrol und eine ca. 1%ige homogene farblose wässrige Lösung von **26g**, **26a** und **26c** (molares Verhältnis Pyrrol/CD = 1:1) bei 20°C unter Tageslichteinwirkung im offenen Reaktionsgefäß aufbewahrt wurde. Die Lösung des unkomplexierten Pyrrol zeigte bereits nach wenigen Stunden eine Braunfärbung, die auf oxidative Veränderungen von **26** hinwies, während die komplexierten Lösungen **26g**, **26a** und **26c** selbst nach 24 h immer noch farblos und klar waren.

Weiterhin wurde festgestellt, dass bei den wässrigen Komplexlösungen **26g**, **26a** und **26c** kaum noch der Geruch von **26** wahrgenommen wurde, während dies bei der unkomplexierten wässrigen Lösung noch deutlich der Fall war. Das zeigte unter anderem auch, dass neben dem Oxidationsschutz eine deutliche Herabsetzung der Flüchtigkeit durch die Komplexierung erreicht wurde. Diese Maskierung des Geruchs, der auf einer Herabsetzung des Dampfdruckes durch die Komplexierung mit den Cyclodextrinen beruht,

konnte durch ein einfaches Experiment visualisiert werden (Abb. 61): In zwei, mit Stopfen verschließbaren Standzylindern, wurde in den einen eine 4 Gew.% wässrige Lösung von Pyrrol mit einer equivalenten Menge an RAMEB (**26a**), in den anderen eine 4 Gew.% wässrige Pyrrolösung (ohne Cyclodextrin) gegeben. An beiden Stopfen wurde ein mit Eisen(III)tosylat in n-Butanol behandeltes Filterpapier befestigt. Die beiden Standzylinder wurden nun gleichzeitig mit diesen Stopfen verschlossen, so dass sich die Filterpapierstreifen über den wässrigen Lösungen im Gasraum befanden (Abb. 61 **A**, $t = 0$ sec). Bereits nach $t = 30$ sec (**B**) konnte man eine Verfärbung des Filterpapiers über der nicht komplexierten Pyrrol/Wasser Lösung erkennen, die auf eine oxidative Polymerisation des Pyrrols hinweist. Erst nach $t = 600$ sec (**E**) war ein schwaches Verfärben des Filterpapiers über der wässrigen Pyrrol/RAMEB Komplexlösung zu erkennen, während über der unkomplexierten Pyrrolösung das Filterpapier schon tiefschwarz verfärbt war. Dies zeigt deutlich, dass durch die Bildung einer Wirt-Gast Verbindung der Dampfdruck des sehr stark flüchtigen Pyrrols erheblich reduziert wird.

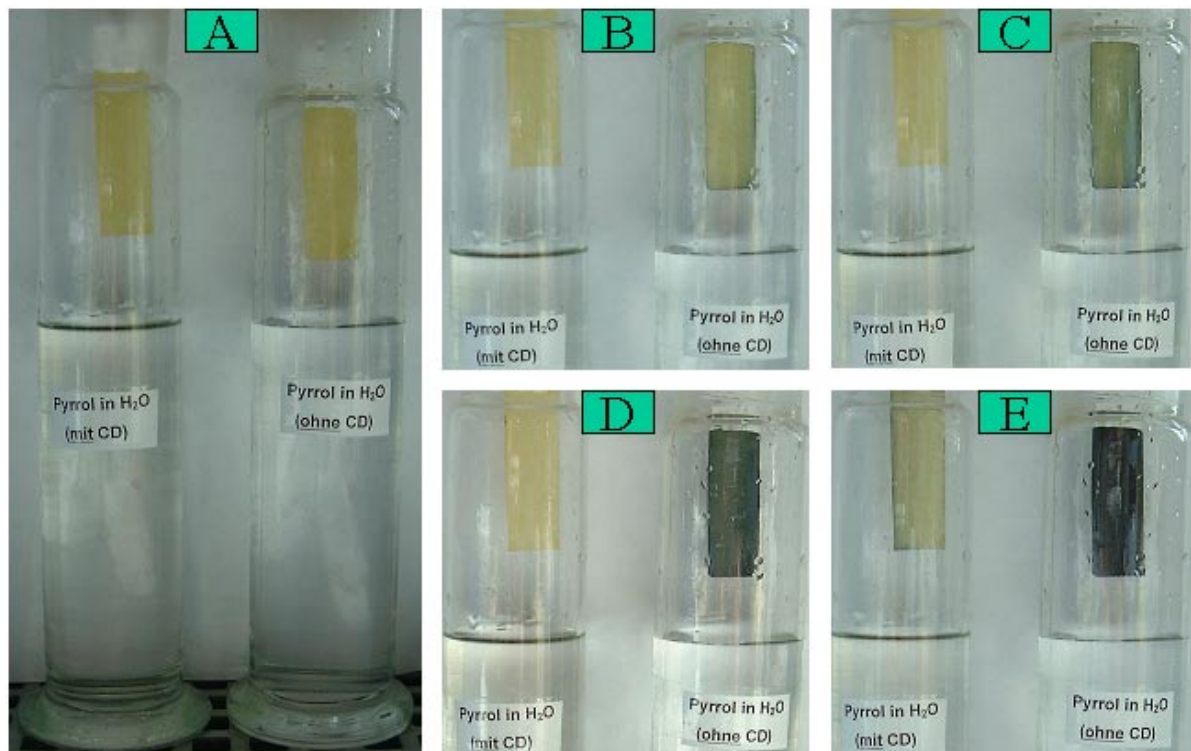


Abb. 61: Stabilität der Pyrrolkomplexe **26a** im Vergleich zu unkomplexierten Pyrrol: **A:** $t = 0$ sec; mit Eisen(III)tosylat behandelte Filterpapierstreifen wurden über eine 4 Gew.% wässrige Pyrrolösung **mit Cyclodextrin (links)** und **ohne Cyclodextrin (rechts)** gebracht. **B:** $t = 30$ sec; **C:** $t = 60$ sec; **D:** $t = 180$ sec; **E:** $t = 600$ sec.

Wie beim EDT, so konnte auch die Komplexbildung von Pyrrol mit RAMEA (**26g**) (Abb. 62), RAMEB (**26a**) (Abb. 63) und RAMEG (**26c**) (Abb. 64) ^1H NMR-spektroskopisch in D_2O nachgewiesen werden.

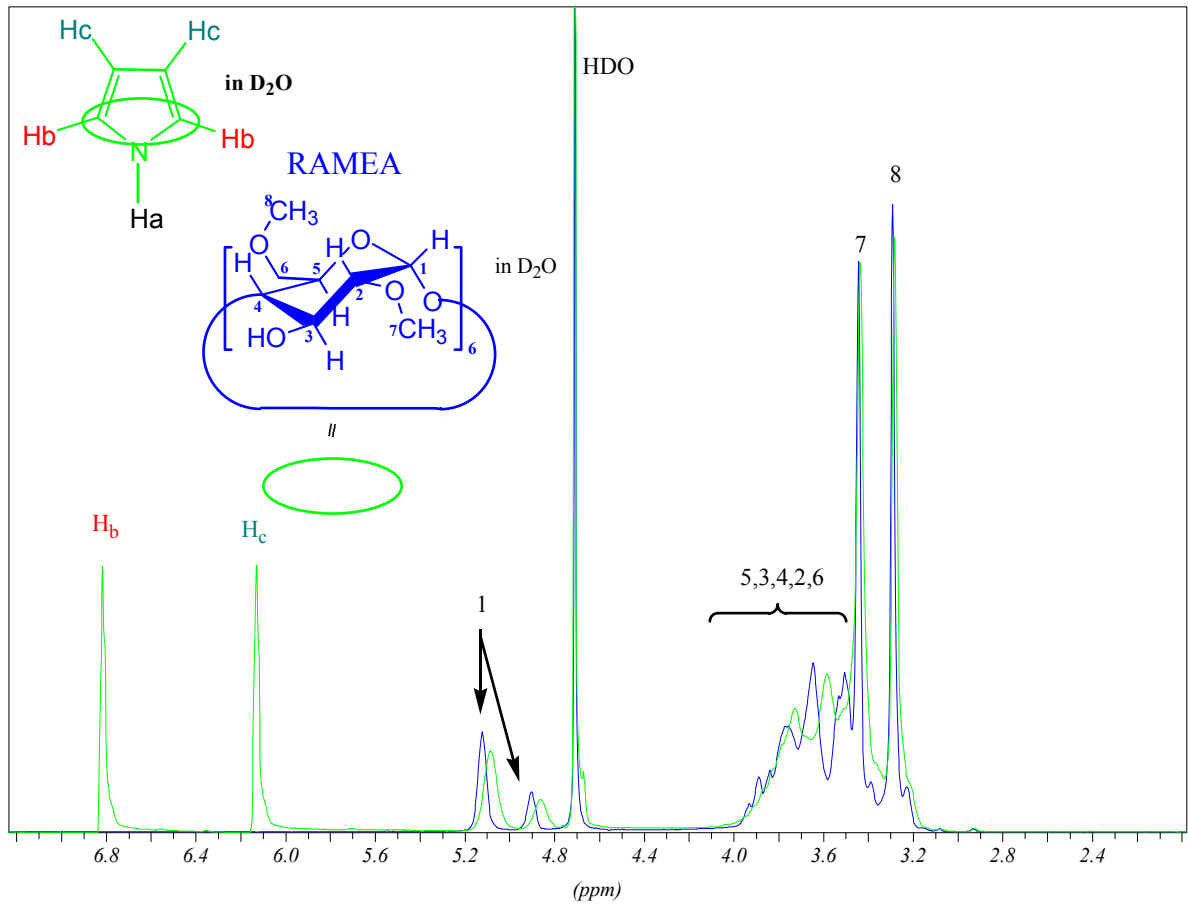


Abb. 62: 200 MHz ^1H NMR (dual display). Grün: Pyrrol/RAMEA-Komplex **26g** in D_2O . Blau: RAMEA in D_2O (vgl. Tab. 7)

Tab. 7: Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H NMR von RAMEA in D_2O im Vergleich zu Pyrrol/RAMEA Komplex **26g** in D_2O (vgl. Abb. 62)

Proton	RAMEA in D_2O [ppm]	Pyrrol/RAMEA Komplex 26g [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1221	5.0855	0.0366
3	3.7558	3.5826	0.1732
5	3.8876	3.7265	0.1611
7	3.4411	3.4363	0.0048
8	3.2898	3.2825	0.0073
H_b		6.8153	
H_c		6.1273	

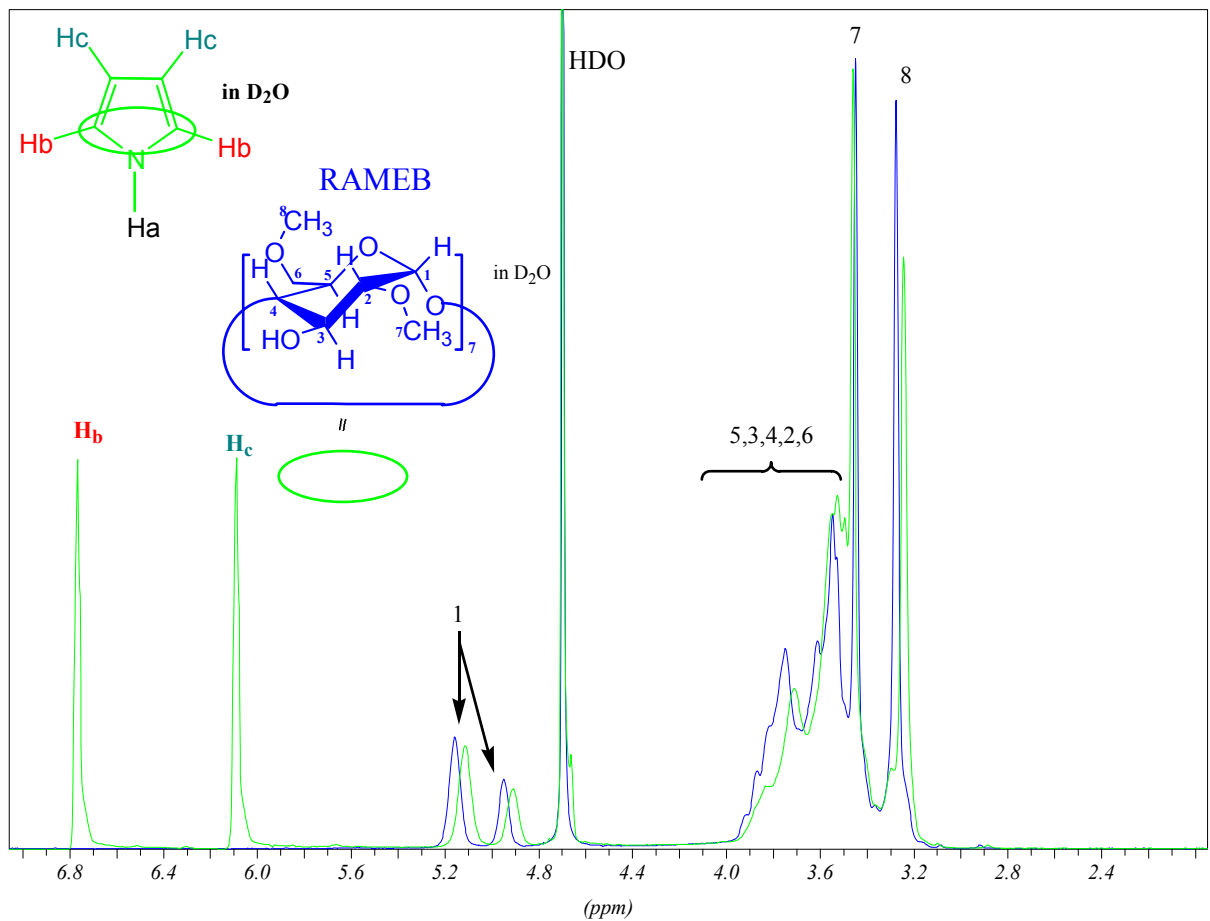


Abb. 63: 200 MHz ^1H NMR (dual-display). Grün: Pyrrol/RAMEB-Komplex **26a** in D_2O . Blau: RAMEB in D_2O (vgl. Tab. 8)

Tab. 8: Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H NMR von RAMEB in D_2O im Vergleich zu Pyrrol/RAMEB*-Komplex **26a** in D_2O (vgl. Abb. 63)

Proton	RAMEB in D_2O [ppm]	Pyrrol/RAMEB Komplex 26a [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1562	5.1245	0.0317
3	3.6119	3.5362	0.0757
5	3.8680	3.7192	0.1488
7	3.4484	3.4703	- 0.0219
8	3.2752	3.2532	0.022
H_b		6.7763	
H_c		6.0980	

Tab. 9: Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H NMR von RAMEG in D_2O im Vergleich zu Pyrrol/RAMEG-Komplex **26c** in D_2O (vgl. Abb. 64)

Proton	RAMEG in D_2O [ppm]	Pyrrol/RAMEG-Komplex 26c [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.2612	5.2441	0.0171
3	3.8217	3.7314	0.0903
5	3.8656	3.7997	0.0659
6	3.5362	3.5167	0.0195
7	3.4460	3.4533	- 0.0073
8	3.2800	3.2630	0.0170
H_b		6.7909	
H_c		6.1248	

Auch beim Pyrrol ist der Trend zu erkennen (Tab. 7-9), dass die Größe der Änderungen der chemischen Verschiebungen bei den nach innen, zum eingeschlossenen Gast gerichteten CD-Protonen, vom methylierten α -Cyclodextrin über das methylierte β -Cyclodextrin zum methylierten γ -Cyclodextrin stetig kleiner werden, da mit zunehmender Torusgröße des CD's die Wechselwirkung mit dem Gast kleiner wird. Ebenso ist zu erkennen, dass die Protonen der 2-O- CH_3 Gruppe nur noch geringste Änderungen (im Gegensatz zu den EDT Komplexen) der chemischen Verschiebung im Komplex zeigen. Bedingt durch seine kleine Größe kann das Pyrrol vollständig in den Hohlraum des CD's eintauchen. Dadurch ist auch die Wechselwirkung mit den Protonen der Methylethergruppen des Cyclodextrins viel geringer als im Vergleich zum etwa doppelt so großen EDT.

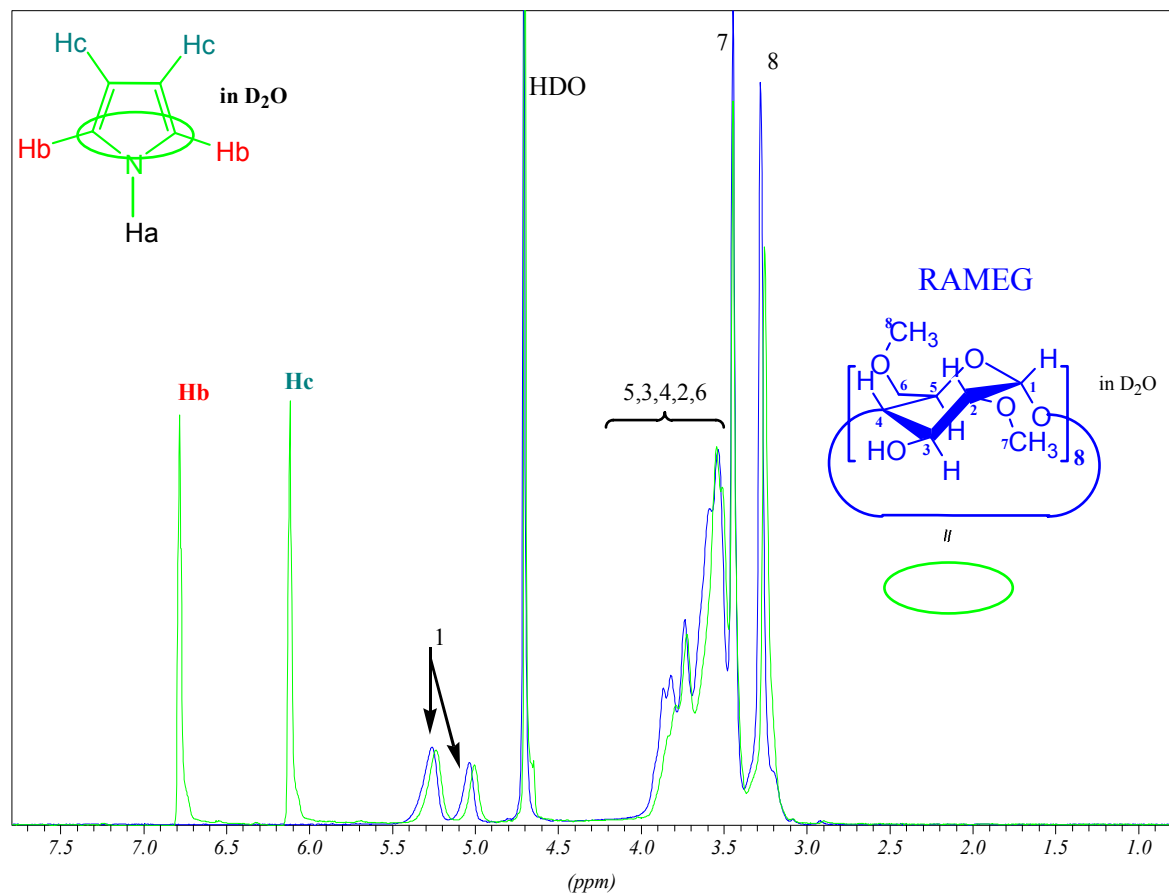


Abb. 64: 200 MHz ¹H NMR (dual-display). Grün: Pyrrol/RAMEG-Komplex **26c** in D₂O. Blau: RAMEG in D₂O (vgl. Tab. 9)

Die bei der NMR-Spektroskopie gezeigte Abnahme der Wechselwirkung mit zunehmender Ringgröße des CD's bei der Komplexierung von Pyrrol lässt sich bei den Komplexlösungen auch visuell feststellen: Alle drei modifizierten CD's (RAMEA, RAMEB und RAMEG) stabilisieren das Pyrrol sehr gut in wässriger Lösung. Das Pyrrol in RAMEG Lösung oxidiert jedoch schneller als in der RAMEB Lösung. Am besten stabilisiert ist Pyrrol in der RAMEA Lösung, da hier die Wechselwirkung mit dem Cyclodextrin am größten ist, wodurch sich auch die höhere Stabilität und damit verbundene größere Oxidationsbeständigkeit erklären lässt. Diese Feststellung konnte durch Bestimmung der Komplexbildungskonstanten untermauert werden.

Die Komplexbildungskonstanten von RAMEA oder RAMEB mit Pyrrol wurden über UV-Differenzspektroskopie bestimmt. Hierbei wurde eine 0.208 mM wässrige Stammlösung von Pyrrol in Puffer verwendet (nach Mischen in der Doppelkammerküvette ist $c_{\text{total Pyrrol}} = 0.104$ mM). Die maximale Änderung der optischen Dichte ΔOD bei der Verwendung von

RAMEA wurde bei $\lambda = 213$ nm und bei Verwendung von RAMEB bei $\lambda = 219$ beobachtet. Abb. 65 zeigt den Plot von $\Delta OD/c_{\text{Pyrrrol}}$ gegen $c_{\text{RAMEA}}/c_{\text{Pyrrrol}}$ (A) bzw. gegen $c_{\text{RAMEB}}/c_{\text{Pyrrrol}}$ (B) mit dem entsprechenden Fit.

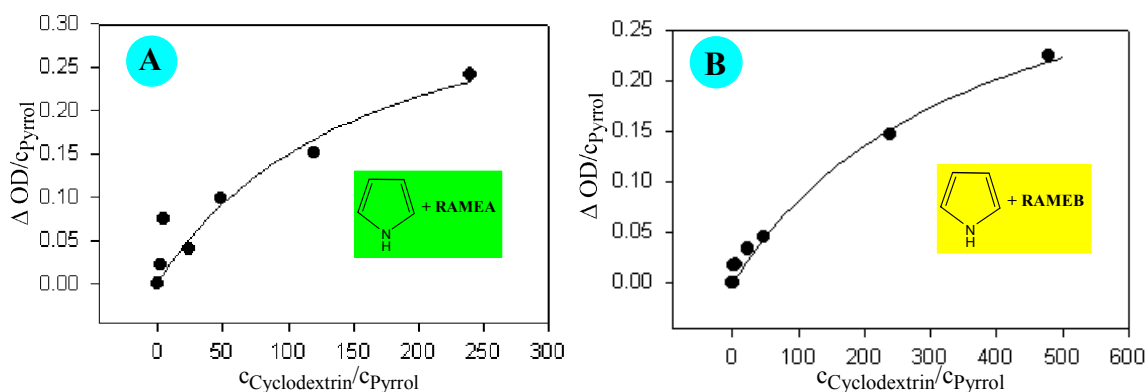


Abb. 65: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K von: **A:** RAMEA mit Pyrrol (**26g**) ($\lambda = 213$ nm, $K = 110 \text{ M}^{-1}$) und **B:** RAMEB mit Pyrrol (**26a**) ($\lambda = 219$ nm, $K = 36 \text{ M}^{-1}$) über UV-Differenzspektroskopie.

Bei $K = 110 \text{ M}^{-1}$ für die Komplexierung von Pyrrol mit RAMEA (**26g**) und $K = 36 \text{ M}^{-1}$ für die Komplexierung mit RAMEB (**26a**) in Wasser ergeben sich nachfolgende, über das Massenwirkungsgesetz berechnete, Konzentrationen an komplexiertem Pyrrol (Tab. 10 und 11).

Tab. 10: Konzentration an RAMEA-komplexiertem Pyrrol **26g** für verschiedene molare Ausgangskonzentrationen ($K = 110 \text{ M}^{-1}$)

c_{RAMEA} [mol/l]	c_{Pyrrrol} [mol/l]	C_{Komplex} [mol/l] / mol% Komplex
0.4	0.4	0.344 / 86
0.3	0.3	0.252 / 84
0.1	0.1	0.074 / 74
0.0751	0.0751	0.053 / 71

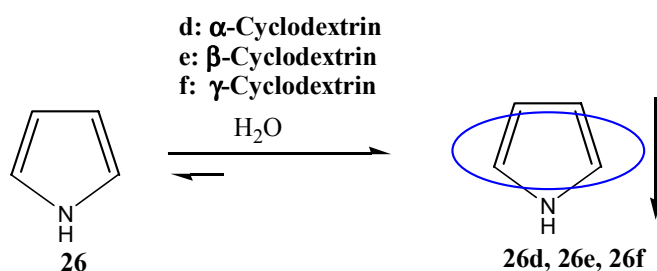
Tab. 11: Konzentration an RAMEB-komplexiertem Pyrrol **26a** für verschiedene molare Ausgangskonzentrationen ($K = 36 \text{ M}^{-1}$)

c_{RAMEB} [mol/l]	c_{Pyrrol} [mol/l]	C_{Komplex} [mol/l] / mol% Komplex
0.4	0.4	0.308 / 77
0.3	0.3	0.222 / 74
0.1	0.1	0.059 / 59
0.0751	0.0751	0.041 / 55

Die durch UV-Differenzenspektroskopie bestimmten Komplexstabilitäten $K = 110 \text{ M}^{-1}$ (für Pyrrol mit RAMEA) und $K = 36 \text{ M}^{-1}$ (für Pyrrol mit RAMEB) bestätigen die bei den NMR-Versuchen gewonnenen Aussagen und erklären auch die unterschiedlichen Oxidationsstabilitäten der wasserlöslichen Cyclodextrinkomplexe.

2.4.4 Herstellung kristalliner, kaum wasserlöslicher Pyrrol/Cyclodextrin Komplexe

Mit den unmodifizierten α -, β - und γ -Cyclodextrinen bildet Pyrrol bei RT schwer wasserlösliche Komplexe (Abb. 66).

**Abb. 66:** Herstellung von bei Raumtemperatur schwer wasserlöslichen Pyrrol/Cyclodextrinkomplexen: Pyrrol/ α -Cyclodextrinkomplex **26d**, Pyrrol/ β -Cyclodextrinkomplex **26e**, Pyrrol/ γ -Cyclodextrinkomplex **26f**

Dazu wurde Pyrrol **26** in äquimolarer Menge zu gesättigten wässrigen Lösungen von α -, β - und γ -Cyclodextrin gegeben. Die dabei sofort gebildeten Komplexe Pyrrol/ α -Cyclodextrin-, **26d**, Pyrrol/ β -Cyclodextrin, **26e** und Pyrrol/ γ -Cyclodextrin **26f** fielen in annähernd quantitativer Ausbeute als kristalline Niederschläge aus. Vom Pyrrol/ α -Cyclodextrin Komplex **26d** konnten Einkristalle erhalten werden, die durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abb. 67).

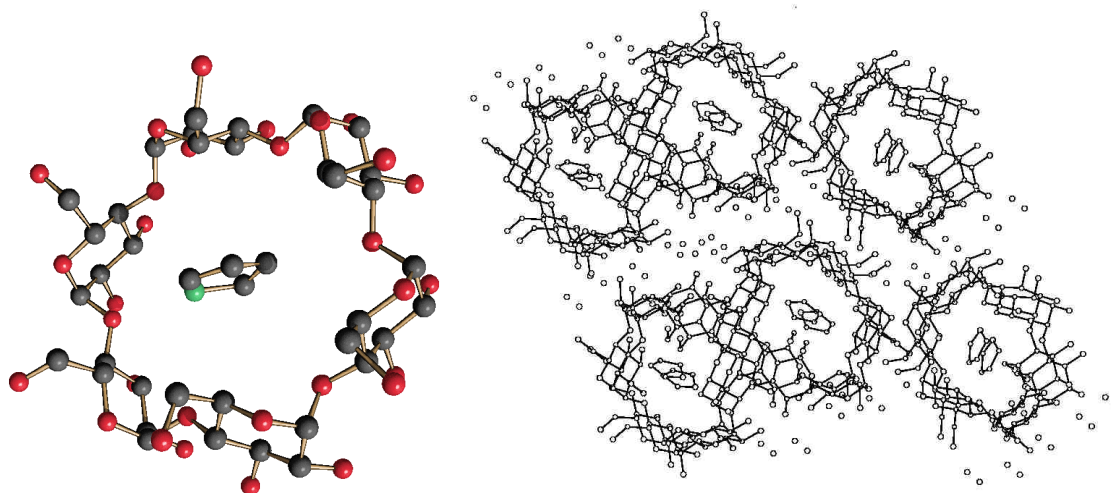


Abb. 67: Röntgenstruktur des Pyrrol/ α -Cyclodextrin Komplex **26d** (2 Schichten dargestellt). Die Raumgruppe ist $P2_12_12_1$ (orthorhombisch). $V = 5009(1) \text{ \AA}^3$. Das Pyrrol befindet sich im Torus des α -Cyclodextrins.

2.5 Polymerisation der heteroaromatischen Monomer/Cyclodextrinkomplexe

2.5.1 Polymerisation der wasserlöslichen Monomer/Cyclodextrinkomplexe

Die mit den modifizierten Cyclodextrinen hergestellten homogenen wässrigen Komplexlösungen **8a**, **8c**, **26g**, **26a** und **26c** wurden durch oxidative Methoden polymerisiert.

Es sei angemerkt, dass durch oxidative Methoden immer die oxidierte Form des entsprechenden Polyheterocyclus erhalten wird (im Formelschema ist aus Gründen der Übersicht immer die neutrale Form dargestellt).

Bei der elektrochemischen Methode findet die oxidative Polymerisation an der Anode (ITO-Glasplatte) statt, während bei der chemischen Methode in Wasser die Oxidation durch Eisen(III)-chlorid bzw. $K_2S_2O_8$ erfolgt.

2.5.1.1 Elektrochemische Polymerisation an ITO Glasplatten

Für die elektrochemische Polymerisation wurden 10^{-2} molare homogene wässrige Komplexlösungen von **8a**, **8c**, **26g**, **26a** und **26c** hergestellt. Als Leitsalz wurde wasserlösliches $LiClO_4$ zugesetzt. Die mit dem Leitsalz versetzten Komplexlösungen ($c_{\text{Monomer}} = 0.01 \text{ M}$, $c_{\text{Leitsalz}} = 0.1 \text{ M}$) wurden mit Helium entgast und anschließend elektrochemisch

polymerisiert, wobei sich die unlöslichen, leitfähigen Polymerfilme in ihrer oxidierten Form an der Anode bildeten (Abb. 68).

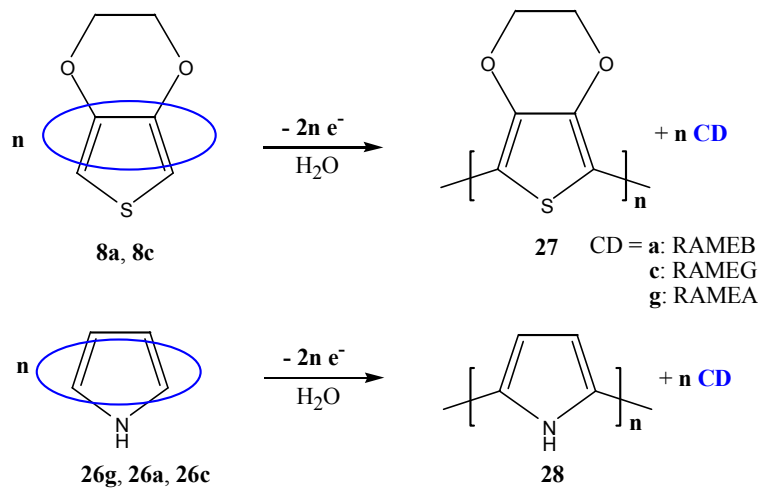


Abb. 68: Elektrochemische Polymerisation von **8a** und **8c** in wässriger Lösung zur Bildung von oxidierten, transparent-hellblauen Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Filmen (**27**). Entsprechend wird mit **26g**, **26a** und **26c** Polypyrrol (**28**) in seiner schwarz-blauen, oxidierten Form erhalten. Die Polymere sind aus Übersichtsgründen in der Abbildung in ihrer neutralen Form dargestellt.

PEDT-Filme **27** zeichnen sich gegenüber den Polypyrrol-Filmen **28** durch ihre hohe optische Transparenz und Stabilität aus und werden als transparente Antistatikbeschichtungen für fotografische Filme sowie in der Displaytechnologie eingesetzt.⁵⁹

2.5.1.2 Cyclovoltammetrie der wässrigen Monomer-Komplexlösungen

Die Untersuchung der elektrochemischen Polymerisation von EDT und Pyrrol in wässriger Lösung wurde auch mittels Cyclovoltammetrie durchgeführt.

Zuerst wurde ein Cyclovoltammogramm in Acetonitril, einem der klassischen Monomerlösemittel für elektrochemische Polymerisationen, aufgenommen (Abb. 69). Dazu wurden 10 Cyclen mit einer Scanrate von 100 mV/s einer 0.01 M EDT-Lösung in Acetonitril unter Verwendung von Bu_4NPF_6 als Leitsalz ($c = 0.1$ M) aufgezeichnet. Die Monomeroxidation beginnt bei ca. 1.35 V und es ist die Bildung eines an der Platinelektrode sehr gut haftenden blauen EDT-Films **27** zu beobachten, der mit jedem weiteren Scan zunimmt (Peakmaximum der Polymeroxidation bei ca. 0.47 V).

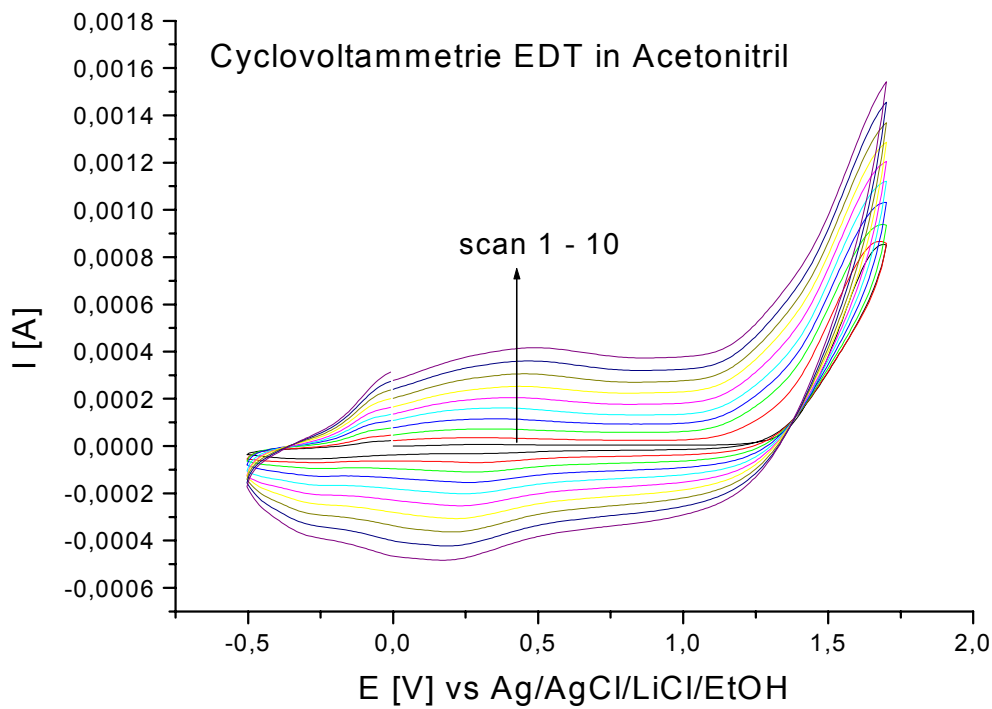


Abb. 69: Cyclovoltammogramm von EDT in Acetonitril

Im Vergleich dazu ist in Abb. 70 das Cyclovoltammogramm von EDT in Wasser dargestellt ($c_{\text{EDT}} = 0.01 \text{ M}$) mit LiClO_4 als Leitsalz (0.1 M).

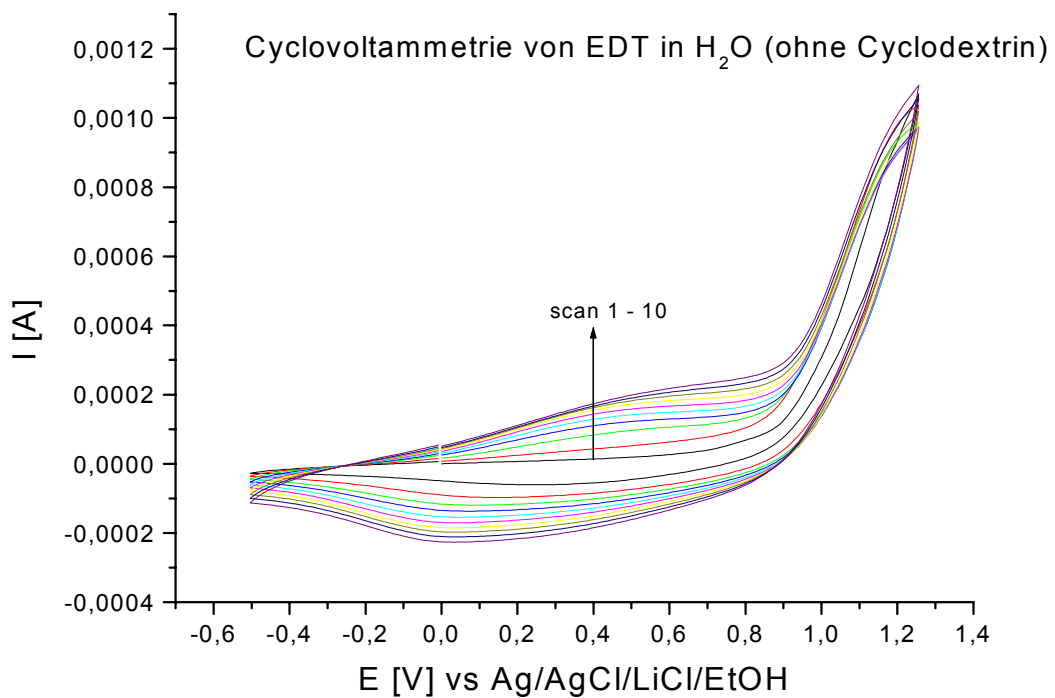


Abb. 70: Cyclovoltammogramm von EDT in Wasser

Hier ist zu erkennen, dass die Monomeroxidation schon bei einem geringeren Potential gegenüber der Polymerisation in Acetonitril bei 0.9 V einsetzt. Es ist der Aufbau eines Polymerfilms von PEDT an der Platinanode zu beobachten, was sich in der Zunahme der Peakhöhe bei der Polymeroxidation nach jedem Scan feststellen lässt.

Nun wurde das Cyclovoltammogramm für mit RAMEB-komplexiertes EDT in Wasser **8a** unter sonst identischen Bedingungen aufgezeichnet (Abb. 71). Der Beginn der Monomeroxidation ist auch hier bei ca. 0.9 V zu finden, ebenso findet ein gleichmäßiger Aufbau einer PEDT-Schicht an der Platinelektrode statt.

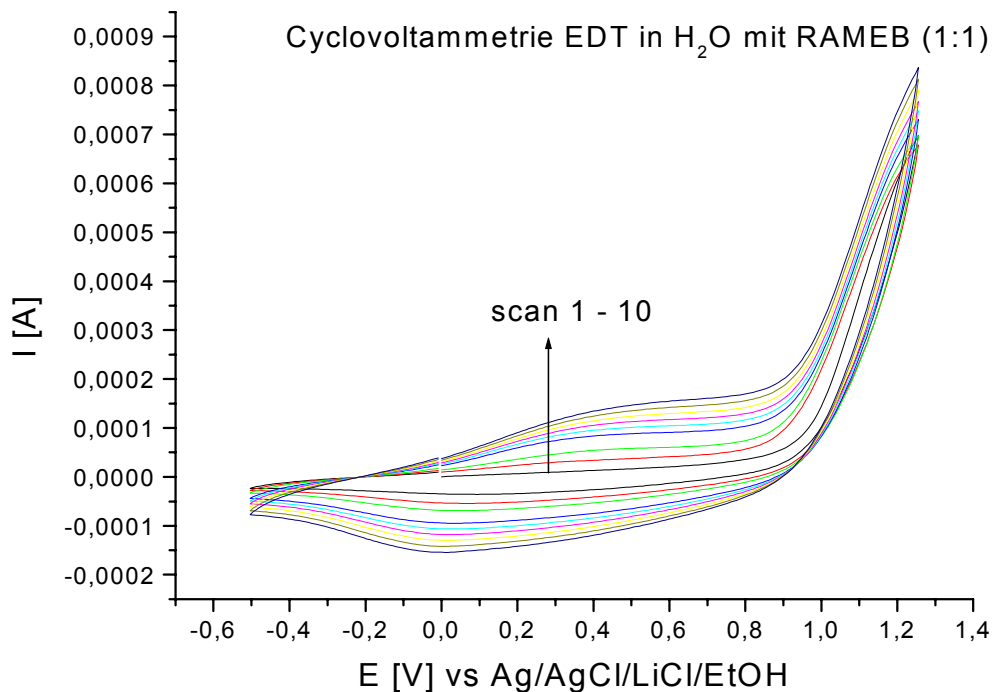


Abb. 71: Cyclovoltammogramm von EDT in Wasser mit RAMEB (1:1) **8a**

Auffällig aber ist, dass insgesamt bei gleichem Potential ein geringerer Strom fließt als bei der Cyclovoltammetrie von EDT in Wasser ohne RAMEB (Abb. 70). Dies ist auf die Komplexbildung von EDT mit dem Cyclodextrin zurückzuführen. Somit wäre es auch möglich, die Komplexstabilität über Cyclovoltammetrie zu bestimmen. Da, wie schon Eingangs erwähnt, komplexierte EDT-Lösungen eine geringere Oxidationsempfindlichkeit zeigen, weil die im Gleichgewicht in der Lösung vorliegenden Komplexe die α -Positionen "schützen", ist dieser Effekt auch hier bei der Cyclovoltammetrie feststellbar.

Der Vorteil der Komplexbildung beruht auf einer Stabilisierung des EDT durch Verminderung des Dampfdruckes und bietet somit den Vorteil, dass fertig zubereitete Lösungen am Bestimmungsort direkt eingesetzt werden können. Aufwendige Reinigungsprozeduren von Monomerlösungen, welche nicht stabilisiert und daher sehr oxidationsempfindlich sind, erübrigen sich. Außerdem sind die Polymerisationen umweltfreundlich in Wasser als Lösemittel möglich.

Dann wurde die Polymerisation von Pyrrol mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Zuerst wurde das klassische Lösemittel Acetonitril verwendet (Abb. 72). Der Beginn der Monomeroxidation ist bei 1.0 V festzustellen.

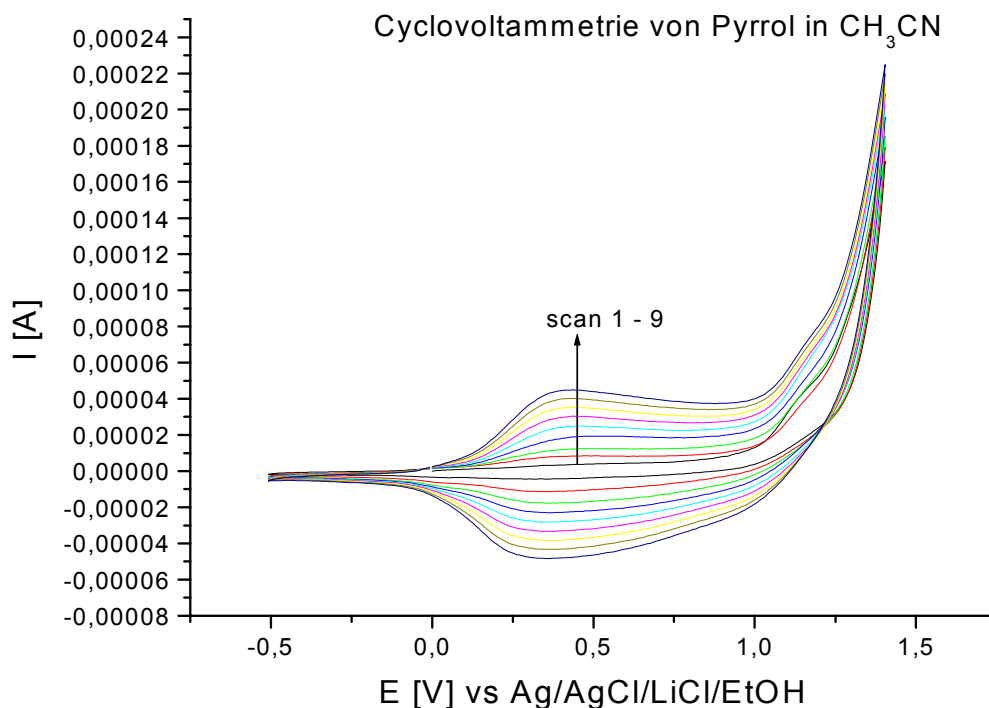


Abb. 72: Cyclovoltammogramm von Pyrrol in Acetonitril

Im Vergleich hierzu beginnt die Monomeroxidation in Wasser (Abb. 73) bei ca. 0.75 V. Auch hier ist der Aufbau eines Polymerfilms von **28** an der Platinanode zu beobachten.

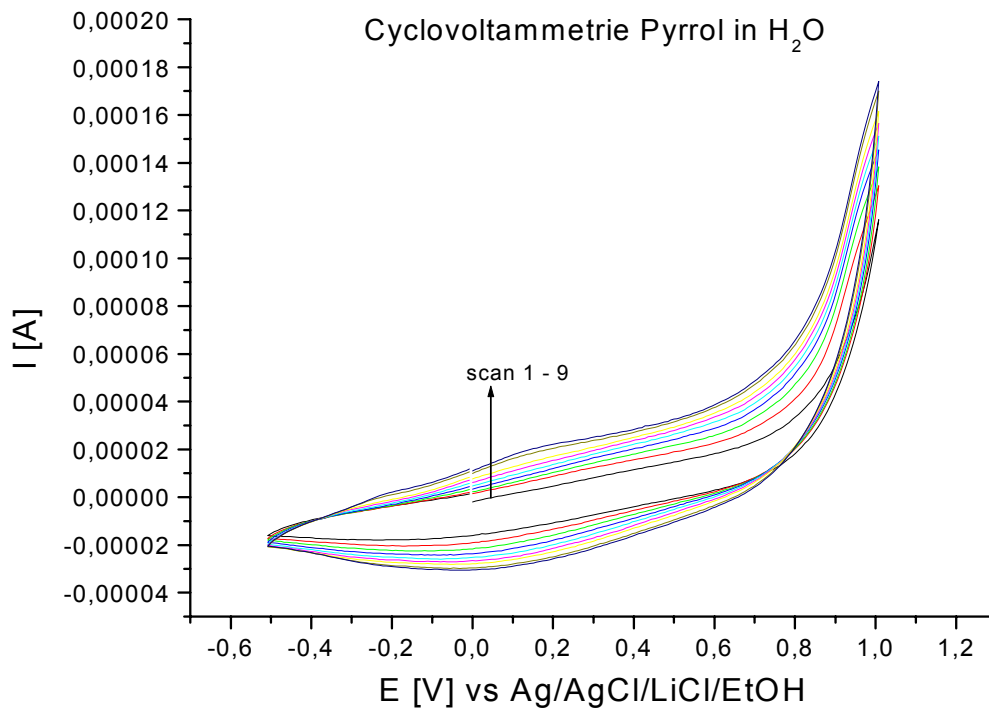


Abb. 73: Cyclovoltammogramm von Pyrrol in Wasser

Die Cyclovoltammogramme von Pyrrol in Wasser in Gegenwart von RAMEA **26g** (1:1) (Abb. 74) und RAMEB **26a** (1:1) (Abb. 75) zeigen, dass ebenfalls die Monomeroxidation bei ca. 0,75 – 0,8 V stattfindet. Hier macht sich aber der Einfluss der unterschiedlichen Cyclodextrine bemerkbar. Die Komplexbildungskonstante von RAMEA mit Pyrrol beträgt 110 M^{-1} , d.h. in einer Lösung von **26g** liegen mehr Pyrrolmoleküle als Komplex vor als in einer wässrigen Lösung von RAMEB und Pyrrol **26a**, dessen Komplexstabilität 36 M^{-1} beträgt.

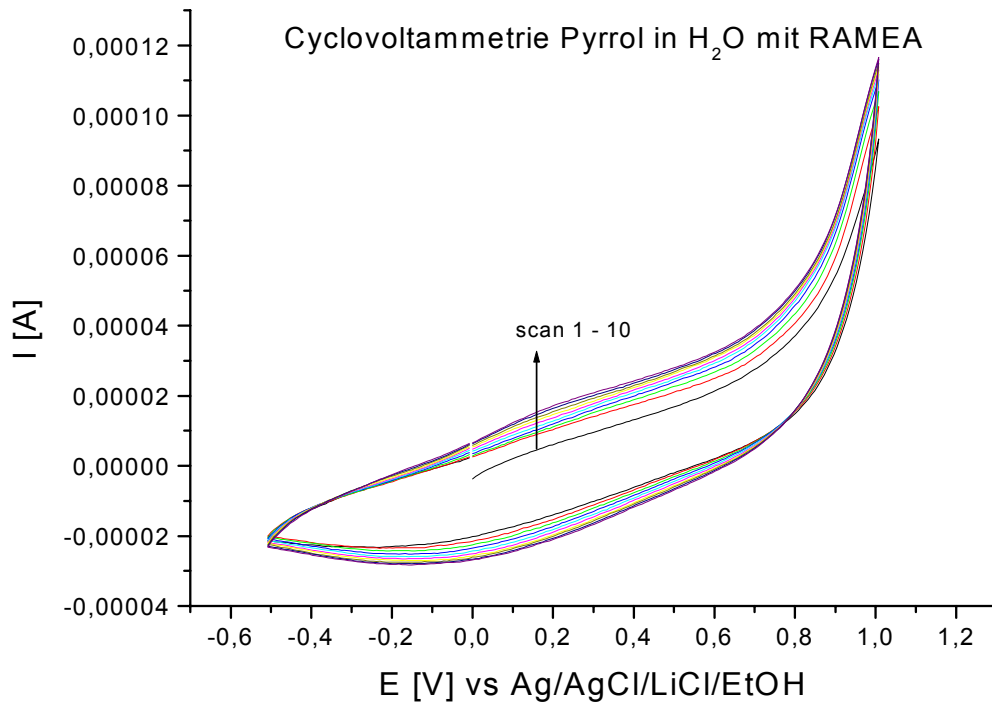


Abb. 74: Cyclovoltammogramm von Pyrrol in Wasser in Gegenwart von RAMEA (1:1) **26g**

Vergleicht man nun die Cyclovoltammogramme aus Abb. 74 und 75 miteinander (beide wurden mit absolut identischen Konzentrationen von Pyrrol (0.01 M), Leitsalz LiClO₄ (0.1 M) sowie äquimolaren Mengen an entsprechendem Cyclodextrin aufgenommen), so fällt sofort auf, dass der Strom bei gleichem Potential im Falle von RAMEA geringer ist. Ebenso liegen die einzelnen Linien im Cyclovoltammogramm bei RAMEA dichter zusammen als bei RAMEB.

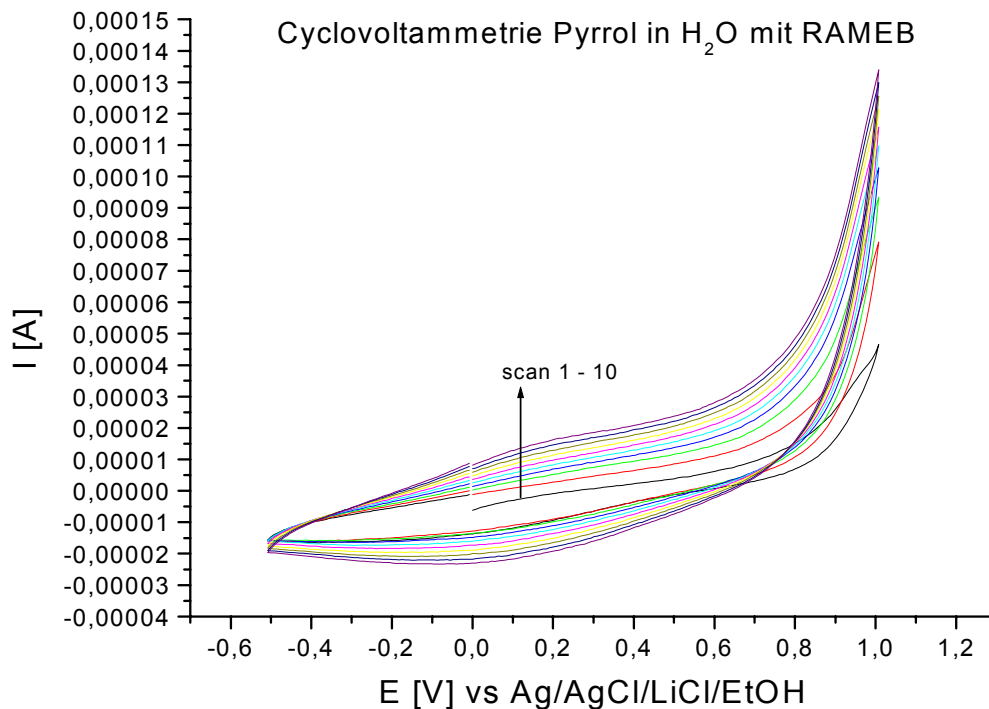


Abb. 75: Cyclovoltammogramm von Pyrrol in Wasser in Gegenwart von RAMEB (1:1) **26a**

Aufgrund der höheren Komplexstabilität von **26g** im Vergleich zu **26a** ist die Anzahl an freien Pyrrolmolekülen, die an der Anode oxidiert werden können, in einer Lösung von **26g** gegenüber **26a** reduziert. Dies hat zur Folge, dass in einem Zyklus weniger Ladung fließt, und somit weniger Monomer zur Bildung von Polypyrrol (**28**) oxidiert wird.

Diese Erkenntnisse bestätigen auch die eingangs festgestellten Beobachtungen der unterschiedlichen Stabilität von wässrigen, komplexierten Pyrrollösungen in Abhängigkeit vom verwendeten Cyclodextrin.

2.5.1.3 Chemische Polymerisation

Bei der oxidativen chemischen Polymerisation wurden die konzentrierten, wässrigen Lösungen ($c_{\text{Monomer}} = 0.4 \text{ Mol/l}$) von **8a** und **8c** mit 2.5 Äquivalenten FeCl_3 , **26g**, **26a** und **26c** mit der entsprechenden Menge $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt. Die Polymerisation von **8a** und **8c** erfolgte bei 60°C ; die der Pyrrol-Komplexe bei RT (Abb. 76).

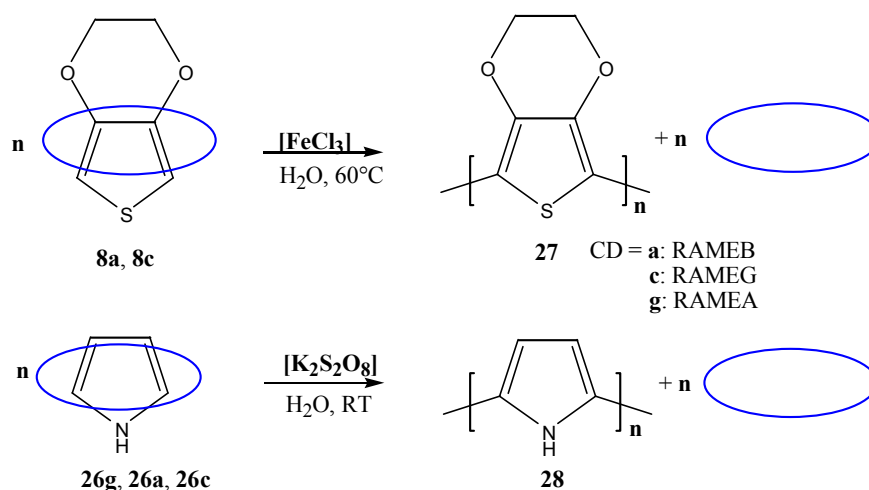


Abb. 76: Polymerisation von **8a**, **8c**, **26g**, **26a** und **26c** unter oxidativ chemischen Bedingungen. Die entstehenden Polymere **27** und **28** fallen in ihrer oxidierten Form aus der wässrigen Phase aus.

PEDT **28** und Polypyrrol **28** fallen aus der wässrigen Phase in ihrer oxidierten, "gedopten" Form als schwarz-blauer Feststoff aus bzw. haften an der Glaswand des Reaktionsgefäßes. Nach der Filtration, Waschen mit heißem Wasser und Trocknen konnte über IR-Analyse gezeigt werden, dass die Polymere kein Cyclodextrin enthielten. Dies bedeutet, dass keine Rotaxanstrukturen gebildet wurden. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die auf diese Weise hergestellten Materialien die gleichen elektrischen Eigenschaften (10 – 100 S/cm) besitzen wie auf konventionelle Art hergestelltes Polypyrrol oder PEDT.⁶⁰

2.5.2 Polymerisation der kristallinen, schwer wasserlöslichen Monomer/Cyclodextrinkomplexe

Die farblosen, bei RT kaum wasserlöslichen, kristallinen heteroaromatischen Monomer/Cyclodextrinkomplexe **8d**, **8e**, **8f**, **26d**, **26e** und **26f** wurden in Wasser bei 60-70°C gelöst und unter oxidativen Bedingungen chemisch polymerisiert (Abb. 77).

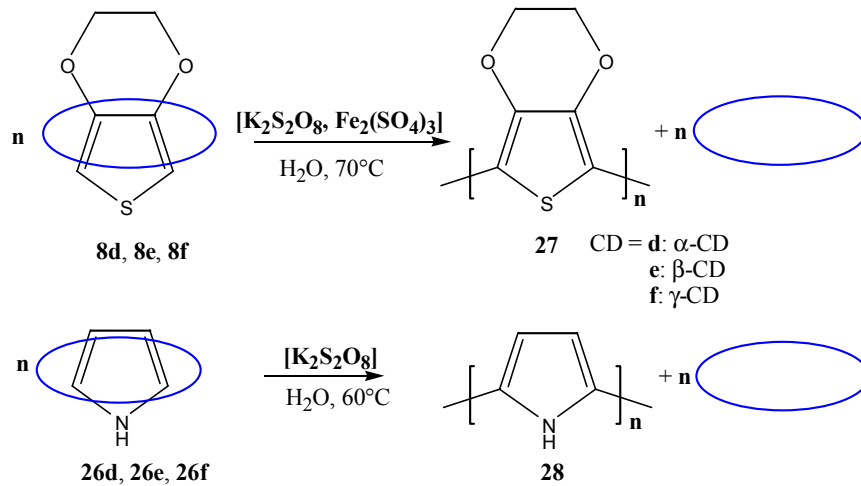


Abb. 77: Oxidative chemische Polymerisation der bei RT kaum wasserlöslichen Cyclodextrinkomplexe **8d**, **8e**, **8f**, **26d**, **26e** und **26f**

Dabei fielen die entstehenden Polymere **27** und **28** in ihrer oxidierten Form aus der wässrigen Lösung aus bzw. hafteten an der Glaswand des Reaktionsgefäßes.

Der Vorteil der kristallinen Pyrrol/Cyclodextrinkomplexe ist, dass Pyrrol in einer festen, sicher zu handhabenden Form vorliegt. Vor allem der Pyrrol/ α -Cyclodextrinkomplex (**26d**) ist äußerst stabil: Die Kristalle zeigten selbst nach 7 Tagen an der Raumluft bei 20°C keine messbaren Veränderungen. Unter Kühlung bei etwa 4°C ist diese kristalline Einschlussverbindung selbst nach einem Jahr noch farblos. Wird diese am Verwendungsort in warmem Wasser gelöst, so kann das darin komplexierte Monomer chemisch bzw. elektrochemisch polymerisiert werden.

2.6 Herstellung und Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomer/Cyclodextrinkomplexe

Hydrophobe, radikalisch polymerisierbare Vinylmonomere wie Styrol (**29**) und Methylmethacrylat (*MMA*) (**30**) wurden mit RAMEB in wässrigem Medium komplexiert. Damit wurden diese hydrophoben Monomere der radikalischen Polymerisation in wässriger Phase zugänglich.

Die Komplexierung von Styrol mit RAMEB in wässriger Phase zu dem Styrol/RAMEB-Komplex **29a** wurde unter anderem auch ^1H NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde zuerst ein NMR-Spektrum von RAMEB in D_2O aufgenommen; anschließend wurde die äquimolare Menge an Styrol dazugegeben, solubilisiert und erneut unter gleichen Bedingungen gemessen.

Die erhaltenen Spektren sind in überlagerter Form in Abb. 78 dargestellt.

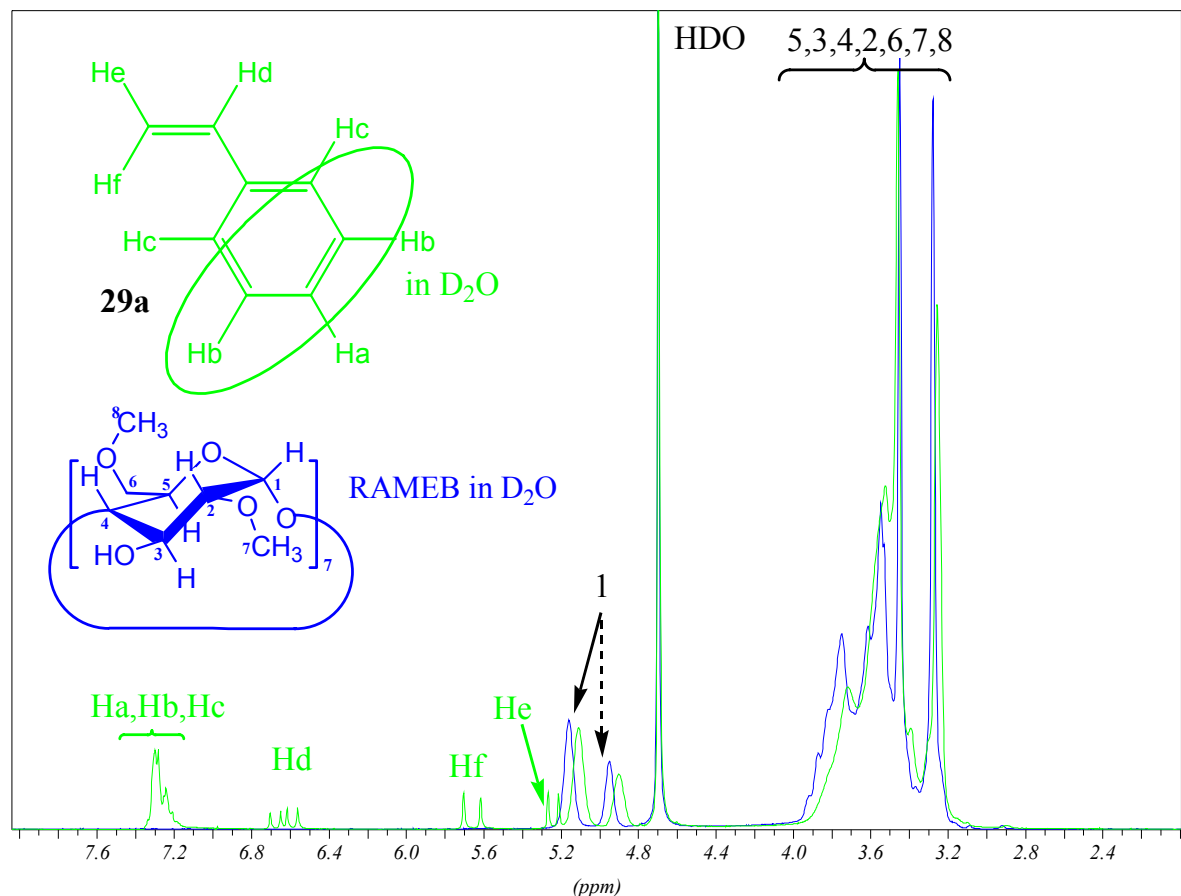


Abb. 78: 200 MHz ^1H -NMR (dual-display). Grün: Styrol/RAMEB Komplex **29a** in D_2O . Blau: RAMEB in D_2O (vgl. Tab. 12)

Ein Vergleich der Spektren (Abb. 78) zeigt, dass auch hier wieder charakteristische Änderungen der chemischen Verschiebungen von Cyclodextrinprotonen zu erkennen sind, die in Tab. 12 wiedergegeben sind.

Tab. 12: Charakteristische chemische Verschiebungen im 200MHz ^1H NMR von RAMEB in D_2O im Vergleich zu Styrol/RAMEB-Komplex **29a** in D_2O (vgl. Abb. 78)

Proton	RAMEB in D_2O [ppm]	Styrol/RAMEB-Komplex 29a [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1562	5.1196	0.0366
3	3.6119	3.5338	0.0781
5	3.8680	3.7290	0.1390
7	3.4484	3.4703	- 0.0219
8	3.2752	3.2678	0.0074
$\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$		7.2345 - 7.3106	
H_d		6.7153 - 6.5738 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.6$ Hz,)	
H_e		5.2514 (d, $^3J = 10.7$ Hz)	
H_f		5.6711 (d, $^3J = 17.6$ Hz)	

Beim MMA konnten keine signifikanten Unterschiede in der Verschiebung der inneren Cyclodextrinprotonen bei der Komplexbildung mit RAMEA (**30g**) oder RAMEB (**30a**) in D_2O festgestellt werden (wie z.B. bei Styrol und EDT beobachtet). Dies liegt einmal an der Struktur von MMA selbst (kleines Molekül), zum anderen ist auch kein Ringstrom wie bei einer aromatischen Verbindung vorhanden, die einen magnetischen Einfluss auf die inneren Cyclodextrinprotonen induziert. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 79 (**30g**) und Abb. 80 (**30a**) in überlagerter Darstellung gezeigt. Wie zu erwarten war, sind die MMA Protonen im RAMEA-Komplex **30g** im Vergleich zum RAMEB-Komplex **30a** zu tieferem Feld hin verschoben. Hierbei sind die größten Verschiebungen bei den vinylicischen Protonen H_a ($\Delta\delta = 0.0805$ ppm), H_b ($\Delta\delta = 0.0463$ ppm) sowie bei den Protonen der vinylicischen CH_3 -Gruppe ($\Delta\delta = 0.0537$ ppm) zu beobachten. Die Ester $\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe zeigt die kleinste Differenz von 0.03 ppm. Hier konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkung des kleineren α -CD Moleküls mit dem MMA-Gast stärker ist als die des größeren β -CD's.

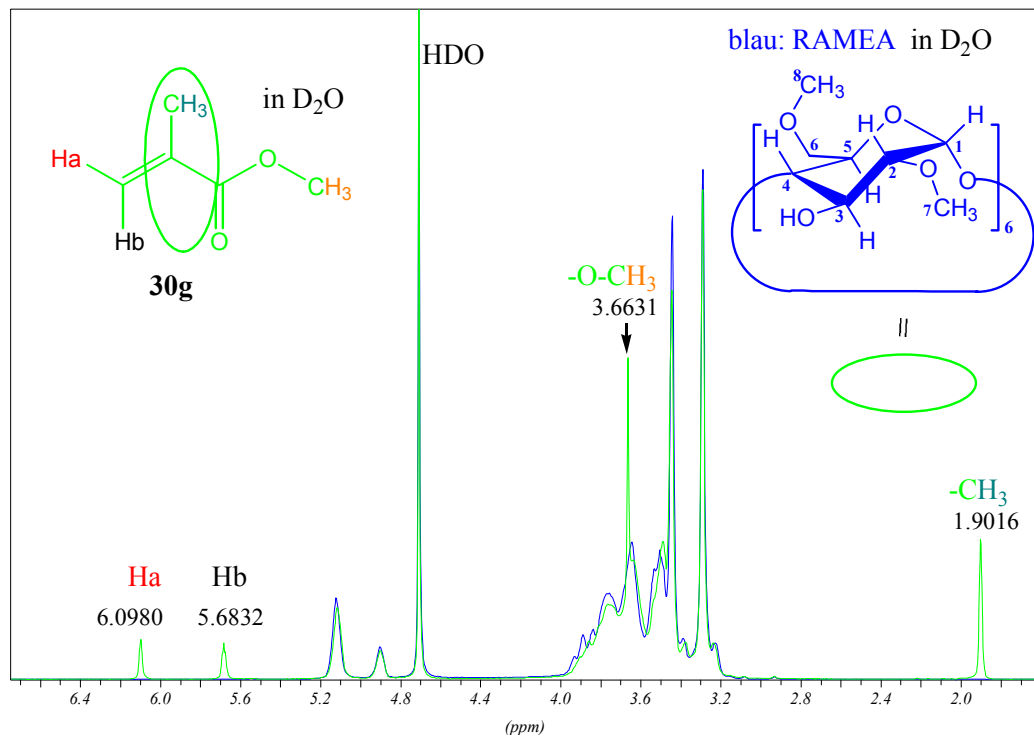


Abb. 79: 200 MHz ¹H-NMR (dual-display). Grün: MMA/RAMEA Komplex **30g** in D₂O. Blau: RAMEA in D₂O

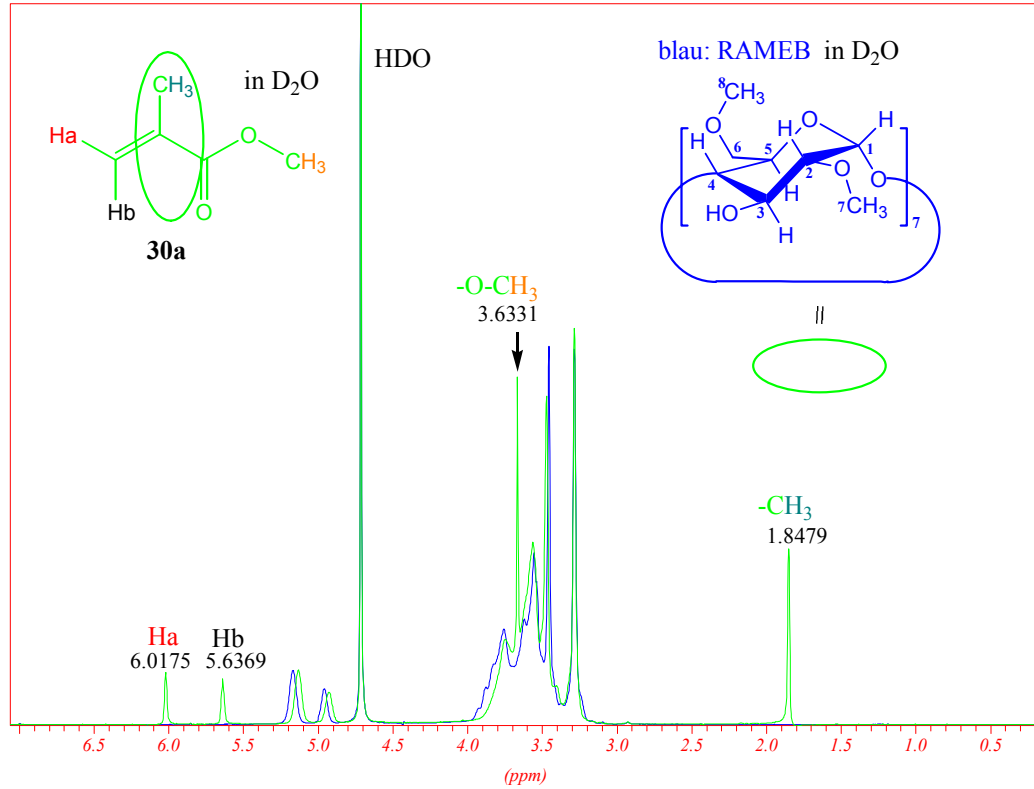


Abb. 80: 200 MHz ¹H-NMR (dual-display). Grün: MMA/RAMEB Komplex **30a** in D₂O. Blau: RAMEB in D₂O

Die Komplexbildungskonstante bei der Komplexbildung von MMA mit RAMEB in Wasser wurde durch mikrokalorimetrische Titration bestimmt (Abb. 81), da UV-Differenzspektroskopie aufgrund der fehlenden UV-Aktivität des MMA als Messmethode ausscheidet.

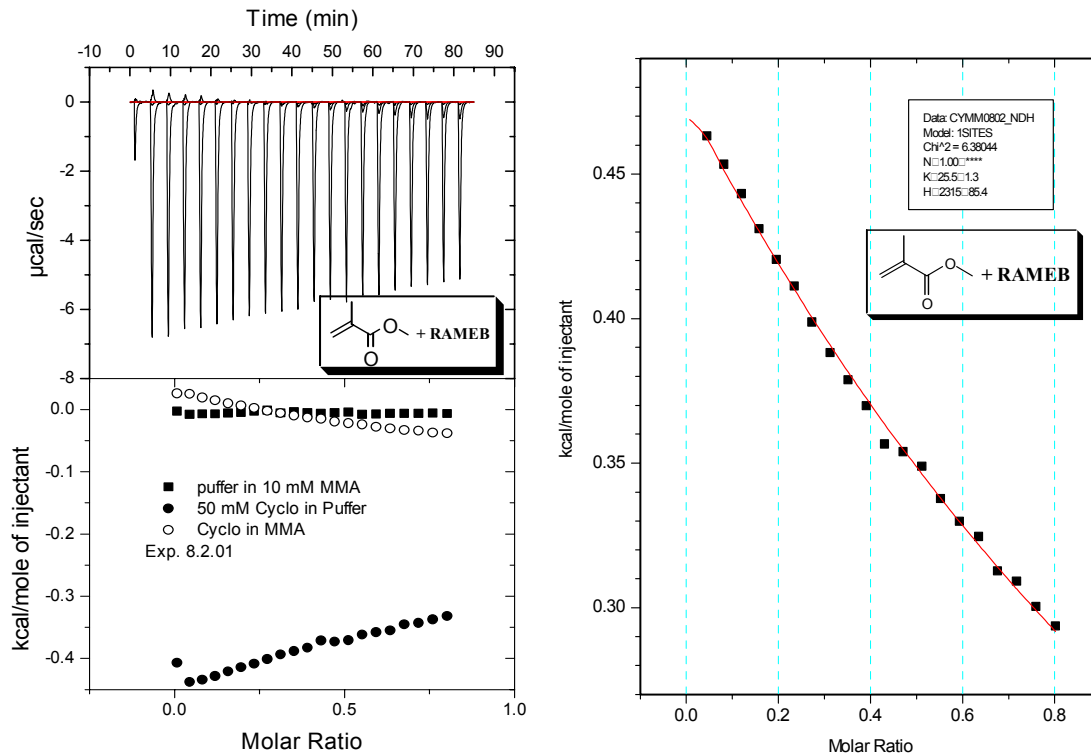


Abb. 81: Links: Mikrokalorimetrische Titration einer wässrigen gepufferten RAMEB-Lösung in eine gepufferte MMA-Lösung Rechts: Kurvenfit für die Komplexbildung von MMA mit RAMEB durch mikrokalorimetrische Titration für die Stöchiometrie von $n = 1$. $K = 26 \text{ M}^{-1}$

Mit der Komplexbildungskonstante $K = 26 \text{ M}^{-1}$ für MMA/RAMEB-Komplexe ergaben sich die in Tab. 13 aufgeführten Werte an in der wässrigen Lösung vorliegendem Komplex **30a**.

Tab. 13: Berechnung des Anteils von RAMEB-komplexiertem MMA in Wasser mit $K = 26 \text{ M}^{-1}$

C_{MMA} [mol/l]	C_{RAMEB} [mol/l]	$C_{\text{komplexiertes MMA}}$ [mol/l] / mol% Komplex
0.4	0.4	0.295 / 74
0.3	0.3	0.210 / 70
0.1	0.1	0.054 / 54
0.0751	0.0751	0.037 / 50
0.04	0.15	0.030 / 75
0.004	0.015	0.0011 / 28

Dieser Wert ist im Vergleich zu der Komplexbildung von Styrol mit RAMEB ($K = 500 \text{ M}^{-1}$) sehr gering.

2.6.1 Fällungspolymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem MMA oder Styrol in Wasser und in org. Lösemittel

Das hydrophobe Monomer Styrol (**29**) und das hydrophilere MMA (**30**) wurden jeweils in einer wässrigen RAMEB-Lösung komplexiert; die wässrigen Komplexlösungen **29a** und **30a** wurden homopolymerisiert. Weiterhin sollte sich in einem Vergleich der Polymerisation von unkomplexiertem **29** und **30** in einem org. Lösemittel zeigen, ob Unterschiede in Bezug auf Molekulargewicht, Ausbeute etc. zu erwarten sind (Abb. 82 u. 83).

Weil es sich bei der Polymerisation von den komplexierten Monomeren **29a** und **30a** in wässriger Lösung um eine Fällungspolymerisation handelt, wurde für die Vergleichspolymerisationen Ethanol als Lösemittel für die Monomere gewählt, da das gebildete Polystyrol **31** und PMMA **32** darin ebenfalls unlöslich sind.

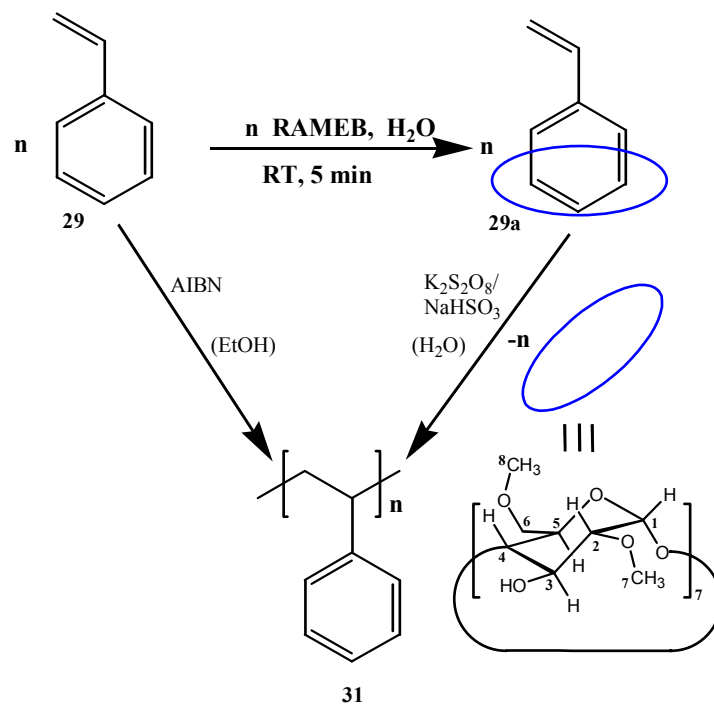


Abb. 82: Freie radikalische Polymerisation von **29** in Ethanol und in wässriger RAMEB-Lösung als Komplex **29a** in Wasser

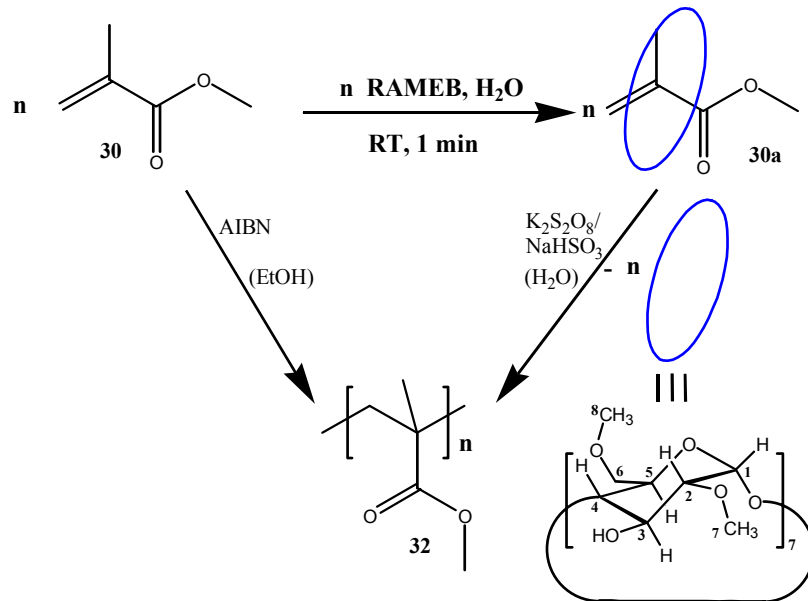


Abb. 83: Freie radikalische Polymerisation von **30** in Ethanol und in wässriger RAMEB-Lösung als Komplex **30a** in Wasser

Da bei diesen Vergleichen mit unterschiedlichen Initiatorsystemen (AIBN und $K_2S_2O_8/NaHSO_3$) gearbeitet wurde, wurde eine Polymerisation von komplexierten MMA **30a** in Wasser und von MMA in Methanol mit dem Azoinitiator 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin) dihydrochlorid (VA-044), der sowohl in Methanol als auch in Wasser löslich ist, durchgeführt. Die entstandenen Polymere fielen unter diesen Bedingungen aus der Lösung aus und konnten durch einfaches Abfiltrieren isoliert und anschließend mittels GPC analysiert werden (vgl. Tab.14).

Tab. 14: Übersicht der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von **29** und **30**

Monomer	Lösemittel	[Monomer]/ (mol [*] l ⁻¹)	[RAMEB]/ (mol [*] l ⁻¹)	Gesamt- Volumen ml	Initiator	T/ °C	t/ h	x _p	M _n / g [*] mol ⁻¹	PD
29	EtOH	0.2	0	50	AIBN 2.5 mol%	60	24	0.25	4800	1.3
29a	Wasser	0.2	0.2	50	$K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 5 mol%	60	24	0.84	10000	8.4
30	EtOH	0.2	0	50	AIBN 2.5 mol%	60	24	0.33	13000	1.5
30a	Wasser	0.2	0.2	50	$K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 5 mol%	60	24	0.88	25000	3.4
30	MeOH	0.375	0	20	VA O44 5 mol%	40	6	0.05	11000	1.5
30a	Wasser	0.375	0.375	20	VA O44 5 mol%	40	6	0.95	33000	4.8

Dabei wurde gezeigt, dass sowohl in Bezug auf Umsatz als auch in Hinblick auf das Molekulargewicht die Polymerisation der Cyclodextrin-komplexierten Monomere der Fällungspolymerisation in organischem Lösemittel deutlich überlegen war. So wurde Polystyrol (**31**) bei der Polymerisation von RAMEB-komplexiertem Styrol (**29a**) in einer Ausbeute von 84% und einem Molekulargewicht von 10000 g/mol erhalten, während die Polymerisation von unkomplexiertem **29** in Ethanol nur zu einer Ausbeute von 25% und einem Molekulargewicht von 4800 g/mol an **31** führte. Auch die Polymerisation von CD-komplexiertem MMA **30a** in Wasser zeigte diesen Trend. Hier wurden sogar 88 % Ausbeute und ein Molekulargewicht von 25000 g/mol erzielt, während die Polymerisation von nicht-komplexiertem MMA in Ethanol nur zu der Bildung von 33% PMMA (**32**) mit einem geringeren Molekulargewicht von 13000 g/mol führte. Der Vergleich der Polymerisation von komplexiertem MMA in Wasser mit der Fällungspolymerisation von unkomplexiertem MMA in Methanol unter Verwendung des gleichen Initiators VA-044 bewies ebenfalls den Vorteil bei der Polymerisation von CD-komplexierten Monomeren: Hier wurden sogar 95% Umsatz nach 4 h Reaktionszeit bei 40°C mit einem Molekulargewicht von 33000 g/mol erreicht, während bei der Polymerisation von MMA in Methanol nur eine Ausbeute von 5% mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol erzielt wurden.

Somit wurde in allen Beispielen gezeigt, dass die Fällungspolymerisation aus wässriger Cyclodextrinlösung schneller ist und höhere Molekulargewichte liefert als die analoge Fällungspolymerisation der unkomplexierten Monomere aus organischem Lösemittel.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass das Cyclodextrin, welches nach dem Abfiltrieren der Polymere in der wässrigen Lösung verbleibt, wieder zur Komplexierung von Monomeren verwendet werden kann. Diese Beobachtung zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, einen kontinuierlichen Kreisprozess aufzubauen, in dem das ausgefallene Polymer kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt und neues Monomer zu der Lösung hinzugegeben wird.

Weiterhin wurden einige Experimente ausgeführt um herauszufinden, welche Kinetik am besten die Polymerisation Cyclodextrin-komplexierter Monomere aus wässriger Lösung beschreibt. In der klassischen radikalischen Polymerisation ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in Lösung proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration [I]. Der

Polymerisationsgrad P_n ist damit proportional zu $1/[I]^{0.5}$.^{61,62} Daher sollte eine Auftragung von $\log(P_n)$ gegen $\log[I]$ eine Gerade mit einer Steigung von -0.5 ergeben. Die Messungen wurden durchgeführt durch Polymerisation von **30a** in einer Konzentration von 0.37 mol/l unter Verwendung unterschiedlicher Initiatorkonzentrationen an VA-044 bei 40°C. Die Polymerisationen wurden bei niedrigen Umsätzen (5–10%) durch Zugabe von Hydrochinonmonomethylether und Abkühlung gestoppt. Die ausgefallenen Polymere wurden über GPC analysiert und das Molekulargewicht bestimmt (Tab. 15).

Tab. 15: Überprüfung der Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Initiatorkonzentration $[I]$ bei der Polymerisation von RAMEB-komplexiertem MMA (**30a**) in wässriger Lösung mit unterschiedlichen VA-044-Konzentrationen. Das Volumen der Lösungen war in allen Ansätzen 27 ml

Probe	1	2	3	4	5
$[I]/$ (mol%)	15	10	5	1	0.3
$M_n/$ (g·mol ⁻¹)	38000	55000	62000	96000	171000
PD	4.9	5.5	5.8	4.7	4.4

In Abb. 84 ist die Auftragung von $\log(P_n)$ gegen $\log[I]$ dargestellt. Lineare Regression ergab einen Wert für die Steigung von -0.4 .

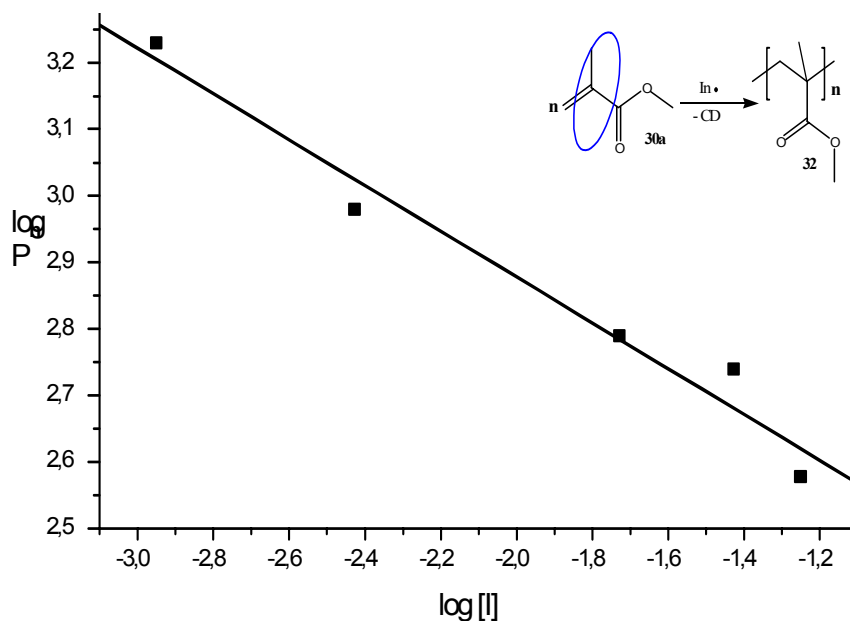


Abb. 84: Auftragung von $\log(P_n)$ gegen $\log[I]$ bei der Polymerisation von **30a** aus wässriger RAMEB-Lösung mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen (VA-044). Die Steigung der Geraden beträgt -0.4

Daraus kann geschlossen werden, dass die Polymerisation von äquimolar mit Cyclodextrin-komplexierten relativ hydrophilen Monomeren aus wässriger Lösung annähernd mit der Kinetik, die für die klassische radikalische Polymerisation in Lösung gilt, beschrieben werden kann. Da die Komplexstabilität von MMA mit RAMEB relativ klein ist (26 M^{-1} ; vgl. Abb. 81 u. Tab. 13) sollte daher in zukünftigen Arbeiten vergleichsweise die Kinetik von sehr hydrophoben Monomeren, die auch eine höhere Komplexstabilität mit RAMEB haben (z.B. Styrol, $K = 500 \text{ M}^{-1}$, vgl. Tab. 3), untersucht werden.

Die erhaltenen Umsätze und Molekulargewichte waren höher als die in org. Lösemittel erzielten. Daher stellt diese Methode einen möglichen Weg für schnelle Herstellung und hohe Umsätze bei Polymerisationen in Wasser als Medium dar.

2.6.2 Polymerisation von MMA oder Styrol in Gegenwart oder Abwesenheit von Cyclodextrin in Wasser

Weiterhin wurde die Polymerisation von Styrol und MMA in Wasser mit Cyclodextrin bzw. ohne Cyclodextrin untersucht. Dazu wurden äquimolare Lösungen von **29a** bzw. **30a** hergestellt und mit der Polymerisation der unkomplexierten Monomere in Wasser (gleiche Bedingungen, gleiche Volumina der Ansätze) unter Verwendung eines wasserlöslichen Redoxinitiatorsystems bei $T = 40^\circ\text{C}$ polymerisiert.

Bei der Polymerisation von MMA (Tab. 16) wurde festgestellt, dass die Ausbeuten bei der Polymerisation ohne Cyclodextrin etwas höher lagen als bei dem Experiment in Gegenwart von CD. Ebenso war das Molekulargewicht etwas höher. Gravierend war jedoch der Unterschied in der Polydispersität: Bei der Polymerisation in Gegenwart von CD betrug sie 2.3 während bei der Polymerisation ohne CD eine Polydispersität von 8.2 erhalten wurde.

Tab. 16: Polymerisation von MMA in Wasser ohne und mit RAMEB bei 40°C , 2h Polymerisationszeit

	RAMEB g (mmol)	Wasser g (ml)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ mg (mmol)	MMA (30) g (mmol)	Umsatz (% d. Th)	M_n / $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$	PD
ohne CD	0	47 (47)	135/95 (0.5/0.5)	2.0 (20)	85	28400	8.2
mit CD (30a)	26.6 (20)	30 (30)	135/95 (0.5/0.5)	2.0 (20)	77	20000	2.3

Gravierender fiel der Unterschied bei der Polymerisation des sehr hydrophoben Styrols aus (Tab. 17). Hier wurde ohne CD ein Umsatz von weniger als 1% erreicht, während bei der Polymerisation des komplexierten Monomers eine Ausbeute von 91% erzielt wurde sowie ein höheres Molekulargewicht. Es ist anzumerken, dass Styrol erheblich besser von RAMEB komplexiert wird als MMA ($K_{\text{Styrol}} = 500 \text{ M}^{-1}$, $K_{\text{MMA}} = 26 \text{ M}^{-1}$).

Tab. 17: Polymerisation von Styrol in Wasser ohne und mit RAMEB bei 40°C, 2h Polymerisationszeit

	RAMEB g (mmol)	Wasser g (ml)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ mg (mmol)	Styrol g (mmol)	Umsatz (% d. Th)	M_n / g mol ⁻¹	PD
ohne CD	0	47 (47)	130/91 (0.48/0.48)	2.0 (19,2)	< 1	8200	2.3
mit CD (29a)	26.0 (19.2)	30 (30)	130/91 (0.48/0.48)	2.0 (19.2)	91	8900	3.5

Dies zeigt, dass bei sehr hydrophoben Monomeren wie Styrol (die Wasserlöslichkeit beträgt ca. 0.23 g/l) der Einsatz von Cyclodextrinen einen großen Vorteil mit sich bringt. Bei MMA ist der Unterschied nicht so stark; hier beträgt die Wasserlöslichkeit des Monomers etwa 12 g/l.

2.6.3 Atom Transfer Radikalische Polymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem MMA in Wasser

Eine weitere Untersuchung zielte auf die Anwendung von Cyclodextrinen bei der Polymerisation von MMA unter ATRP-Bedingungen in wässriger Lösung.^c

Dazu wurde MMA in einer RAMEB-Lösung komplexiert (**30a**). Weiterhin wurde der wasserunlösliche Initiator 2-Bromisobuttersäureethylester (**33**) in einer RAMEB-Lösung komplexiert (**33a**). In einem weiteren Schritt wurde auch der wasserunlösliche Ligand 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl (dNbipy) (**34**) mit RAMEB komplexiert und zu dem CuBr gegeben, woraus sich der Kupfer(I)-Komplex **34a** bildete. Es wurde beobachtet, dass etwa 4 Mol-Äquivalente RAMEB zur Solubilisierung von **34** in heißem Wasser notwendig waren.

^c Die Untersuchungen zu Kap. 2.6.3 wurden in Kooperation mit Herrn Dipl.-Chem. Markus Hartenstein (AK Prof. Dr. A. H. E. Müller, Universität Bayreuth) durchgeführt.

Weiterhin wurde 2,2'-Bipyridyl (welches geringfügig wasserlöslich ist) zu einer CuBr-Lösung gegeben, was zu dem wasserlöslichen Komplex **35a** führte (Abb. 85).

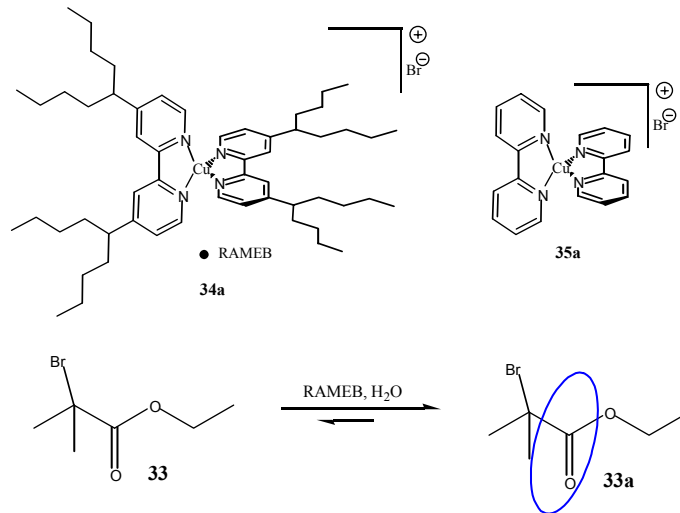


Abb. 85: Mögliche Strukturen der Kupfer(I)-Komplexe **34a** und **35a**. Bildung des wasserlöslichen Initiator Komplexes **33a**

Der CD-komplexierte Initiator **33a** und der CD-komplexierte CuBr/Ligand Katalysator **34a** bzw. **35a** wurden zu der CD-komplexierten Monomerlösung **30a** in unterschiedlichen molaren Verhältnissen gegeben und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten polymerisiert (Abb. 86, Tab. 18).

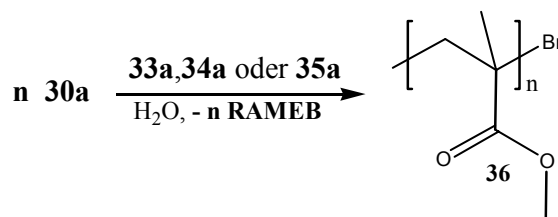


Abb. 86: Synthese von endgruppenhalogeniertem PMMA **36** durch ATRP von MMA in wässriger RAMEB-Lösung

Das Ausfallen von PMMA **36** aus der wässrigen Lösung konnte während der Reaktion beobachtet werden. Die Farbe des CuBr/dNbipy-RAMEB Komplexes **34a** änderte sich von einem dunkelbraunen Farbton zu einem leichten Braun. Ebenso konnte beobachtet werden, dass höhere Umsätze von MMA mit dem dNbipy Liganden (im Vergleich zum bipy Liganden) unter sonst gleichen Bedingungen erzielt wurden (vgl. Tab. 18, #5 und #10).

Zur Erklärung dieses Phänomens wurde die Komplexstabilität von bipy mit RAMEB in wässriger Lösung untersucht.

Tab. 18: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse bei der Polymerisation von MMA unter ATRP-Bedingungen aus wässriger RAMEB-Lösung

36 #	Ligand	[M] ₀ /mol*l ⁻¹	10 ³ [I] ₀ /mol*l ⁻¹	10 ³ [CuBr]/mol*l ⁻¹	[M] ₀ /[I] ₀	t / h	T /°C	x _p	M _n / g*mol ⁻¹	PD
1	bipy	0.45	9	9	50	5	60	0.13	5500	3.3
2	bipy	0.45	4.5	9	100	3	80	0.32	9200	3.3
3	bipy	0.45	2.25	6.75	200	3	80	0.25	12300	2.5
4	bipy	0.45	1.29	5.14	350	5	60	0.24	13500	2.4
5	bipy	0.45	22.5	1.125	20	2	90	0.03	20000	5
6	bipy	0.45	1.13	5.65	500	5	60	0.18	18600	2.0
7	dNbipy	0.45	9	9	50	3	80	0.18		bimodal
8	dNbipy	0.45	4.5	9	100	3	80	0.15		bimodal
9	dNbipy	0.45	1.29	5.14	350	3	60	0.03	17500	1.6
10	dNbipy	0.45	22.5	1.125	20	2	90	0.6	38000	1.3
11	dNbipy	0.45	0.74	3.69	200	3	90	>0.5	23400	1.8

Dazu wurde bipy mit verschiedenen molaren RAMEB-Lösungen versetzt und der Gehalt an bipy in der wässrigen Phase UV-spektroskopisch bei $\lambda = 280 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12926 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bestimmt. Abb. 87 zeigt die Auftragung von der in der Lösung bestimmten bipy-Konzentration gegen die verwendete RAMEB-Konzentration.

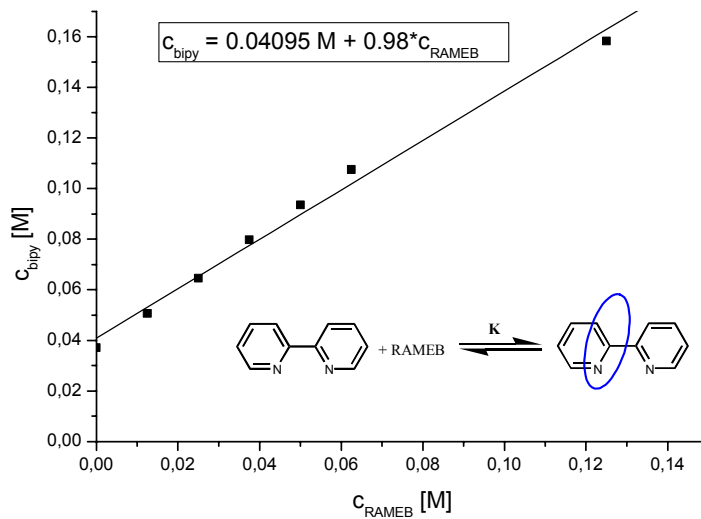


Abb. 87: Bestimmung der Komplexstabilität von bipy mit RAMEB in wässriger Lösung

Dabei wurde $K = 1200 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Die verwendeten bipy-Konzentrationen bei den ATRP-Versuchen waren im Bereich von 0.018–0.00225 M, die Konzentration der RAMEB-Lösung betrug 0.45 M. Da die Komplexbildungskonstante von MMA (26 M^{-1}) im Vergleich zu bipy in RAMEB-Lösung sehr klein ist, folgt daraus, dass fast das gesamte bipy durch RAMEB komplexiert wird (99.8%) und somit viel weniger als eingesetzt für die Bildung des aktiven Cu-Komplexes **35a** zur Verfügung steht. Deshalb erscheint die in Abb. 88 vorgeschlagene Struktur möglich.

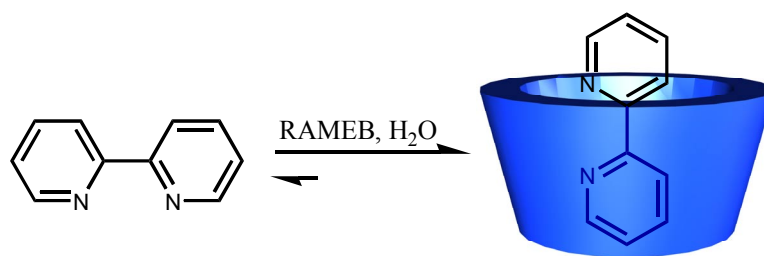


Abb. 88. Mögliche Struktur des Bipyridin/RAMEB-Komplexes in wässriger Lösung

Im Falle von dNbipy kann die Koordinationsseite durch das RAMEB nicht sterisch abgeschirmt werden, da die Alkylsubstituenten dies verhindern.

Typisch für eine kontrollierte bzw. lebende Polymerisation ist, dass ein erster-Ordnung Zeit-Umsatz Plot eine Gerade ergibt. Deshalb wurde eine kinetische Untersuchung durchgeführt. Abb. 89 zeigt die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Reaktionszeit.

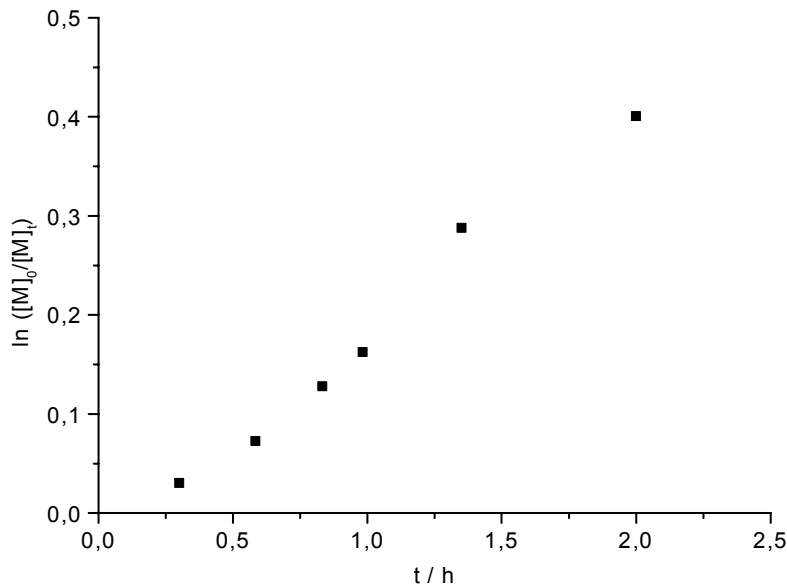


Abb. 89: Erste Ordnung Zeit-Umsatz Plot bei der ATRP von komplexierten MMA in wässriger Lösung

Wie zu erkennen ist ergibt sich fast eine Gerade, die eine kleine Induktionsperiode zeigt.

Ebenso ergab die Auftragung des Molekulargewichtes der isolierten Polymere gegen den Umsatz annähernd eine Gerade (Abb. 90). Dies ist typisch für den kontrollierten Charakter der Polymerisation. Jedoch ist ein Versatz zu erkennen, der wahrscheinlich auf die langsame Initiierung der Polymerisation zurückzuführen ist.

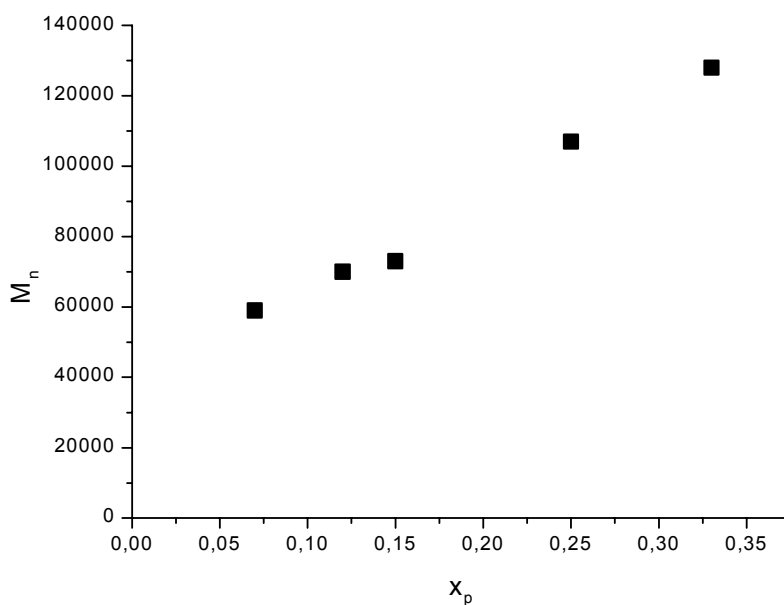


Abb. 90: Plot des Molekulargewichtes gegen den Umsatz bei der ATRP von MMA in wässriger RAMEB-Lösung

Eine andere Untersuchung befasste sich mit der Frage, ob es möglich ist, einen zweiten Polymerblock an bereits ausgefallenes PMMA, das über CD-komplexiertes MMA unter ATRP Bedingungen hergestellt wurde, aufzubauen. Um diese Möglichkeit der Blockcopolymerisation zu zeigen, wurde PMMA **36** nach der o.g. Methode hergestellt. Das ausgefallene PMMA wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen und in einer wässrigen Styrol/RAMEB-Lösung **29a** dispergiert. Nach Entgasen der resultierenden Dispersion wurde das CD-komplexierte CuBr/dNbipy **34a** hinzugegeben (Abb. 91). Während der ganzen Reaktionsdauer wurde die Dispersion gerührt und mit Ultraschall behandelt, um eine feine Verteilung der Polymerpartikel zu erreichen. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Polymere abfiltriert, gewaschen und analysiert. GPC-Messungen mit UV- und RI-Detektion zeigten, dass die Blockcopolymeren PMMA-*block*-Polystyrol gebildet wurden (Tab. 19).

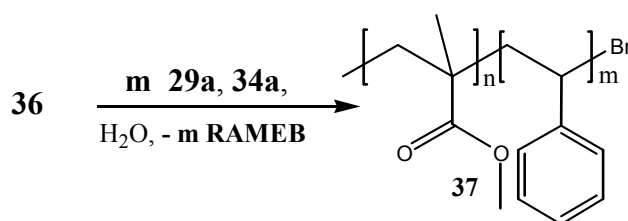


Abb. 91: Reaktionsschema für die Herstellung von Blockcopolymeren **37** über ATRP in RAMEB-Lösung

Tab. 19: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse in der ATRP Blockcopolymerisation von PMMA **36** mit komplexiertem Styrol

Probe	Ligand	$[M]_0/$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	10^3 $[I]/$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	10^3 $[\text{CuBr}]/$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[M]_0/[I]$	t/h	T/°C	x_p	$M_n/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PD
PMMA1	dNbipy	0.45	5.6	5.6	80	3.5	90	0.16	7500	3.1
PMMA1-b- Polystyrol	dNbipy	0.45	1.5	6	300	3.5	90	0.1	15800	7.3
PMMA2	dNbipy	0.45	4.5	36	100	3.5	70	0.21	10600	3.8
PMMA2-b- Polystyrol	dNbipy	0.45	1.3	10.3	350	3.5	70	0.05	18600	8.1

In Abb. 92 ist ein Beispiel eines GPC-Elugrams gezeigt (RI-Detektion), welches den Precursor PMMA1 (**36**) und das Blockcopolymer PMMA-b-Polystyrol (**37**) darstellt.

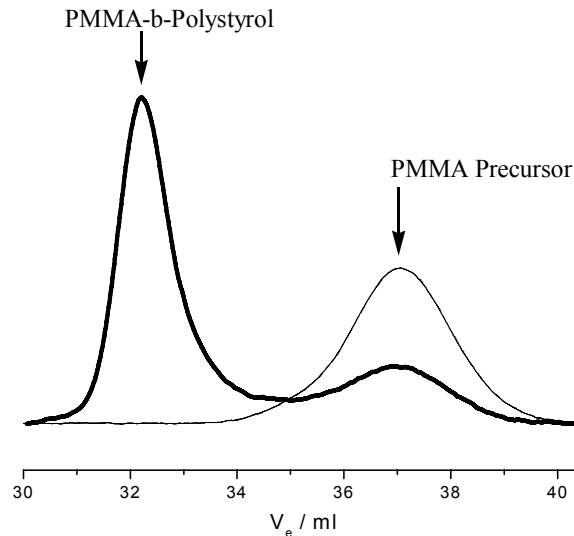


Abb. 92: GPC Elugram (RI-Detektion) des PMMA Precursors und des PMMA-block-Polystyrol Copolymers nach 3.5 h Reaktionszeit

Die relativ niedrige Ausbeute von 5–10% kann dadurch erklärt werden, dass die Blockcopolymerisation in Dispersion stattfand.

2.6.4 Postulierter Mechanismus der Polymerisation in Gegenwart von Cyclodextrin

Der Mechanismus bei der Polymerisation von hydrophoben, Cyclodextrin-komplexierten Monomeren wie z.B. Styrol lässt sich aufgrund folgender Beobachtungen erklären: Bei dem Vergleich der Polymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem Styrol mit der Polymerisation von Styrol in Wasser (ohne Zusatz von Cyclodextrin) bei 40°C unter Initiierung mit einem anorganischen, wasserlöslichen Redoxsystem, wurde, wie bereits gezeigt, ein Umsatz von 91% in Gegenwart von Cyclodextrin erzielt, während bei dem Kontrollexperiment ohne Cyclodextrin unter sonst identischen Bedingungen der Umsatz unter 1% lag.

Noch deutlicher wird dieser Unterschied bei Durchführung dieses Versuches bei 20°C: Hier wurde ein Umsatz (nach 5 h) von 80% gefunden, während beim Kontrollexperiment ohne Cyclodextrin überhaupt keine Polymerisation zu beobachten war. Diese gleiche Beobachtung wurde auch z.B. bei der Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten gemacht, auf deren Polymerisation später gesondert eingegangen wird. Dies lässt vermuten, dass bei sehr hydrophoben Monomeren die Polymerisation am Komplex startet.

Bei der typischen Batch-Polymerisation einer wässrigen Styrol-RAMEB Lösung ($c_{\text{Styrol}} = c_{\text{RAMEB}} = 0.4 \text{ M}$, $K_{\text{Styrol}} = 500 \text{ M}^{-1}$) liegen zu Beginn der Reaktion etwa 95% der Styrolmoleküle als Komplex vor (Abb. 93).

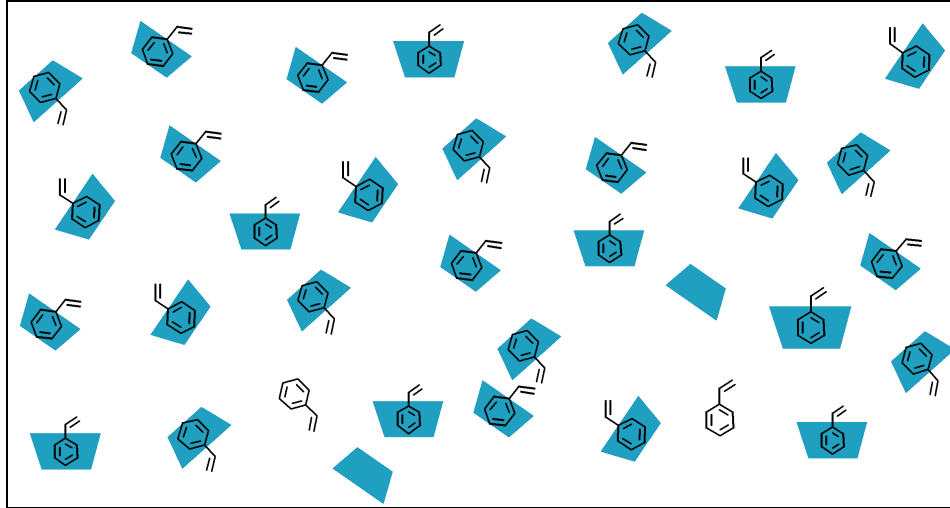


Abb. 93: Wässrige Cyclodextrin-Styrol Lösung. Etwa 95% der Styrolmoleküle sind komplexiert.

Dadurch ist die Konzentration an Styrol in der wässrigen Phase in Gegenwart von Cyclodextrin mit annähernd 0.4 M gegenüber der Konzentration von Styrol in der wässrigen Phase ohne Cyclodextrin (Löslichkeit = 0.23 g/l; 0.0023 mol/l) um den Faktor 174 erhöht.

Bei der nun folgenden Initiierung mit einem wasserlöslichen Initiator greifen diese Radikale an den Cyclodextrin-komplexierten Styrolmolekülen an, da deren Konzentration viel höher ist, als die des freien Styrols (Abb. 94).

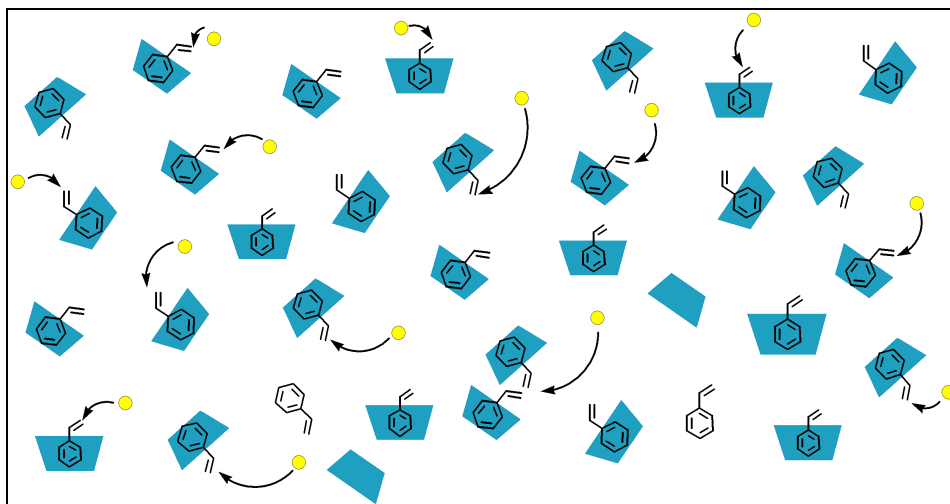


Abb. 94: Initiierung der Polymerisation • = Sulfatradikal, Sulfonradikal etc.

Die nun neu gebildeten Styrolradikale, die ihrerseits eine stark polare Gruppe tragen, werden somit wasserlöslich und greifen wiederum ein komplexiertes Styrol an. Nach einem Polymerisationsgrad von etwa 3 können diese Trimere, aufgrund ihrer hydrophilen polaren Initiator-Kopfgruppe und dem hydrophoben Schwanz, nun wie ein Surfactant Aggregate bilden (Abb. 95).

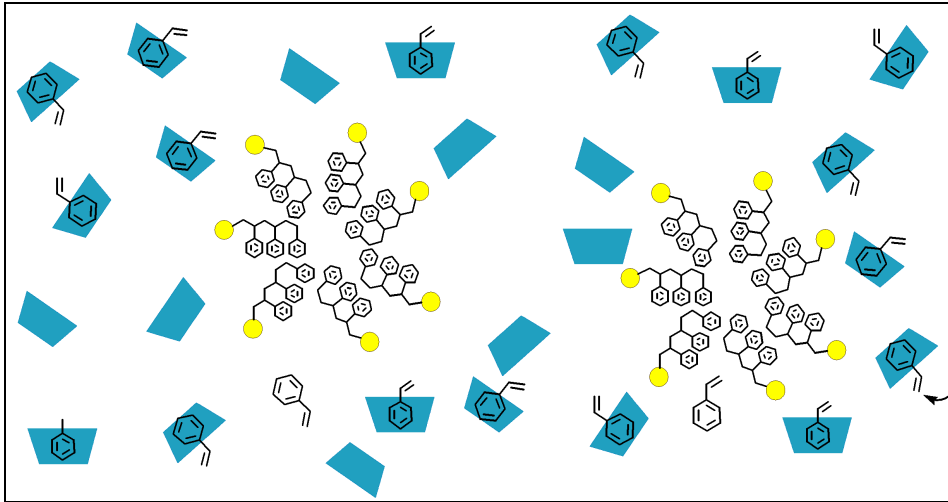


Abb. 95: Aggregation von Styroltrimeren

Diese Aggregate bieten eine innere hydrophobe Domäne, in die Styrolmoleküle hineindiffundieren können und dort polymerisieren (Abb. 96).

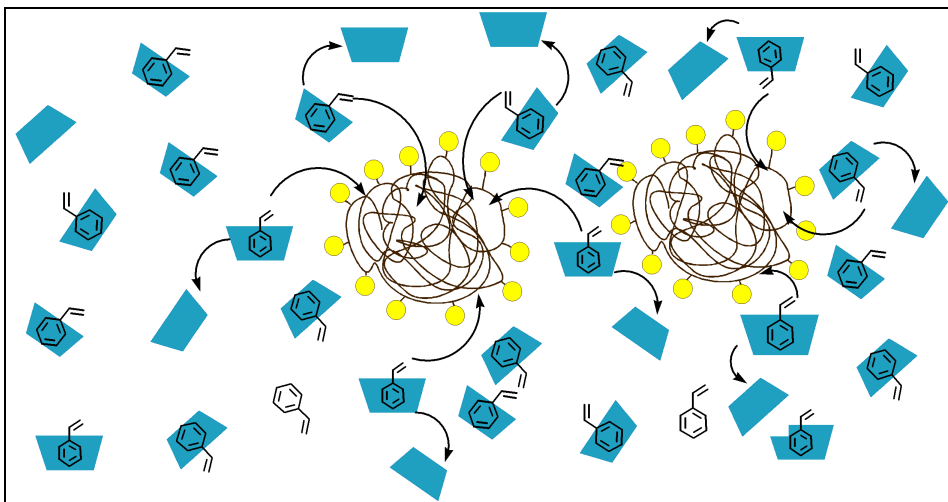


Abb. 96: Durch Aggregation der Trimeren entstehen hydrophobe Domänen, in denen die Polymerisation stattfindet. Das Cyclodextrin ist dabei ein Carrier des hydrophoben Monomers durch die wässrige Phase.

Das Cyclodextrin erhöht die Konzentration des hydrophoben Monomers und ermöglicht ein rasches Wachstum der Ketten.

Mit Fortschreiten der Polymerisation bilden sich die Polymerteilchen, die je nach Wahl der Bedingungen in der Lösung als Dispersion bleiben oder durch Koagulation ausfallen (Abb. 97).

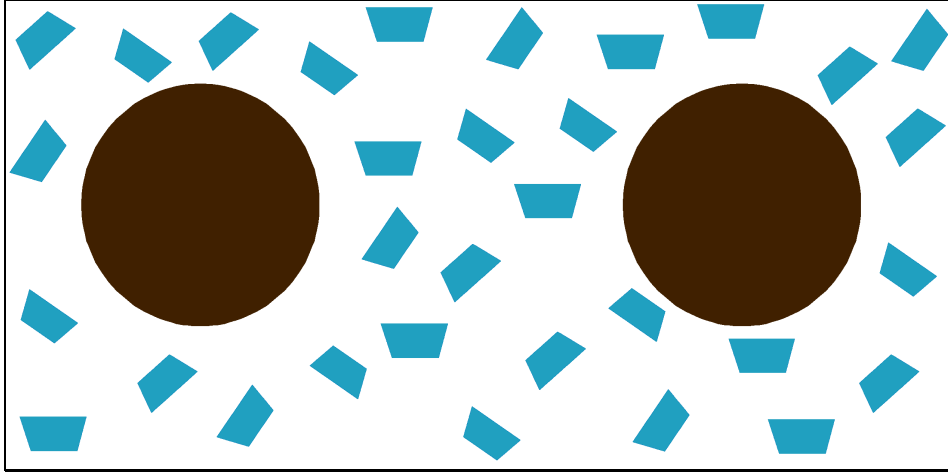


Abb. 97: Ende der Polymerisation; die Polymerpartikelchen können stabil in der wässrigen Phase dispergiert bleiben oder koagulieren und ausfallen.

Für ein genaueres Bild sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig. Beispielsweise könnten sich in der Startphase der Polymerisation auch zuerst Polymerketten bilden, welche aggregieren. Weiterhin sind Unterschiede in Abhängigkeit vom verwendeten Monomer zu erwarten, welche individuell erforscht werden müssen.

2.6.5 Polymerisation von 1,3- Dienen in Gegenwart von Cyclodextrin

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Cyclodextrine zielte auf den Einsatz in der Polymerisation von Dienen.

Für die technische Herstellung der Polydiene ist die radikalische Polymerisation der 1,3-Diene das kostengünstigste Verfahren. Zahlreiche Probleme treten bei diesem Verfahren auf:

- Durch die Schwerlöslichkeit der monomeren 1,3-Dienen in Wasser muss ein Emulgator zugesetzt werden; d.h. die Polymerisation wird häufig unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation durchgeführt.
- Die monomeren 1,3-Diene sind leicht flüchtig und haben einen unangenehmen Geruch.
- Bei Emulsionspolymerisation der 1,3-Diene muss wegen der Leichtflüchtigkeit der Monomeren unter Druck polymerisiert werden.

Es wurde nun gefunden, dass durch Komplexierung der Monomeren 1,3-Diene mit Cyclodextrinen die oben genannten Probleme bei der radikalischen Polymerisation in Wasser vermieden werden können. Weiterhin ist es durch dieses Verfahren erstmals möglich, emulgatorfreie Polydiene durch radikalische Polymerisation von 1,3-Dienen in wässriger Lösung herzustellen. Folgende deutliche Vorteile sind aufzuweisen:

- Die Wasserlöslichkeit der Dienmonomere wird bei Verwendung eines oder mehrerer Moläquivalente des Cyclodextrins drastisch erhöht (z.B. lässt sich Isopren mit äquimolaren Mengen RAMEB fast vollständig bei Raumtemperatur in Wasser lösen). Dies ermöglicht die emulgatorfreie Durchführung von radikalischen Polymerisationen in Wasser als Lösungsmittel.
- Der Dampfdruck des Monomers wird bei der Verwendung von Cyclodextrinen drastisch erniedrigt.
- Aufgrund der guten Löslichkeit und Erniedrigung des Dampfdruckes der Monomere bei Verwendung eines oder mehrerer Moläquivalente des Cyclodextrins ist eine druckfreie radikalische Polymerisation in wässriger Lösung der Diene möglich.

Besonders für die Herstellung von medizinischen Produkten und bei der Anwendung im Lebensmittelbereich ist es sehr wichtig, dass emulgatorfreie Polymere erhalten werden. Bei den durch klassische Emulsionspolymerisation hergestellten Polymeren wird dies erst durch aufwendige Reinigungsprozeduren erreicht. Beim Einsatz von Cyclodextrinen als Lösungsvermittler entfällt diese Aufarbeitung, da kein Tensid eingesetzt wird.

Isopren lässt sich beispielsweise relativ gut mit RAMEB in wässriger Lösung komplexieren. Dies zeigt auch ein Versuch, bei dem je 1ml Isopren in ein mit Wasser und in ein mit einer 48%igen wässrigen RAMEB-Lösung gefülltes Reagenzglas gegeben wurde. Beide wurden mit einem Stopfen verschlossen und für mehrere Minuten geschüttelt. In dem mit Wasser gefüllten Glas fand nach beendetem Schütteln sofort eine Phasenseparation statt, während in dem mit RAMEB gefüllten Reagenzglas die Phase stabil blieb. Weiterhin konnte nach dem Entfernen der Stopfen im dem mit reinem Wasser gefülltem Glas nach 1 h nicht mehr der Geruch von Isopren wahrgenommen werden, während man im RAMEB befüllten Glas noch nach 24 h den Geruch von Isopren wahrnehmen konnte.

Als Beispiel für eine Dienpolymerisation wurde Isopren (**38**) in einer wässrigen RAMEB-Lösung komplexiert (**38a**) und anschließend bei 30°C unter Verwendung von VA-044 als Initiator 3h polymerisiert (Abb. 98). Das entstandene Polyisopren (**39**) wurde über einen

Membranfilter abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 66%. In einem Kontrollexperiment, in welchem Isopren ohne Zusatz von RAMEB unter sonst gleichen Bedingungen polymerisiert werden sollte, konnte kein Polymer isoliert werden.

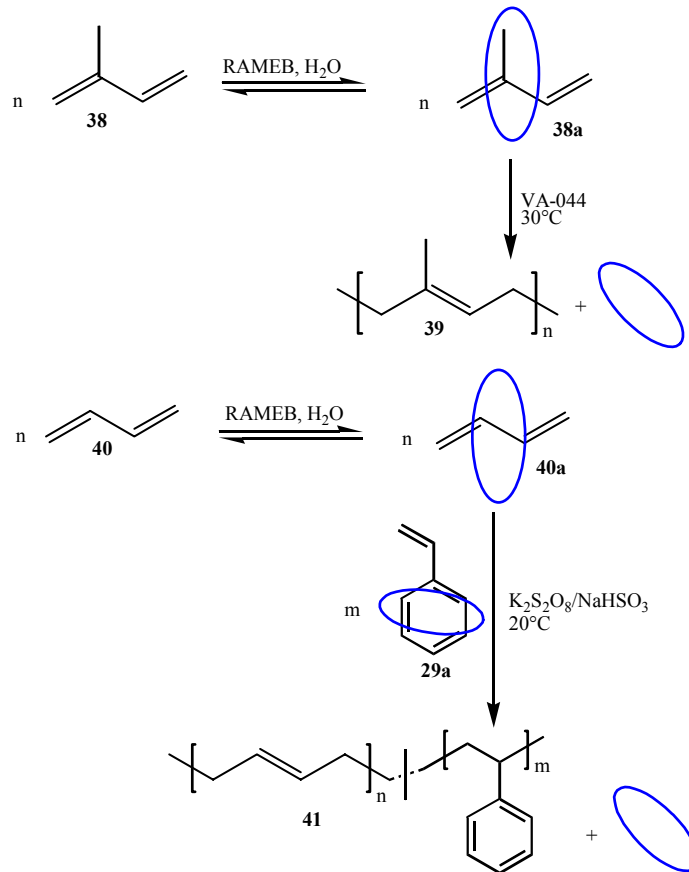


Abb. 98: Reaktionsschema zur Herstellung von Polydienen in wässriger Cyclodextrinlösung

Weiterhin wurde eine Copolymerisation von dem bei Raumtemperatur gasförmigen 1,3-Butadien (40) mit Styrol durchgeführt. Dazu wurde Styrol in RAMEB komplexiert, zu dieser Lösung wurden dann der Redoxinitiator und tiefgekühltes Butadien mit einer Spritze zugegeben, der Kolben verschlossen und bei Raumtemperatur in einer Schüttelapparatur polymerisiert. Die Ausbeute nach 24 h Reaktionszeit betrug 52% an Poly(butadien-co-styrol) (41).

Durch die Komplexierung von Isopren und Butadien mit Cyclodextrinen gelang es, emulgatorfreie Polymerisationen in Wasser durchzuführen. Kontrollexperimente zeigten, dass ohne den Zusatz von Cyclodextrin bei gleichen Reaktionsbedingungen keine Polymerbildung beobachtbar war.

2.6.6 Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten

Die technische Herstellung der fluorierten Polymere erfolgt meistens durch radikalische Polymerisation in Masse, in einem organischen Lösemittel oder in Emulsion.

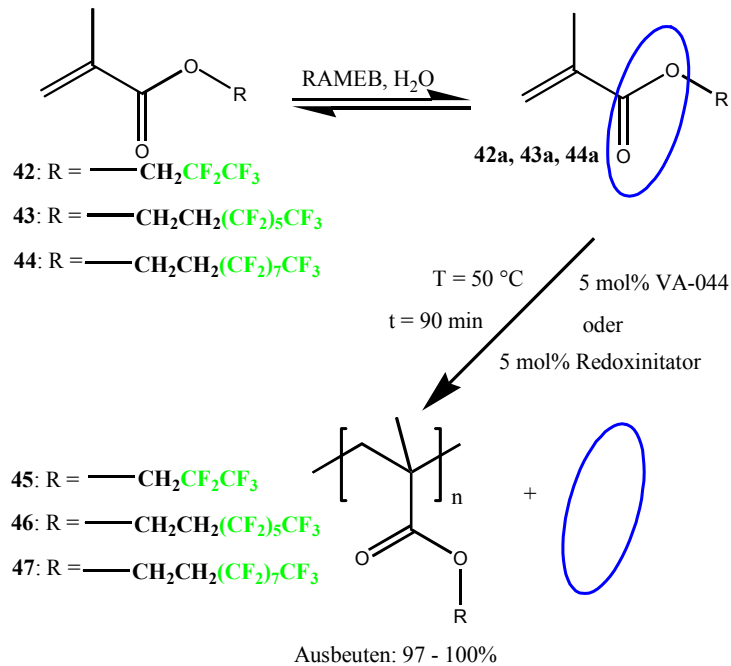
Wegen der Unlöslichkeit der monomeren, fluorierten Verbindungen in Wasser muss z. B. ein Emulgator und/oder ein organischer Colöser zugesetzt werden; d.h. die Polymerisation wird unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation oder in organischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen mit meistens einem fluorierten Surfactant durchgeführt.

Ihren Einsatz finden die fluorierten Polymere bei Antihafbeschichtungen, Textilien, Zement, Beton und als Zusatz zu Silikonen, um die wasserabstoßende und ölabstoßende Wirkung zu erhöhen. Ebenso haften die fluorierten Polymere auf hydrophoben Oberflächen wie z.B. auf Poly(tetrafluorethylen).

Diese typischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der fluorierten Monomere verbieten die Homo- bzw. Copolymerisation in Wasser ohne Zusatz von Tensiden oder Cosolventien, konnten aber durch die Verwendung von Cyclodextrinen als Löslichkeitsvermittler für die Monomere gelöst werden.

2.6.6.1 Homopolymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten

Die perfluorierten Methacrylate 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat (**42**), 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorocetylmethacrylat (**43**) und 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluordecylmethacrylat (**44**) wurden Gegenwart von einem Moläquivalent RAMEB in wässriger Lösung unter Verwendung von dem wasserlöslichen Azoinitiator VA-044 bzw. mit dem Redoxinitiatorsystem $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ homopolymerisiert (Abb. 99). Bei der Verwendung einer äquimolaren Menge von **42** in einer 48 Gew.% wässrigen RAMEB-Lösung (0.4 M) konnte eine klare Lösung von **42a** erzielt werden. Bei den anderen Monomeren wurden bei Einsatz äquimolarer Mengen keine klaren Lösungen erzielt.



Kontrollexperiment:
 Polymerisation von **43** in Wasser ohne RAMEB mit VA-044 unter sonst identischen
 Bedingungen: Ausbeute = 0.9%

Abb. 99: Homopolymerisation von perfluorierten Methacrylaten in Gegenwart von RAMEB in wässriger Lösung

Bei der Polymerisation der perfluorierten Methacrylate **42** – **44** wurden bereits nach 90 min Reaktionsdauer bei 50°C annähernd quantitative Umsätze an Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat) (**45**), Poly(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctylmethacrylat) (**46**) und Poly(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecylmethacrylat) (**47**) erreicht. Ein Kontroll-experiment, bei dem **43** unter den gleichen Bedingungen wie vor, jedoch ohne Cyclodextrin polymerisiert wurde, ergab nur einen Umsatz von 0.9%. Dies demonstriert den Einfluss der Cyclodextrinkomplexierung auf das Polymerisationsverhalten sehr deutlich. Auch wenn im Falle von **43** und **44** keine klare Ausgangslösungen erhalten wurden, so wirkt dennoch das Cyclodextrin als "Phasentransfer-Katalysator" für den Übergang der Monomere aus dem Monomertröpfchen in die wässrige Phase, in der dann die Polymerisation stattfindet.

2.6.6.2 Copolymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten

Wie bei der Homopolymerisation der perfluorierten Methacrylate, so wurden auch bei der Copolymerisation mit Styrol die Monomere in einer wässrigen RAMEB-Lösung komplexiert. Das molare Verhältnis perfluoriertes Methacrylat zu Styrol betrug in allen

Fällen 3:7 (Abb. 100). Die Polymerisation wurde durch wasserlösliche Initiatoren (Azoinitiator oder Redoxsystem) gestartet.

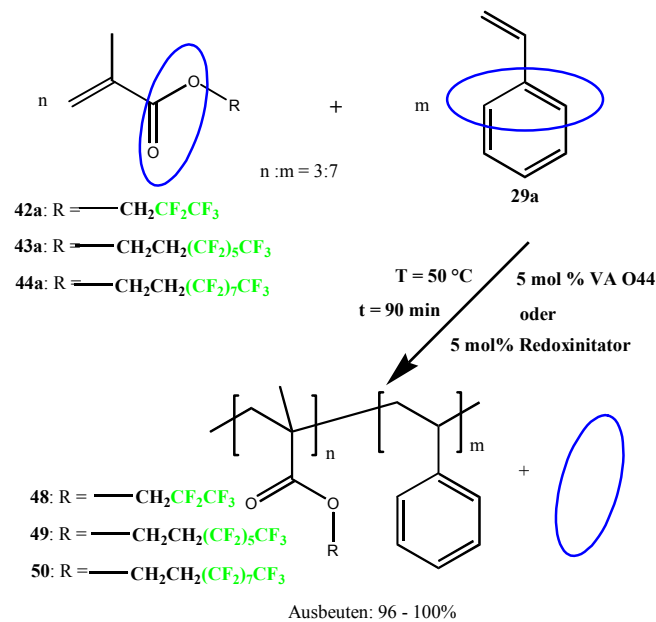


Abb. 100: Copolymerisation der perfluorierten Methacrylate mit Styrol in wässriger RAMEB-Lösung

Die Copolymerisation der perfluorierten Monomere **42**, **43** und **44** mit Styrol in wässriger RAMEB-Lösung führte auch hier in allen Fällen annähernd zur quantitativen Bildung der statistischen Copolymeren Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat-co-styrol) (**48**), Poly(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctylmethacrylat-co-styrol) (**49**) und Poly(1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecylmethacrylat-co-styrol) (**50**), welche durch Druckfiltration über einen Membranfilter isoliert wurden.

Dass es sich bei den erhaltenen Polymeren tatsächlich auch um statistische Copolymere und nicht etwa um Polymere mit Blockstruktur oder nebeneinander vorliegende Homopolymere handelte, konnte durch DSC und Löslichkeitsversuche bewiesen werden.

Die perfluorierten Homopolymere haben einen T_g von 69.5°C (**45**), 39°C (**46**) und 71°C (**47**). Polystyrol hat einen T_g von 100°C .

Bei den perfluorierten Copolymeren wurden die Glasübergangstemperaturen mit 79.9°C (**48**), 60°C (**49**) und 85°C (**50**) bestimmt (Tab. 20). Es tritt in keinem DSC Diagramm ein T_g von 100°C , der charakteristisch für Polystyrol wäre, auf.

Tab. 20: Glasübergangstemperaturen der perfluorierten Homopolymere und Copolymere

Homopolymer	45	46	47
Copolymer	48	49	50
T_g Homopolymer [°C]	69.5	39	71
T_g Copolymer [°C]	79.9	60	85

Weiterhin zeigten Lösungsversuche, dass keine nebeneinander vorliegende Homopolymere entstanden. Die perfluorierten Homo- und Copolymere sind einigermaßen gut in Freon 113 (1,1,2-Trichlortrifluorethan) löslich, aber nicht in THF oder Chloroform. Deshalb wurden die Copolymere mit THF, in welchem Polystyrol sehr gut löslich ist, versetzt und erwärmt. Nach Abkühlen der Gemische wurde die THF-Phase abfiltriert und einrotiert. Es konnte kein Polystyrol isoliert werden.

Aufgrund der Unlöslichkeit der Homo- und Copolymere in gängigen Lösemitteln gestaltete sich die Molekulargewichtsbestimmung sehr schwierig. Eine GPC in reinem Freon 113 schied aus technischen Gründen aus. Die Polymere **46** und **47** waren bei 60°C in N,N-Dimethylacetamid (DMAA) überhaupt nicht löslich. Von den anderen Polymeren waren nur kleine Anteile löslich, die dann mittels GPC mit DMAA als Eluent analysiert wurden. Folgende Molekulargewichte wurden dann ermittelt (PMMA-Standard) (Tab. 21):

Tab. 21: Molekulargewichtsbestimmung des in DMAA löslichen Anteils einiger perfluorierten Polymere bei 60°C (PMMA-Standard)

Polymer	M _n [g/mol ⁻¹]	PD
45	28000	1.42
48	24000	4.23
49	14000	1.83
50	14000	2.04

Mit der Laufmittelkombination Freon 113/Aceton, welche gerade noch technisch akzeptabel für die GPC war, ergaben sich für in diesem Gemisch lösliche Polymeranteile folgende Werte (PMMA-Standard) (Tab. 22):

Tab. 22: Molekulargewichtsbestimmung des in Freon113/Aceton löslichen Anteils einiger perfluorierten Polymere bei 20°C (PMMA-Standard)

Polymer	M_n [g/mol ⁻¹]	PD
45	117000	2.88
46	202000	2.42
48	80000	3.21
49	66000	4.9

Eine weitere Besonderheit stellte die Copolymerisation von 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (**51**) mit Stearylmethacrylat (**52**) in wässriger RAMEB-Lösung dar (Abb. 101).

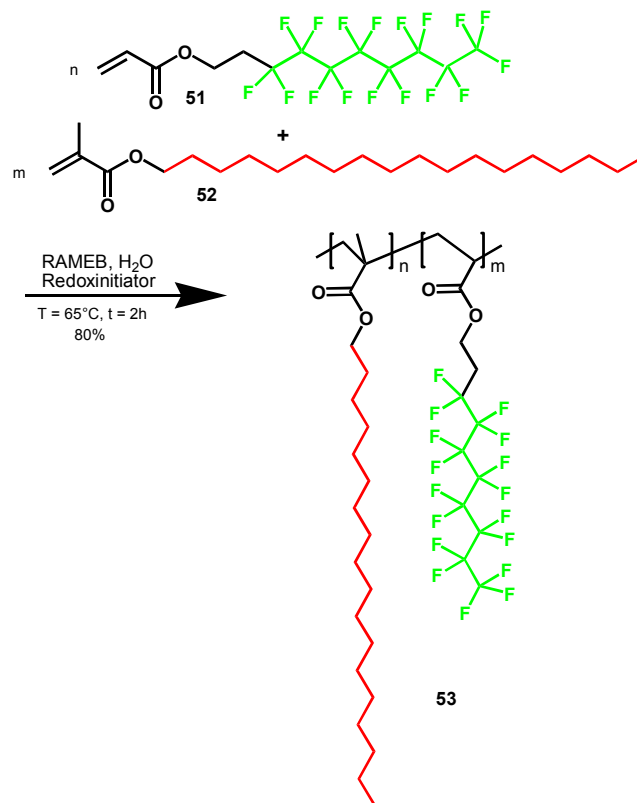


Abb. 101: Copolymerisation von **51** mit **52** in Gegenwart von RAMEB in wässriger Lösung.

Die Herstellung dieses Copolymers in Butylacetat wurde von Crevoisier et al⁶³ nur andeutungsweise erwähnt, jedoch ohne experimentelle Details.

Die Herstellung des Copolymers Poly(1H,1H,2H,2H-perfluordecylacrylat-co-stearylmethacrylat) (**53**) aus den beiden gegensätzlichen (fluorophil und fluorophob) hydrophoben Monomeren gelang in Wasser in Gegenwart von RAMEB nach nur 2 h

Reaktionszeit mit 80% Ausbeute. Ein Kontrollexperiment, in welchem die beiden Monomere in Ethylacetat unter Verwendung von AIBN copolymerisiert wurden, zeigte nach dieser Zeit nur 10% Umsatz. Die DSC's der beiden Copolymere zeigten keine signifikanten Unterschiede. Es sind breite endotherme Übergänge bei 32°C und 50°C zu erkennen, die auf ein flüssigkristallines Verhalten hinweisen.

Die Röntgenstreuung bei 20°C zeigte, dass dieses Polymer bei Raumtemperatur eine sehr hohe Ordnung aufweist (Abb. 102).

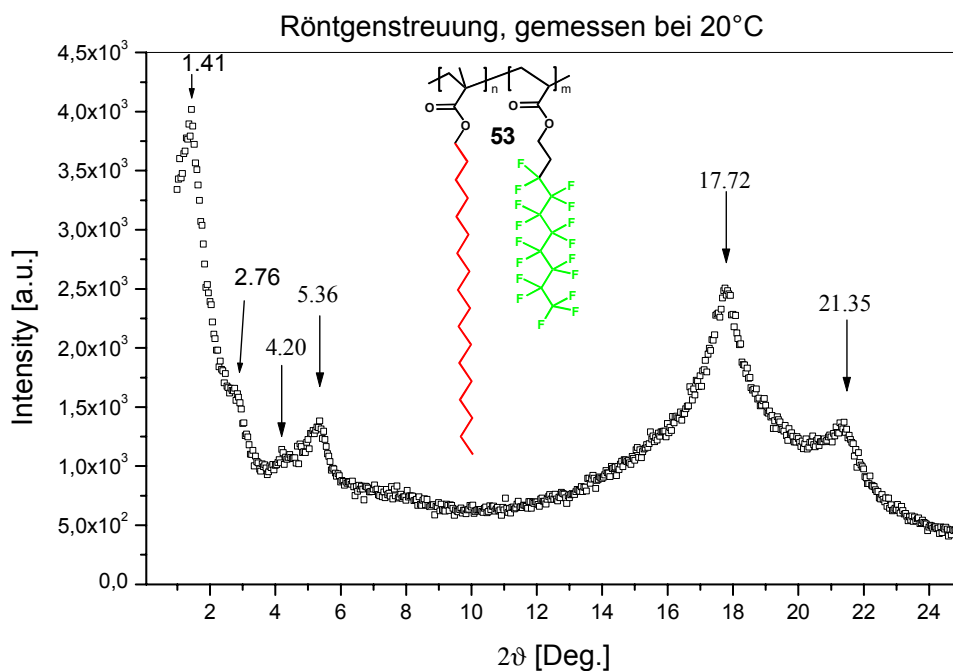


Abb. 102: Röntgenstreuung von **53** bei 20°C

Es sind mehrere Ordnungen von Bragg-peaks bei $2\theta = 1.41^\circ$ ($k = 1$, 62.6 Å), 2.76° ($k=2$, 31.9 Å), 4.20° ($k = 3$, 21.01 Å) und 5.36° ($k = 4$, 16.47 Å) zu erkennen (Tab. 23).

Tab. 23: Bragg-peaks bei der Röntgenstreuung von **53** mit den dazugehörigen Abständen

2θ [Deg.]	d [Å]
1.41	62.58
2.76	31.9
4.20	21.01
5.36	16.47
17.72	5.0
21.35	4.16

Dies deutet auf das Vorhandensein von Lamellen mit einer Periode von 62.6 Å hin. Weiterhin indiziert das Vorhandensein von Weitwinkel Bragg-Peaks bei $2\theta = 17.72^\circ$ und 21.35° , dass in diesen Lamellen beide, die aliphatischen und die perfluorierten Seitenketten, mit einem charakteristischen Abstand von 4.16 Å (aliphatische) und 5.0 Å (perfluorierte) kristallisieren können. Anhand dieser Daten kann man folgern, dass dieses Copolymer sich in einer lamellaren (oder smectischen) Phase organisiert (Abb. 103).

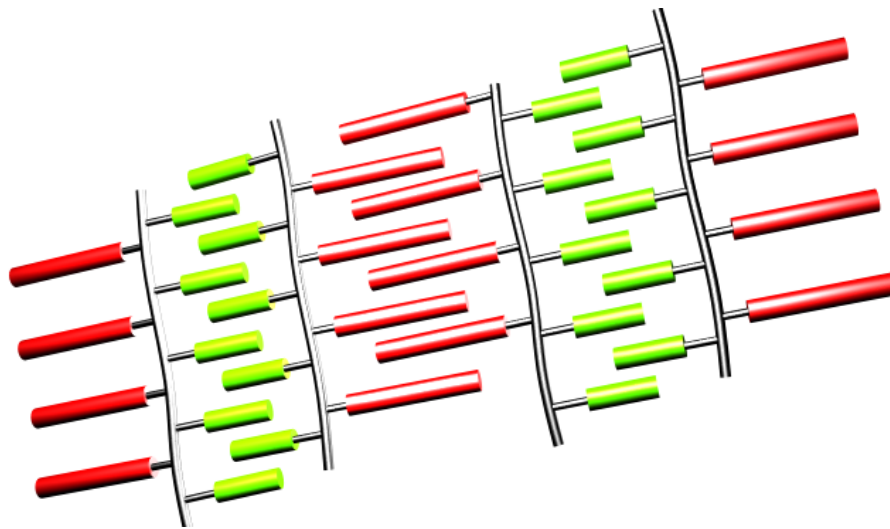


Abb. 103: Schematische Darstellung der smectischen Phase

Beim Erwärmen von **53** über 50°C geht dieses in die isotrope Phase über (Abb. 104).

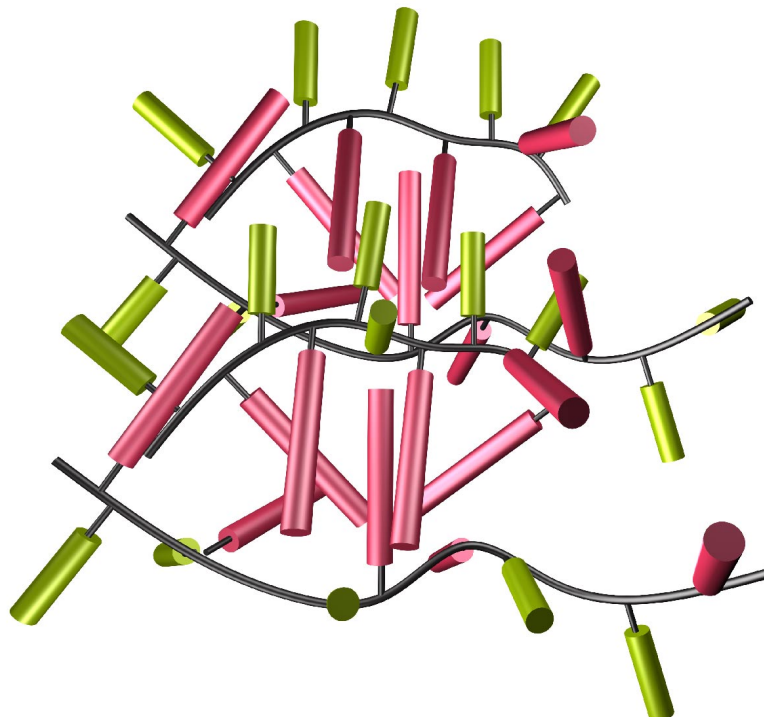
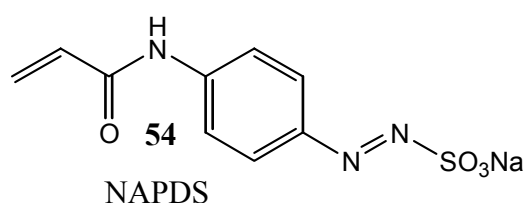


Abb. 104: Schematische Darstellung der isotropen Phase von **53**

2.6.7 Copolymerisation von Styrol mit Natrium-(4-phenylacrylamido)-diazosulfonat

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Cyclodextrine ist ihr Einsatz bei der Copolymerisation von ionischen wasserlöslichen Monomeren mit hydrophoben, kaum wasserlöslichen Monomeren, wie z. B. Styrol, in wässrigem Medium. Ein Beispiel für solch ein gegensätzliches Monomerenpaar ist die Copolymerisation von Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat (NAPDS) (**54**) mit Styrol.^d



Das wasserlösliche Diazosulfonat **54** konnte bisher in guten Ausbeuten nur mit verschiedenen (Meth)acrylaten in Lösemittelgemischen aus Wasser mit DMSO oder DMF copolymerisiert werden, wobei Produkte mit einem Molekulargewicht von etwa $M_n = 20000$ g/mol und einem Diazosulfonat-Gehalt über 20 Mol % erhalten wurden.^{64,65} Erste Versuche, z. B. (3-Vinylphenyl)-diazosulfonat mit Styrol in organischem Lösungsmittel, das, um die Monomere in der Ausgangsmischung zu lösen, etwas Wasser enthielt, zu copolymerisieren, führten zu niedermolekularen Produkten mit geringem Gehalt an der Azoverbindung. Weiterhin waren unter diesen Bedingungen die Ausbeuten an Polymer sehr niedrig (< 40 % in 60 h bei 20 Mol % Azomonomer in der Startmischung).⁶⁶ Die Ursache dafür liegt zum einen in dem großen Unterschied der Löslichkeit der beiden Comonomere; zum anderen in einem zunehmenden Effekt der Azoverbindung als Radikalfänger⁶⁷ bei höheren Reaktionstemperaturen und längeren Reaktionszeiten.

Für die gewünschte Anwendung der Diazosulfonatpolymere als vollständig wasserlösliche Photoresiste⁶⁸ sind jedoch Diazosulfonatgehalte von mindestens 20 Mol % und ausreichend

^d Die Versuche zu Kap. 2.6.7 wurden in Kooperation mit Frau Ute Schnöller (Synthese von **54**, AK Prof. Dr. O. Nuyken, TU München), Herrn Markus Eigner (Messung des UV-Abbauspektrums, AK Prof. Dr. B. Voit, Institut für Polymerforschung, Dresden) und im eigenen Arbeitskreis mit Herrn Patrick Glöckner (Messung der IR-Spektren von unbestrahlten und bestrahlten Polymerfilmen) durchgeführt.

hohe Molekulargewichte, um gute filmbildende Eigenschaften und hohe mechanische Stabilität zu erreichen, notwendig.

Angesichts dieser Probleme erwies sich die Anwendung von Cyclodextrinen bei der Copolymerisation dieser gegensätzlichen Comonomere geradezu als prädestiniert. Styrol lässt sich, wie bereits beschrieben, durch Komplexierung mit RAMEB sehr gut in eine wasserlösliche Form überführen. Daher sollte nun auch die Copolymerisation von NAPDS mit Styrol in wässrigem Medium ohne Zusatz von organischen Cosolventien möglich sein. Styrol wurde zuerst mit einer äquimolaren Menge an RAMEB in Wasser komplexiert. Anschließend wurde zu dieser wässrigen RAMEB/Styrol-Komplexlösung das wasserlösliche NAPDS gegeben. Die Copolymerisation dieser zwei Monomere in Wasser erfolgte in den molaren Start-Verhältnissen (Styrol:NAPDS) 9:1, 8:2 und 7:3 bei 40°C unter Initiierung mit dem wasserlöslichen Azoinitiator VA-044 (Abb. 105 und Tab. 24). Dabei konnte beobachtet werden, dass bei den Ansätzen I und II nach einiger Zeit eine Fällung von festem Polymer zu beobachten war, während bei Ansatz III die Reaktionslösung auch nach beendeter Polymerisation noch klar war. Die Copolymere Poly(styrol-co-natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat) **55 I-III** wurden durch Eintropfen des Reaktionsgemisches in n-Butanol vollständig ausgefällt, mit Isopropanol und t-Butyl-methylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei 80 – 95% d. Th. nach nur 12 (**55 I**) bis 36 h (**55 II+III**) Reaktionszeit.

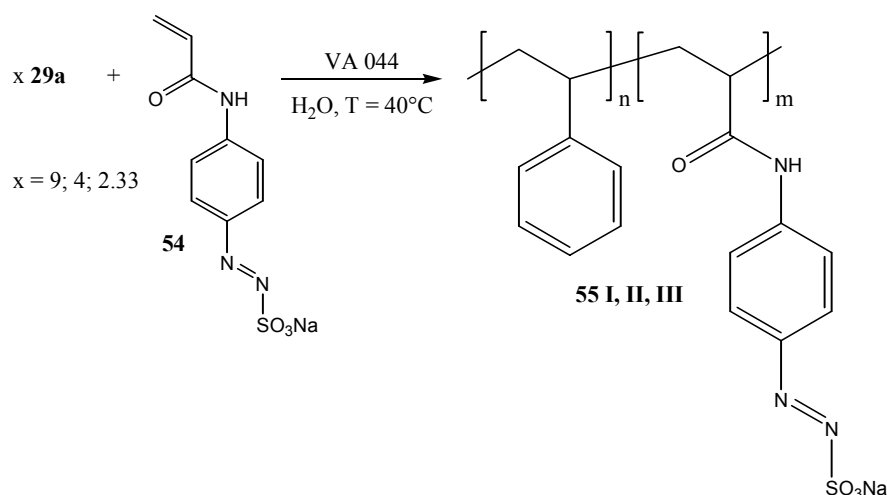


Abb. 105: Copolymerisation von Styrol mit NAPDS (**54**) in wässriger RAMEB-Lösung

Tab. 24: Übersicht der Reaktionsparameter und Ergebnisse für die Copolymerisation von Styrol mit Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat (NAPDS) (**54**) in wässriger RAMEB-Lösung

Polymer	molares Start-Verhältnis	RAMEB	NAPDS	Styrol	Ausbeute	M_n	PD
55	NAPDS:Styrol	[g]/[mmol]	[g]/[mmol]	[g]/[mmol]	[%]	[g·mol ⁻¹]	
#							
I	1:9	21.6/16.2	0.5/1.8	1.69/16.2	80	24000	2.5
II	2:8	19.2/14.4	1.0/3.6	1.50/14.4	95	15000	2.5
III	3:7	16.8/12.6	1.5/5.4	1.32/12.6	95	14000	2.4

Die erhaltenen Copolymere **55 I-III** wurden mittels GPC, ¹H-NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Zusammensetzung der Copolymere wurde durch Elementaranalyse und UV-vis-Spektroskopie ermittelt (Tab. 25). In allen Fällen wurde gefunden, dass der im Copolymer gefundene Azogehalt niedriger war als in der Startmischung. Dies bedeutet, dass das Azomonomer **54** weniger reaktiv ist als Styrol. Die Unterschiede zwischen den durch Elementaranalyse und UV-Spektroskopie gefundenen Werten für die Copolymere **55 II+III** können durch die Selektivität der beiden unterschiedlichen Methoden erklärt werden. Die Bestimmung des Azo-Gehaltes durch UV-Spektroskopie basiert auf dem Absorptionskoeffizienten der Modellverbindung Natrium 4-(acetylamido)-phenyldiazosulfonat ($\epsilon_{330} = 17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dadurch ist diese Methode nur selektiv für das Diazosulfonatchromophor geeignet, während durch Elementaranalyse der gesamte Stickstoffgehalt einer Probe bestimmt wird.

Tab. 25: Bestimmung des Gehaltes an **54** im Copolymer durch Elementar- und UV-Analyse

Polymer 55 #	NAPDS (54) in Startmischung		NAPDS (54) im Copolymer (Gew. %)		
	mol %	Gew. %	berechnet	gefunden E.A.*	gefunden UV
I	10	22.8	22.8	18.4	18.0
II	20	40.0	40.0	28.8	32.2
III	30	53.2	53.2	30.0	29.0

*1 g von **54** enthält 0.1516 g N. Der Azosulfonat Gehalt im Copolymer wurde berechnet durch:
 $\% \mathbf{54} = \% \text{N (E.A.)} / 0.1516$.

Da durch den Abbau der Diazosulfonatgruppen (hervorgerufen bei der Aufarbeitung durch z.B. Säuren, Tageslicht etc) Azobenzolderivate entstehen, werden diese bei der Elementaranalyse mitbestimmt. Da es auch schwierig war, Cyclodextrin vollständig von Copolymer **55 III** selbst nach mehrmaligem Waschen und Dialyse über mehrere Tage zu entfernen, konnte ein geringer Abbau der Diazosulfonatgruppen wahrscheinlich nicht verhindert werden. Selbst nach intensiver Aufarbeitung blieb ein geringer Anteil in dem Copolymer zurück. Die starke Fixierung des Cyclodextrins am Polymer lässt sich wahrscheinlich durch die Tatsache erklären, dass aromatische Sulfonate dazu neigen, durch Ausbilden von H-Brücken zwischen den Sulfonatgruppen und den Hydroxygruppen des Cyclodextrins, Komplexe zu formen, wie für Poly(4-natriumstyrolsulfonat) berichtet wurde.⁶⁹ Alle Copolymere waren löslich in DMF oder DMSO, Copolymer **55 III** war auch wasserlöslich. Die Molekulargewichte lagen in einem Bereich von 14000-24000 g/mol, der relativ hoch für die eingesetzte Initiatorkonzentration ist. Weiterhin zeigten die Copolymere in der GPC eine monomodale Verteilung mit einer unerwartet geringen Polydispersität. Mit zunehmendem Azogehalt wurde eine Abnahme des Molekulargewichts beobachtet; dieser Effekt war aber weniger ausgeprägt als bei früheren Versuchen in Abwesenheit von Cyclodextrin, bei denen bei einem Azogehalt im Copolymer von 9 Mol% (vergleichbar zu **55 I**) nur ein Molekulargewicht von 5800 g/mol erzielt werden konnte.^{70,71}

In Abb. 106 ist eine GPC-Analyse von **55 III** mit RI-, UV- und Chiralitätsdetektion mit DMF als Eluent dargestellt.

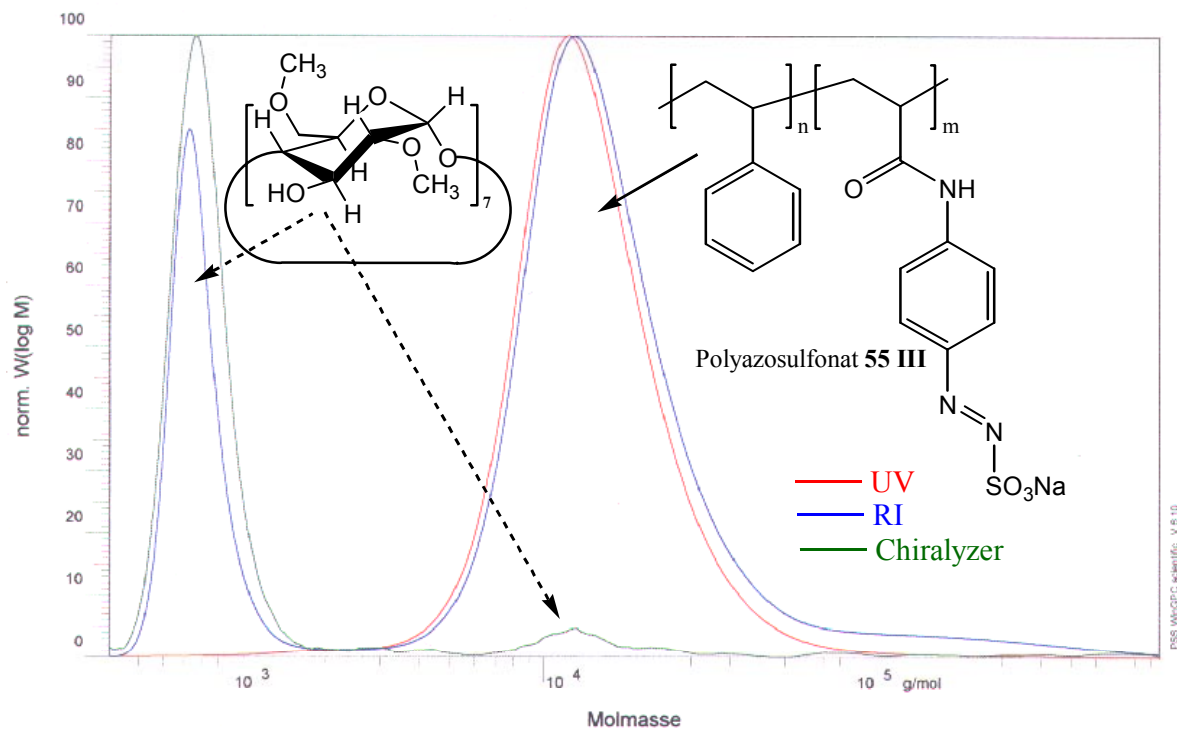


Abb. 106: GPC-Analyse von Copolymer **55 III** RI-, UV- und Chiralitätsdetektion

Durch die Chiralitätsdetektion ist zu erkennen, ob das chirale Cyclodextrin nur im Gemisch mit dem Polymer isoliert wurde, oder ob es am Polymer z.B. durch Bildung einer stabilen Wirt-Gast Verbindung komplexiert ist. DMF ist normalerweise ein sehr gutes Lösemittel für Cyclodextrine. Im GPC-Diagramm ist es daher auch im niedermolekularen Bereich bei 1000 g/mol über die RI- und Chiralitätsdetektion zu erkennen; UV-Absorption ist nicht zu erkennen, was beweist, dass das Copolymer frei von monomeren Verunreinigungen ist. Im eigentlichen Polymerbereich bei 10^4 g/mol ist neben der UV-Absorption und dem RI-Signal ein Chiralitätssignal erkennbar, welches beweist, dass das Cyclodextrin keine Verunreinigung des Polymeren ist, sondern über einen (selbst in DMF) stabilen Komplex mit der Azosulfonateinheit am Copolymer gebunden ist. Polystyrol, welches in Gegenwart von Cyclodextrin hergestellt wurde, zeigt bei der GPC-Analyse kein Chiralitätssignal im Polymerbereich, was wiederum beweist, dass die Komplexbildung mit der Azosulfonateinheit erfolgt.

Aufgrund dieser Feststellung wurde die Komplexbildungskonstante von **54** mit RAMEB über UV-Differenzspektroskopie bestimmt (Abb. 107). Dabei wurde $K = 1250 \text{ M}^{-1}$ berechnet.

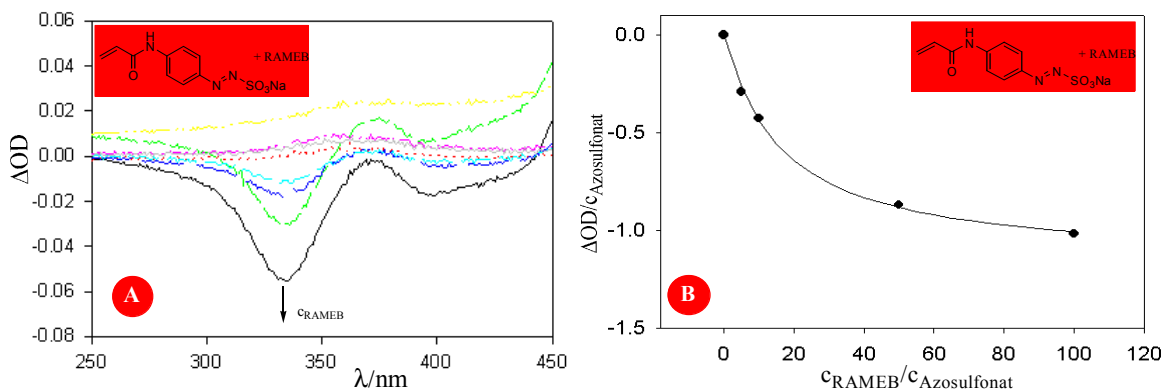


Abb. 107: Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von **54** mit RAMEB über UV-Differenzspektroskopie. **A:** Differenzspektren bei const. Azosulfonatkonzentration und verschiedenen RAMEB-Konzentrationen. **B:** Anpassung der Fitfunktion (ΔOD bei $\lambda = 340$ nm nach Abzug der Basislinien). $K = 1250 \text{ M}^{-1}$

Dieser Wert ist viel höher als der für Styrol ($K = 500 \text{ M}^{-1}$) bestimmte. Damit wird auch die Beobachtung erklärbar, dass bei der Zugabe von **54** zu einer wässrigen RAMEB/Styrol-Lösung, die vorher klar war, eine Trübung auftritt. Aufgrund der höheren Komplexstabilität verdrängt das Azosulfonat **54** das Styrol aus dem Cyclodextrin, was zu einer Trübung der Lösung durch die Bildung feiner Styrol Monomertröpfchen führt. Deshalb bindet RAMEB auch am Copolymer **55** an. In wässriger Lösung ist somit folgende Copolymerstruktur vorstellbar (Abb. 108):

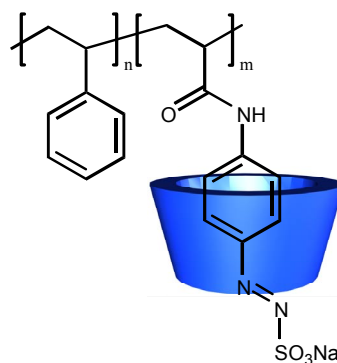


Abb. 108: Mögliche Struktur von Copolymer **55** in Gegenwart von Cyclodextrin

Die Chromophore in den Copolymeren haben ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 324$ nm in DMSO. Aufgrund deren hohen Absorptionskoeffizienten ($\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) kann ein schneller photochemischer Abbau durch UV-Licht geeigneter Wellenlänge beobachtet werden. Die Bestrahlung der Copolymere führt zu einer Zersetzung des Azochromophors; durch die Abspaltung der polaren Sulfonatgruppe wird eine Änderung der Löslichkeit bewirkt. Die Bestrahlung von Copolymerfilmen führt zu vernetzten, DMF-unlöslichem

Material. Der Abbau der Copolymerfilme konnte durch IR-Spektroskopie aufgrund der Abnahme der Bande bei 850 cm^{-1} (1,4-substituierter aromatischer Ring) und der zunehmenden Bildung einer neuen Bande bei 1650 cm^{-1} überprüft werden (Abb. 109).

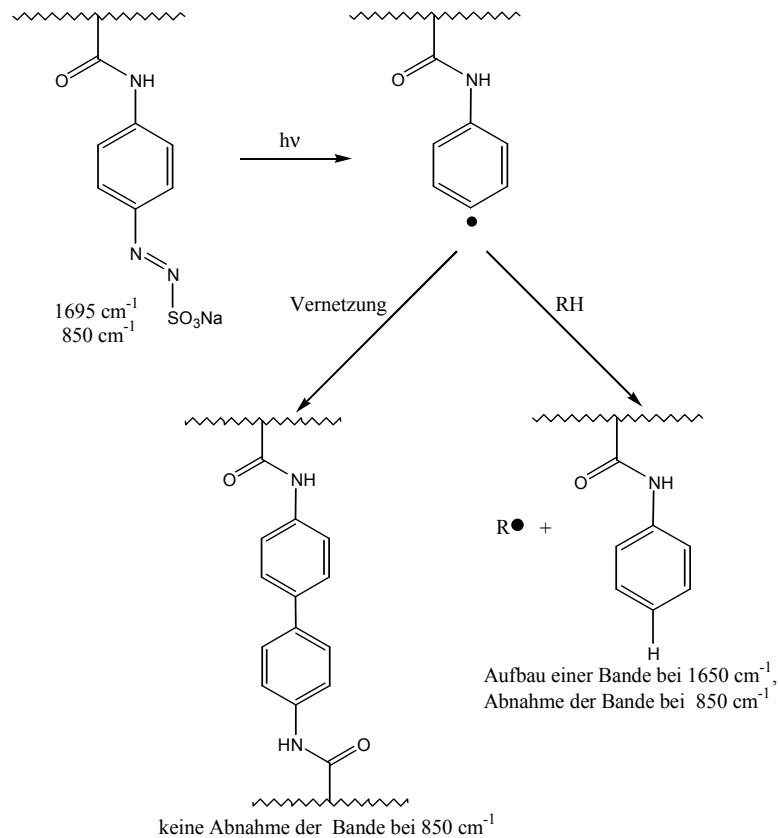


Abb. 109: Überprüfung des Copolymerabbaus **55** durch Bestrahlung mit IR-Spektroskopie

Weiterhin wurde eine wässrige Lösung von Copolymer **55 III** auf einen Objektträger aufgetragen. Nach Trocknung des Filmes wurde dieser mit einer Aluminiumfolie, aus der das Wort "CYCLO" ausgeschnitten war, abgedeckt und mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurde der Objektträger mit Wasser abgespült, wobei die belichteten Ausschnitte als Relief erhalten blieben (Abb. 110).

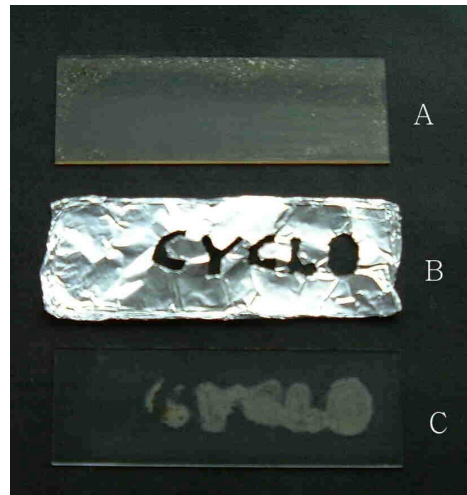


Abb. 110: A: Aus Wasser aufgetragener Copolymerfilm **55 III**. B: Maske aus Aluminiumfolie mit dem ausgeschittenem Wort "CYCLO". C: Nach Bestrahlung und nach Abspülen mit Wasser

Der Abbau der Copolymere in Lösung wurde mit UV-vis Spektroskopie untersucht. Abb. 111 zeigt die erhaltenen Spektren von **55 III**, die nach je 2 s Bestrahlungsdauer aufgenommen wurden.

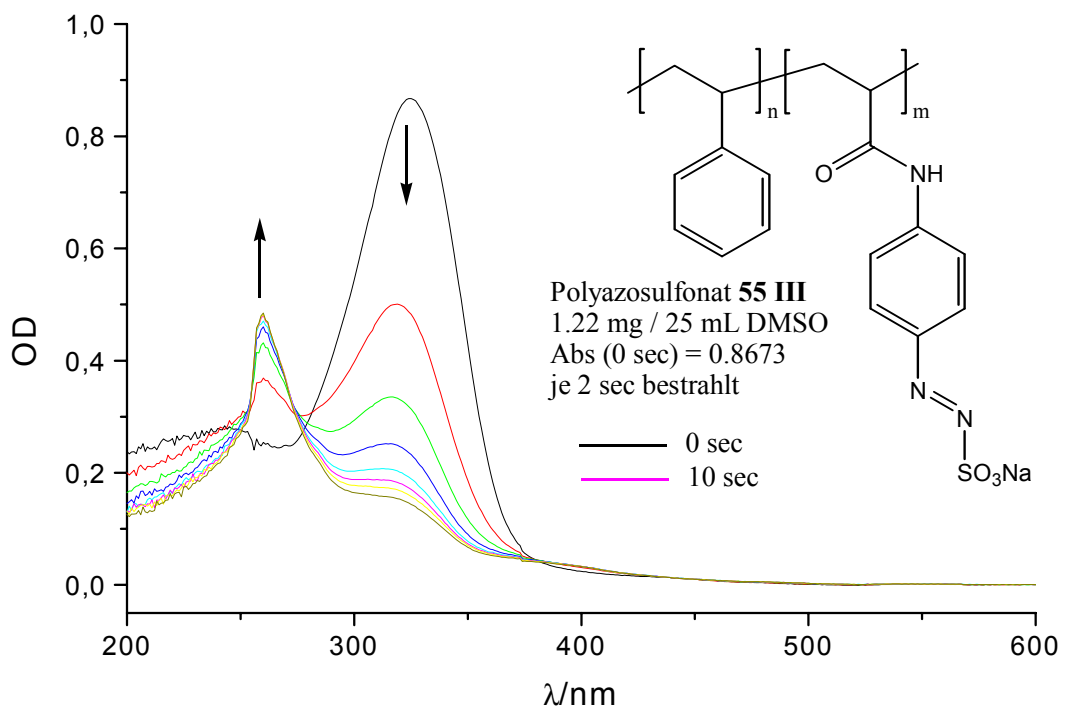


Abb. 111: UV-vis-Spektren von Copolymer **55 III** in DMSO nach je 2 s Bestrahlung

Nach 15 s Bestrahlungsdauer war das Diazosulfonat vollständig zersetzt.

Ausgehend von den beschriebenen Ergebnissen kann man feststellen, dass die Copolymerisation von hydrophoben mit wasserlöslichen Monomeren erfolgreich in

wässrigem Medium unter Verwendung von Cyclodextrinen als Wirt-Komponente ausgeführt werden konnte und der Einsatz von organischen Lösemittel oder Lösemittelmischungen nicht länger notwendig ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die freie radikalische Copolymerisation von **54** mit Styrol in wässriger Cyclodextrinlösung, auch nach relativ kurzen Reaktionszeiten, zu hohen Ausbeuten an Copolymeren mit hohem Molekulargewicht führte. Außerdem wurde gezeigt, dass die Nebenreaktion der Diazosulfonate als Radikalfänger vermindert werden konnte.

2.7 Polymerisationen unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens

Bei den vorangegangenen beschriebenen Polymerisationen wurde immer im Batch-Verfahren, d.h. die gesamte Monomermenge befand sich zu Reaktionsbeginn im Polymerisationsgefäß, gearbeitet. Dabei fielen die Polymere aufgrund der Koagulation der Partikel aus und konnten so durch Filtration isoliert werden.

Nun wurde überprüft, welchen Einfluss das Cyclodextrin auf die Polymerisation von Monomeren hat, wenn im Zulauf-Verfahren gearbeitet wird. Hierbei wurde das Monomer über einen bestimmten Zeitraum zu einer wässrigen Lösung von Cyclodextrin, in der sich auch der wasserlösliche Initiator befand, zugetropft. Dabei wurde nicht mehr, wie beim Batch-Verfahren, in äquimolaren Verhältnissen von Monomer zu Cyclodextrin gearbeitet, sondern das Cyclodextrin wurde im Unterschuss (0-20 Gew.% bezogen auf die eingesetzte Monomermenge), d.h. 0 – 1.74 mol% in Bezug auf das Monomer, eingesetzt.

Für einen typischen Versuch, bei dem 0-1 g Cyclodextrin in 50 ml Wasser gelöst sind ($c_{\text{Cyclodextrin}} \approx 0 - 0.015 \text{ M}$), ergeben sich z.B. für Styrol ($K = 500 \text{ M}^{-1}$), welches zugetropft wird, folgende Anfangsbedingungen: Bei der ersten Monomerzugabe zu der Cyclodextrinlösung werden ca. 0.02 g Styrol eingetropft. Die Konzentration von Styrol in der wässrigen Phase beträgt dann $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Damit beträgt der Anteil an Cyclodextrin-komplexiertem Styrol für eine 0.015 M Cyclodextrinlösung 85% (siehe auch Tab. 3). Durch dieses Verfahren werden geringere Cyclodextrinmengen benötigt und die Polymerisation verläuft gleichmäßiger. Ein weiterer Vorteil ist, dass in vielen Fällen stabile Latices erhalten werden, die dann weiterverarbeitet werden können (sehr wichtig für industrielle Anwendungen).

2.7.1 Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten in Gegenwart von Cyclodextrin

Diese Methode wurde nun zuerst auf die Polymerisation von perfluorierten Meth(arylaten) angewendet. Bei der Polymerisation von 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat (**42**), welches in eine 0.015 M RAMEB-Lösung (20 Gew.% bez. auf **42**), die $K_2S_2O_8$ als wasserlöslichen Initiator enthielt (Abb. 112), eingetropft wurde, konnte zu Beginn der Polymerisation eine stabile Dispersion erhalten werden. Diese koagulierte aber gegen Reaktionsende, was sich durch Niederschlag von größeren Polymerpartikelchen zeigte.

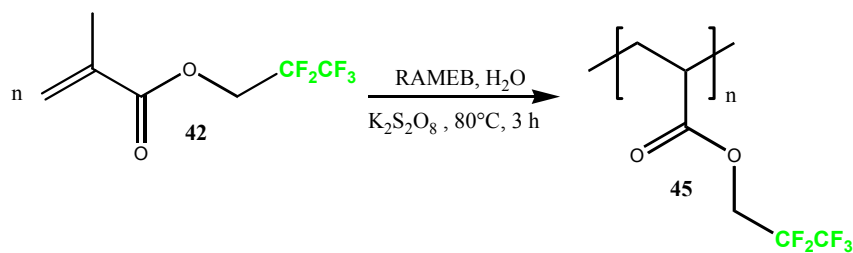


Abb. 112: Polymerisation von **42** unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens

Eine Analyse der in Wasser redispersierten Polymerpartikel **45** durch SEM (Abb. 113) zeigte, dass der Niederschlag aus unterschiedlich großen Polymerkügelchen zusammengesetzt ist.

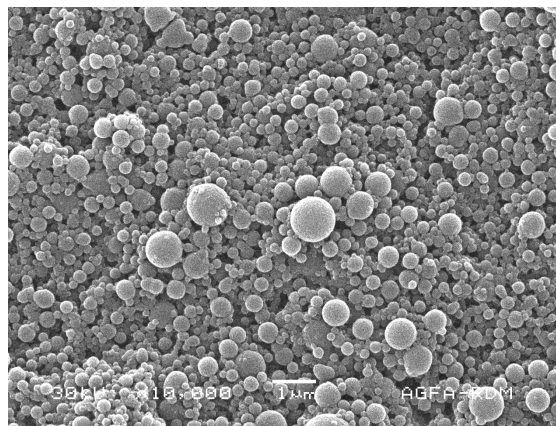


Abb. 113: SEM-Aufnahme der redispersierten Polymerpartikel von **45**

Unter diesen Bedingungen wird für das fluorierte Monomer keine stabile Dispersion erhalten, sondern das System koaguliert gegen Ende der Reaktion.

Weiterhin wurde die Polymerisation von 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (**51**) unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens untersucht (Abb. 114).

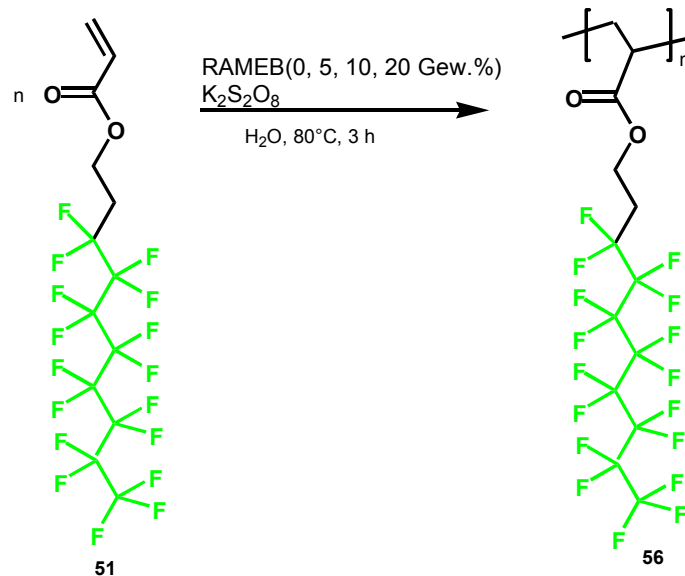


Abb. 114: Polymerisation von **51** unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens unter Verwendung unterschiedlicher Cyclodextrinmengen

Dabei wurde die Bildung von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluordecylacrylat) (**56**) nach 3 h Reaktionsdauer nur bei dem Ansatz mit 20 Gew.% Cyclodextrin beobachtet. Bei den geringeren Cyclodextrinkonzentrationen wurde nach dieser Zeit überhaupt keine Polymerbildung beobachtet.

2.7.2 Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Cyclodextrin

Durch Anwendung des Zulauf-Verfahrens bei der Polymerisation von Styrol unter Verwendung verschiedener Cyclodextrinmengen (Abb. 115) konnten sehr stabile Latices erhalten werden.

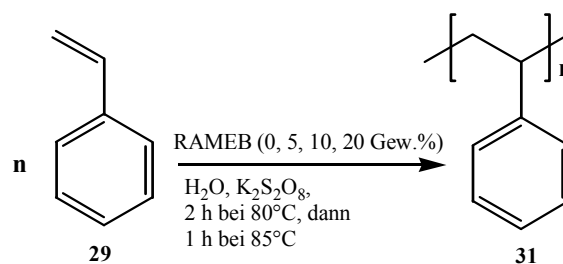


Abb. 115: Polymerisation von Styrol unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens in Gegenwart verschiedener Mengen Cyclodextrin

Zu Beginn der Reaktion wurde festgestellt, dass die Proben mit Cyclodextrin nach 4 min bereits eine bläuliche Opaleszenz zeigten, während ohne CD dies erst nach 10 min zu beobachten war. Je höher die Cyclodextrinkonzentration war, um so eher wurden die Proben milchig-weiß. Dies war nach ca. 10 – 15 min bei allen CD-enhaltenden Proben zu beobachten, während sich die Referenzprobe, d.h. ohne CD, viel langsamer nach erst ca. 35 min in eine trübe Dispersion umwandelte.

Auffällig war, dass die Polydispersitäten in Gegenwart von Cyclodextrin viel kleiner waren als bei dem Kontrollexperiment ohne Cyclodextrin (**31 I**). Ebenso zeigten die in Gegenwart von Cyclodextrin hergestellten Polymere **31 II-IV** eine sehr enge Teilchengrößenverteilung (PSD) im Gegensatz zum Polymer **31 I**, welches ohne Cyclodextrin hergestellt wurde. Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser (APS) nahmen mit steigender Cyclodextrinmenge von Polymer **31 I** (403 nm) über **31 II** (358 nm) bis **31 III** (267 nm) ab und nahmen bei **31 IV** (318 nm) wieder zu (Tab. 26).

Tab. 26: Übersicht der Reaktionsparameter und Ergebnisse bei der Polymerisation von Styrol unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens in Gegenwart unterschiedlicher Cyclodextrinmengen

Polymer	RAMEB [g]	Wasser [g]	K₂S₂O₈ [g]	Styrol [g]	M_n [g/mol]	PD	APS [nm]	PSD
31 I	0	50	0.05	4.5	62000	6.46	403	breit
31 II	0.25	50	0.05	4.5	41000	4.02	358	eng
31 III	0.5	50	0.05	4.5	33000	3.07	267	eng
31 IV	1.0	50	0.05	4.5	39000	2.77	318	eng

Die Abb. 116–118 zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der erhaltenen Polystyrol Latices **31 I – 31 III**. Zu erkennen ist die breite Partikelgrößenverteilung des ohne CD erhaltenen Latex (Abb. 116) gegenüber der engen Verteilung der in Gegenwart von CD synthetisierten Polymere **31 II** (Abb. 117) und **31 III** (Abb. 118).

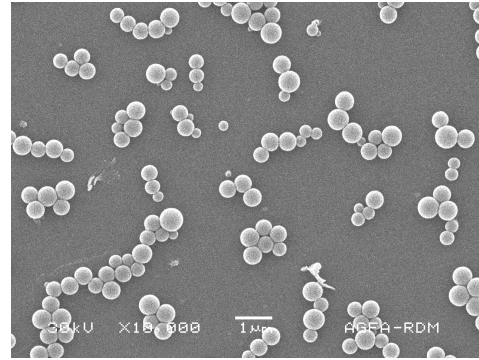
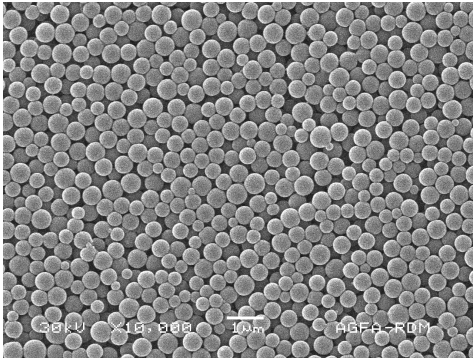


Abb. 116: SEM-Aufnahme von Polystyrol Latex **31 I** (ohne Cyclodextrin). Es ist eine sehr breite Größenverteilung zu erkennen.

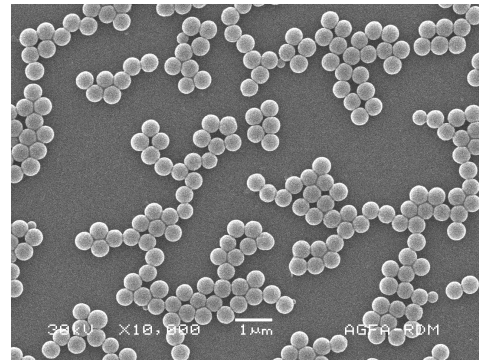
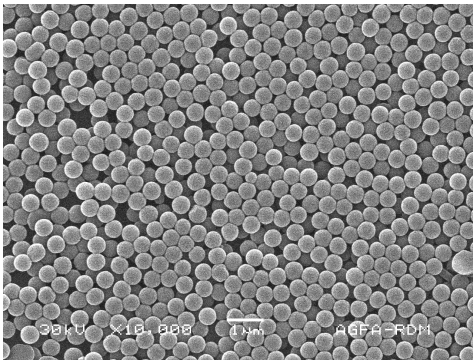


Abb. 117: SEM-Aufnahme von Polystyrol Latex **31 II** (5 Gew.% Cyclodextrin). Es ist eine enge Größenverteilung zu erkennen. $\varnothing = 358 \text{ nm}$

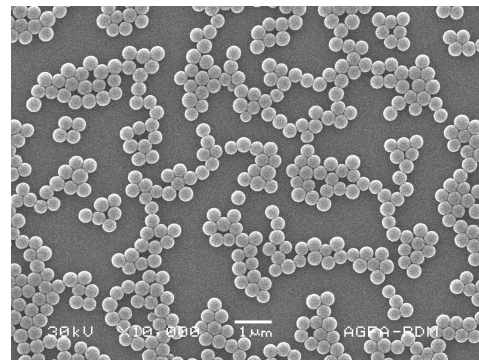
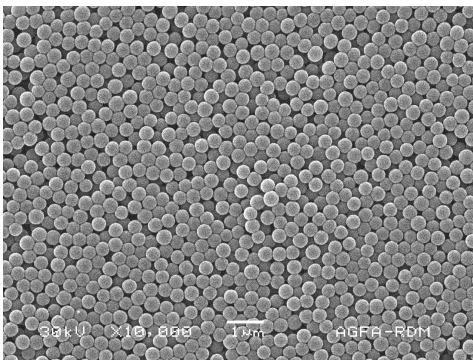


Abb. 118: SEM-Aufnahme von Polystyrol Latex **31 III** (10 Gew.% Cyclodextrin). Es ist eine enge Größenverteilung zu erkennen. $\varnothing = 267 \text{ nm}$

2.7.3 Polymerisation von MMA in Gegenwart von Cyclodextrin

Wie bei Styrol wurde auch die Polymerisation von MMA nach dem Zulauf-Verfahren bei Anwesenheit verschiedener Cyclodextrinmengen (Abb. 118) durchgeführt, wobei stabile Latices erhalten wurden.

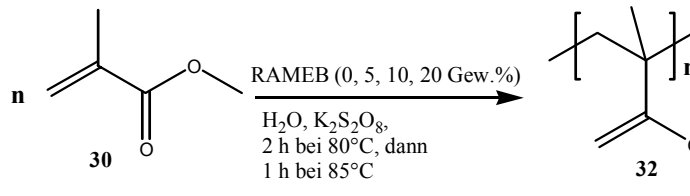


Abb. 118: Polymerisation von MMA unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens in Gegenwart verschiedener Mengen Cyclodextrin

Auch hier wurde beobachtet, dass bei den höheren CD-Konzentrationen die farblose Trübung früher eintrat als bei den Versuchen mit geringer CD-Menge.

Die Polydispersitäten in Gegenwart von Cyclodextrin lagen zufällig in der gleichen Größenordnung wie beim Kontrollexperiment ohne Cyclodextrin (**32 I**). Ebenso zeigten die in Gegenwart von Cyclodextrin hergestellten Polymere **32 II-IV** eine enge Teilchengrößenverteilung (PDS). Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser (APS) nahmen mit steigender Cyclodextrinmenge zu (Tab. 27).

Tab. 27: Übersicht der Reaktionsparameter und Ergebnisse bei der Polymerisation von MMA unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens in Gegenwart unterschiedlicher Cyclodextrinmengen

Polymer	RAMEB	Wasser	K ₂ S ₂ O ₈	MMA	M _n	PD	APS[nm]	PSD
32	[g]	[g]	[g]	[g]	g/mol			
I	0	50	0.05	4.7	32000	2.2	292	weniger eng
II	0.25	50	0.05	4.7	31000	2.13	297	eng
III	0.5	50	0.05	4.7	37000	2.06	517	eng
IV	1.0	50	0.05	4.7	32000	2.28	588	eng

Die Abb. 119–122 zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der erhaltenen PMMA Latices **32 I – 32 IV**.

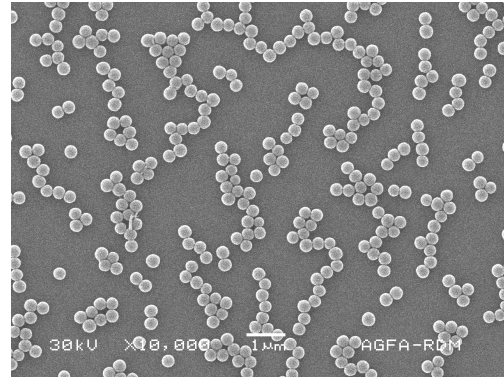
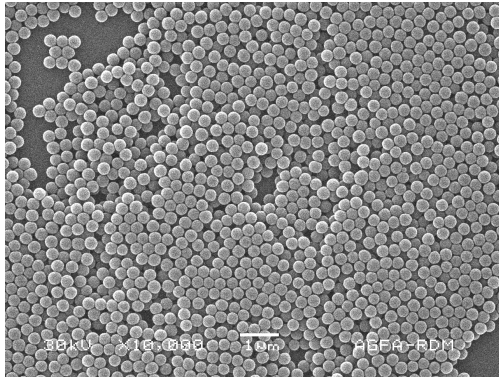


Abb. 119: SEM-Aufnahme von PMMA Latex **32 I** (ohne Cyclodextrin). $\varnothing = 292 \text{ nm}$

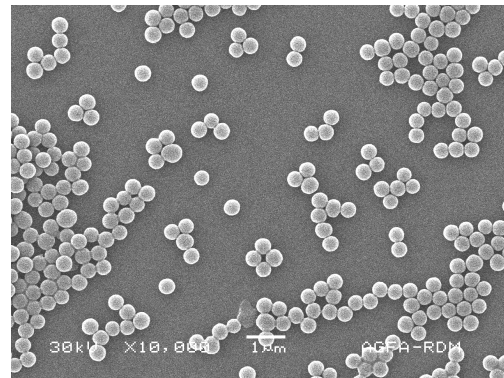
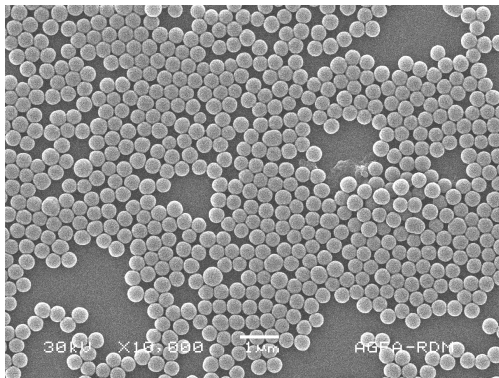


Abb. 120: SEM-Aufnahme von PMMA Latex **32 II** (5 Gew.% Cyclodextrin). $\varnothing = 297 \text{ nm}$

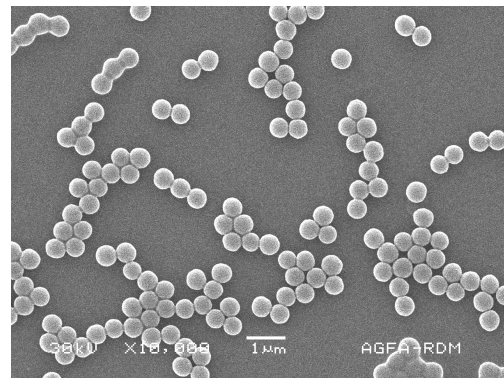
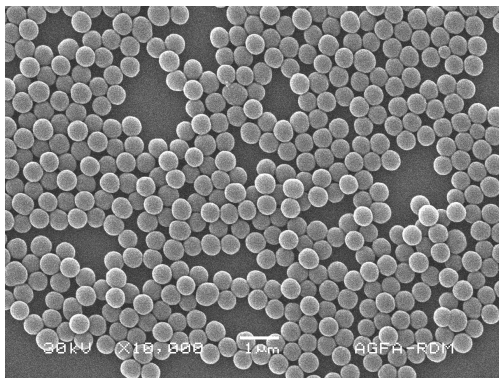


Abb. 121: SEM-Aufnahme von PMMA Latex **32 III** (10 Gew.% Cyclodextrin). $\varnothing = 517 \text{ nm}$

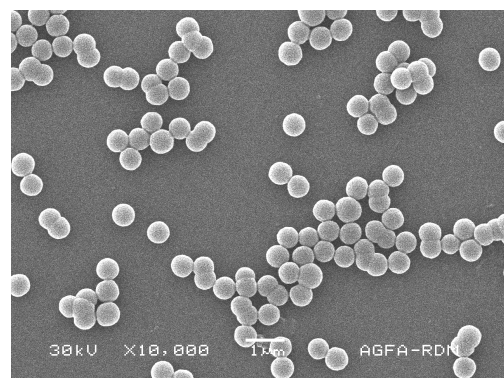
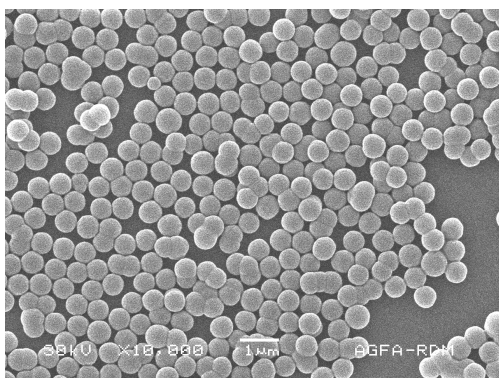


Abb. 122: SEM-Aufnahme von PMMA Latex **32 IV** (20 Gew.% Cyclodextrin). $\varnothing = 588 \text{ nm}$

Hier spiegelt sich der Einfluss des CD's in erster Linie in einer Zunahme der Teilchengröße. Da die Umsätze in allen Beispielen quantitativ waren, lässt sich durch die Anwendung von Cyclodextrinen die gewünschte Teilchengröße einstellen, ohne die anderen Reaktionsparameter zu ändern. Drastische Unterschiede in der Größenverteilung der Polymerpartikel, wie sie bei der Styrol-Polymerisation mit und ohne Cyclodextrin gefunden wurden, konnten bei der MMA-Polymerisation nicht beobachtet werden. Es ist aber auch anzumerken, dass die CD-Komplexe mit dem relativ hydrophilen MMA im Vergleich zum sehr hydrophoben Styrol nicht besonders stabil sind. Dies könnte auch ein Grund für die bei der Styrol-Polymerisation gefundenen signifikanten Unterschiede zwischen dem Kontrollexperiment ohne CD und der Reaktion in Gegenwart von CD in Bezug auf die Teilchengrößenverteilung sein.

2.7.4 Polymerisation von n-Butylmethacrylat in Gegenwart von Cyclodextrin

Rimmer et al.⁷² beschrieben Experimente, bei denen sie n-Butylmethacrylat (**57**) in Gegenwart verschiedener Mengen an nativem β -Cyclodextrin im Batch-Verfahren polymerisierten. Dabei erhielten sie Latices, die auch noch Koagulum enthielten.

Deshalb wurde nun untersucht, ob durch das Zulauf-Verfahren ein Unterschied in Bezug auf Teilchengröße und vorhandenem Koagulum zu erwarten ist. Dazu wurde die Polymerisation von **57** einmal im Batch-Verfahren in Gegenwart von 5.3 Gew.% RAMEB und zum Vergleich unter Zulauf-Bedingungen, bei der **57** über einen Zeitraum von 3 h zugetropft wurde, unter sonst identischen Reaktionsparametern durchgeführt (Abb. 123).

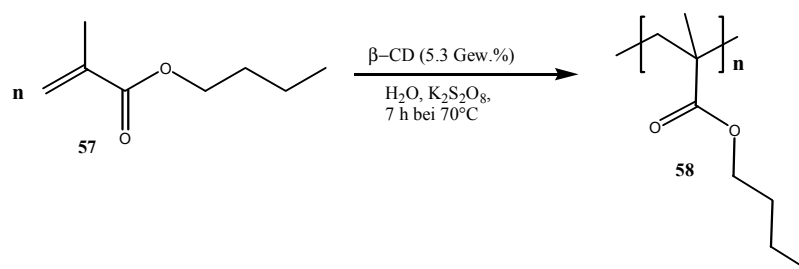


Abb. 123: Polymerisation von n-Butylmethacrylat in Gegenwart von β -Cyclodextrin

Die beiden erhaltenen Poly(n-butylmethacrylat) Latices **58** wurden auf ihren Gehalt an Koagulum, sowie auf Molekulargewicht, Polydispersität und Teilchengröße untersucht (Tab. 28).

Tab. 28: Übersicht der Reaktionsparameter und Ergebnisse bei der Polymerisation von N-Butylmethacrylat unter batch- und semi-continuous Bedingungen in Gegenwart von nativem β -CD

Polymer 58	β -CD [g]	Wasser [g]	K ₂ S ₂ O ₈ [g]	57 [g]	M _n g/mol	PD	Koagulum %	APS [nm]
Batch	1.6	125	0.25	30	115000	4.2	5.1	717
Semi-continuous	1.6	125	0.25	30	120000	2.6	1.4	657

Dabei wurde festgestellt, dass durch Anwendung des Zulauf-Verfahrens zum einen ein geringer Koagulumgehalt (1.4 %), zum anderen eine deutlich geringere Polydispersität erreicht wurde.

2.7.5 Einfluss von Cyclodextrinen auf die Struktur der Polymerlatices

Die Herstellung von Polymerlatices in Gegenwart von Cyclodextrinen stellt eine wesentliche Vereinfachung dar, wenn es darum geht, bei der Polymerisation von hydrophoben Monomeren eine enge Teilchengrößenverteilung ohne größere Aufarbeitung zu erreichen. Monodisperse Latices sind z.B. wichtig in Beschichtungsanwendungen, da die Teilchengrößenverteilung die Filmbildung und Scherstabilität beeinflusst.⁷³

Ein relativ neues Anwendungsgebiet ist der Einsatz von monodispersen Polymerpartikeln in photonischen Kristallen.^{74,75,76} Durch die Bragg-Reflektion des Lichtes zeigen diese neuen Materialien opaleszente Eigenschaften.

Monodisperse Polymerpartikel lassen sich üblicherweise nur durch Aufreinigungs- und Separationsschritte zur Erhaltung der gewünschten engen Größenverteilung der Polymerkügelchen aus dem Reaktionsansatz herstellen. Wie in den vorangegangenen Beispielen gezeigt wurde, konnte nun durch den Einsatz von Cyclodextrinen bei der Polymerisation von hydrophobem Styrol ein effektiver und einfacher Weg zur Herstellung von emulgatorfreien Latices erarbeitet werden. Der Latex kann direkt aus dem Reaktionsgefäß ohne weitere Aufarbeitung für weitere Anwendungen eingesetzt werden. So

konnten auch ansatzweise photonische Kristalle erhalten werden, indem der Latex direkt aus dem Reaktionsgefäß entnommen und auf einen Objektträger aufgetragen wurde. Nach langsamer Trocknung zeigten diese tatsächlich die erwartete Opaleszenz (Abb. 124 A). Auch durch Zentrifugieren des Latex, wodurch eine dichte Packung der Teilchen erzeugt wird, konnten Farben beobachtet werden (Abb. 124 B).

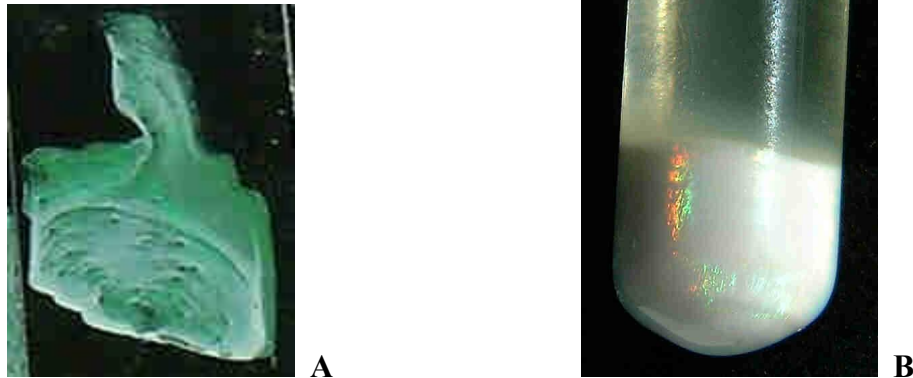


Abb. 124: Photonische Kristalle, erhalten durch langsames Trocknen von Polystyrol Latex **31 III** (A) und nach Zentrifugation (B)

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von photonischen Kristallen, die auf monodispersen Polymerlatices beruhen, wie z.B. **58** ($T_g = 27^\circ\text{C}$), wäre die Herstellung von irreversiblen Temperaturindikatoren. Werden photonische Kristall-Etiketten, welche unterhalb der Filmbildungstemperatur hergestellt werden müssen, über diese Temperatur erwärmt, so bildet sich aus geordneten Polymerkügelchen ein Film und die vorherige durch Bragg-Reflektion hervorgerufene Farbe der Etikette verschwindet. Dies ist generell auf alle Polymere übertragbar, so dass durch Variation der T_g ein großer Temperaturbereich für viele Anwendungszwecke (z.B. für die Qualitätssicherung von Tiefkühlwaren etc.) einstellbar ist.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation befasste sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen Cyclodextrinkomplexen sowie ihrer Anwendung in der Polymerchemie. Hydrophobe, polymerisierbare Monomere wurden in Gegenwart von modifizierten Cyclodextrinen in eine wasserlösliche Form überführt, die eine Polymerisation in wässriger Phase ermöglichte. Ebenso wurden Untersuchungen zur Struktur und Stabilität der synthetisierten Wirt-Gast Verbindungen vorgenommen, die eine Aussage über die Art und Stärke der Wechselwirkung zulassen. Zur Untersuchung von wässrigen Monomer/Cyclodextrin-Lösungen diente vor allem die ^1H NMR-Spektroskopie. Diese erlaubte es, aufgrund der Grösse der Verschiebungen von Cyclodextrinprotonen im Monomer/Cyclodextrin-Komplex gegenüber einer reinen Cyclodextrinlösung, qualitative Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung und der damit verbundenen Stabilität des Komplexes in wässriger Lösung zu erhalten. Als weitere Charakterisierungsmethode für im UV-Bereich absorbierende Monomere wurde die UV-Differenzspektroskopie angewendet: Mit dieser Methode konnte auch die Komplexstabilität in wässriger Lösung quantitativ bestimmt werden. Weiterhin wurde die Komplexbildungskonstante von einigen verwendeten Monomeren mit Cyclodextrin über mikrokalorimetrische Titration bestimmt. Ein Vergleich, der durch die unterschiedlichen Verfahren ermittelten Komplexstabilitäten am Beispiel von Styrol und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) zeigte, dass diese miteinander korrelierten. Anhand einfacher Experimente, wie z.B. der Erniedrigung des Dampfdruckes von Pyrrol durch Komplexierung in einer wässrigen Cyclodextrinlösung, konnte in anschaulicher Weise der Einfluss auf die Stabilisierung flüchtiger und oxidationsempfindlicher Monomere demonstriert werden.

Durch Anwendung der Cyclodextrinen bei der Synthese leitfähiger Polymere konnte ein neuer, umweltfreundlicher Weg zur Herstellung von Polyheterocyclen, die ihre Anwendung zur Herstellung leitfähiger Polymere finden, erarbeitet werden. Durch Komplexierung von EDT oder Pyrrol mit modifizierten Cyclodextrinen in wässriger Lösung oder durch Bildung von kristallinen Einschlussverbindungen (Abb. 125) mit nativen Cyclodextrinen konnten diese Heteroaromaten in geruchslose und stabile, gegen Luftsauerstoff unempfindliche, Formulierungen überführt werden.

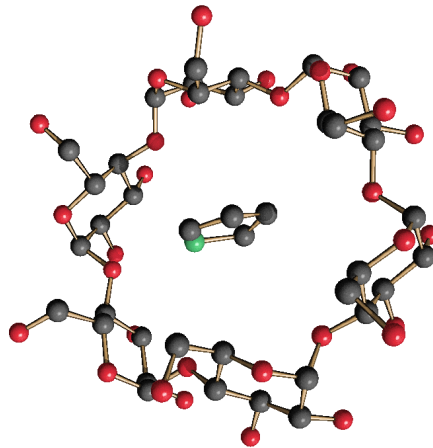


Abb. 125: Röntgenstruktur des Pyrrrol/ α -Cyclodextrin Komplexes

Die Komplexbildungskonstante von EDT mit statistisch methyliertem β -Cyclodextrin (RAMEB) in Wasser betrug 500 M^{-1} ; für Pyrrrol wurde mit RAMEB $K = 36 \text{ M}^{-1}$ und mit dem kleineren, statistisch methyliertem α -Cyclodextrin $K = 110 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Dies zeigte deutlich den Einfluss der Cyclodextrinring-Größe auf die Stabilität des entstehenden Komplexes, analog dem Schlüssel-Schloss-Prinzip.

Die Polymerisation der mit Cyclodextrinen komplexierten heteroaromatischen Monomere EDT und Pyrrrol erfolgte in wässriger Lösung durch oxidative chemische bzw. elektrochemische Methoden und führte zur Bildung der elektrisch leitfähigen Polymere Poly(3,4-ethylendioxythiophen) bzw. Polypyrrrol. Die chemische Polymerisation mit FeCl_3 bzw. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als Oxidationsmittel der wässrigen Komplexlösungen führte zum Ausfallen der korrespondierenden Polymere aus der wässrigen Lösung, wobei diese kein Cyclodextrin enthielten. Auch bei der elektrochemischen Polymerisation bildeten sich die leitfähigen cyclodextrinfreien Polymere an der Anode aus der Monomer/Cyclodextrin Lösung.

Zur Variation der Polymereigenschaften wurde erstmalig die neue Substanzklasse von *2H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrrol-Derivaten synthetisiert (Abb. 126).

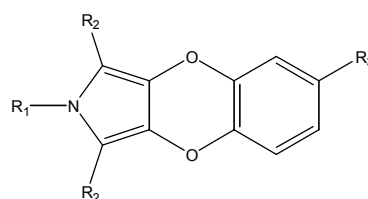


Abb. 126: Struktur der *2H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrrol-Derivate. $R_1 = \text{-Benzyl, -H}$; $R_2 = \text{-CO}_2\text{Me, -COOH, -H}$; $R_3 = \text{-CN, -COOH}$

Der Schlüsselschritt zum Aufbau dieser heteroaromatischen Benzo[5,6][1,4]dioxinostruktur lag in der nucleophilen aromatischen Substitution von N-Benzyl-2,5-carbomethoxy-3,4-dihydropyrrol mit 3,4-Difluorbenzonnitril. Die in α -Position ungeschützten Derivate sind gegenüber Oxidationsmitteln sehr empfindlich und zeigten spontane Polymerisation, woraus die Bildung von unlöslichen Polymeren resultierte. Ansatzpunkte für weitere Arbeiten wären z.B. Untersuchungen zur Stabilisierung dieser reaktiven Verbindungen unter Verwendung von Cyclodextrinen.

Weiterhin wurden radikalisch polymerisierbare Standardmonomere wie Styrol und MMA hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens mit Cyclodextrinen untersucht. Mit RAMEB wurde für das hydrophobe Styrol eine Komplexbildungskonstante von 500 M^{-1} , für das kleinere und etwas besser wasserlösliche MMA ein Wert von 26 M^{-1} in Wasser gefunden. Die mit RAMEB in wässriger Phase hergestellten Komplexlösungen wurden durch Initiierung mit wasserlöslichen Initiatoren polymerisiert. Zum Vergleich wurden die unkomplexierten Monomere in einem organischen Lösemittel, in welchem die Monomere – aber nicht das Polymer – löslich waren, unter weitgehend identischen Bedingungen polymerisiert. In beiden Lösemittelsystemen fiel das gebildete Polymer aus. Es zeigte sich, dass die Polymerisationen aus homogener wässriger RAMEB-Komplexlösung zu Polymeren mit viel höherer Ausbeute und höheren Molekulargewichten führten als bei den analog durchgeführten Polymerisationen in organischen Lösemitteln. Diese Beobachtung kann auf Anreicherungseffekte der Monomerkomplexe in der Nähe der wachsenden Polymerketten zurückgeführt werden.

Zur Klärung, welche Kinetik am besten die Polymerisation Cyclodextrin-komplexierter Monomere aus wässriger Lösung beschreibt, wurde die Polymerisation von RAMEB-komplexiertem MMA untersucht. Bei der klassischen radikalischen Polymerisation ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in Lösung proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration $[I]$. Der Polymerisationsgrad P_n ist damit proportional zu $1/[I]^{0.5}$. Bei der Auftragung von $\log[I]$ gegen $\log[P_n]$ wurde eine Steigung von -0.4 ermittelt. Die Experimente zeigten demnach, dass die Polymerisation von äquimolar Cyclodextrin-komplexiertem MMA aus wässriger Lösung annähernd mit der Kinetik, die für die klassische radikalische Polymerisation in Lösung gilt, beschrieben werden kann.

Weiterhin wurde die Polymerisation von RAMEB-komplexiertem Styrol und komplexiertem MMA mit den gleichen Monomeren in Wasser ohne Cyclodextrin

durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 40°C unter Initiierung mit dem wasserlöslichen Redoxsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ wurde bei der MMA-Polymerisation kein signifikanter Unterschied zwischen komplexiertem und unkomplexiertem Monomer in Bezug auf den Umsatz gefunden. Dies ist auch erklärbar, da MMA etwas wasserlöslich und die Komplexbildungskonstante mit RAMEB relativ klein ist. Es zeigten sich aber signifikante Unterschiede bei der Polydispersität. Bei dem aus Komplexlösung polymerisierten MMA wurde für das erhaltene PMMA eine PD von 2.3, für das PMMA aus Cyclodextrin-freier Lösung eine viel höhere PD von 8.2 gefunden. Noch deutlicher fielen die Unterschiede bei der Styrol-Polymerisation aus. Während die Polymerisation von unkomplexiertem Styrol in Wasser bei 40°C in Gegenwart des wasserlöslichen Redoxsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ nur eine Polystyrol-Ausbeute von unter 1% ergab, konnte unter gleichen Bedingungen bei der Polymerisation von komplexiertem Styrol eine Ausbeute von ca. 90% erhalten werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass eine Annäherung der komplexierten Monomere an die wachsenden Ketten in hohem Maße stattfindet. Die Löslichkeitserhöhung um den Faktor 170 gegenüber unkomplexiertem Styrol bestätigte diese Beobachtung.

Durch Komplexierung von Isopren und Butadien mit Cyclodextrinen gelang es ebenfalls, emulgatorfreie Polymerisationen in Wasser durchzuführen. Kontrollexperimente zeigten, dass ohne den Zusatz von Cyclodextrin bei gleichen Reaktionsbedingungen ($T = 30^\circ C$) keine Polymerbildung beobachtbar war.

Ein weiterer technischer Fortschritt konnte bei der Polymerisation von fluorierten (Meth)acrylaten erreicht werden. Die typischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der fluorierten Monomere verbieten die Homo- bzw. Copolymerisation in Wasser ohne Zusatz von Tensiden oder Cosolventien. Durch Verwendung von Cyclodextrinen als Löslichkeitsvermittler konnten die fluorierten Methacrylate 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat (**42**), 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctylmethacrylat (**43**) und 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluorodecylmethacrylat (**44**) in wässriger Lösung in fast quantitativer Ausbeute homo- bzw. mit Styrol copolymerisiert werden, während in Abwesenheit von Cyclodextrin bei Versuchen zur Homopolymerisation von z.B. **43** unter sonst identischen Bedingungen in Wasser nur ein Umsatz ca. 1% erzielt wurde. Weiterhin konnten auch unterschiedliche Monomerpaare wie 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (**51**) mit Stearylmethacrylat (**52**) erfolgreich in wässriger Lösung unter Verwendung von Cyclodextrin copolymerisiert werden.

Eine Übertragung der bei der freien radikalischen Polymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Standardmonomeren wie MMA und Styrol gewonnenen Erfahrungen auf die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Atom Transfer Bedingungen (ATRP) zeigte, dass die Homopolymerisation von komplexiertem MMA in wässriger Lösung zu einem endgruppenhalogenierten PMMA führte. Durch Kinetikuntersuchungen konnte der kontrollierte Charakter dieser Polymerisationsmethode bestätigt werden. Weiterhin war es möglich, auf bereits ausgefälltes PMMA einen Polystyrolblock über Blockcopolymerisation mit Cyclodextrin-komplexiertem Styrol in wässriger Phase anzuknüpfen, wenn auch, aufgrund der Heterogenität des Systems, nur mit mäßigen Ausbeuten.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Cyclodextrine in der Polymersynthese war ihr Einsatz bei der Copolymerisation von ionischen wasserlöslichen Monomeren mit hydrophoben, kaum wasserlöslichen Monomeren in wässrigem Medium. Ein Beispiel für solch ein gegensätzliches Monomerenpaar, das sich als Cyclodextrin-Komplex copolymerisieren ließ, waren Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat (**54**) und Styrol. Die Copolymerisation dieses Monomerenpaares war bisher nur in org. Lösemittelgemischen, die Wasser enthielten, nur in geringen Ausbeuten, mit niedrigen Molekulargewichten und mit geringem Azogehalt möglich. Durch die Komplexierung mit Cyclodextrin konnte erstmalig die Copolymerisation dieser Monomerkombination in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden (Abb. 127), die zu einer hohen Ausbeute an Copolymeren mit hohen Molekulargewichten führte.

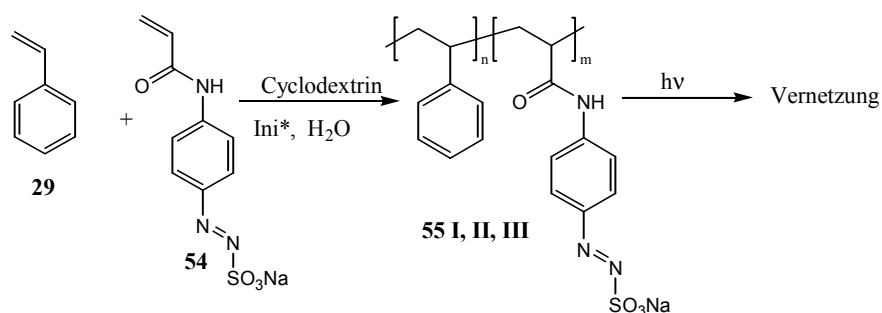


Abb. 127: Copolymerisation von Styrol **29** mit Natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat (**54**) in wässriger Cyclodextrinlösung

Die erhaltenen Polymere, die bei höherem Azogehalt auch wasserlöslich waren, konnten durch Bestrahlung vernetzt werden.

Auffällig war, dass selbst nach intensiver Extraktion noch etwas Cyclodextrin in dem Copolymer vorhanden war. Eine Bestimmung der Komplexbildungskonstanten des

Azosulfonats **54** mit RAMEB in wässriger Lösung zeigte, dass diese mit $K = 1250 \text{ M}^{-1}$ viel höher lag als bei Styrol ($K = 500 \text{ M}^{-1}$). GPC-Untersuchungen mit Chiralitätsdetektion bestätigten, dass eine stabile Komplexierung des Cyclodextrins mit der Acrylamidophenyldiazosulfonat-Einheit im Copolymer stattfand, während Polystyrol, das in wässriger Cyclodextrinlösung hergestellt wurde, kein komplexiertes Cyclodextrin im Polymerbereich zeigte. Dies sprach für eine in Abb. 128 dargestellte mögliche Struktur des Azosulfonatcopolymeren in wässriger Lösung.

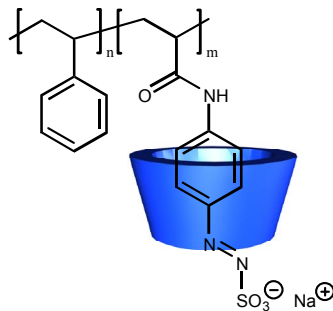


Abb. 128: Mögliche Struktur des Azosulfonatcopolymeren **55 III** in wässriger Lösung

Ein weiterer Fortschritt wurde bei der Herstellung von Polymerlatices mit monodisperser Teilchengrößenverteilung erreicht. Bei der Polymerisation von MMA oder Styrol unter Anwendung des "Zulauf-Verfahrens" konnten in Gegenwart von Cyclodextrinen monodisperse Partikel hergestellt werden (Abb. 128 B), während Kontrollversuche unter gleichen Bedingungen ohne Cyclodextrin zu Latices mit breiter Teilchengrößenverteilung führten (Abb. 128 A).

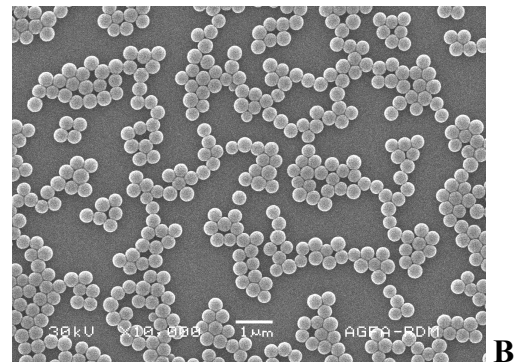
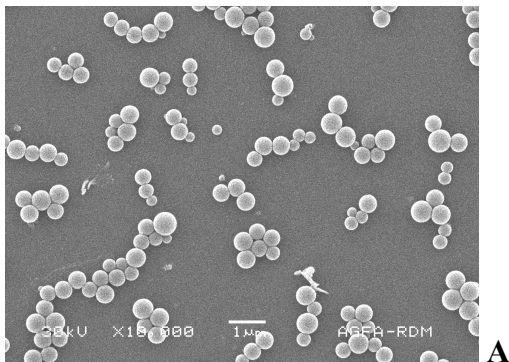


Abb. 128: SEM-Aufnahmen von Polystyrol-Latices: (A) ohne Cyclodextrin und (B) in Gegenwart von 10 Gew.% Cyclodextrin hergestellt

In der vorliegenden Arbeit konnte anhand verschiedenartiger Beispiele gezeigt werden, dass durch die Anwendung von Cyclodextrinen in der Polymerchemie ein neuer, umweltverträglicher Weg gefunden wurde, Homo- und Copolymerisationen von hydrophoben, fluorophilen sowie ionischen Monomeren im wässrigen Medium durchzuführen, die bislang nur durch den Einsatz von Emulgatoren oder in organischen Lösemittelgemischen möglich waren. Dadurch ergaben sich Möglichkeiten zur Polymersynthese, die über die Grenzen der klassischen Emulsions- – oder Suspensionspolymerisation hinausgehen. Die Polymere wurden in hohen Ausbeuten nach kurzen Reaktionszeiten und mit hohen Molekulargewichten erhalten.

Ein Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet wäre z.B. die Bestimmung der Copolymerisationsparameter von Cyclodextrin-komplexierten Monomeren in wässriger Lösung und die Effekte bei Verwendung unterschiedlicher Cyclodextrine (α -, β - und γ -CD's) im Vergleich zur Polymerisation in Lösemittelgemischen. Ebenso könnten die Komplexbildungskonstanten der perfluorierten Monomere mit Cyclodextrin, z.B. durch Circular dichroismus, bestimmt werden. Auch könnte die Komplexbildung mit chiralen Monomeren und der Einfluss auf das Einbauverhältnis bei einer Polymerisation der racemischen Komplexmischung in das Polymer untersucht werden. Weiterhin sind noch Untersuchungen zur Klärung offener mechanistischer Fragen, wie z.B. dem Angriff eines Radikals an den Komplex in Bezug auf dessen Dynamik und Gesamtstruktur (Dimension der Gastkomponente), notwendig. Ebenso kann der Einfluss verschiedener Initiatoren auf die Teilchenbildung (Nukleierung) untersucht werden. Eine weitere zentrale Frage ist, ab wann die Polymere ausfallen bzw. aggregieren (Dimer, Trimer, etc.). Auch die Grenzen des Verfahrens (z.B. bei sehr hydrophoben Systemen) sollten noch ermittelt werden. Durch systematische strukturelle Variation der Monomere können grundlegende Kenntnisse über den Mechanismus gewonnen werden und somit helfen, das Anwendungspotential der Methode zu erweitern.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Chemikalien, deren Synthese nicht beschrieben ist, wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert. Deionisiertes Wasser, welches für Polymerisationen verwendet wurde, wurde immer durch aufkochen und abkühlen unter Stickstoff entgast.

Für die Flash-Chromatographie wurde Kieselgel der Firma Baker (30-60 μm) verwendet. Statistisch methyliertes α - , β - und γ -Cyclodextrin (Cavasol W6M, Cavasol W7M, Cavasol W8M) sowie natives α - , β - und γ -Cyclodextrin wurden von der Wacker AG geliefert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformations-IR-Spektrometer der Firma Nicolet gemessen.

Elektrochemische Polymerisationen an ITO-Platten wurden an einem Standard-Setup im Forschungslabor der Bayer AG Krefeld-Uerdingen unter Zusammenarbeit mit Dr. L. Groenendaal und Dr. H.-W. Heuer durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem PGSTAT30 mit einer Platinarbeits Elektrode ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), Platindrahtgegenelektrode und einer Ag/AgCl/LiCl/EtOH-Referenzelektrode unter Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Heiner Detert (AK Prof. Dr. H. Meier, Institut für Organische Chemie, Universität Mainz) durchgeführt. Die Aufzeichnung der Cyclovoltogramme mit einer Scanrate von 100 mV/s erfolgte mit Autolab Software (General Purpose Electrochemical Systems).

Die mikrokalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem MicroCal MCS unter Zusammenarbeit mit Frau Dr. Nadja Hellmann (AK Prof. Dr. H. Decker, Institut für Biophysik, Universität Mainz) durchgeführt. Die Auswertesoftware wurde mit dem Gerät geliefert (Origin, MicroCal, Northampton, USA). Als Auswertesoftware für die Fitfunktion bei der UV-Differenzspektroskopie wurde Sigmaplot (Jandel Scientific, Tokyo, Japan) verwendet. Die mathematische Auswertung der Messdaten wurde von Frau Dr. Hellmann vorgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC200 bzw. AC400 bei Raumtemperatur gemessen. Die δ -Skala relativ zu TMS wurde durch das Deuteriumsignal des Lösungsmittels bei ^1H -Messungen und das ^{13}C -Signal des deuterierten Lösungsmittels bei ^{13}C -Messungen als internen Standard kalibriert.

Schmelzpunkte wurden mit einem Mettler Toledo FP62 bestimmt und sind unkorrigiert.

Zur Ultraschall-Behandlung wurde ein Branson Digital W250 Sonifier eingesetzt.

Die Massen-Spektren wurden an Geräten der Firmen Varian MAT CH7A mit 70 eV Ionisierungsenergie (EI) oder einem Finnigan MAT 95 (FD) gemessen.

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor am Institut für Org. Chemie, Universität Mainz, durchgeführt.

Molecular-modeling Berechnungen wurden mit PC Spartan Plus Version 1.5.1 auf dem semiempirischen AM1-Niveau durchgeführt.

Die GPC-Messungen wurden an einem Gerät der Firma PSS mit THF, Chloroform oder DMF (mit 0.1 % LiCl) als Eluent bei 25°C durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit PSS Polystyrol- und PMMA-Standards mit einem Molmassenbereich zwischen 374 und 1.000.000 D. Bei einer Flußrate von 1ml/min wurden 150 µl einer 0.125 Gew.% Polymerlösung in THF, Chloroform oder DMF auf eine Säulenkombination aus einer PSS-SDV 5 µ, 10³ Å, 8 x 50 mm als Vorsäule und je einer PSS-SDV 5µ, 8 x 300 mm mit 100, 10³, und 10⁴ Å Porosität als analytische Hauptsäulen gegeben. Als Detektoren kamen ein TSP UV2000 UV-VIS-Detektor (254 nm), Knauer RI-Detektor sowie ein Chiralyzer Chiralitäts-Detektor der Firma IBZ zum Einsatz. Die Auswertung erfolgte mit PSS-WinGPC 4.01.

GPC-Messungen an den perfluorierten Homo- und Copolymeren wurden bei der Bayer-AG in Leverkusen (ZF-ZAS, Herr Schmitz) in Dimethylacetamid bei 60°C und in Krefeld-Uerdingen in einem Lösemittelgemisch aus Freon113/Aceton bei Raumtemperatur gegen PMMA-Standards bestimmt.

DSC-Messungen an den perfluorierten Homo- und Copolymeren wurden im Labor von D.I. Itter (Bayer-AG Leverkusen) an einer DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Die DSC-Messungen an allen anderen Polymeren wurden mit einer DSC-7 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt.

Teilchengrößenmessungen wurden an einem Brookhaven Particle sizer BI90 bei Agfa-Gevaert N.V. (Antwerpen, Belgien) durchgeführt.

Die SEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL JSM-5600 Scanning Electron Microscop mit einer Beschleunigungsspannung von 30 KV bei Agfa-Gevaert N.V. (Antwerpen, Belgien) durchgeführt. Eine Probe des Latex wurde mit Wasser verdünnt, ein Tropfen davon auf das Substrat aufgebracht, getrocknet und mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Diese präparierte Probe wurde dann untersucht.

UV-vis Messungen wurden an einem Unicam UV500 und bei der UV-Differenzenspektroskopie (mit Quarzglas Doppelkammerküvetten, $d_{\text{Kammer}} = 0.440 \text{ cm}$) an einem Hitachi UV-vis U3000 Spektrophotometer durchgeführt.

Röntgenstreuung am perfluorierten Copolymer wurde an einem Seifert Diffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) am Max-Planck Institut für Polymerchemie, Mainz, bei einer Messtemperatur von 20°C durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen wurden an einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius von Herrn Dr. Dieter Schollmeyer im Institut für Org. Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Die nachfolgenden Röntgenstrukturen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter folgenden Nummern hinterlegt:

2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihydroxythiophen (**5**): CCDC 163474

3,4-Dihexadecanoxythiophen (**12**): CCDC 163476

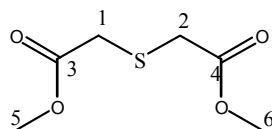
Dimethyl-N-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrol-2,5-dicarboxylat (**16**): CCDC 163475

EDT/ α -Cyclodextrin Komplex (**8d**): CCDC 136913

Pyrrol/ α -Cyclodextrin Komplex (**26d**): CCDC 136912

4.2 *Synthese der monomeren Thiophenderivate*

4.2.1 *Synthese von Thiodiglycolsäuredimethylester (2)*



Variante A:

75.08 g (0.5 mol) Thiodiglycolsäure wurden in 300 ml Methanol gelöst und unter Rühren langsam (20 min) mit 80 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 500 ml H_2O gegeben und das Produkt mit 400 ml Diethylether extrahiert. Die org. Phase wurde viermal mit je 200 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und am

Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde im Vakuum (1.8×10^{-2} mbar, $T = 70^\circ\text{C}$) destilliert.

Ausbeute: 23.3 g (29 % d. Th.)

Variante B: (Methode nach Brenner)

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Innenthermometer und CaCl_2 versehenen Dreihalskolben wurden 75.08 g (0.5 mol) Thiodiglycolsäure in 300 ml absoluten Methanol gelöst und auf -40°C abgekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurden unter starkem Rühren 72 ml (1 mol) SOCl_2 langsam zugegeben (60 min). Das Kältebad wurde entfernt und die Mischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der verbleibende Rückstand im Vakuum (1.8×10^{-2} mbar, $T = 70^\circ\text{C}$) destilliert.

Ausbeute: 76 g (95% d. Th.)

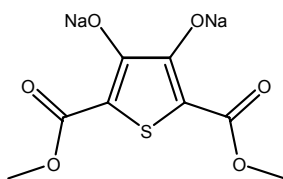
Eigenschaften: farbloses Öl ($n_D^{25} = 1.4744$)

MS (FD, m/z): 178.5 M^+

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

170.16 (C3,4); 52.52 (C5,6); 33.42 (C1,2)

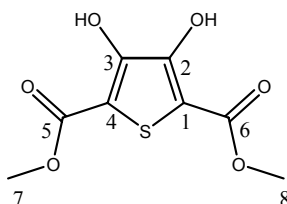
4.2.2 Synthese von Dinatrium-2,5-dicarbomethoxy-3,4-dioxythiophen (4)



Zu einer Lösung von 103.5 g (1.92 mol) Natriummethanolat in 450 ml abs. Methanol wurde unter Kühlung (0°C) eine Lösung aus 51 g (0.29 mol) Thiodiglycolsäuredimethylester (2) und 66 g (0.45 mol) Oxalsäurediethylester in 300 ml abs. Methanol langsam zugegeben (1 h). Danach wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 g (98% d. Th.)

4.2.3 Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihydroxythiophen (5)



30 g (0.11 mol) Dinatrium-2,5-dicarbomethoxy-3,4-dioxythiophen (4) wurden in 100 ml Wasser unter starkem Rühren durch Zugabe von 1 N HCl auf pH 3 titriert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus Wasser/DMSO konnten Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute: 25.2 g (99% d. Th.)

MS (FD, m/z): 232.4 M⁺

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3,7806 (s, 6H, C7,8-H)

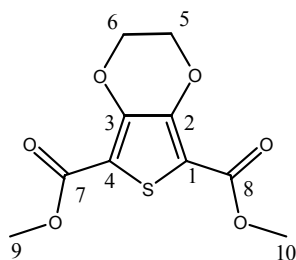
¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

162.20 (C5,6); 150.11 (C2,3); 51,89 (C7,8)

Röntgenstruktur unter CCDC 163474 hinterlegt.

Summenformel	C ₈ H ₈ O ₆ S	
Molgewicht	232.2 g mol ⁻¹	
Kristallgröße	0.159 x 0.394 x 1.36 mm ³ gelb-braune Platte	
Absorption	μ = 3.03 mm ⁻¹ Korrektur mit 6 Flächen	
Transmission	T _{min} = 0.147, T _{max} = 0.644	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 4.9043(9)Å	α = 73.541(10)°
(berechnet aus	b = 8.6742(9)Å	β = 79.938(13)°
25 Reflexen mit	c = 12.3861(18)Å	γ = 83.848(11)°
66° < Θ < 73°)	V = 496.6(1)Å ³	z = 2 F(000) = 240
Temperatur	293 K	
Dichte	d _{rön} = 1.553 g cm ⁻³	

4.2.4 Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-ethylendioxythiophen (6)



20 g (72 mmol) Dinatrium-2,5-dicarbomethoxy-3,4-dioxythiophen (4) wurden in 150 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, um nicht umgesetztes Edukt abzutrennen. Das Filtrat wurde zur Entfernung von überschüssigem Dichlorethan am Rotationsverdampfer eingeeengt.

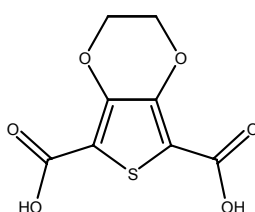
Ausbeute: 2.8 g (15% d. Th.) brauner Feststoff

MS (FD, m/z): 258.3 M⁺

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ[ppm]

4.3881 (s, 6H, C9,10-H); 3.8178 (s, 4H, C5,6-H)

4.2.5 Synthese von 2,5-Dicarboxy-3,4-ethylendioxythiophen (7)

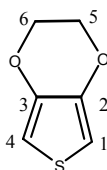


2.75 g (10.6 mmol) 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-ethylendioxythiophen (6) wurden in 1 h in 30 ml einer wässrigen 10 Gew.% NaOH-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden nicht gelöste Bestandteile durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit 1N HCl auf pH 2 titriert, worauf das Produkt als gelb-brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 10 ml Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und sofort zu 8 umgesetzt.

MS (FD, m/z): 230.3 M⁺

Ausbeute: 1.95 g (80% d. Th.)

4.2.6 Synthese von 3,4-Ethylendioxythiophen (8)



1.95 g (8.5 mmol) **7** wurden zusammen mit 0.6 g Kupferchromit Katalysator in 15 ml Chinolin suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min in N₂-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 100 ml Diethylether versetzt. Zur Abtrennung des unlöslichen Katalysators wurde die Suspension filtriert. Zur Abtrennung des Chinolins wurde die org. Phase 3 mal im Wechsel mit jeweils 150 ml 1M HCl und 150 ml 1M NaOH und abschließend mit 200 ml Wasser gewaschen. Die etherische Phase wurde eingengt; der braune, ölige Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Eluent: Toluol) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das schwach-bräunliche Öl im Vakuum unter N₂-Strom destilliert.

Ausbeute: 1.1 g (90% d. Th.) farbloses Öl

MS (FD, m/z): 142.2 M⁺

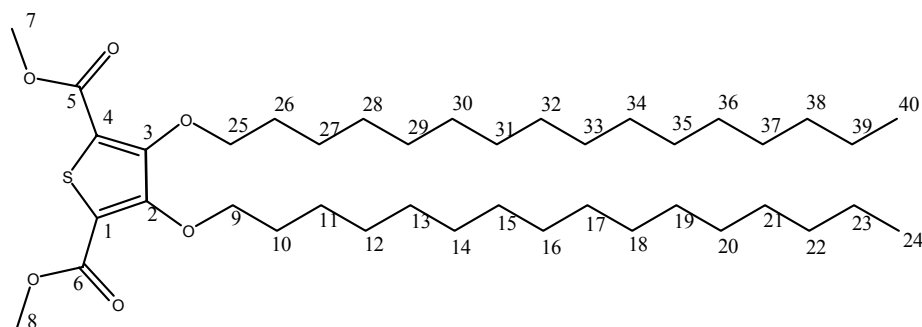
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

6.308 (s, 2H, C1,4-H); 4.1805 (s, 4H, C5,6-H)

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

141.25 (C2,3); 99.06 (C1,4); 63.97 (C5,6)

4.2.7 Synthese von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihexadecanoxythiophen (10)



5 g (22 mmol) 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dihydroxythiophen (**5**) wurden zusammen mit 27 g (88 mmol) 1-Bromhexadecan, 3.04 g (22 mmol) K_2CO_3 und 15 mg KJ in 70 ml DMF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter N_2 auf $112^\circ C$ erhitzt. Das DMF und überschüssiges 1-Bromhexadecan wurden im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene schwarze Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Eluent: CH_2Cl_2 /Petrolether 1:2) gereinigt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Feststoff aus Cyclohexan umkristallisiert.

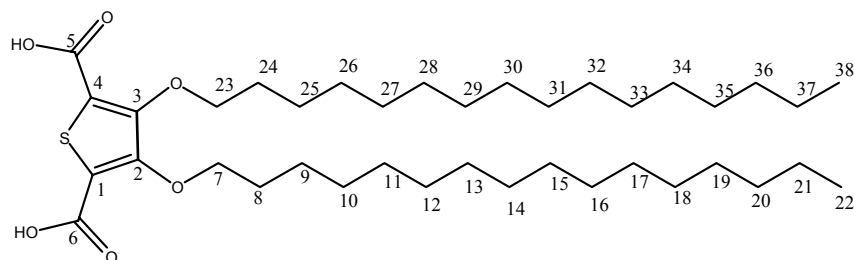
Ausbeute: 10.5 g (70% d. Th.) weißer Feststoff

MS (FD, m/z): 681.4 M^+

^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]

161.15 (C5,6); 153.93 (C2,3); 65.48 (C9,25); 52.17 (C7,8); 22.69 (C23,39); 14.09 (C24,40)

4.2.8 Synthese von 2,5-Dicarboxy-3,4-dihexadecanoxythiophen (11)



3.2 g (4.7 mmol) **10** wurden in 35 ml einer 6 Gew.% glycolischen KOH-Lösung 3 h bei $100^\circ C$ erhitzt. Das warme Reaktionsgemisch wurde in 350 ml Wasser gegeben und nach

dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter starkem Rühren mit 1N HCl auf pH 1.7 titriert. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.38 g (78% d. Th.)

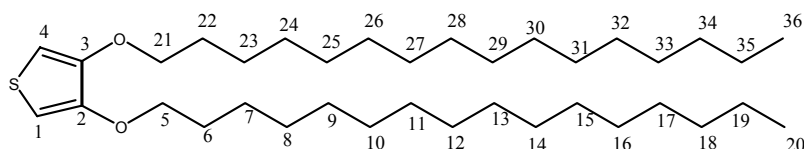
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , DMSO- d_6): δ [ppm]

8.0403 (s, 2H, C5,6-O-H); 4.1366 (m, 4H, C7,23-H); 1.6724 (m, 4H, C8,24-H); 1.2308 (br, 52H); 0.8551 (t, 6H, C22,38-H)

MS (EI, m/z):

653: M^+ ; 608: $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$; 563: $\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{H}$; 44: CO_2^+

4.2.9 Synthese von 3,4-Dihexadecanoxythiophen (**12**)



1.5 g (2.3 mmol) **11** wurde mit 0.051 g Kupferchromit Katalysator und 0.020 g Chinolin in 9 ml DMAA suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter schwachem N_2 -Strom auf 162°C erhitzt. Nach Entfernen des DMAA im Vakuum wurde der verbleibende schwarze Rückstand über eine Flash-Säule gereinigt (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan}$ 1:1). Nach Entfernen des Lösemittels wurde **12** als farblose, glänzende Kristallplättchen erhalten. Durch langsames Verdunsten einer Lösung von **12** in Hexan/ CHCl_3 konnten Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute: 1.17 g (90% d. Th.)

Elementaranalyse: ber.: C: 76.53 H: 12.13
gef.: C: 76.62 H: 11.99

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

6.1323 (s, 2H, C1,4-H); 3.9463 (t, 4H, C5,21-H); 1.7895 (m, 4H, C6,22-H), 1.2332 (br, 52H); 0.8575 (t, 6H, C20,36-H)

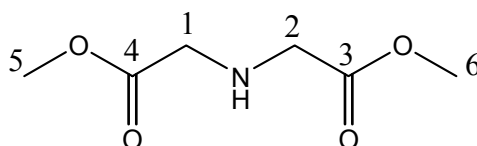
MS (EI, m/z): 564 M⁺

Röntgenstruktur unter CCDC 163476 hinterlegt.

Summenformel	C ₃₆ H ₆₈ O ₂ S	
Molgewicht	564.97 g mol ⁻¹	
Kristallgröße	0.032 x 0.48 x 2.048 mm ³ farblose Platte	
Absorption	μ = .97 mm ⁻¹	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 5.4050(20)Å	α = 89.731(21)°
(berechnet aus	b = 6.9470(15)Å	β = 89.328(27)°
25 Reflexen mit	c = 50.464(15)Å	γ = 74.307(21)°
55° < Θ < 74°)	V = 1824.0(10)Å ³	z = 2 F(000) = 632
Temperatur	293 K	
Dichte	d _{rön} = 1.029 g cm ⁻³	

4.3 Synthese der 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-Derivate

4.3.1 Synthese von Iminodiessigsäuredimethylester (14)



103 g (0.774 mol) Iminodiessigsäure (1) wurden in 250 ml absolutem Methanol gelöst. Über einen Tropftrichter wurden innerhalb von 20 min 200 ml BF₃(CH₃OH)₂ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h bei 80°C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 1.5 l einer wässrigen gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und mit festem Natriumhydrogencarbonat portionsweise versetzt, bis ein pH von 7.5 erreicht wurde. Anschließend wurde 2 mal mit 1.5 l Chloroform und einmal mit 2.5 l Chloroform extrahiert. Die vereinigten

Chloroformphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

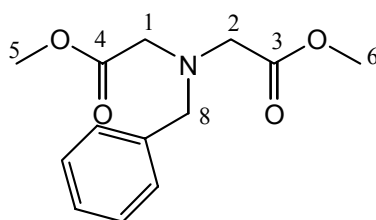
Ausbeute: 121.5 g (98 % d. Th.) farbloses Öl

MS (FD, m/z): 161.2 M⁺

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.0801 (s, 1H, N-H); 3.5021 (s, 4H, C1,2-H); 3.7512 (s, 6H, C5,6-H)

4.3.2 Synthese von N-Benzyliminodiessigsäuremethylester (15)



110 g (0.68255 mol) **14**, 114 g (1.365 mol) Natriumhydrogencarbonat und 116.72 g (0.68255 mol) Benzylbromid wurden in 300 ml absolutem DMF gelöst und 17 h bei 40°C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde 4 mal mit je 100 ml Toluol extrahiert; die vereinigten Toluolphasen 2 mal mit je 200 ml Wasser gegengewaschen. Die Toluolphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

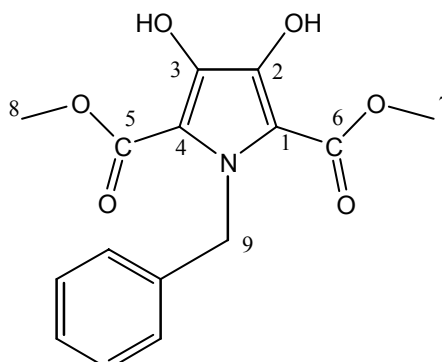
Ausbeute: 134.4 g (78 % d. Th.) farbloses Öl

MS (FD, m/z): 251.3 M⁺

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

3.5124 (s, 4H, C1,2-H); 3.6124 (s, 6H, C5,6-H); 3.8902 (s, 2H, C8-H); 7.27 (m, 5H, Phe-H)

4.3.3 Dimethyl-N-benzyl-3,4-dihydroxypyrrrol-2,5-dicarboxylat (16)



59.43 g (1.1 mol) Natriummethylat wurden in 250 ml absolutem Methanol gelöst und mit 130 g (0.51735 mol) **15** und 61.1 g (0.51735 mol) Oxalsäuredimethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Eisessig auf pH 5 eingestellt, und auf 500 ml Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, wobei auch Einkristalle anfielen.

Ausbeute: 103 g (65 % d. Th.) kristalliner Feststoff (mp = 167.1°C)

MS (FD, m/z): 305.3 M⁺

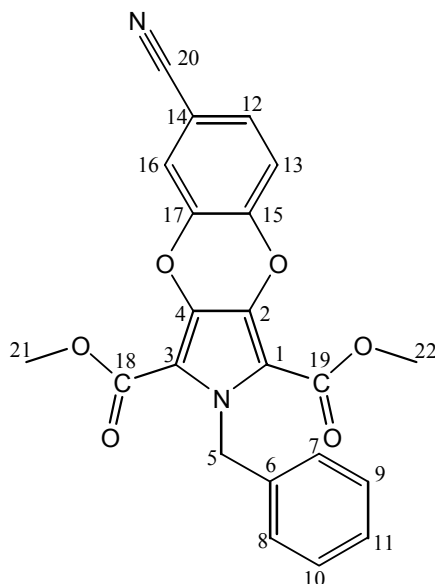
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

3.9251 (s, 6H, C7,8-H); 5.8126 (s, 2H, C9-H); 6.8413-7.4134 (m, 5H, Ph-H);

Röntgenstruktur unter CCDC 163475 hinterlegt.

Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ O ₆ N	
Molgewicht	305.28 g mol ⁻¹	
Kristallgröße	0.256 x 0.256 x 0.320 mm ³ farbloser Block	
Absorption	μ = 0.91 mm ⁻¹	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 6.9232(9)Å	α = 102.741(7)°
(berechnet aus	b = 10.5693(7)Å	β = 107.214(9)°
25 Reflexen mit	c = 11.5917(12)Å	γ = 105.891(8)°
65° < Θ < 73°)	V = 736.1(2)Å ³	z = 2 F(000) = 320
Temperatur	293 K	
Dichte	d _{rön} = 1.029 g cm ⁻³	

4.3.4 Synthese von Dimethyl-N-benzyl-6-cyano-2H-benzo[5,6][1,4]-dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3-dicarboxylat (17)



3.392 g (11 mmol) **16**, 1.9 g (11 mmol) 3,4-Difluorbenzonitril und 1.536 g (0.011 mol) Kaliumcarbonat wurden unter Ar-Atmosphäre in 50 ml absolutem DMF gelöst und 15 h bei 130°C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der Kolbeninhalt auf 200 ml einer Eis/Wasser Mischung gegeben; der Feststoff wurde abfiltriert, zwei Mal mit 150 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Anschließend wurde aus 200 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.23 g (95 % d. Th.) kristalliner Feststoff

Elementaranalyse (%): ber.: C: 65.34 H: 3.99 N: 6.93
gef.: C: 65.72 H: 3.99 N: 7.10

MS (FD, m/z): 404.7 M⁺

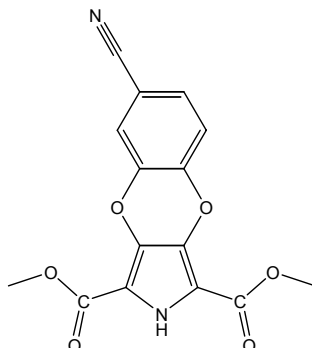
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

3.8364 (s, 6H, C21,22-H), 5.9811 (s, 2H, C5-H), 6.9692–7.0375 (m, br, 5H, C7,8,9,10,11-H), 7.201–7.2644 (m, br, 3H, C12,13,16-H)

¹³C NMR (spin-echo, 50 MHz, CDCl₃): δ [ppm]

48.3 (C5), 51.9 (C21,22), 107.9 (C14), 110.9 (C1,3), 117.7 (C20), 118.5 (C13), 121.2 (C16), 126.1 (C11), 127.2 (C7,8), 128.5 (C9,10), 128.9 (C12), 132.8 (C2,4), 138.3 (C6), 141.8 (C17), 145.1 (C15), 159.8 (C18,19)

4.3.5 Synthese von Dimethyl-6-cyano-2*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3-dicarboxylat (18)



2 g (4.94 mmol) **17** wurden in 6 ml Trifluoressigsäure und 0.2 ml H₂SO₄ (+ 0.3477 g Anisol) gelöst und 35 min bei 90°C erhitzt. Anschließend wurde die Trifluoressigsäure im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde im Eisbad gekühlt, mit 15 ml Methylenchlorid versetzt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. mit 3 mal 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphasen wurden eingengt; der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

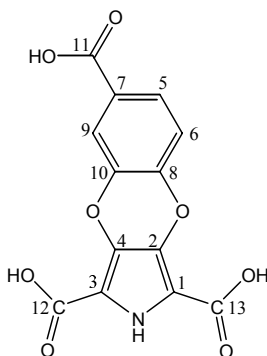
Ausbeute: 0.78 g (50 % d. Th.)

MS (FD, m/z): 314.6 M⁺

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

3.780 (s, 6H, -OCH₃), 7.0524-7.5521 (m, br, 3H, Phenyl-*H*), 11.4684 (s, br, 1H, N-*H*)

4.3.6 Synthese von 2*H*-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*c*]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (19)



0.4 g (1.27 mmol) **18** wurden in 55 ml 2N NaOH 30 min bei 95°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (5 mal 100 ml) extrahiert und am Rotationsverdampfer eingengt.

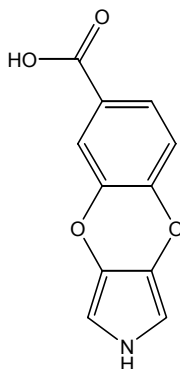
Ausbeute: 0.36 g (95 % d.Th) farbloser Feststoff.

MS (FD, m/z): 305.5 M⁺, 261.5 M⁺ - CO₂, 217.5 M⁺ - 2CO₂

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

11.2361 (br, 1H, C11-OH), 11.1921 (br, 2H, C12-OH), 10.1742 (br, 1H, N-H), 7.5589 (dd, 1H, C5-H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 7.43106 (d, 1H, C9-H, ⁴J = 1.2 Hz), 7.1069 (d, 1H, C6-H, ³J = 8.6 Hz)

4.3.7 Synthese von 2H-Benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6-carbonsäure (20)



Variante A:

99 mg **19** wurden in 20 ml Ethanolamin gelöst und unter Ar-Atmosphäre 45 min auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde das Ethanolamin im Feinvakuum abdestilliert. Es zeigte sich aber im Massenspektrum, dass auch das korrespondierende Ethanolamid **20a** gebildet wurde.

MS (FD, m/z): 217.5 M⁺ **20** (Int. 90%), 260.7 M⁺ **20a** (Int. 10%)

Variante B:

100 mg (0.327 mmol) **19** wurden in 40 ml DMAA gelöst und unter Schutzgas-Atmosphäre 45 min auf 160°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel im Feinvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde abfiltriert, in 10 ml kaltem Wasser redispergiert, filtriert, mit 5 ml kaltem Methanol nachgewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

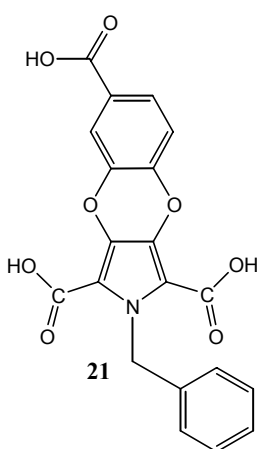
Ausbeute: 62 mg (88 % d. Th.) leicht bräunlicher Feststoff

MS (FD, m/z): 217.5 M⁺ (Int. 100%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

11.2012 (br, 1H, -COOH), 10.1557 (br, 1H, Pyrrol-N-H), 7.5542 (dd, 1H, Benzo-H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 7.4247 (d, 1H, Benzo-H, $^4J = 1.6$ Hz), 7.1001 (d, 1H, Benzo-H, $^3J = 8.6$ Hz), 6.69035 (d, br, Pyrrol- α -H, $^3J = 4.7$ Hz), 6.2836 (d, br, 1H, Pyrrol- α' -H, $^3J = 3.9$ Hz)

4.3.8 Synthese von 2-Benzyl-2H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-1,3,6-tricarbonsäure (21)



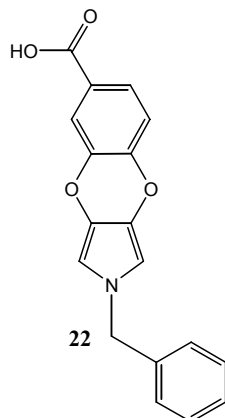
3.2 g (7.91 mmol) **17** wurden in einer Mischung, bestehend aus 100 ml einer wässrigen 2N NaOH-Lösung und 50 ml Glycol (+ 5 g NaOH) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 125°C erhitzt, wobei die Reaktionslösung klar wurde. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in 300 ml Wasser gegeben mit mit 2 N HCl auf pH 2 titriert. Die ausgefallenen, farblosen Flocken wurden über eine Membran abfiltriert, in 2 mal in je 200 ml Wasser resuspendiert und abfiltriert. Anschließend wurde im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.87 g (92 % d. Th.) farbloser Feststoff

MS (FD, m/z): 395.7 M^+ , 351.7 $M^+ - \text{CO}_2$, 307.7 $M^+ - 2 \text{CO}_2$ (vgl. Abb. 38)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.9 (br, 3H, Benzo-COOH), 7.5684 (dd, 1H, Benzo-H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 7.4159 (d, 1H, Benzo-H, $^4J = 1.9$ Hz), 7.1171 (d, 1H, Benzo-H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.2744 (t, 2H, Phenyl-H) 7.2183 (t, 1H, Phenyl-H), 6.9304 (d, 2H, Phenyl-H), 5.9642 (s, 2H, Phenyl- CH_2 -)

4.3.9 Synthese von 2-Benzyl-2H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-c]pyrrol-6-carbonsäure (22)



1 g (2.53 mmol) **21** wurden in 20 ml DMAA gelöst und 45 min bei 160°C unter Schutzgas erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel im Feinvakuum abdestilliert, der verbleibende Rückstand in 50 ml Wasser suspendiert, abfiltriert, anschließend mit 30 ml kaltem Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.7 g (90% d. Th.) leicht bräunlicher Feststoff

MS (FD, m/z): 307.7 M⁺ (Int. 100%)

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

12.9 (br, 1H, Benzo-COOH), 7.5013 (dd, 1H, Benzo-H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.96 Hz), 7.4135 (d, 1H, Benzo-H, ⁴J = 1.96 Hz), 7.0915 (d, 1H, Benzo-H, ³J = 8.8 Hz), 7.3988-6.9914 (br, teilweise überlagert, 5H, Phenyl-H), 6.5596 (br, 2H, Pyrrol-H), 5.3738 (s, 2H, Phenyl-CH₂-)

4.4 Chemisch oxidative Polymerisation in org. Lösemittel

Bei der chemisch oxidativen Polymerisation wurden ca. 10-50 mg des entsprechenden heteroaromatischen Monomers in 1ml einer 1:1 Mischung aus n-Butanol/Chloroform gelöst, auf eine Glasplatte aufgetragen und mit 1 ml eine Lösung von Eisen(III)tosylat (2.5 Mol-Äquivalente zum Monomer) versetzt und im Wärmeschrank 15 min bei 40°C polymerisiert. Anschließend wurde die Glasplatte mit Wasser abgespült, getrocknet und mit Silberlack kontaktiert. Es wurde dann der Oberflächenwiderstand bestimmt.

4.5 Cyclovoltammetrie in org. Lösemittel

Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Thiophen- und Pyrrol-Derivate in organischen Lösemitteln, wie z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, DMSO oder Gemisch derer, wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6) als Leitsalz verwendet. Die Konzentration an Leitsalz in der Lösung war 0.1 M, die Konzentration an Monomer war 0.01 M.

15 ml der entsprechenden Monomer/Leitsalz-Lösung wurden in das Reaktionsgefäß mit den Elektroden eingebracht und 10 min unter Rühren mit einem schwachen Argonstrom durch die Lösung entgast. Bei der anschließenden Messung wurde das Rühren ausgeschaltet und der Argonstrom über die Lösung geleitet.

Die Ergebnisse und verwendeten Lösemittel sind in den einzelnen Kapiteln angegeben.

4.6 Bestimmung der Komplexstabilitäten

Allgemein:

Die Bestimmung der Komplexstabilitäten über Mikrokalorimetrie und UV-Differenzspektroskopie erfolgte in gepufferter, wässriger Lösung (10 mM Borsäure, 30 mM Natriumphosphat, siehe auch Cooper et al⁷⁷); bei der Bestimmung über Löslichkeitsmessungen (siehe Wenz et al⁷⁸) in ungepufferter Lösung.

Die experimentelle Durchführung der einzelnen Methoden wurde anhand von Beispielen in Kap. 2.3.2 explizit beschrieben.

Konzentrationen der verwendeten gepufferten Stammlösungen bei der Mikrokalorimetrie:

Styrol:	2 mM
MMA:	10 mM
EDT:	2.8 mM
RAMEB:	50 mM

Konzentrationen der verwendeten gepufferten Stammlösungen bei der UV-Differenzspektroskopie:

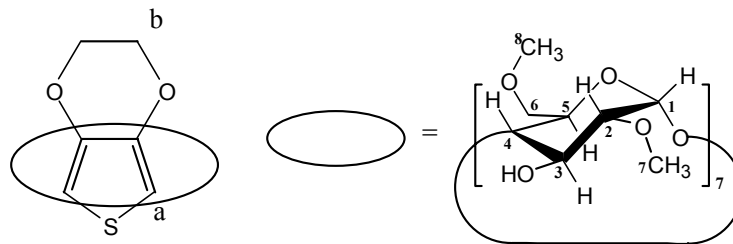
Styrol:	0.13 mM
NAPDS (54):	0.049 mM
EDT:	0.134 mM

Pyrrol:	0.209 mM
RAMEB:	0.5, 1, 5, 10, 25, 50, 100 und 200 mM
RAMEA:	0.5, 1, 5, 10, 25 und 50 mM

4.7 Synthese der monomeren Cyclodextrinkomplexe

Zur Herstellung der monomeren Cyclodextrinkomplexe wurde eine wässrige Lösung des entsprechenden Cyclodextrins hergestellt und das betreffende Monomer in äquimolarem Verhältnis zur der wässrigen Cyclodextrinlösung gegeben und gerührt bzw. mit Ultraschall behandelt.

4.7.1 Synthese von EDT/RAMEB-Komplex (8a)



Ansatz:

20 g (15 mmol) RAMEB

25 ml Wasser

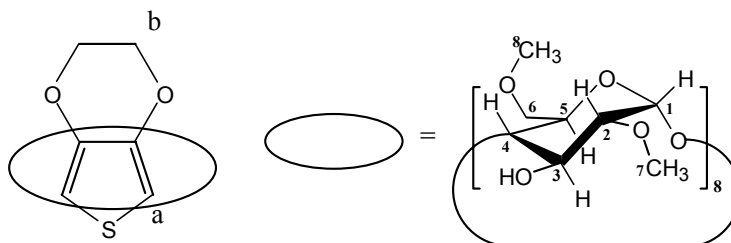
2.13 g (15 mmol) EDT **8**

Nach 30 min Rühren bzw. 2 min Ultraschallbehandlung entstand eine klare, homogene wässrige Lösung.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, D_2O); 50 mg RAMEB in 0.6 ml D_2O ; **8a**: 50 mg RAMEB + 5.3 mg EDT in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEB in D_2O δ [ppm]	EDT/RAMEB-Komplex 8a δ [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.0977	5.0660	0.0317
3	3.8485	3.7338	0.1147
5	3.8949	3.7802	0.1147
6	3.6289	3.5606	0.0683
7	3.4435	3.4581	- 0.0145
8	3.2678	3.2394	0.0284
H_a		6.2517	
H_b		4.0657	

4.7.2 Synthese von EDT/RAMEG-Komplex (**8c**)



Ansatz:

20 g (13.3 mmol) RAMEG

25 ml Wasser

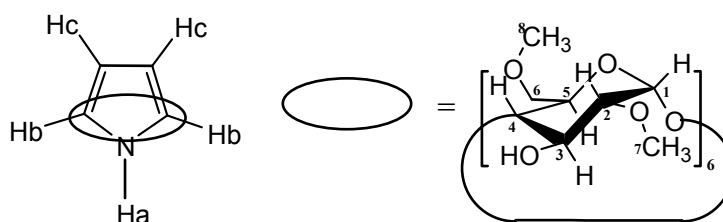
1.9 g (13.3 mmol) EDT **8**

Nach 30 min Rühren bzw. 2 min Ultraschallbehandlung entstand eine klare, homogene wässrige Lösung.

^1H NMR (200 MHz, D_2O); 50 mg RAMEG in 0.6 ml D_2O ; **8c**: 50 mg RAMEG + 4.7 mg EDT in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEG in D_2O δ [ppm]	EDT/RAMEG-Komplex 8c δ [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.2612	5.2172	0.044
3	3.8217	3.7290	0.0927
5	3.8656	3.7900	0.0756
6	3.5362	3.5387	-0.0025
7	3.4460	3.4606	-0.0146
8	3.2800	3.2678	0.0122
H_a		6.2810	
H_b		4.0949	

4.7.3 Synthese von Pyrrol/RAMEA-Komplex (26g)



Ansatz:

10 g (8.9 mmol) RAMEA

15 ml Wasser

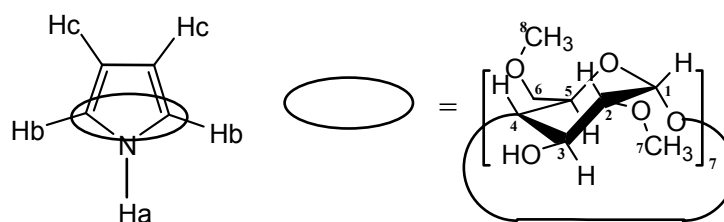
0.6 g (8.9 mmol) Pyrrol (**26**)

Nach der Zugabe von Pyrrol entstand nach kurzem Schütteln eine klare, homogene wässrige Lösung.

^1H NMR (200 MHz, D_2O); 40 mg RAMEA in 0.6 ml D_2O ; **26g**: 40 mg RAMEA + 2.4 mg Pyrrol in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEA in D_2O δ [ppm]	Pyrrol/RAMEA-Komplex 26g δ [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1221	5.0855	0.0366
3	3.7558	3.5826	0.1732
5	3.8876	3.7265	0.1611
7	3.4411	3.4363	0.0048
8	3.2898	3.2825	0.0073
H_b		6.8153	
H_c		6.1273	

4.7.4 Synthese von Pyrrol/RAMEB-Komplex (**26a**)



Ansatz:

20 g (15 mmol) RAMEB

25 ml Wasser

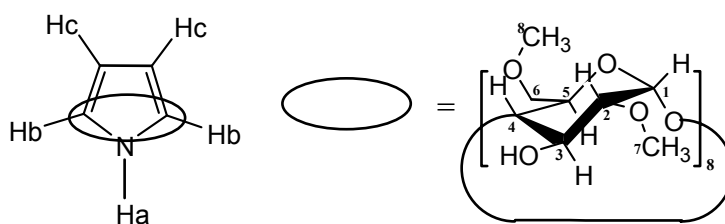
1.0 g (15 mmol) Pyrrol (**26**)

Nach der Zugabe von Pyrrol entstand nach kurzem Schütteln eine klare, homogene wässrige Lösung.

^1H NMR (200 MHz, D_2O); 50 mg RAMEB in 0.6 ml D_2O ; **26a**: 50 mg RAMEB + 2.4 mg Pyrrol in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEB in D_2O δ [ppm]	Pyrrol/RAMEB-Komplex 26a δ [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1562	5.1245	0.0317
3	3.6119	3.5362	0.0757
5	3.8680	3.7192	0.1488
7	3.4484	3.4703	- 0.0219
8	3.2752	3.2532	0.022
H_b		6.7763	
H_c		6.0980	

4.7.5 Synthese von Pyrrol/RAMEG-Komplex (**26c**)



Ansatz:

10 g (6.7 mmol) RAMEG

15 ml Wasser

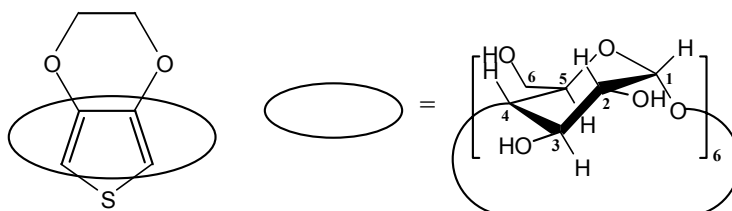
0.45 g (6.7 mmol) Pyrrol (**26**)

Nach der Zugabe von Pyrrol entstand nach kurzem schütteln eine klare, homogene wässrige Lösung.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, D_2O); 50 mg RAMEG in 0.6 ml D_2O ; **26c**: 50 mg RAMEG + 2.2 mg Pyrrol in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEG in D_2O δ [ppm]	Pyrrol/RAMEG-Komplex 26c δ [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.2612	5.2441	0.0171
3	3.8217	3.7314	0.0903
5	3.8656	3.7997	0.0659
6	3.5362	3.5167	0.0195
7	3.4460	3.4533	- 0.0073
8	3.2800	3.2630	0.0170
H_b		6.7909	
H_c		6.1248	

4.7.6 Synthese von EDT/ α -Cyclodextrin-Komplex (**8d**)



Zu einer wässrigen Lösung von 5 g (5.14 mmol) α -Cyclodextrin in 50 ml Wasser wurden 0.73 g (5.14 mmol) EDT **8** gegeben und gerührt. Nach 2 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 5 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Röntgenstruktur unter CCDC 136913 hinterlegt.

Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_{30} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$

Molgewicht 1310.16 g mol^{-1}

Kristallgröße 0.128 x 0.160 x 0.32 mm^3 farbloser Block

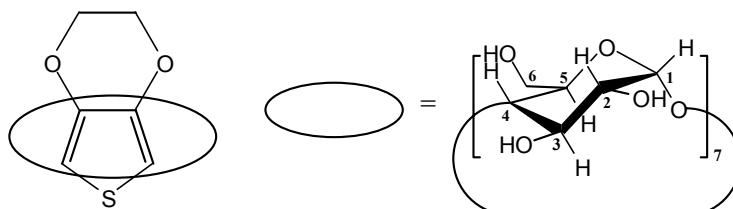
Absorption $\mu = 1.43 \text{ mm}^{-1}$

Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 (orthorhombisch)		
Gitterkonstanten	a = 16.7507(6)Å		
(berechnet aus	b = 21.7939(15)Å		
50 Reflexen mit	c = 8.3508(5)Å		
65° ≤ φ ≤ 74°)	V = 3048.6(3)Å ³	z = 2	F(000) = 1394
Temperatur	298 K		
Dichte	d _{rön} = 1.427 gcm ⁻³		

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **8d**:

1g **8d** wurden in 10 ml Wasser bei 70°C gelöst und mit 0.69 g (2.6 mmol) K₂S₂O₈ sowie 4 mg FeSO₄ versetzt. Dabei bildete sich das unlösliche, schwarz-blaue PEDT **27** in seiner oxidierten Form.

4.7.7 Synthese von EDT/ β -Cyclodextrin-Komplex (**8e**)



Zu einer wässrigen Lösung von 1.7 g (1.5 mmol) β -Cyclodextrin in 100 ml Wasser wurden 0.21 g (1.5 mmol) EDT (**8**) gegeben und gerührt. Nach 2 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

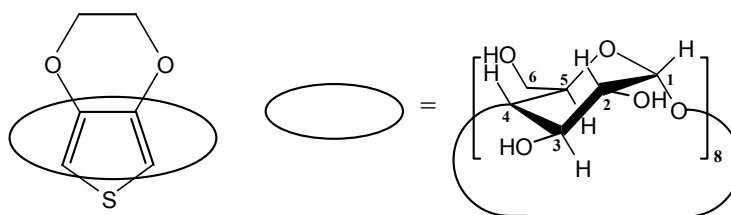
Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **8e**:

1.1g **8e** wurden in 10 ml Wasser bei 70°C gelöst und mit 0.69 g (2.6 mmol) K₂S₂O₈ sowie 4 mg FeSO₄ versetzt. Dabei bildete sich das unlösliche, schwarz-blaue PEDT **27** in seiner oxidierten Form.

4.7.8 Synthese von EDT/ γ -Cyclodextrin-Komplex (8f)



Zu einer wässrigen Lösung von 8 g (6.17 mmol) γ -Cyclodextrin in 50 ml Wasser wurden 0.88 g (6.17 mmol) EDT (**8**) gegeben und gerührt. Nach 2 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

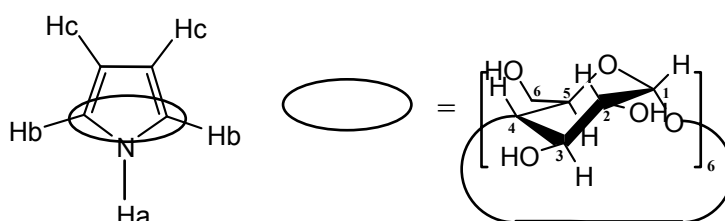
Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **8f**:

1.2 g **8f** wurden in 10 ml Wasser bei 70°C gelöst und mit 0.69 g (2.6 mmol) $K_2S_2O_8$ sowie 4 mg $FeSO_4$ versetzt. Dabei bildete sich das unlösliche, schwarz-blaue PEDT **27** in seiner oxidierten Form.

4.7.9 Synthese von Pyrrol/ α -Cyclodextrin-Komplex (26d)



Zu einer wässrigen Lösung von 7 g (7.2 mmol) α -Cyclodextrin in 50 ml Wasser wurden 0.48 g (7.2 mmol) Pyrrol (**26**) gegeben und gerührt. Nach 4 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Röntgenstruktur unter CCDC 136912 hinterlegt.

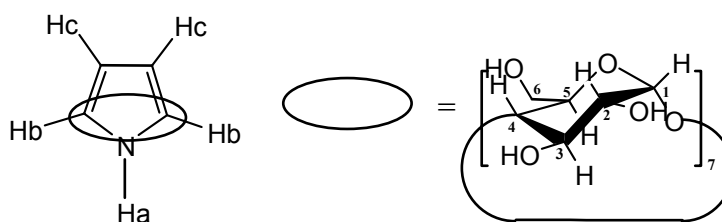
Summenformel	$C_{36}H_{66}O_{30} + C_4H_5N + 5H_2O$		
Molgewicht	1130 $g\text{mol}^{-1}$		
Kristallgröße	0.32 x 0.064 x 0.064 mm^3 farblose Nadel		
Absorption	$\mu = 1.15 \text{ mm}^{-1}$		
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (orthorhombisch)		
Gitterkonstanten	a = 9.4039(17) Å		
(berechnet aus	b = 14.2935(13) Å		
24 Reflexen mit	c = 37.2634(24) Å		
13° ≤ Θ ≤ 24°)	V = 5009(1) Å ³	z = 4	F(000) = 2408
Temperatur	298 K		
Dichte	d _{rön} = 1.499 $g\text{cm}^{-3}$		

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **26d**:

2g **26d** wurden in 20 ml Wasser bei 60⁰C gelöst und mit 1.39 g (5.1 mmol) K₂S₂O₈ versetzt.

Dabei bildete sich das unlösliche, schwarze Polypyrrol **28** in seiner oxidierten Form.

4.7.10 Synthese von Pyrrol/β-Cyclodextrin-Komplex 26e



Zu einer wässrigen Lösung von 1.7 g (1.5 mmol) β-Cyclodextrin in 100 ml Wasser wurden 0.1 g (1.5 mmol) Pyrrol (**26**) gegeben und gerührt. Nach 4 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

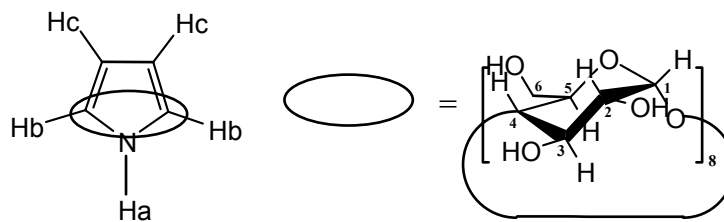
Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **26e**:

1.1 g **26e** wurden in 15 ml Wasser bei 60°C gelöst und mit 0.7 g (2.6 mmol) $K_2S_2O_8$ versetzt. Dabei bildete sich das unlösliche, schwarze Polypyrrol (**28**) in seiner oxidierten Form.

4.7.11 Synthese von Pyrrol/ γ -Cyclodextrin-Komplex (**26f**)



Zu einer wässrigen Lösung von 10 g (7.71 mmol) γ -Cyclodextrin in 50 ml Wasser wurden 0.517 g (7.71 mmol) Pyrrol (**26**) gegeben und gerührt. Nach 4 h wurde der entstandene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet.

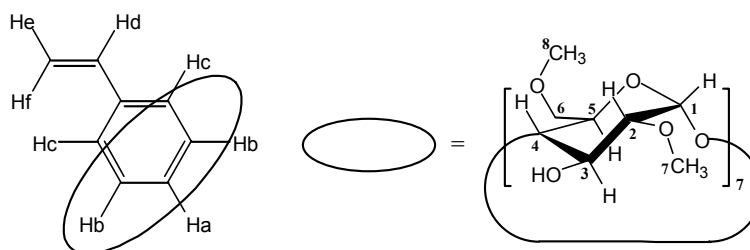
Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: farbloser, kristalliner Feststoff

Überprüfung der Polymerisationsfähigkeit von **26f**:

2.4 g **26f** wurden in 20 ml Wasser bei 60°C gelöst und mit 1.39 g (5.1 mmol) $K_2S_2O_8$ versetzt. Dabei bildete sich das unlösliche, schwarze Polypyrrol **28** in seiner oxidierten Form.

4.7.12 Synthese von Styrol/RAMEB-Komplex (29a)

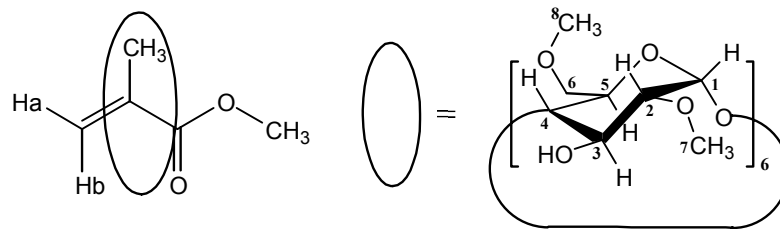


1.4 g (13.5 mmol) Styrol wurden in 30 ml einer wässrigen RAMEB-Lösung ($c = 600 \text{ g/l}$; 13.5 mmol) unter starkem Rühren bei RT innerhalb 15 min gelöst.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, D_2O); 50 mg RAMEB in 0.6 ml D_2O ; **29a**: 50 mg RAMEB + 3.8 mg Styrol in 0.6 ml D_2O

Proton	RAMEB in D_2O [ppm]	Styrol/RAMEB-Komplex 29a [ppm]	Differenz [ppm]
1	5.1562	5.1196	0.0366
3	3.6119	3.5338	0.0781
5	3.8680	3.7290	0.1390
7	3.4484	3.4703	- 0.0219
8	3.2752	3.2678	0.0074
$\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$		7.2345 - 7.3106	
H_d		6.7153 - 6.5738 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{trans}} = 17.6 \text{ Hz}$)	
H_e		5.2514 (d, $^3J = 10.7 \text{ Hz}$)	
H_f		5.6711 (d, $^3J = 17.6 \text{ Hz}$)	

4.7.13 Synthese von MMA/RAMEA-Komplex (30g)



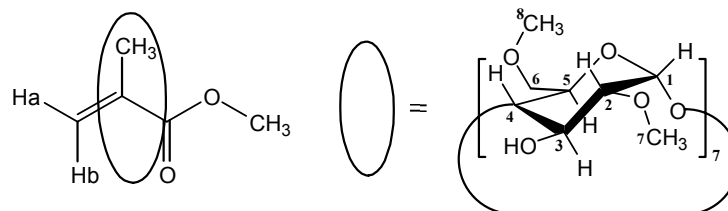
45 mg (0.04 mmol) RAMEA wurden in 0.6 ml D₂O gelöst und das ¹H NMR (200 MHz) aufgenommen. Anschließend wurden 4 mg (0.04 mmol) MMA zugefügt, solubilisiert und das zweite ¹H NMR gemessen.

¹H NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

6.0980 (1H, Ha), 5.6832 (1H, Hb), 3.6631 (3H, 0-CH₃), 1.9016 (3H, -CH₃) vgl. auch Abb.

79

4.7.14 Synthese von MMA/RAMEB-Komplex (30a)



50 mg (0.04 mmol) RAMEB wurden in 0.6 ml D₂O gelöst und das ¹H NMR (200 MHz) aufgenommen. Anschließend wurden 4 mg (0.04 mmol) MMA zugefügt, solubilisiert und das zweite ¹H NMR gemessen.

¹H NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

6.0175 (1H, Ha), 5.6369 (1H, Hb), 3.6331 (3H, 0-CH₃), 1.8479 (3H, -CH₃) vgl. auch Abb.

80

1.35 g (13.5 mmol) MMA wurden in 30 ml einer wässrigen RAMEB-Lösung (c = 600 g/l; 13.5 mmol) unter Beschallung mit einem Sonifier innerhalb weniger Sekunden homogen gelöst. Diese Lösung diente als Stammlösung bei der ATRP.

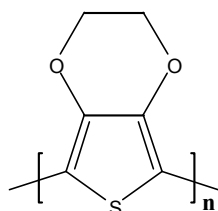
Eigenschaften: klare, homogene wässrige Lösung

4.8 Polymerisation der Cyclodextrinkomplexe in wässriger Lösung

4.8.1 Oxidative Polymerisation der heteroaromatischen Monomer/Cyclodextrin-Komplexe

4.8.1.1 Chemische Polymerisation

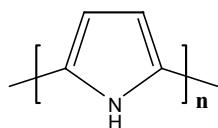
4.8.1.1.1 Synthese von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (27)



Zu je 40 ml einer homogenen, wässrigen Lösung von EDT/RAMEB **8a** (1.07 g [7.5 mmol] EDT; 10 g [7.5 mmol] RAMEB) und EDT/RAMEG **8c** (1.07 g [7.5 mmol] EDT; 11.24 g [7.5 mmol] RAMEG) wurden 5.069 g (18.75 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Die resultierenden Lösungen wurden 12 h bei 70°C polymerisiert. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: blau-schwarzes, unlösliches Polymerpulver

4.8.1.1.2 Synthese von Polypyrrol (28)

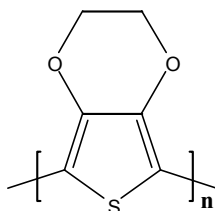


Zu je 40 ml einer homogenen, wässrigen Lösung von Pyrrol/RAMEA **26g** (0.5 g [7.5 mmol] Pyrrol; 8.43 g [7.5 mmol] RAMEA), Pyrrol/RAMEB **26a** (0.5 g [7.5 mmol] Pyrrol; 10 g [7.5 mmol] RAMEB) und Pyrrol/RAMEG **26c** (0.5 g [7.5 mmol] Pyrrol; 11.24 g [7.5 mmol] RAMEG) wurden 2.53 g (9.375 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hinzugefügt. Die resultierenden Lösungen wurden 12 h bei 30°C polymerisiert. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: schwarzes, unlösliches Polymerpulver

4.8.1.2 Elektrochemische Polymerisationen

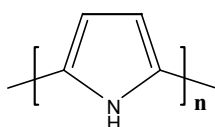
4.8.1.2.1 Synthese von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (27)



Zu je 100 ml einer 0.01 molaren wässrigen Lösung von EDT/RAMEB **8a** (0.142 g EDT; 1.46 g RAMEB) und EDT/RAMEG **8c** (0.142 g EDT; 1.65 g RAMEG) wurden als Leitsalz 1.06 g (0.01 mol) LiClO_4 hinzugefügt. Die resultierenden Lösungen wurden 10 min mit Helium entgast und anschließend elektrochemisch an ITO-Anoden polymerisiert.

Eigenschaften: unlöslicher, hellblau-transparenter Polymerfilm

4.8.1.2.2 Synthese von Polypyrrol (28)



Zu je 100 ml einer 0.01 molaren wässrigen Lösung von Pyrrol/RAMEA **26g** (67 mg Pyrrol, 1.24 g RAMEA), Pyrrol/RAMEB **26a** (67 mg Pyrrol; 1.46 g RAMEB) und Pyrrol/RAMEG **26c** (67 mg Pyrrol; 1.65 g RAMEG) wurden als Leitsalz 1.06 g (0.01 mol) LiClO_4 hinzugefügt. Die resultierenden Lösungen wurden 10 min mit Helium entgast und anschließend elektrochemisch an ITO-Anoden polymerisiert.

Eigenschaften: unlöslicher, blau-schwarzer Polymerfilm

4.8.1.3 Cyclovoltammetrische Untersuchung in wässriger Lösung

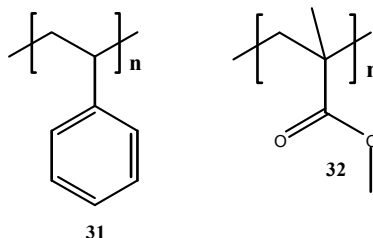
Für die cyclovoltammetrische Untersuchung von EDT und Pyrrol in Wasser wurde Lithiumperchlorat (LiClO_4) als Leitsalz verwendet. Die Konzentration an Leitsalz in der Lösung war 0.1 M, die Konzentration an Monomer war 0.01 M. Das entsprechende Cyclodextrin wurde in einer äquimolaren Menge (in Bezug auf das Monomer) hinzugegeben.

15 ml der entsprechenden Monomer/Leitsalz-Lösung wurden in das Reaktionsgefäß mit den Elektroden eingebracht und 10 min unter Rühren mit einem schwachen Argonstrom durch die Lösung entgast. Bei der anschließenden Messung wurde das Rühren ausgeschaltet und der Argonstrom über die Lösung geleitet.

Die Ergebnisse sind den einzelnen Kapiteln angegeben.

4.8.2 Freie radikalische Polymerisation

4.8.2.1 Synthese von Polystyrol (31) und Poly(methacrylsäuremethylester) (32)



Polystyrol (31):

1 g (10 mmol) Styrol wurden in 44 ml einer wässrigen RAMEB-Lösung (13.31 g, 10 mmol) komplexiert. Die resultierende homogene wässrige Lösung **29a** wurde auf ein Gesamtvolumen von 50 ml mit Wasser aufgefüllt ($c_{\text{Styrol}} = c_{\text{RAMEB}} = 0.2 \text{ mol/l}$) und 3 min mit N_2 entgast. Anschließend wurde die Lösung mit einer Mischung aus 135 mg (0.5 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 52 mg (0.5 mmol) NaHSO_3 versetzt und 24 h bei 60°C polymerisiert. Die Lösung mit dem ausgefallenen Polymer wurde in 60 ml Methanol gegeben und über einen Membranfilter (1μ) filtriert.

Ausbeute: 0.42 g (84% d. Th.)

M_n : 10000

PD: 8.4

PMMA (32):

1 g (10 mmol) MMA wurden in 44 ml einer wässrigen RAMEB-Lösung (13.31 g, 10 mmol) komplexiert. Die resultierende homogene wässrige Lösung **30a** wurde auf ein Gesamtvolumen von 50 ml mit Wasser aufgefüllt ($c_{\text{MMA}} = c_{\text{RAMEB}} = 0.2 \text{ mol/l}$) und 3 min mit N_2 entgast. Anschließend wurde sie mit einer Mischung aus 135 mg (0.5 mmol, 5 mol%) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 52 mg (0.5 mmol, 5 mol%) NaHSO_3 versetzt und 24 h bei 60°C polymerisiert. Die Lösung mit dem ausgefallenen Polymer wurde in 60 ml Methanol gegeben und über einen Membranfilter (1μ) filtriert.

Ausbeute: 0.44 g (88% d. Th.)

M_n : 25000

PD: 3.4

Polymerisation in org. Lösemittel:

Die oben beschriebenen Experiment wurden unter gleichen Bedingungen zum Vergleich in Ethanol ohne Zusatz von RAMEB durchgeführt. Als Initiator wurden 2.5 mol% AIBN verwendet. Ein weiterer Vergleich wurde bei der Polymerisation von **30a** in Wasser und **30** in Methanol mit 5 mol% VA-044 (2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid) durchgeführt. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse siehe Tab. 14.

Zur Überprüfung der Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Initiatorkonzentration bei der Polymerisation von **30a** wurden für jede Probe 13.31 g (10 mmol) RAMEB in 25 ml Wasser gelöst und 15 min mit N_2 entgast. Dann wurden in jede Probe 1 g (10 mmol) MMA hinzugefügt, mit entgastem Wasser auf 27 ml Gesamtvolumen aufgefüllt und 1 min mit Ultraschall behandelt. Zu diesen Lösungen wurden unterschiedliche VA-044 Mengen (0.3-, 1-, 5-, 10- und 15- mol% in Bezug auf MMA) unter N_2 -Atmosphäre hinzugefügt, verschlossen und bei $T = 40^\circ\text{C}$ polymerisiert. Die Polymerisationen wurden bei einem Umsatz von 5-10% durch Zugabe von Hydrochinonmonomethylether gestoppt und in 80 ml Methanol gegeben. Die ausgefallenen Polymere wurden über einen Membranfilter abfiltriert, mit 50 ml Methanol gewaschen und 12 h bei $T = 40^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Ergebnisse siehe Tab. 15.

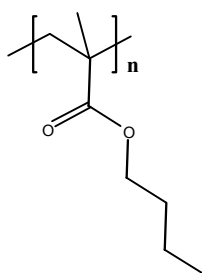
Vergleich der Polymerisation von MMA oder Styrol in Gegenwart oder Abwesenheit von Cyclodextrin in Wasser:

Die Reaktionslösungen wurden entsprechend Tab. 16 und Tab. 17 hergestellt und 5 min mit N₂ entgast. Anschließend wurde der Initiator hinzugefügt und 2 h bei 40°C polymerisiert. Die Reaktionsgemische wurden dann mit 50 ml Methanol verdünnt und die Polymere durch Filtration über eine Membran abgetrennt, mit 50 ml Methanol gewaschen und 12 h bei T = 40°C getrocknet. Ergebnisse siehe Tab. 16 und Tab. 17.

Polymerisation von MMA oder Styrol unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens:

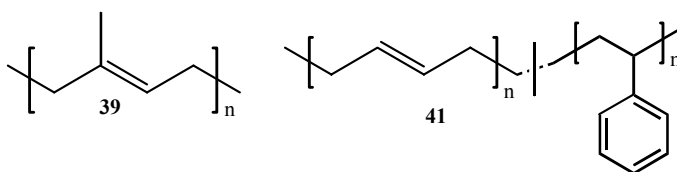
50 ml Wasser wurden in einem Kolben auf 80°C erhitzt, mit der entsprechenden Cyclodextrinmenge versetzt und 5 min mit N₂ entgast. Anschließend wurde der Initiator hinzugefügt, der Kolben mit einem Septum verschlossen und für eine weitere Minute bei 80°C erhitzt. Dann wurde über eine Spritze das jeweilige Monomer über einen Zeitraum von 2 h unter Rühren der Lösung (350 U/min) tropfenweise hinzugegeben. Danach wurde noch 1 h bei 85°C weiter erhitzt. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes und des Umsatzes wurde eine Latex-Probe entnommen gefriergetrocknet. Details der Reaktionen und Ergebnisse siehe Tab. 26 und 27.

4.8.2.2 Synthese von Poly(n-butylmethacrylat) (58)



Die Polymerisation erfolgte in wässriger Phase im Batch- sowie im Zulauf-Verfahren bei 70°C in Gegenwart von 5.3 Gew.% β -Cyclodextrin (in Bezug auf n-Butylmethacrylat) unter Verwendung von 0.83 Gew.% K₂S₂O₈ als Initiator mit einer Gesamt-Reaktionsdauer von 7 h. Beim Zulauf-Verfahren wurde das n-Butylmethacrylat über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Zur Bestimmung der Molekulargewichte wurde eine Latexprobe gefriergetrocknet, in Chloroform gelöst und mittels GPC (Polystyrolstandard, Eluent: Chloroform). Details und Ergebnisse sind in Tab. 29 (Kap. 2.7.4) aufgeführt.

4.8.2.3 Synthese von Polyisopren (39) und Poly(butadien-co-styrol) (41)



Polyisopren:

1.27 g (18.78 mmol) Isopren wurden zu einer entgasten wässrigen Lösung von RAMEB (25 g (18.78 mmol) gelöst in 50 ml Wasser) gegeben. Die Emulsion wurde stark gerührt wobei man nach wenigen Minuten eine homogene Lösung erhalten wurde.

Zu dieser hergestellten Lösung wurden 0.32 g (1 mmol, 5 Mol% bezogen auf Isopren) 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid zugefügt und bei 30° C polymerisiert. Nach 3 h wurde das entstandene Polyisopren abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit 100 ml Wasser und 50 ml Methanol gewaschen.

Ausbeute: 0.84 g (66% d.Th), nach Trocknung unlösliches Polymer (vernetzt)

Vergleichsexperiment ohne RAMEB unter sonst identischen Bedingungen: Kein Polymer isolierbar.

Poly(butadien-co-styrol):

50 g (38 mmol) RAMEB wurden in 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei 5°C 0.89 g (8.5 mmol) Styrol und 1.6 g (29.5 mmol) tiefgekühltes Butadien gegeben und 10 Minuten stark gerührt, woraus eine homogene Lösung resultierte.

Zu dieser hergestellten Komplexlösung wurden 0.513 g (1.9 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 0.198 g (1.9 mmol) Natriumhydrogensulfid zugegeben und bei 20°C 24 h polymerisiert. Das ausgefallene Copolymer wurden abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.3 g (52% d. Th.), nach Trocknung unlösliches Polymer (Vernetzung)

4.8.2.4 Polymerisation von perfluorierten (Meth)acrylaten

4.8.2.4.1 Homopolymerisation

Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat) (45):

1.0 g (4.58 mmol) 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat (**42**) wurden in 12,7 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 6.1 g (4.58 mmol) RAMEB und 6.6 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre unter starkem Rühren oder Ultraschall bei RT innerhalb 15 min klar und homogen gelöst.

Zu der oben beschriebenen 1H,1H Pentafluorpropylmethacrylat/Cyclodextrin-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.062 g (0.229 mmol) K₂S₂O₈ und 0.024 g (0.229 mmol) NaHSO₃ gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95 min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1 g (100 % d. Th.)

Zu der oben beschriebenen 1H,1H Pentafluorpropylmethacrylat/RAMEB-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.074 g (0.229 mmol) 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95 min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.944 g (94.4 % d. Th.)

Poly(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctylmethacrylat) (46):

1.0 g (2.3 mmol) 1H,1H,2H,2H- Tridecafluorooctylmethacrylat (**43**) wurden in 6.4 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 3.08 g (2.3 mmol) RAMEB und 3.32 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre 15 min gerührt.

Zu der oben beschriebenen 1H,1H,2H,2H- Tridecafluorooctylmethacrylat/RAMEB-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.031g (0.115 mmol) K₂S₂O₈ und 0.012 g (0.115 mmol) NaHSO₃ gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95 min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.966 g (96.6% d. Th.)

Zu der oben beschriebenen 1H,1H,2H,2H- Tridecafluordecylmethacrylat/Cyclodextrin-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.037 g (0.115 mmol) 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylen-isobutyramidin)dihydrochlorid gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.783 g (78.3 % d. Th.)

Kontrollexperiment: Bedingungen wie oben, jedoch ohne RAMEB: Ausbeute 0.9% d. Th.

Poly(1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecylmethacrylat) (47):

2.0 g (3.76 mmol) 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluordecylmethacrylat (**44**) wurden in 10.4 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 5.0 g (3.76 mmol) RAMEB und 5.4 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre 15 min stark gerührt.

Zu der oben beschriebenen 1H,1H,2H,2H- Perfluordecylmethacrylat/Cyclodextrin-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.051g (0.188 mmol) K₂S₂O₈ und 0.020 g (0.188 mmol) NaHSO₃ gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.96 g (98 % d. Th.)

Zu der oben beschrieben 1H,1H,2H,2H- Perfluordecylmethacrylat/Cyclodextrin-Komplexlösung wurden unter N₂-Atmosphäre 0.061 g (0.188 mmol) 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid gegeben. Diese Lösung wurde unter Rühren bei T = 60°C für 95min polymerisiert. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (75 % d. Th.)

Kontrollexperiment:

2 g (3.76 mmol) 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluordecylmethacrylat wurden in 12 ml entgastes Wasser gegeben und unter N₂-Atmosphäre mit 0.051g (0.188 mmol) K₂S₂O₈ und 0.020 g (0.188 mmol) NaHSO₃ versetzt. Diese Mischung wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorher (gleiche Rührgeschwindigkeit, T = 50°C, t = 95 min) polymerisiert. Das in

geringen Mengen entstandene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.015 g (0.75 % d. Th.)

Polymerisation unter Anwendung des Zulauf-Verfahrens:

Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat) (45):

0.5 g (20 Gew.% zum Monomer) RAMEB wurden in 25 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde auf 80°C erwärmt und mit N₂ entgast. Dann wurde unter Rühren (350 U/min) 0.025 g K₂S₂O₈ hinzugegeben, der Kolben mit einem Septum verschlossen und weitere 60 sec bei 80°C gerührt. Dann wurde über einen Zeitraum von 2 h 2.5 g 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat (42) mit einer Spritze zugetropft und weitere 60 min bei 80°C erhitzt. Zu Beginn der Reaktion bildete sich eine stabile Dispersion, die aber zum Reaktionsende hin koagulierte.

Ausbeute: 2.5 g (quantitativ)

Poly(1H,1H,2H,2H-perfluordecylmethacrylat) (56):

Die Polymerisation erfolgte wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben (gleiche Durchführung, Reaktionstemperatur und Polymerisationsdauer).

Es wurden 4 Ansätze von 0, 0.05, 0.1 und 0.2 g (0-, 5-, 10-, 20-Gew.% bezogen auf das Monomer) RAMEB in 10 ml Wasser hergestellt. Zu diesen Lösungen wurde je 10 mg K₂S₂O₈ hinzugegeben. Pro Ansatz wurde 1 g 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylmethacrylat (51) zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde mit 20 ml Methanol verdünnt und filtriert.

Bei den Ansätzen mit 0-, 5- und 10-Gew.% RAMEB wurde nach 3 h keine Polymerbildung beobachtet. Der Ansatz mit 20-Gew.% RAMEB zeigte einen Umsatz von 50%.

4.8.2.4.2 Copolymerisation

Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat-co-styrol) (48):

0.5 g (2.3 mmol) 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat und 0.562 g (5.4 mmol) Styrol wurden in 21.4 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 10.25 g (7.7 mmol) RAMEB und 11.15 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre 15 min stark gerührt. Dann wurden unter N₂-Atmosphäre 0.104 g (0.385 mmol) K₂S₂O₈ und 0.04 g (0.385 mmol)

NaHSO₃ zugegeben und unter Rühren 95 min bei T = 50°C polymerisiert. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (100 % d. Th.)

Poly(1H,1H,2H,2H-tridecafluordecylmethacrylat-co-styrol) (49):

1 g (2.3 mmol) 1H,1H,2H,2H-Tridecafluordecylmethacrylat und 0.562 g (5.4 mmol) Styrol wurden in 21.4 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 10.25 g (7.7 mmol) RAMEB und 11.15 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre 15 min stark gerührt. Dann wurden unter N₂-Atmosphäre 0.0845 g (0.313 mmol) K₂S₂O₈ und 0.033 g (0.313 mmol) NaHSO₃ zugegeben und unter Rühren 95 min bei T = 50°C polymerisiert. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g (99.2 % d. Th.)

Poly(1H,1H,2H,2H-heptadecafluordecylmethacrylat-co-styrol) (50)

1 g (1.88 mmol) 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluordecylmethacrylat und 0.456 g (4.38 mmol) Styrol wurden in 17.4 g einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 8.33 g (6.26 mmol) RAMEB und 9.07 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre stark gerührt. Dann wurden unter N₂-Atmosphäre 0.0845 g (0.313 mmol) K₂S₂O₈ und 0.033 g (0.313 mmol) NaHSO₃ zugegeben und unter Rühren 95 min bei T = 50°C polymerisiert. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.39 g (95.5 % d. Th.)

Poly(1H,1H,2H,2H-perfluordecylacrylat-co-stearylmethacrylat) (53):

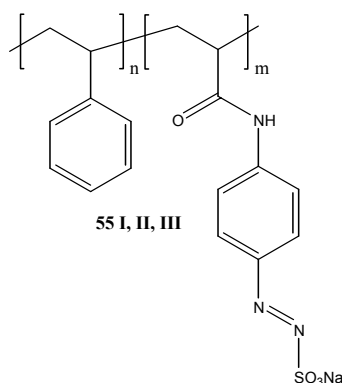
1.01 g (1.93 mmol) 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (**51**) und 0.66 g (1.93 mmol) Stearylmethacrylat (**52**) wurden in einer Lösung, bestehend aus 5.8 g (3.86 mmol) RAMEB und 15 g mit Stickstoff inertisiertem Wasser unter N₂-Atmosphäre 30 min bei 65°C stark gerührt. Dann wurden unter N₂-Atmosphäre 0.0523 g (5 mol%) K₂S₂O₈ und 0.0203 g (5 mol%) NaHSO₃ zugegeben und unter Rühren 60 min bei T = 65°C polymerisiert. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert und in 50 ml Ethanol 10 min bei 60°C gerührt. Dann wurde abgekühlt, das Copolymer abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.34 g (80% d. Th.)

Kontrollexperiment in Ethylacetat:

Ansatz wie oben, jedoch ohne RAMEB. Anstelle von Wasser wurden 15 ml Ethylacetat als Lösemittel verwendet. Als Initiator wurden 0.0323 g (0.193 mmol) AIBN verwendet. Polymerisationstemperatur und Dauer wie oben. Das Copolymer wurde durch Zugabe von Ethanol aus der Reaktionsmischung ausgefällt. Aufarbeitung wie oben.

Ausbeute: 0.17 g (10% d. Th.)

4.8.2.5 Synthese von Poly(styrol-co-natrium-4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonat) (55)

Experimentelle Details und Ergebnisse sind in Tab. 24 dargestellt.

Allgemeine Durchführung:

RAMEB wurde in Wasser (Gesamtvolumen der einzelnen Ansätze: 45 ml) gelöst, entgast und das Styrol hinzugefügt. Die farblose Dispersion wurde 10 min mit Ultraschall behandelt. Zu dieser farblosen Lösung wurde das NAPDS (**54**) und 1.5 mol% (bezogen auf die Summe der Monomere) VA-044 hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 12-36 h (je nach Ansatz) unter N₂-Atmosphäre polymerisiert.

Die Isolation der Polymeren erfolgte durch Eintropfen des Reaktionsgemisches in 400 ml n-Butanol. Das ausgefällte Copolymer wurde mit 100 ml Isopropanol und anschließend mit 100 ml t-Butylmethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Copolymer **55 III** wurde noch mehrere Tage gegen Wasser dialysiert (cutoff des Dialyseschlauches: 2000 D). Die wässrige Copolymerlösung wurde anschließend gefriergetrocknet.

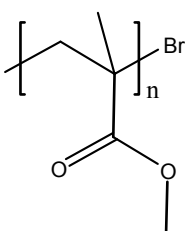
FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3425 br (v, $\text{NH}_{\text{monosubstituieretes Amid}}$); 3080, 3060, 3025 m (v, CH_{Aryl}); 2925, 2850 s (v, $\text{CH}_{\text{Aliph.}}$); 1695 (sh) (Amid I); 1650 (Bildung während der Bestrahlung); 1630 m (Amid II); 1600, 1510, 1450 m (δ_{ip} , CH_{aryl}); 850 w (δ , $\text{CH}_{1,4\text{-disubstituierter aromat. Ring}}$), Abnahme während der Bestrahlung; 760 m (δ_{oop} , $\text{CH}_{\text{monosubstituierter aromat. Ring}}$); 700 (δ_{oop} , $\text{CC}_{\text{monosubstituierter Aromat.}}$)

$^1\text{H NMR}$ (**55 III**) (200 MHz, D_2O) δ [ppm]: 6.1 – 8.1 (br, aromat.), 0.7 – 1,5 (br, aliph.)

Zusammensetzung der Copolymere siehe Tab. 25.

4.8.3 Kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP)

4.8.3.1 Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester) (36)



Stammlösung **A**:

Homogene wässrige MMA/RAMEB-Lösung (0.45 Mol/l; 45 g/l MMA; 600 g/l RAMEB)

30a.

Initiatorstammlösung **B**:

2-Bromisobuttersäureethylester in wässriger RAMEB-Lösung **33a** (0.018 Mol/l, 3.51 g/l **33**; 24 g/l RAMEB) unter N_2 -Atmosphäre.

CuBr-Ligand-Stammlösung **C1**:

Wässrige CuBr-bipy Lösung **35a**: [3 g/l (20.9 mmol/l) CuBr; 6.53 g/l (42 mmol/l) bipy] unter N_2 -Atmosphäre und unter Erwärmen auf 80°C .

CuBr-Ligand-Stammlösung **C2**:

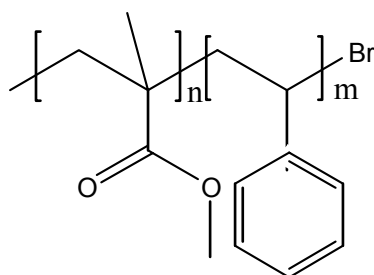
Wässrige CuBr-dNbipy-RAMEB-Lösung **34a** [3 g/l (20.9 mmol/l) CuBr; 17.16 g/l (42 mmol/l) dNbipy; 223 g/l (168 mmol/l) RAMEB] unter N_2 -Atmosphäre und unter Erwärmen auf 80°C .

Durchführung: 10 ml der Stammlösung **A** wurden in einem mit Septum versehenen 25 ml Einhalskolben mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden die entsprechenden molaren Mengen Initiatorstammlösung **B** sowie die CuBr-Ligand-Stammlösung **C1** bzw. **C2** gemäß untenstehender Tabelle zu Lösung **A** mit Spritzen zugegeben und unter den angegebenen Bedingungen polymerisiert. Die Reaktionen wurden durch Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch abgebrochen.

Die Lösungen mit den ausgefallenen Polymeren wurden in 80 ml Methanol gegeben, über eine Membran (1 μ) filtriert und 6 h im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet.

36 #	Ligand	$[M]_0 / \text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$	$10^3 [I]_0 / \text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$	$10^3 [\text{CuBr}] / \text{mol} \cdot \Gamma^{-1}$	$[M]_0 / [I]_0$	t / h	T / °C	x_p	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PD
1	bipy	0.45	9	9	50	5	60	0.13	5500	3.3
2	bipy	0.45	4.5	9	100	3	80	0.32	9200	3.3
3	bipy	0.45	2.25	6.75	200	3	80	0.25	12300	2.5
4	bipy	0.45	1.29	5.14	350	5	60	0.24	13500	2.4
5	bipy	0.45	22.5	1.125	20	2	90	0.03	20000	5
6	bipy	0.45	1.13	5.65	500	5	60	0.18	18600	2.0
7	dNbipy	0.45	9	9	50	3	80	0.18		bimodal
8	dNbipy	0.45	4.5	9	100	3	80	0.15		bimodal
9	dNbipy	0.45	1.29	5.14	350	3	60	0.03	17500	1.6
10	dNbipy	0.45	22.5	1.125	20	2	90	0.6	38000	1.3
11	dNbipy	0.45	0.74	3.69	200	3	90	>0.5	23400	1.8

4.8.3.2 Synthese von PMMA-b-Polystyrol (37)



Zur Synthese der Blockcopolymere wurden die PMMA-Precursors entsprechend der vorher beschriebenen Methode hergestellt.

Diese wurden in einer Lösung von **29a** dispergiert, mit der entsprechenden Menge CuBr-Ligand-Stammlösung **C2** versetzt und unter N₂-Atmosphäre unter Dauerbeschallung mit einem Sonifier (25 W) bei den unten genannten Reaktionsbedingungen polymerisiert. Die Reaktionen wurden durch Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch abgebrochen.

Die Lösungen mit den ausgefallenen Polymeren wurden in 80 ml Methanol gegeben, über eine Membran (1µ) filtriert und im Vakuumtrockenschrank 6 h bei 60°C getrocknet.

Probe	Ligand	[M] ₀ / mol·l ⁻¹	10 ³ [I]/ mol·l ⁻¹	10 ³ [CuBr]/ mol·l ⁻¹	[M] ₀ /[I]	t/h	T/°C	x _p	M _n / g·mol ⁻¹	PD
PMMA1	dNbipy	0.45	5.6	5.6	80	3.5	90	0.16	7500	3.1
PMMA1-b- Polystyrol	dNbipy	0.45	1.5	6	300	3.5	90	0.1	15800	7.3
PMMA2	dNbipy	0.45	4.5	36	100	3.5	70	0.21	10600	3.8
PMMA2-b- Polystyrol	dNbipy	0.45	1.3	10.3	350	3.5	70	0.05	18600	8.1

5 Literaturverzeichnis

- 1 S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.* **113**, 524 (2000)
- 2 J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **99**, 543 (1999)
- 3 J. Szejtli, *J. Mater. Chem.* **7(4)**, 575ff (1997)
- 4 *Comprehensive Supramolekular Chemistry*, ed. J. M. Lehn, Pergamon, Oxford, 1996, vol. 3 : Cyclodextrins
- 5 Beyer-Walter, *Lehrbuch der Org. Chemie*, 23.Aufl., S.877 (1998)
- 6 G. Piel, B. Evrard, M. Fillet, G. Llabres, D. Delattre, *Int. J. Pharm.* **169**, 15-22 (1998)
- 7 A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **98**, 2035-2044, (1998)
- 8 S.A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **98**, 1960 (1998)
- 9 A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, M. J. Kamachi, *J. Org. Chem.* **58**, 237-240 (1993)
- 10 A. Harada, *Supramolecular Science* **3**, 19-23 (1996)
- 11 M. Weickenmeier, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 1109-1115 (1997)
- 12 M.K. Mishra, J. C. Edwards, P. Subramanian, R. D. Pugliese, *Designed Monomers and Polymers* **1**, 225-236 (1998)
- 13 M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1761-1767 (1995)
- 14 O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 53-58 (1997)
- 15 M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **107**, 342-344 (1995)
- 16 O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 791-794 (1998)
- 17 J. Jeromin, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 377-379 (1998)
- 18 J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2641-2645 (1998)
- 19 J. Jeromin, H. Ritter; *Macromolecules* **32**, 5236-5239 (1999)
- 20 *Römpp Lexikon Chemie* 10. Ausgabe, Thieme Verlag, p. 845f, 1997
- 21 Beyer-Walter, *Lehrbuch der Org. Chemie*, 23.Aufl., S.491 (1998)
- 22 W. Saenger, *Angew. Chem.* **92**, 343-361 (1980)
- 23 *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme-Verlag, 10. Auflage, Band 2, S.845f
- 24 Quelle: Präsentationsfolien der Wacker AG, modifiziert und ins Deutsche übersetzt
- 25 J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1746 (1998)
- 26 Tabelle modifiziert übernommen von J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1746 (1998)

-
- 27 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **12**, 481-494 (2000)
- 28 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Ciang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 579 (1977)
- 29 Royal Swedish Academy of Science, The Nobel Prize in Chemistry, *Advanced Information*, 1 (2000)
- 30 T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 11-20 (1974)
- 31 G. Zotti, *Electrochemical Synthesis of Polyheterocycles and their Applications*, in: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol. 2. Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, Ed. By H. S. Nalwa, Wiley, 1997, S. 137f
- 32 Quelle: CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag (1995)
- 33 B. Norden, E. Krutmeijer in: *Informationsschrift der Royal Swedish Academy of Sciences, Nobelprize in Chemistry 2000*, 5
- 34 P. Bäuerle, *Sulfur-Containing Oligomers*, in: *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Ed. by K. Müllen and G. Wegner, Wiley-VCH, 105 (1998)
- 35 L. Groenendaal, E. W. Meijer, J. A. J. M. Vekemans, *Nitrogen-Containing Oligomers*, in: *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Herausgeber: K. Müllen and G. Wegner, Wiley-VCH, 235 (1998)
- 36 Joachim Storsberg, Diplomarbeit 1999, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Matthias Reihmann, Diplomarbeit 1998, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Alexander Theis, Diplomarbeit 1998, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Christian Kloninger, Diplomarbeit 1999, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Michael Roth, Diplomarbeit 2000, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Yun Qui, Diplomarbeit 2000, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Patrick Casper, Diplomarbeit 2000, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules* **32**, 5236 (1999)
- 37 J.-L. Wang, T. Grimaund, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 6507 (1997)
- 38 Matyjaszewski, K., *Controlled Radical Polymerization*; ACS Symposium Series, Washington D.C., 865 (1998)
- 39 O. W. Webster, *Science* **251**, 887 (1991)
- 40 M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)

-
- 41 M. Sawamoto, *Macromolecules* **32**, 2204 (1999)
- 42 A. A. F. Bon, M. Bosfeld, B. Klumperman, A. L. German, *Macromolecules* **30**, 2987 (1997)
- 43 L. I. Gabaston, S. A. Furlong, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Polymer* **40**, 4505-4514 (2000)
- 44 S. G. Gaynor, J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 5951 (1998)
- 45 M. Lansalot, C. Farcet, B. Charleux, J.-P. Vairon, R. Pirri, *Macromolecules* **32**, 7354-7360 (1999)
- 46 Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer* **35** (7), 1347ff (1994)
- 47 E. W. Fager, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2217 (1945)
- 48 H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit; *Aminosäuren, Peptide, Proteine*; Verlag Chemie, S. 134f (1982)
- 49 M. Brenner, *Helv. Chim. Acta* **33**, 568 (1950)
- 50 G. C. Eastmond, J. Paprotny, *Chem. Letters*, 479-480 (1999)
- 51 A. Merz, R. Schropp, E. Dötterl, *Synthesis*, 795-800 (1995)
- 52 K. R. Holme, L. D. Hall, *Can. J. Chem.* **69**, 585-589 (1991)
- 53 A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **98**, 2035-2036 (1998)
- 54 Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Teroda, D. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 4607 (1987)
- 55 M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **98**, 1876 (1998)
- 56 G. Wenz, T. Höfler, *Carbohydr. Res.* **322**, 153-165 (1999)
- 57 K. A. Connors, D. A. Pendergast, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7607 – 7614 (1984)
- 58 H.-J. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger, H. Ikeda, *Chem. Rev.* **98**, 1770f (1998)
- 59 G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* **4**, 118 (1992)
- 60 J. Rodriguez, H.-J. Grande, T. F. Otero, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Ed: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, Vol. 2, 417 (UK 1997)
- 61 G. Odian, *"Principles of Polymerization"*, 3rd edition, Wiley Interscience, S. 216 (1991)
- 62 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *"Praktikum der Makromolekularen Stoffe"*, Wiley-VCH, S. 124 (1999)
- 63 G. de Crevoisier, P. Fabre, J.-M. Copart, L. Leibler, *Science* **285**, 1246 (1999)

-
- 64 P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, *J. Macromol. Sci. Part A* **34**, 201 (1997)
- 65 O. Nuyken, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2337 (1997)
- 66 J. Dauth, O. Nuyken, P. Stroehriegl, B. Voit, *Makromol. Chem.* **193**, 723 (1992)
- 67 A. Staško, O. Nuyken, B. Voit, S. Biskupic, *Tetrahedron Lett.* **31**, 5737 (1990)
- 68 P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, L. Alaert, *Reactive Polymers* **24**, 271 (1995)
- 69 L. Leclercq, M. Bria, M. Morcellet, B. Martel, in: *Mol. Recognition Inclusion, Proceedings of the 9th International Symposium*, A. W. Coleman (Ed.) 395f. Kluwer, Dordrecht (1998)
- 70 O. Nuyken, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2337 (1997)
- 71 J. Dauth, O. Nuyken, P. Stroehriegl, B. Voit, *Makromol. Chem.* **193**, 723 (1992)
- 72 S. Rimmer, P. J. Tattersall, *Polymer* **40**, 6673-6677 (1999)
- 73 S. T. Eckersley, G. Vandezande, A. Rudin, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **72** (7), 273 (1989)
- 74 C. E. Reese, C. D. Guerriero, J. M. Weissman, M. Jesse, K. Lee, S. A. Asher, *J. Colloid Interface Sci.* **232**, 76-80 (2000)
- 75 M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Torres, *Chem. Mater.* **12**, 2508-2512 (2000)
- 76 Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **12**, 693-713 (2001)
- 77 A. Cooper, M. A. Nutley, P. Camilleri, *Anal. Chem.* **70**, 5024-5028 (1998)
- 78 G. Wenz, T. Höfler, *Carbohydr. Res.* **322**, 153-165 (1999)