

Amalgamersatz:
**Neue Wege zur Herstellung von Dentalkompositen mit geringem
Polymerisationsschrumpf auf (Meth-)Acrylat-Basis**

Dissertation zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich für Chemie und Pharmazie der

Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Thomas Klabunde

geboren in Bonn

Mainz 2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter in der Zeit von Mai 1998 bis Oktober 2001 am Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2002

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung	1
1.1 Theorie des Polymerisationsschrumpfes	1
1.1.1 Chemisch-physikalische Ursachen für die Volumenkontraktion.....	2
1.1.2 Auswirkungen der Volumenkontraktion auf die Materialeigenschaften von Polymeren	4
1.1.3 Messung des Polymerisationsschrumpfes.....	5
1.2 Materialien in der Dentaltechnik.....	7
1.2.1 Amalgam und deren Alternativen.....	7
1.2.2 Füllstoffe auf organischer Basis.....	8
1.2.3 Geschichte der Polymere in der Dentaltechnik.....	9
1.2.4 Grenzflächenhaftung von Dentin und Füllungsmaterial.....	11
1.2.5 Komposite aus einer organischen und anorganischen Phase als Füllmaterial	12
1.2.6 Neue Wege zur Gewinnung von Dentalmaterialien.....	13
1.3 Theoretische Grundlagen über Strukturen und Eigenschaften von Flüssigkristallen	17
1.3.1 Flüssigkristalline Monomere und deren Polymere	20
2 Ziele und Aufgabenstellung	21
3 Allgemeiner Teil.....	23
3.1 Herstellung der Komposite und Messung der physikalischen Eigenschaften.....	24
3.2 Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Verbindungen	29
3.2.1 Diacrylverbindungen verschiedener phenolischer Verbindungen	31

3.2.1.1	Thermische Charakterisierung der Diacrylverbindungen.....	34
3.2.1.2	Herstellung von Mischung zur Variation der thermischen Eigenschaften	37
3.2.1.3	Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der neuen Diacrylverbindungen	39
3.2.2	Synthese von neuen Monomeren mit einer Methacrylgruppe in der Nähe der Mesogene	41
3.2.2.1	Synthese der Monomere 41 und 42	42
3.2.2.2	Synthese von 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2- methacrylate (48)	45
3.2.2.3	Thermische Eigenschaften der neuen Monomere.....	46
3.2.2.4	Polymerisation von 1-{4-[(3,4,5- Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}-hexyl-2-methacrylat (42c)	49
3.2.2.5	Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der neuen Monomere 41 und 42	51
3.3	Theorie und Synthese von geordneten, multifunktionellen Monomeren	54
3.3.1	Polyphenole.....	55
3.3.1.1	Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure- und Gallussäureverbindungen	56
3.3.1.2	Thermische Analyse der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindungen 55a und 55b, sowie der Gallussäureverbindungen 56 und 57	60
3.3.1.3	Polymerisation der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindungen 55a und 55b	62
3.3.1.4	Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindung 55a, 55b und dem Gallussäurederivat 57	63
3.3.2	Polymerisierbare Phenole.....	66
3.3.2.1	Mechanismus und Synthese der mit HRP katalysierten enzymatischen Polymerisation von Phenolen	67
3.3.2.2	Analytik der polymerisierten Phenole	69
3.3.2.3	Polymeranaloge Umsetzungen der polymerisierten Phenole 59a und 63	72
3.3.2.4	Diskussion zur Struktur der polymerisierten Phenole	75
3.3.2.5	Vernetzung von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59) und Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (63)	77
3.3.3	Cyclodextrin-Derivate als starre Vernetzer.....	79
3.3.3.1	Synthese von vernetzungsfähigem Cyclodextrin.....	81

3.3.3.2	Spektroskopische Analyse der Cyclodextrin-Produkte 66a, 66b und 66c.....	82
3.3.3.3	Polymerisation des modifiziertem β -Cyclodextrin 66a.....	88
3.3.3.4	Thermische Eigenschaften der modifizierten β -Cyclodextrine und deren Polymere (66, 68).....	91
3.3.3.5	Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen mit einem Anteil an modifiziertem Cyclodextrin.....	92
3.3.3.6	Quellverhalten von β -Cyclodextrin-vernetzte PNIPAAm-Gele (Poly-(N-Isopropylacrylamid).....	95
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	98
5	Experimenteller Teil.....	102
5.1	Verzeichnis der verwendeten Hilfsmittel und Messgeräte.....	102
5.2	Verwendete Chemiekalien.....	103
5.3	Synthese und Charakterisierung der Monomere.....	104
5.3.1	Synthese der Diacrylverbindungen 15 bis 26.....	104
5.3.1.1	1,4-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (15).....	104
5.3.1.2	2-Methoxy-1,4-di[(4-[6-(vinylcarbonyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (16).....	105
5.3.1.3	2-Chlor-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (17).....	106
5.3.1.4	2-(<i>tert</i> -Butyl)-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (18).....	107
5.3.1.5	1,3-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (19).....	108
5.3.1.6	3,5-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]toluol (20).....	109
5.3.1.7	5- <i>n</i> -Butyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (21).....	110
5.3.1.8	5-Methoxy-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (22).....	111
5.3.1.9	4,4'-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]biphenyl (23).....	112
5.3.1.10	2,7-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]naphthalene (24).....	113
5.3.1.11	1,3,5-Tri[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (25).....	114
5.3.1.12	1,4-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]2,3,5,6-tetrafluorbenzol (26).....	115
5.3.2	Synthese von Capronsäurephenylester (29).....	116

5.3.3	Synthese von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanon (30)	117
5.3.4	4-Hydroxybenzoesäureethylester (33)	118
5.3.5	Trialkoxygallensäureethylester (34).....	119
5.3.6	4-Alkoxybenzoesäure (35).....	120
5.3.7	Trialkoxygallussäure (36)	121
5.3.8	4-Hexanoylphenyl-4-alkyloxybenzoat (37).....	122
5.3.8.1	4-Hexanoylphenyl-4-butoxybenzoat (37a).....	122
5.3.8.2	4-Hexanoylphenyl-4-(heptyloxy)benzoat (37b)	123
5.3.8.3	4-Hexanoylphenyl-4-(decyloxy)benzoat (37c).....	124
5.3.8.4	4-Hexanoylphenyl-4-(hexadecyloxy)benzoat (37d)	124
5.3.9	4-Hexanoylphenyl-3,4,5-trialkyloxybenzoat (38).....	126
5.3.9.1	4-Hexanoylphenyl-3,4,5-tributoxybenzoat (38a)	127
5.3.9.2	4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(triheptyloxy)benzoat (38b).....	128
5.3.9.3	4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(tridecyloxy)benzoat (38c)	129
5.3.9.4	4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(trihexadecyloxy)benzoat (38d).....	130
5.3.10	Reduktion der Carbonylgruppe von Verbindung 37 und 38 zum sekundären Alkohol	131
5.3.10.1	4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(decyloxy)benzoat (39c).....	131
5.3.10.2	4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(butyloxy)benzoat (40a)	132
5.3.10.3	4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(heptyloxy)benzoat (40b)	133
5.3.10.4	4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(decyloxy)benzoat (40c).....	133
5.3.11	Umsetzung der freien sekundären Hydroxygruppe von Verbindung 39 und 40 mit Methacrylsäure.....	135
5.3.11.1	1-{4-[(3,4,5-Decyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (41c)	136
5.3.11.2	1-{4-[(3,4,5-Tributyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (42a)	137
5.3.11.3	1-{4-[(3,4,5-Triheptyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-methylacrylate (42b).....	138
5.3.11.4	1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-	

methylacrylate (42c)	139
5.3.12 Synthese von 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2- methylacrylate (48)	140
5.3.13 Veresterung von 3,5-Dihydroxybenzoesäure (51) und Gallussäure (53) mit Methacrylsäurechlorid.....	141
5.3.13.1 3,5-Di(methacryloyl)benzoesäure (52).....	141
5.3.13.2 3,4,5-Tri-(methacryloyl)benzoesäure (53).....	142
5.3.14 Veresterung der Carbonsäuregruppe von Verbindung 52 und 54.....	143
5.3.14.1 4-(Propyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (55a).....	143
5.3.14.2 4-(Hexyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (55b)	144
5.3.14.3 Cholesteryl-3,5-di(methacryl)benzoat (56)	145
5.3.14.4 Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryloyl)benzoat (57).....	145
5.3.15 Synthese der β -Cyclodextrinderivate 66	147
5.3.15.1 Synthese von β -Cyclodextrin mit einem hohen Methacrylatanteil 66a	147
5.3.15.2 Synthese von β -Cyclodextrin mit einem geringen Methacrylatanteil 66b	147
5.3.15.3 Synthese von β -Cyclodextrin mit Methacrylat- und Oleatestern 66c	148
5.4 Synthese und Charakterisierung von Polymeren.....	149
5.4.1 Enzymatische Polymerisation von Phenole	149
5.4.1.1 Oligo(dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59a).....	149
5.4.1.2 Oligo(dihydroxybiphenylmonobenzoat) (61).....	149
5.4.1.3 Oligo(N-hydroxyphenylmaleinimid) (63)	150
5.4.2 Polymeranaloge Umsetzung polymerisierter Phenole	151
5.4.2.1 Oligo(dihydroxybiphenyl) (64).....	151
5.4.2.2 Oligo(dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59b).....	151
6 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	152
7 Literaturverzeichnis	154

1 Einleitung

Die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften moderner Werkstoffe unterliegen einem stetigen Wandel. Neben den Metall- und Keramikprodukten besitzen die makromolekularen Stoffe eine sehr hohe Bedeutung im Materialbereich. Die Anzahl der technisch genutzten Polymere reduziert sich jedoch aus betriebswirtschaftlichen und umweltrelevanten Gründen immer weiter. Bei den Massenpolymeren werden die Materialeigenschaften vorzugsweise durch das Produktionsverfahren gesteuert.

Die spezielleren Anforderungen in der Medizin-, Weltraum- und Elektrotechnik können jedoch die Standardwerkstoffe oft nicht erfüllen. Organische Polymere bieten aber durch die Variation von Monomeren, Initiatoren, Polymerisationsart und -bedingungen und den Vernetzungsgrad den Vorteil, die physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen zu können. Zu den besonderen Anforderungen an die Formteile gehören vor allem eine gute Bioverträglichkeit, ein geringes Gewicht, gute elektrische Leitfähigkeit oder eine Isolationswirkung, hohe Verschleißfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und sehr exakte Abmessungen.

1.1 Theorie des Polymerisationsschrumpfes

Die systembedingte spezifischen Volumenabnahme während der Polymerisationen wirkt sich bei vielen Anwendungen nachteilig aus. Bei Farben oder Isolationsharzen ist es beispielsweise wünschenswert, die bei der Polymerisation auftretenden inneren Spannungen durch die Reduktion der Volumenkontraktion zu unterdrücken. Im Fall von Präzisionsabdrücken oder Dentalfüllungen wäre es sogar von Vorteil, wenn das Volumen während der Polymerisation leicht expandieren würde.

Die aktuelle Forschung beschäftigt sich daher umfassend mit der Entwicklung von neuen Monomeren¹, die bei der Polymerisation wenig Volumenkontraktion bzw. eine Volumenexpansion aufweisen.

Zu diesem Zweck ist es nützlich, den Mechanismus der Polymerisation genau zu untersuchen und so den Hintergrund für die Volumenabnahme zu verstehen.

1.1.1 Chemisch-physikalische Ursachen für die Volumenkontraktion

Bei vielen Polyreaktionen nimmt die Dichte beim Übergang vom Monomeren zum Polymer zu, welches makroskopisch eine Abnahme des Volumens bedingt. Diese Änderung wird in Zukunft als Polymerisationsschrumpfung bezeichnet.

In der Monomerschmelze ergibt sich die minimale Entfernung der Vinylbindungen in erster Näherung aus der Summe der van der Waals Radien. Bei der Polymerisation werden neue Bindungen zwischen den Monomeren geknüpft, so dass eine dichtere Packung resultiert². Dabei reduziert sich der Abstand auf die Länge einer kovalenten Bindung, wie in der Abb. 1 zu sehen ist. Im dem dargestellten Beispiel ergibt sich bei 20 °C die experimentell bestimmte Volumenabnahme von 14,3 % durch den Anstieg der Dichte von 0,91 g/cm³ von Styrol zu 1,06 g/cm³ beim Polystyrol.

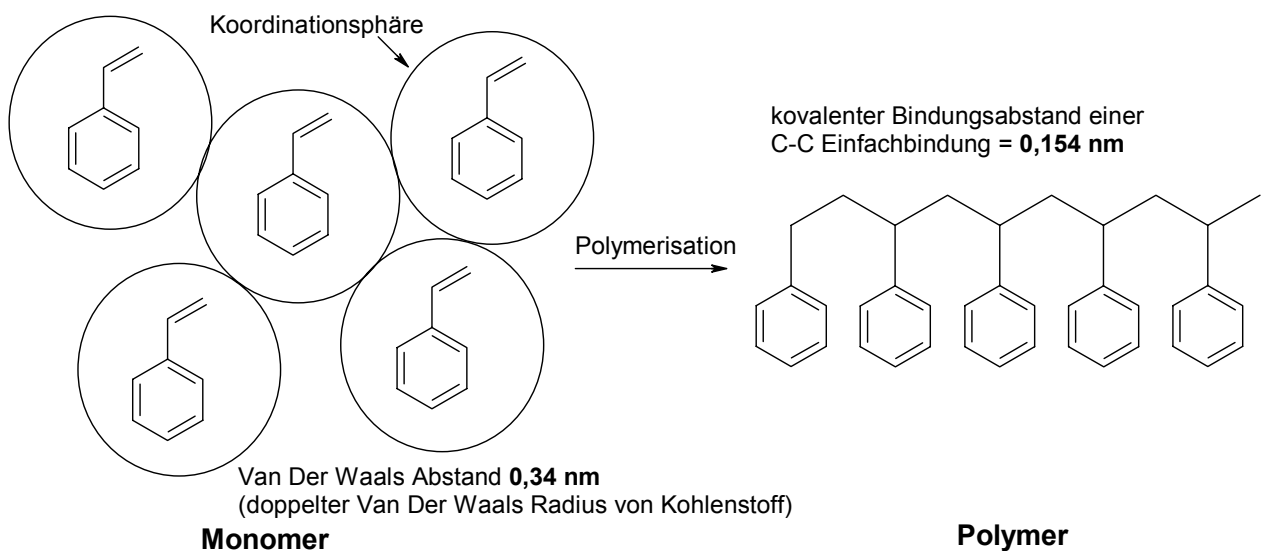


Abb. 1: Skizze des Polymerisationsschrumpfens am Beispiel von Styrol

Eine Auswirkung auf die makroskopische Volumenänderung hat die Einschränkung der Bewegungsfreiheitsgrade durch die Abnahme der mikrobraunischen Bewegung bei der Polymerisation. Dieser Effekt der Entropieabnahme tritt besonders stark in Erscheinung, wenn aus einem flüssigen Monomer nach der Polymerisation ein teilkristallines Produkt entsteht. Um-

gekehrt kann der Übergang eines kristallinen Monomers zu einem amorphen Polymer eine leichte Volumenausdehnung verursachen. Dieser Effekt wird z. B. auch beim Einsatz von flüssigkristallinen Monomeren beobachtet.

Eine Volumenabnahme tritt vor allem auch bei Polykondensationen auf. Bei der Bildung von Polyestern wird nämlich während der Polykondensation z. B. Wasser oder Methanol eliminiert. Eine vergleichbare Auswirkung auf das Volumen wird beim Trocknen von Polymeren beobachtet, indem nicht umgesetzte Monomeren oder Lösungsmittel aus dem Polymer diffundieren und verdunsten.

Das Volumenverhältnis von der Vinylgruppe zum übrigen inerten Rest bei Monomeren steht mit dem Ausmaß der Volumenkontraktion in Zusammenhang. Während der Polymerisation ist die Volumenkontraktion bei Verbindungen mit einer geringen Molmasse (kleiner Rest) erwartungsgemäß besonders stark.

Tabelle 1: Abhängigkeit des Polymerisationsschrumpfes von der Molmasse der Monomeren^{3,4}

Methacrylsäureester	M_{Monomer} [g/mol]	Polymerisationsschrumpf S [Vol-%]
Methylester	100	21,0
n-Butylester	140	15,7
i-Butylester	140	13,3
n-Hexylester	170	11,5

Diese Abhängigkeit des Volumenschrumpfes zeigt sich besonders deutlich am Beispiel der radikalischen Polymerisation von Methacrylsäureestern einfacher Alkohole (Tabelle 1), wo mit steigender Molmasse die Volumenkontraktion bei der Polymerisation wie erwartet abnimmt.

1.1.2 Auswirkungen der Volumenkontraktion auf die Materialeigenschaften von Polymeren

Die Volumenkontraktion hat verschiedene Auswirkungen auf die Qualität der polymeren Materialien. In Abb. 2 sind die unterschiedlichen Effekte skizziert, die durch das Schrumpfen im Polymer auftreten können. An den Fehlstellen können durch Bindungsbruch Radikale entstehen, wodurch z. B. unerwünscht die elektrische Leitfähigkeit von Isoliermaterialien erhöht wird. Bei Farben und Konservierungen führen Fehlstellen und Mikrorisse zu verminderter Konservierung, welches z. B. bei lackierten Metallen zu Korrosion führen kann.

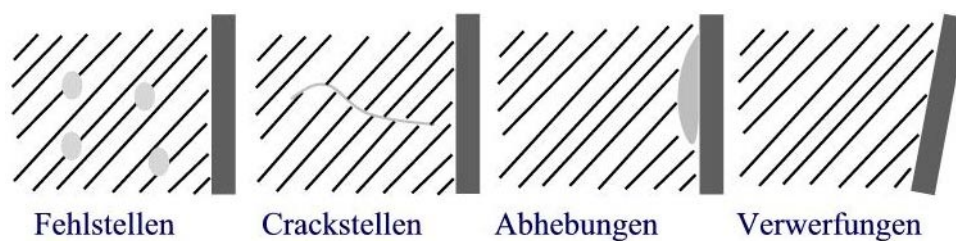


Abb. 2: Mögliche Auswirkungen der Volumenkontraktion

Ein weiteres Problem bei Lacken ist die durch die Volumenkontraktion hervorgerufene Abhebung vom Untergrund. Die reduzierte Adhäsion ist jedoch ein entscheidender Qualitätsverlust. Diese unerwünschten "Abhebungen" ergeben bei Substanzpolymerisationen in Formen ungenaue Abmessungen, und vor allem bei Füllungen in der Dentaltechnik führen die durch diesen Effekt hervorgerufenen Randspalten zu einer beschleunigten, kariösen Infektion von gesundem Zahnmaterial.

Im Fall einer guten Adhäsion kommt es durch die Volumenabnahme zu Verwerfungen der anhaftenden Substanz. In der Mikroelektronik werden häufig Schaltkreise durch das Einbetten in Vergussmassen geschützt. Beim Auftreten von Spannungen oder durch Verwerfungen kann es während der Aushärtphase zu unerwünschten mechanischen Beschädigungen kommen, wie z. B. zu Brüchen in den Kontakten⁵.

1.1.3 Messung des Polymerisationsschrumpfes

Die Messung der Volumenabnahme bei der Polymerisation mittels eines Dilatometers ist bei bekannter Volumenkontraktion eine bequeme Methode zur Bestimmung der Polymerisationskinetik. Zur Feststellung des Volumenschrumpfes bei neuen Monomeren ist diese Methode ungeeignet, da die genaue Kenntnis der Kinetik vorausgesetzt wird. Bei Dentalmaterialien kommt zusätzlich erschwerend hinzu, dass Mischungen aus organischen Monomeren und anorganischen Füllstoffen getestet werden. Diese sogenannten Komposite weisen in der Regel eine wachsartige Konsistenz auf und machen eine Messung mit einem Dilatometer unmöglich.

Zur praktischen Bestimmung des Volumenschrumpfes werden die physikalischen Eigenschaften wie Abmessung (Volumen) und die Dichten von Monomer und Polymer herangezogen und nach folgender Formel berechnet.

$$\text{Volumenschrumpf}[\%] = -\frac{V_P - V_M}{V_M} \cdot 100 = -\frac{\frac{1}{\rho_P} - \frac{1}{\rho_M}}{\frac{1}{\rho_M}} \cdot 100 = -\left(\frac{\rho_M}{\rho_P} - 1\right) \cdot 100$$

Gl. 1: Bestimmung des Volumenschrumpfes in %; V_P , ρ_P : Volumen und Dichte Polymer; V_M , ρ_M : Volumen und Dichte Monomer

Eine einfache Methode zur Messung der Dichte von Flüssigkeiten oder unlöslichen Feststoffen erfolgt mittels eines Pyknometers. Durch Wägung der Masse kann bei vorgegebenen, bekannten Volumen die Dichte ermittelt werden.

Seitdem der Gasdruck sehr exakt gemessen werden kann, kann mit einem Gaspyknometer das Ausschlussvolumen des Komposites und des Polymers bestimmt werden⁶. Diese einfache Bestimmung des Polymerisationsschrumpfes erfolgt bei konstanter Temperatur durch die Messung des Druckes unter Verwendung des idealen Gasgesetzes. Hierzu wird der Probenraum mit einem Edelgas geflutet und der Druck vor und nach der Expansion des Gases in eine zweite Kammer gemessen.

Die Schwebemethode ist eine weitere, direkte Möglichkeit, die Dichte eines Feststoffes zu bestimmen. Dazu wird so viel Salz in Wasser gelöst, bis das Gewicht des zu untersuchenden

Feststoffes genau durch den Auftrieb der Lösung aufgehoben wird. Dies ist der Fall, wenn Lösung und Feststoff die gleiche Dichte besitzen. Zum Schluss muss nur noch nach dem "Archimedes Prinzip" die Dichte der Lösung mit einer Mohrschen Waage oder einer Spindel bestimmt werden, bzw. durch den bekannten Salzgehalt berechnet werden.

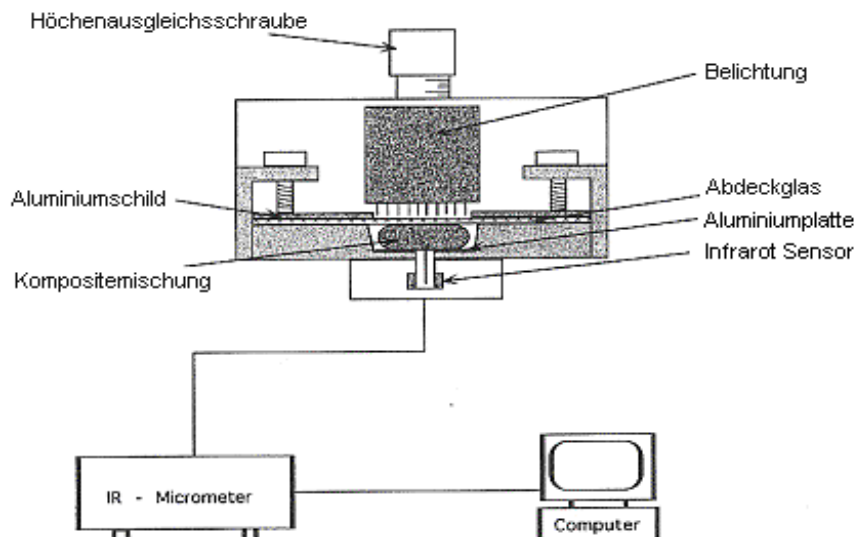


Abb. 3: Linometer, Messgerät zur Bestimmung der Volumenkontraktion

Bei der Methode zur Bestimmung der Volumenkontraktion mit einem Linometer^{7,8} wird die lineare Abmessung einer Probe mit einem IR-Mikrometer (roter Laser) während der Bestrahlung bestimmt. Durch die fortlaufende Messung während der Polymerisation (bis zu 50 Messungen pro Sekunde) kann gleichzeitig eine Kinetik aufgenommen werden. Der Nachteil dieser schnellen Messmethode besteht darin, dass eine abweichende Längenabnahme parallel zur Messrichtung nicht berücksichtigt wird. Die Umrechnung zwischen der linearen Änderung und der Volumenabnahme erfolgt mittels folgender Formel nach dem binominal Theorem (Gl. 2).

$$S = 1 - (1 - S_v)^{1/3}$$

Gl. 2: Umrechnung zwischen der linearen Änderung und Volumenabnahme

In der jüngeren Vergangenheit wurde eine weitere Methoden in der Literatur beschrieben⁹. Die Messapparatur bestimmt das Volumen einer 5 - 15 μl großen, rotierende Probe mittels einer digitalen Videokamera. Die Bilder werden elektronisch segmentiert und in das tatsächliche Volumen umgerechnet.

1.2 Materialien in der Dentaltechnik

1.2.1 Amalgam und deren Alternativen

In der jüngsten Vergangenheit hat die Akzeptanz von Amalgam als Zahnfüllmaterial stark abgenommen¹⁰. Amalgam wird aus einer Metalllegierung (Silber, Kupfer und Zinn in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen) durch Mischen mit Quecksilber hergestellt. Durch eine Kombination aus Diffusions- und Ausscheidungsprozess erhärtet die Mischung. Das Quecksilber wird dabei in einer festen Phase mit dem Silber gebunden. Erst durch die Einführung moderner Atomabsorptionsspektrometer¹¹ konnten die sehr geringen Mengen an freigesetzten Quecksilber im Nanaogramm- bis Pikogrammbereich aus dem Amalgam nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass sich Quecksilber im Körper anlagert und nicht mehr ausgeschieden wird, führte zu allgemeinen Besorgnis in der Bevölkerung. Allerdings konnten zahlreiche Studien keinen haltbaren Beweis dafür liefern, dass Amalgam die Ursache für gewisse Gesundheitsrisiken ist^{12,13}. Zu den gesundheitlichen Bedenken kommt noch die Tatsache, dass Amalgam durch sein metallisch glänzendes bis dunkelgraues Aussehen aus ästhetischen Gesichtspunkten nicht sehr ansprechend ist.

Aus diesem Grund wird intensiv nach einem Ersatzmaterial für Amalgam gesucht. Dabei sollen die Alternativen möglichst die positiven Eigenschaften des Amalgams, wie hohe Festigkeit und geringer Abrieb, leichte und schnelle Verarbeitung sowie einen geringen Preis besitzen und zudem den ästhetischen Ansprüchen genügen und biologisch unbedenklich sein.

1.2.2 Füllstoffe auf organischer Basis

Um eine optimale Wechselwirkung des Füllstoffes mit dem Dentin zu gewährleisten ist es sinnvoll, die Struktur und Zusammensetzung des Zahns zu untersuchen. Wie in Abb.4 zu erkennen ist, wird die Pulpahöhle vom Zahnbein (Dentin) und dem Zahnschmelz umgeben. Dentin und Schmelz bestehen ähnlich wie die Knochen neben geringen Menge von Wasser und organischer Verbindungen zum größten Teil aus Hydroxyapatit (Calcium-Salze der Metaphosphorsäure (HPO_3), der Orthophosphorsäure (H_3PO_4)¹⁴, der Diphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)) und Hydroxyapatit (etwa 50 - 60 % $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$)¹⁵. Der Zahnschmelz besteht aus einer dichten Packung von feinen Apatitkristallen, die durch Kollagenfasern verklebt sind. Dadurch zählt der Zahnschmelz zu den härtesten Materialien im menschlichen Körper. Das Dentin hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der Zahnschmelz, besitzt aber winzige mit Dentinflüssigkeit gefüllte Kanäle. Die organische Substanz macht etwa 30 Gewichtsprozent aus und besteht aus Glykoproteinen und Kollagenfasern. Die Schwachstelle des Zahns ist seine Säureempfindlichkeit. Vor allem die im Mund durch den Abbau von Kohlenhydraten gebildete Milchsäure kann die Calciumphosphate lösen und zu Karies führen^{16,17}. Um die entstandenen Schäden durch Füllungen optimal zu beheben, sollten die verwendeten organischen Zahnfüllmaterialien im Idealfall eine ähnliche Festigkeit wie der Zahnschmelz besitzen.

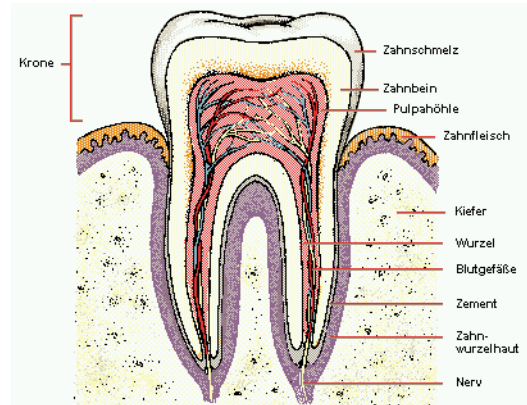


Abb. 4: Querschnitt durch einen Zahn

1.2.3 Geschichte der Polymere in der Dentaltechnik

Durch die kommerzielle Synthese von Methylmethacrylat¹⁸ in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts ergab sich erstmals die Möglichkeit, harte organische Materialien in der Zahntechnik einzusetzen, wobei diese zuerst für die Herstellung von Prothesen verwendet wurden. Dem praktischen Einsatz zur direkten Konservierung von kariösen Zahnschäden widersprachen allerdings die physikalischen Eigenschaften von reinem flüssigen Methylmethacrylat und dessen Polymer. Bei der Substanzpolymerisation ergibt sich eine Volumenkontraktion von 21 % und das Polymer besitzt durch den niedrigen Glasübergang von $T_g = 125 \text{ °C}$ eine nicht ausreichende Härte^{19,20}. Zudem ergeben sich physiologische Bedenken durch verbleibende Monomere im Polymer, die aus der Füllung herausdiffundieren können^{21,22}. Auch die Einführung der "Dough Technik" brachte nicht den Durchbruch für organische Füllmaterialien. Durch das Mischen von einem Gewichtsteil Monomer mit etwa drei Teilen fein zerkleinertem Polymer lässt sich der Polymerisationschrumpf auf etwa 7 % reduzieren.

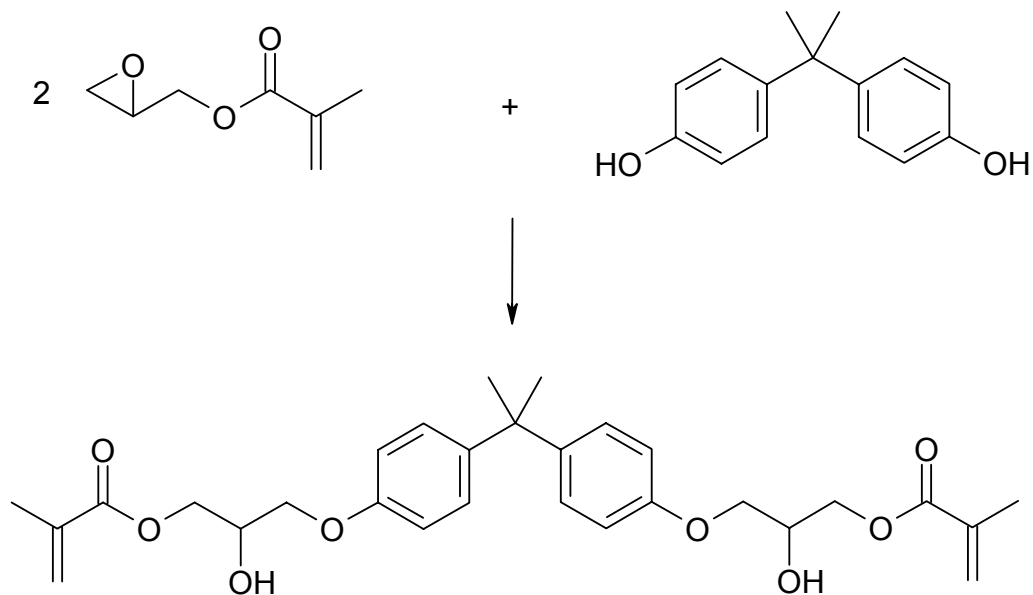


Abb. 5: Synthese von 2,2-Bis-4-(2-hydroxy-3-methacryloyl-oxypoxy)phenylpropan (Bis-GMA)

Erst die Entwicklung von Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) durch Bowen et. al. in den sechziger Jahren brachten den Durchbruch für die Verwendung von Polymeren in der Dentaltechnik^{23,24}. Bei der Polymerisation tritt ein deutlich reduzierter Polymerisations-

schrumpfen auf. Zusätzlich besitzt das Polymer bessere mechanische Eigenschaften als PMMA. Die höhere Härte ist dadurch zu erklären, dass neben der Verschlaufung der Polymerketten eine starke kovalente Vernetzung durch die zwei Methacrylgruppen pro Monomereinheit resultiert. Des Weiteren erhöhen die beiden aromatischen Ringe die Steifigkeit des entstehenden polymeren Produktes. Allerdings ist das Bis-GMA durch die beiden Aromaten und aufgrund von Wasserstoffbrückenbildung eine sehr viskose Flüssigkeit, wodurch eine Verarbeitung erschwert wird. Die beiden Hydroxygruppen verursachen zudem eine unerwünschte hohe Wasseraffinität. Aus diesem Grund wurde in der Zwischenzeit eine Reihe von verschiedenen anderen höhermolekularen Monomeren synthetisiert.

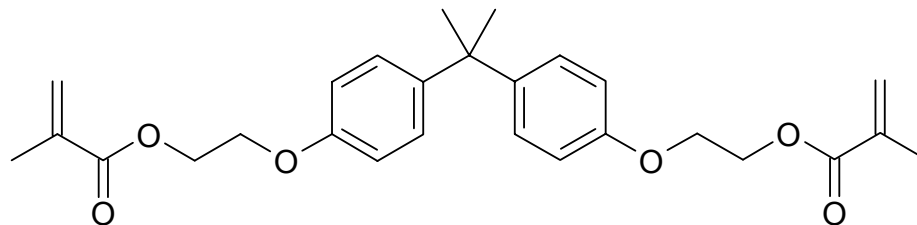


Abb. 6: 2,2-Bis-4-(3-methacryloyloxypropoxy)phenylpropan (Bis-EMA)

Das 2,2-Bis-4-(3-methacryloyloxypropoxy)phenylpropan Bis-EMA²⁵ (Abb. 6) besitzt eine geringere Viskosität und auch eine reduzierte Wasserabsorption durch fehlende OH-Gruppen. Des Weiteren wäre noch Triethylenglycoldimethacrylat TEGDMA, Decamethyldimethacrylat DMDMA und Urethandimethacrylat UEDMA (Abb. 7) zu nennen, die durch die fehlenden aromatischen Systeme relativ niedrigviskos sind und daher häufig als Verdüner eingesetzt werden.

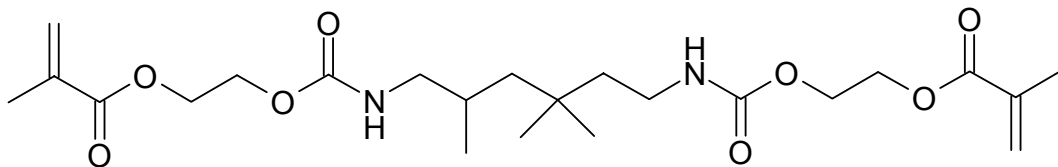


Abb. 7: 1,6-Bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,2,4-trimethylhexan (UEDMA)

Beim UEDMA wird die Bildung der Wasserstoffbindungen und damit die Kristallisationstendenz durch die drei Methylgruppen stark reduziert. Allerdings ist die unerwünschte Wasseraufnahme durch die Urethangruppe leicht erhöht.

1.2.4 Grenzflächenhaftung von Dentin und Füllungsmaterial

Um eine besonders langlebige Zahnfüllungen zu entwickeln, sind neben den physikalischen Eigenschaften der Zahnfüllmaterialien, wie Polymerisationsschrumpf und Haltbarkeit, die Wechselwirkungen mit dem natürlichen Zahnmaterial von entscheidender Bedeutung. Nur durch eine ausreichende Haftung der Füllung auf der Dentinoberfläche kann eine Bildung von Randspalten und ein damit einhergehender kariöser Infekt verhindert werden^{26,27}. Zu diesem Zweck werden Adhäsive eingesetzt, die einen dauerhaften Kontakt zwischen Zahn und Komposite realisieren sollen. Diese Adhäsive sollen durch geeignete funktionelle Gruppen eine chemische Bindung mit dem Dentin eingehen. Dabei werden z. B. Carboxylate und Phosphate zur Chelatbindung mit dem Kalzium des Dentins oder Isocyanate zur kovalenten Bindung mit dem Dentinkolagen verwendet^{28,29}. Allerdings wurde erst eine ausreichende Haftung durch die Einführung von Konditionierern und Primern erreicht. Danach wird der Zahn zuerst mit einer Säure, häufig verdünnte Phosphorsäure oder Oxalsäure, vorbehandelt, um beschädigtes Material zu entfernen und durch Ablösung der Pellikulärschicht eine Öffnung der vorhandenen Tubuli zu bewirken. Im zweiten Schritt sollen die aufgetragenen, niedrigviskosen und hydrophilen Monomere möglichst weit in die Dentinkanälchen eindringen und beim Polymerisieren zu einer mechanischen Haftung der Füllung mit dem Zahn führen.

In der Regel werden hierzu niedrigviskose, hochpolare Verbindungen wie 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2-Hydroxymethylacrylsäure verwendet. Neuerdings werden auch hydrophile, phosphonsäurehaltige Monomere eingesetzt^{30,31}. Der Nachteil dieser niedrigviskosen Monomere liegt jedoch darin, dass nicht umgesetzte Monomere leicht durch Diffusion in die Pulpa gelangen können. Da die eingesetzten Acrylate und Methacrylate in der Regel als gesundheitsschädlich einzustufen sind, besteht hier ein Bedarf an neuen Lösungen. Heutzutage wird zwar in der Praxis die Anzahl der nicht umgesetzten Monomere durch verbesserte Polymerisationsbedingungen reduziert, jedoch ist eine quantitative Umsetzung während der kurzen Bestrahlungszeit nicht zu realisieren. Auch der Einsatz von Monomeren mit zwei oder mehreren polymerisierbaren Gruppen führt zu einer Reduktion der freibeweglichen Monomeren. Diese besitzen in der Praxis jedoch den Nachteil, dass die Durchdringung des Zahnmaterials und damit der Kontakt zum Zahn reduziert ist. Zudem kann

durch die auftretende Volumenkontraktion während der Polymerisation ein Randspalt auftreten, der den Kontakt und die Haftung weiter vermindert.

Diese Nachteile könnten alle durch den Einsatz von Verbindungen mit einer leichten Volumenausdehnung kompensiert werden. Zudem könnte auf den Einsatz von sehr niedrigmolekularen Verbindungen verzichtet werden. Nach dem Freilegen der Dentinkanälchen durch einen Konditionierer könnte die Füllung durch die Expansion in diese eindringen. Dies führt zur Bildung von sogenannten Tags^{32,33}, die eine hinreichende Festigkeit garantieren würden.

1.2.5 Komposite aus einer organischen und anorganischen Phase als Füllmaterial

Durch die Kombination einer organischen Phase mit einer dispergierten anorganischen Phase entsteht die Klasse der Komposite^{34,35}. In der organischen Phase werden verschiedene Monomere, sowie die notwendigen Initiatoren und Stabilisatoren gemischt. Als anorganische Materialien werden z. B. gemahlenes Quarzglas und / oder Pigmente verwendet. Durch die Mischung der organischen mit der anorganischen Phase konnten die Eigenschaften der

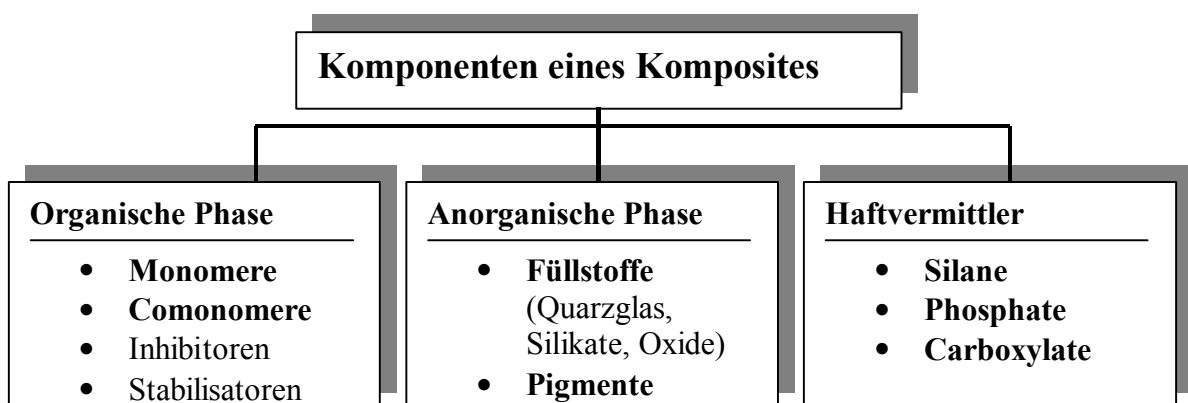


Abb. 8: Zusammensetzung von Kompositen

resultierenden Füllungen weiter verbessert werden, vor allem in Bezug auf ihre Festigkeit^{36,37}. Je niedriger die Viskosität der Monomere ist, um so mehr anorganisches Füllmaterial kann zugemischt werden, ohne die Konsistenz der Paste zu beeinträchtigen. Dadurch wird der

unerwünschte Polymerisationsschrumpfung weiter reduziert und die notwendige Härte gesteigert. Um eine erhöhte Abrasion durch das Herausbrechen der Füllstoffe aus der Polymermatrix zu vermeiden, werden immer feiner gemahlene Füllstoffe mit einem Durchmesser von ca. 1 µm und hin zu optisch transparenten Kieselsäurepartikeln von 0,04 µm eingesetzt. Dieses verursacht aber eine höhere Verdickung der Mischung, wodurch ein schlechterer Füllungsgrad der Zahnfüllmaterialien resultiert. Durch das Anwenden der "Dough Technik" (Einmischen von Polymerteilchen) konnte die Volumenkontraktion moderner Komposite³⁸ auf rund 3 % reduziert werden. Um zudem die Füllstoffe noch besser an die Polymermatrix zu binden, werden diese an der Oberfläche durch Silanisierung chemisch modifiziert. Dazu werden die bei der Hydrolyse der Methoxygruppen entstehenden freien OH-Gruppen z. B. mit Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan umgesetzt. Auf diesem Weg wird der Füllstoff fester in die Polymermatrix eingebunden.

1.2.6 Neue Wege zur Gewinnung von Dentalmaterialien

Um den hohen Anforderungen bei der Verwendung plastischer Füllstoffe gerecht zu werden, sind auch heute noch intensive Forschungen zum Auffinden von neuen Monomeren mit verbesserten Eigenschaften für die Dentaltechnik notwendig. Dabei ist von großem Interesse, die Volumenkontraktion der Komposite noch weiter zu reduzieren oder sogar eine leichte Expansion (siehe Kapitel 1.1) zu realisieren. Zu diesem Zweck werden folgende Methoden zur Reduktion des Polymerisationsschrumpfes verfolgt:

- Verwendung von hochmolekularen Verbindungen mit entsprechend geringem Anteil der Vinylkomponente
- Einsatz von flüssigkristallinen Monomeren
- Ringöffnende Polymerisation^{39,40}
- Verwendung von stark verzweigten, multifunktionellen Monomeren^{41,42}
- Verwendung von geordneten, multifunktionellen Monomeren

Der Weg, den Polymerisationsschrumpf durch einen hohen Anteil eines inerten Restes in Bezug zur polymerisierbaren Gruppe zu verringern, ist durch den zunehmenden Schmelzpunkt bzw. die hohe Viskosität der Verbindung limitiert⁴³.

Aus diesem Grund wurden erstmals in unserer Gruppe flüssigkristalline Verbindungen^{46,47} untersucht, die einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt bei relativ hohen Molmasse besitzen. Durch die bestehende Vororientierung der flüssigkristallinen Monomere war zudem mit einer zügigen Polymerisation, sowie mit einem vergleichsweise geringen Volumenschrumpf zu rechnen. Für diese Zwecke sollten vernetzungsfähige Flüssigkristalle am besten geeignet sein, die im Temperaturintervall von 25 °C (Raumtemperatur) bis 37 °C (Körpertemperatur) eine nematische Phase ausbilden^{44,45}. Nematische Phasen bilden im Gegensatz zu smektischen Phasen nur eine Fernordnung längs der Molekülachse und besitzen dadurch eine geringere Viskosität. Dies sollte eine bessere Verarbeitung ermöglichen und die Zumischung eines höheren Anteils der anorganischen Phase erlauben. Wird die Ordnung der Monomere während der Polymerisation aufgehoben, so ist möglicherweise sogar mit einer Volumenexpansion durch Überkompensation des Polymerisationsschrumpfes zu rechnen.

Bisher wurde ein Reihe verschiedener Flüssigkristalle untersucht, die allerdings die Erwartungen immer nur zum Teil erfüllen. Das erstmals in der Gruppe von Prof. Ritter in Wuppertal synthetisierte und bei Körpertemperatur flüssigkristalline 2,5-Bis[(oxymethylacryloyl)-alkoxy]terephthalsäuredicholesterylestere^{46,47} (Abb. 9) konnte nahezu schrumpffrei polymerisiert werden. Allerdings besaßen die Kompositemischungen mit dieser flüssigkristallinen Verbindung aufgrund der langen Alkylketten noch eine relativ geringe mechanische Stabilität.

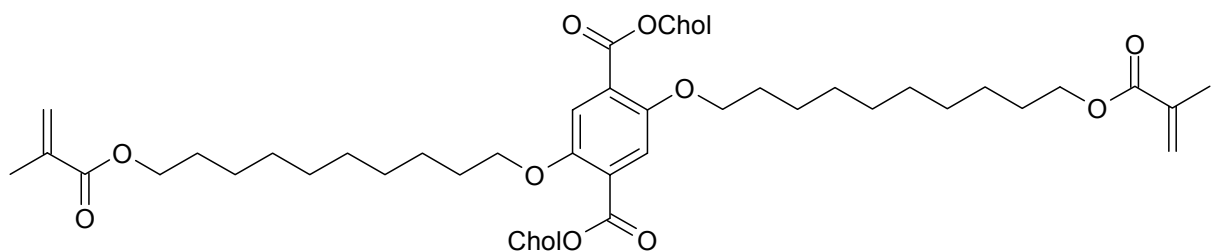
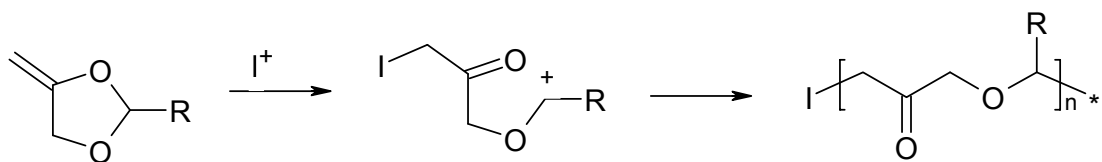


Abb. 9: 2,5-Bis[(oxymethylacryloyl)-alkoxy]terephthalsäuredicholesterylestere

Bei den später hergestellten Bismethacrylate von der Gruppe Mühlhaupt et. al. auf der Basis

von Cholesterol⁴⁸ liegen im gewünschten Temperaturbereich lediglich smektische Phasen vor, welche sich durch die hohe Viskosität negativ auf die Verarbeitung auswirkt.

Der positive Einfluss der flüssigkristallinen Phase auf die Volumenkontraktion ist auch bei einer Reihe von LC-Diacrylverbindungen zu beobachten, die verschieden substituierte Hydrochinone als Kern besitzen^{49,50,51,52}. Dabei konnte die Volumenkontraktion bis auf gut 1 % abgesenkt werden, wobei die zum Teil zu hohen Schmelzpunkte nur durch Mischen mehrerer unterschiedlich substituierter Flüssigkristalle bis auf Raumtemperatur gedrückt werden konnte. Die dabei auftretende nematische, flüssigkristalline Phase ist zudem noch metastabil und kristallisiert z. B. durch den Zusatz von Füllstoff.



geringe Anzahl der Freiheitsgrade

höhere Anzahl der Freiheitsgrade

Abb. 10: Freiheitsgrade bei einer ringöffnende Polymerisation⁵⁵

Eine weitere Möglichkeit den Polymerisationsschrumpf zu reduzieren ist der Einsatz von cyclischen Monomeren. Beispielsweise bei Dioxolanen⁵³ oder Cyclopropanen^{54,55} wird während des Kettenwachstums jeweils durch die Ringöffnung eine kovalente Bindung gespalten (Abb. 10). Hierdurch wird die Abnahme der Freiheitsgrade durch die Öffnung gespannter Ringe teilweise kompensiert. Die entstehenden Polyetherketonen besitzen allerdings keine hinreichend hohe Stabilität. Zudem konnte eine Vernetzung des Polymers durch die Kombination von Dioxolanen und Cyclopropanen bisher nicht erreicht werden.

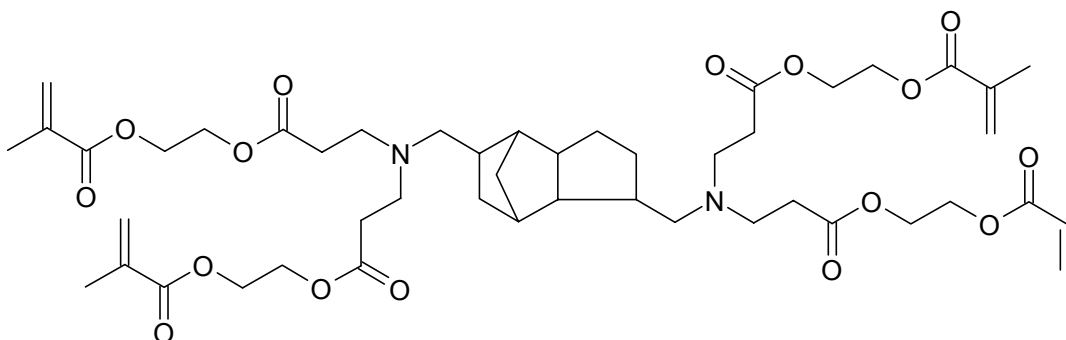


Abb. 11: Verzweigtes Tetramethacrylat⁵⁶ mit einer geringen Viskosität

Die in Abb. 11 dargestellte Verbindung mit 4 Methacrylgruppen und einer Molmasse von $M = 931 \text{ g/mol}$ stellt ein einfaches Beispiel von hochverzweigten Verbindungen dar^{56,57}. Die Viskosität liegt mit $\eta = 150 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$ etwa 4000 mal niedriger als beim Bis-GMA (Abb. 5). Durch die Michaeladdition von 2-(Acryloyloxy)ethyl-methacrylat mit aminofunktionalisierten Polypropylenimin-Dentrimeren konnten Verbindungen mit einer Molmasse von $M \geq 30.000 \text{ g/mol}$ und einer Viskosität von $\eta = 7 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$ synthetisiert werden, weil bei Dentrimeren die intrinsische Viskosität nicht linear mit dem Molgewicht zunimmt⁵⁸. Beim Einsatz dieser hochverzweigten Methacrylate als Vernetzter in Kompositen konnte bei einer Füllstoffanteil von etwa 75 % die Volumenkontraktion auf etwa 1 % gesenkt werden. Durch das flexible Grundgerüst besitzt das Endprodukt jedoch nur einer relativ geringe mechanische Stabilität.

Im Gegensatz zu den hoch verzweigten Monomeren bieten kompakte, annähernd kugelförmige Monomere den gleichen Vorteil einer relativ niedrigen Viskosität in Lösung. Besitzen diese Moleküle mehrere vernetzungsfähige Gruppen in geringem Abstand, so kommt es bei der Polymerisation zu einer inter- und intramolekularen Vernetzung. Es ist mit einem geringen Polymerisationsschrumpf bei gleichzeitig hoher Steifheit des Polymers zu rechnen, da nur wenige intermolekulare Verknüpfungen entstehen. Zum Aufbau dieser Moleküle eignen sich z. B. Cyclodextrine^{59,60,61} Polyphenole⁶² oder Calixarene.

1.3 Theoretische Grundlagen über Strukturen und Eigenschaften von Flüssigkristallen

Durch den formanisotropen Charakter ihrer Moleküle besitzen Flüssigkristalle eine oder mehrere stabile Aggregatzustände, die im Temperaturbereich zwischen der flüssigen und festen Phase anzusiedeln sind. Diese Mesophasen sind thermodynamisch stabil und werden anhand ihrer Ordnung unterschieden.

Der erste thermotrope Flüssigkristall wurde 1888 vom Botaniker Reinitzer⁶³ entdeckt. Er stellte fest, dass Cholesterinbenzoat zwischen 145,5 °C und 178,5 °C zwar flüssig ist, aber im gekreuzten Nicolprismen schillernde Farbreflexe zeigte, wie bisher nur von Kristallen bekannt war. In den folgenden Jahren wurde ein Vielzahl ähnlicher Phänomene beobachtet, die durch Friedel⁶⁴ im Jahre 1922 klassifiziert wurden.

In der Regel sind thermotrope Flüssigkristalle als Stäbchen (Kalamiten) oder Scheiben (Diskoten) aufgebaut. Dabei müssen die stäbchenförmigen Verbindungen einen gestreckten, steifen Teil besitzen, der sich im Bereich der flüssigkristallinen Phase ausrichten kann.

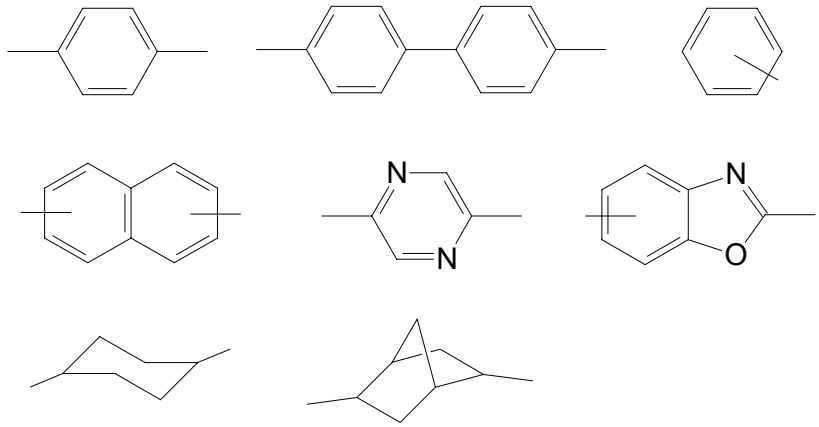
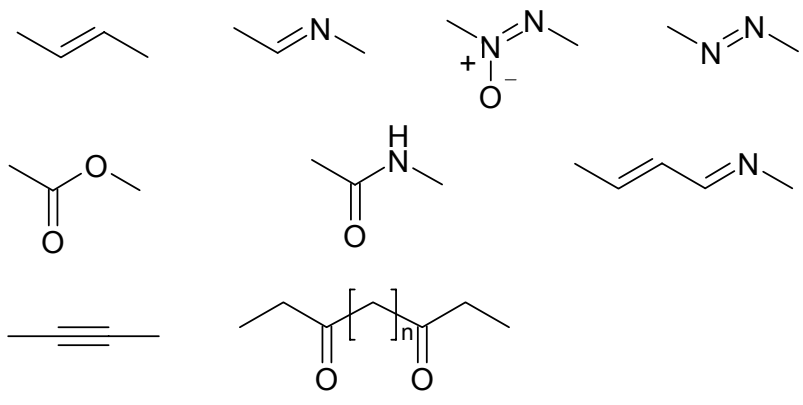
Die Struktur der Kalamiten wird in folgende Gruppen unterteilt:

- cyclische Einheit
- Zwischengruppe (gerade Molekülanzahl)
- Flanken- oder Flügelgruppe



Abb. 12: cholesterische LC-Phase

Beispiele:

cyclische Einheit	
Zwischengruppe	
Flanken- oder Flügelgruppe	$\begin{array}{ccc} \text{—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—CH}_3 & \text{·(CH}_2\text{)}_n\text{—CH}_3 & \text{—C—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—R} \\ & & \parallel \\ & & \text{O} \\ \\ \text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_n\text{—R} & & \text{—O—C(=O)—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—R} \\ \\ \text{—C}\equiv\text{N} & \text{—Cl} & \text{—NO}_2 \end{array}$

Prinzipiell lassen sich Flüssigkristalle nach dem Baukastenprinzip aufbauen. Die Bildung der Mesophasen erfolgt alleine durch eine Temperaturänderung, wobei sich die Mesogene durch anisotrope Dispersionswechselwirkung und sterische Abstoßung ausrichten. Im Voraus können allerdings durch die komplizierten sterischen und polaren Einflüsse keine genauen Angaben über die Art und Lage der Mesophasen gemacht werden.

Im Gegensatz dazu entstehen lyotrope Mesophasen erst durch die Wechselwirkung von amphiphilen Molekülen mit einer isotropen Flüssigkeit. Bei diesen mindestens binären

Gemischen zeigt sich die flüssigkristalline Phase in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur.

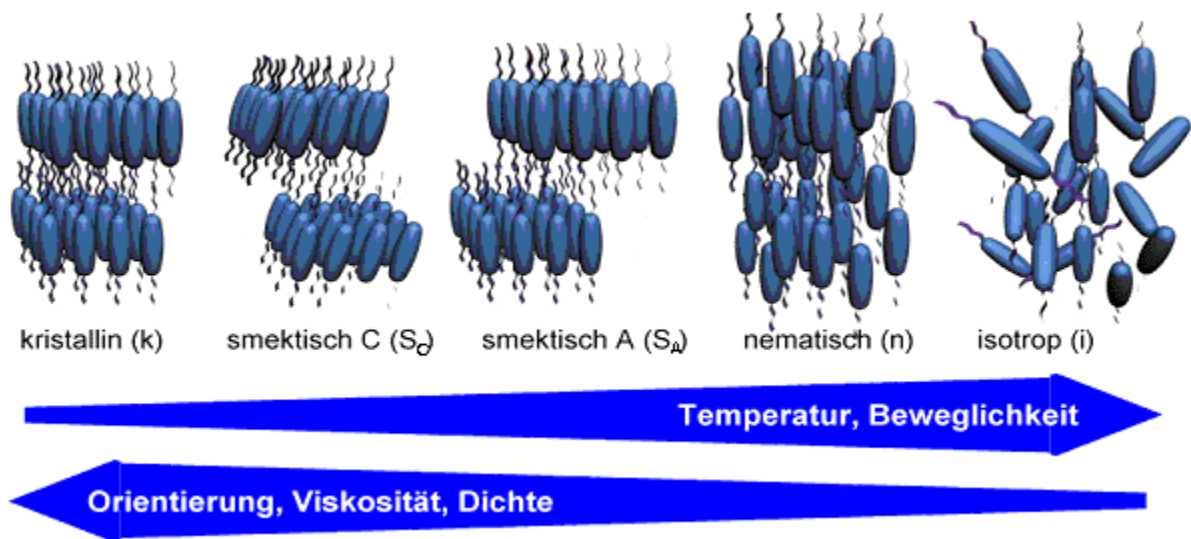


Abb. 13: Klassifizierung von flüssigkristallinen Phasen

Die Klassifizierung von Friedel ist in Abb. 13 aufgezeigt und unterscheidet prinzipiell zwischen der nematischen und den smektischen Phasen⁶⁵. Die bisher bekannten 12 smektischen Phasen besitzen eine Richtungs- und Schwerpunktskorrelation. Dabei bedingt die hohe Ordnung eine hohe Viskosität und Oberflächenspannung⁶⁶. Bei den nematischen Mesophase kommt es nur zu einer Ausrichtung der Molekülachse. Die Molekülschwerpunkte besitzen wie in der isotropen Phase keinerlei Ordnung. Die cholesterische Phase (siehe Abb. 12) stellt eine Sonderform der nematischen Phase dar, wobei durch ein chirales Zentrum die Richtung der Molekülachse von Schicht zu Schicht um einen gewissen Winkel gedreht ist.

Im Unterschied zu den kalamitischen Flüssigkristallen besitzen diskotisch aufgebaute Flüssigkristalle einem scheibenförmigen Kern mit mehreren Flügelgruppen⁶⁷. Dabei ordnen sich die Mesogene bei einer columnar-diskotischen Mesophase säulenförmig an.

In der jüngeren Vergangenheit ist eine weitere Form von Flüssigkristallen in der Literatur beschrieben^{68,69}. Bei diesen sogenannten "banana-shaped liquid crystals" handelt es sich prinzipiell um kalamitische Mesogene, die allerdings durch einen eingebauten Knick einen Winkel aufweisen. Solche in der Regel nicht chiralen Moleküle können Phasen bilden, die ansonsten nur chiralen Flüssigkristalle zeigen⁷⁰.

1.3.1 Flüssigkristalline Monomere und deren Polymere

Bei flüssigkristallinen Monomeren müssen die Strukturmerkmale so erfüllt werden wie bei anderen niedermolekularen Flüssigkristallen. Durch Polykondensation oder Polyaddition können Mesogene in die Kette eines Polymers eingebaut werden, wobei die mesomorphen Einheiten durch flexible Spacer getrennt sein sollten⁷¹. Prinzipiell kann auch jede flüssigkristalline Verbindung durch Funktionalisierung mit einer polymerisierbaren Gruppe in ein LC-Monomer überführt werden. Um die sterischen und polaren Eigenschaften der mesogenen Gruppe so wenig wie möglich zu beeinträchtigen, wird in der Regel die polymerisierbare Gruppe, z. B. Acrylat^{72,73} oder Epoxid⁷⁴, am Ende der Flügelgruppe angebunden. Bei der Polymerisation entstehen Seitengruppenpolymere, wobei das Mesogen über einen Spacer an das lineare Polymerrückgrat gebunden ist⁷⁵. Bei Monomeren mit zwei oder mehreren polymerisierbaren Funktionen werden dagegen Netzwerke gebildet. Durch die Vororientierung der Monomere in der Mesophase ist mit einer Reaktionsbeschleunigung während der Polymerisation zu rechnen, sowie im günstigsten Fall mit einer vollständigen Erhaltung der Ordnung im Polymer⁷⁶.

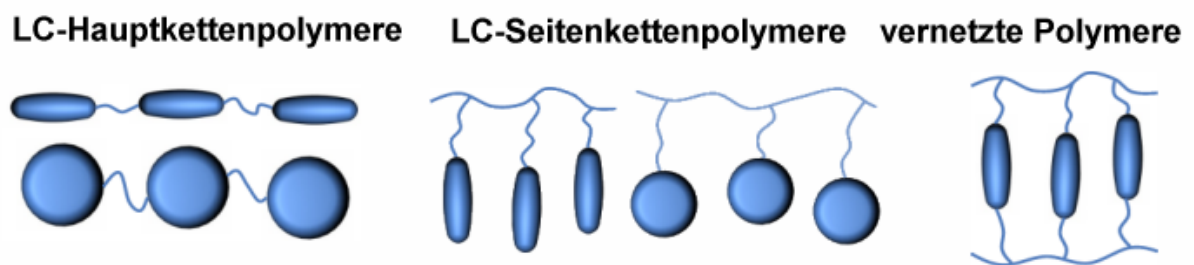


Abb. 14: Schema flüssigkristalline Polymere

In der Regel weichen die Eigenschaften der Monomere stark von den Eigenschaften der Polymere ab, was durch die verminderte Beweglichkeit hervorgerufen wird. Alternativ können flüssigkristalline Seitengruppenpolymere auch durch polymeranaloge Umsetzung von Polymeren mit dem Mesogen erhalten werden.

2 Ziele und Aufgabenstellung

Allgemeine Zielsetzung: Zur Reduzierung des Polymerisationsschrumpfes bei der radikalischen Polymerisation sollen verschiedene Lösungsansätze verfolgt und auf Durchführbarkeit geprüft werden.

Flüssigkristalline Monomere sollten sich durch ihre hohe Ordnung bei gleichzeitig freier Beweglichkeit besonders für Anwendungen eignen, die eine geringe Volumenkontraktion bei der Polymerisation erfordern. Ziel dieser Arbeit war es, diese potentiellen Vorteile bei neuen und bekannten Monomeren zu untersuchen und auf ihre Einsetzbarkeit im Bereich der Komposite-Materialien zu prüfen. Neben der Synthese und Anwendung von bekannten Monomeren sollte auch ein neues Konzept untersucht werden. Dazu wurde die polymerisierbare Gruppe in räumlicher Nähe zu einem mesogenen Kern fixiert, um damit die Mobilität des Mesogens nach der Polymerisation drastisch zu verringern. In weiteren Untersuchungen sollte herausgefunden werden, ob und in welcher Art das flüssigkristalline Verhalten gestört wird und welchen Einfluss dieses neue Strukturkonzept auf die mechanische Stabilität der resultierenden Polymere ausübt.

Neben den Flüssigkristallen besteht ein weiteres Interesse in der Synthese und Charakterisierung von Verbindungen, die mehrere polymerisierbare Gruppen pro Molekül besitzen. Dabei soll die Beweglichkeit der polymerisierbaren Gruppen durch chemische Fixierung an ein starres Grundgerüst reduziert werden. Zudem soll hier der Einfluss auf das Schrumpfverhalten im Bezug auf das Verhältnis von polymerisierbarer Gruppe zur Molmasse untersucht werden.

Im Detail ergibt sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgabenstellung:

- Synthese von bekannten und neuen Diacrylverbindungen und Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Reinstoffe und von Mischungen mittels DSC und Polarisationsmikroskopie.
- Synthese von neuen Monomeren mit einer Methacrylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Mesogen und Bestimmung der Auswirkungen auf die flüssigkristallinen Eigenschaften.

-
- Synthese von geordneten, multifunktionellen Monomeren durch enzymatische Polymerisation von Phenolen.
 - Synthese von geeigneten Vernetzern auf der Basis von multifunktionellen Polyphenolen.
 - Veresterung der freien OH-Gruppen des Cyclodextrins mit Methacryl- und Ölsäure sowie deren Strukturaufklärung mit verschiedenen physikalischen Messmethoden.
 - Herstellung von Kompositemischungen für die Dentaltechnik unter Verwendung der synthetisierten Monomere und Vernetzern sowie Vergleich der physikalischen Eigenschaften Polymerisationsschrumpfung, Biegefestigkeit und E-Modul mit bekannten Dentalmaterialien.

3 Allgemeiner Teil

Das Hauptziel dieser Arbeit liegt in der Herstellung von neuen Dentalmaterialien mit einem geringen Polymerisationsschrumpf und entsprechenden physikalischen Eigenschaften der Polymeren. Aus diesem Grund wird allgemeingültig im ersten Kapitel des allgemeinen Teils die Herstellung der Komposite, sowie die Messung der physikalischen Eigenschaften beschrieben. Zusätzlich wird auf die Photoinitiiierung der Polymerreaktion eingegangen.

Kapitel 3.2 beinhaltet die Synthese und Charakterisierung von Flüssigkristallen. Dabei werden die Besonderheiten von Flüssigkristallen beschrieben, die sich vor allem positiv auf die Volumenkontraktion während der Polymerisation auswirken. Ein weiterer Teil dieses Abschnittes zeigt an Modelverbindungen, wie durch Variation der Position der polymerisierbaren Gruppe die physikalischen Eigenschaften der ausgehärteten Komposite beeinflusst werden.

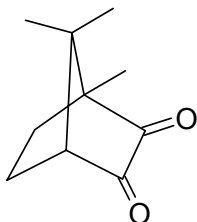
Der dritte Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.3) beschreibt die Möglichkeiten einen geringeren Polymerisationsschrumpf und eine hohe Vernetzungsdichte durch Fixierung der polymerisierbaren Gruppe an einen starren Grundkörper zu erreichen. Bei den Grundkörpern handelt es sich im speziellen um 2,4-Dihydroxybenzoesäure (**51**), Gallussäure (**53**), polymerisierte Phenole und Cyclodextrine.

3.1 Herstellung der Komposite und Messung der physikalischen Eigenschaften

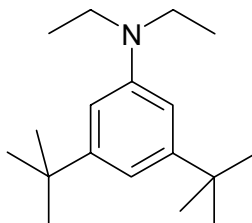
An die Präparation der Komposite und die Durchführung der Messungen werden gewisse Anforderungen gestellt, um eine präzise Aussage über die Qualität der Proben zu machen. Diese Anforderungen für zahnärztliche Werkstoffe sind genau in der Norm EN ISO 4049 (deutsche Fassung: ISO 4049:2000) festgelegt. Unter diese Werkstoffe fallen Füllungsmaterialien, die in geeigneter Form für mechanisches Mischen, Handmischen oder intraorale und extraorale Aktivierung durch Bestrahlung eingesetzt werden, sowie Befestigungswerkstoffe zur Zementierung oder Befestigung von Restaurationen und Zubehör wie Inlays, Onlays, Veneers, Kronen und Brücken. Die Herstellung der Komposite, sowie die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurden in Kooperation mit der Firma Ivoclar in Lichtenstein durchgeführt, um diese hohen Anforderungen zu erfüllen.

Wichtigste Voraussetzung für ein einheitliches Produkt ist eine homogene Mischung der Ausgangsmaterialien. Als erstes werden die Initiatoren, häufig unter Verwendung einer geringen Menge Methylchlorid, auf einem Magnetrührwerk in den Monomeren gelöst. Das Methylchlorid wird anschließend im Vakuum entfernt. Danach wird der meist anorganische Füllstoff zugemischt, bevor er mit einem Dreiwalzwerk abgerieben wird. Durch die extrem hohe Scherkräfte und Dehnströme zwischen den Walzen wird die Probe homogenisiert. Die so hergestellte Paste wird zum Schluss noch im Vakuum von evtl. eingeschlossener Luft befreit, um die inhibierende Wirkung des Sauerstoffs auszuschließen.

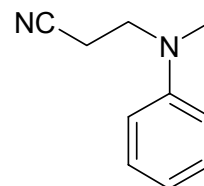
Verwendete Ketone und Amine:



Campherchinon



N,N-diethyl-3,5-di-tert.butylanilin



N-(2-cyanoethyl)-N-methylanilin

Abb. 15: Verwendete Initiatormischung aus dem Keton Campherchinon und einem Amin

Der Prüfkörper wird in eine Stahlform gegeben und mit einer Klarsichtfolie abgedeckt. Die

Polymerisation der Mischung erfolgt in einem Belichtungsgerät für zahntechnische Anwendungen⁷⁷ durch die beidseitige Belichtung von jeweils 3 Minuten. Wie später in der Praxis⁷⁸ erfolgt die Belichtung mit kurzwelligem sichtbarem Licht Wellenlänge $\lambda = 400 - 500$ nm und einer Lichtintensität von 700 mW/cm^2 . Dabei wird prinzipiell kein UV-Licht verwendet, um bei Anwendungen die Zellschäden im menschlichen Körper so gering wie möglich zu halten. Die eingesetzten Chromophore sind dabei auf das Emissionsspektrum abgestimmt und besitzen ihr Absorptionsmaximum im gleichen Wellenlängenbereich. Um die Lichtquantenausbeute zu erhöhen, wird das in der Regel verwendete Campherchinon im Verhältnis 1 : 1 mit einem Photosensibilisator, wie z. B. N,N-diethyl-3,5-di-*tert*-butylanilin oder N-(2-cyanoethyl)-N-methylanilin gemischt (Abb. 15).

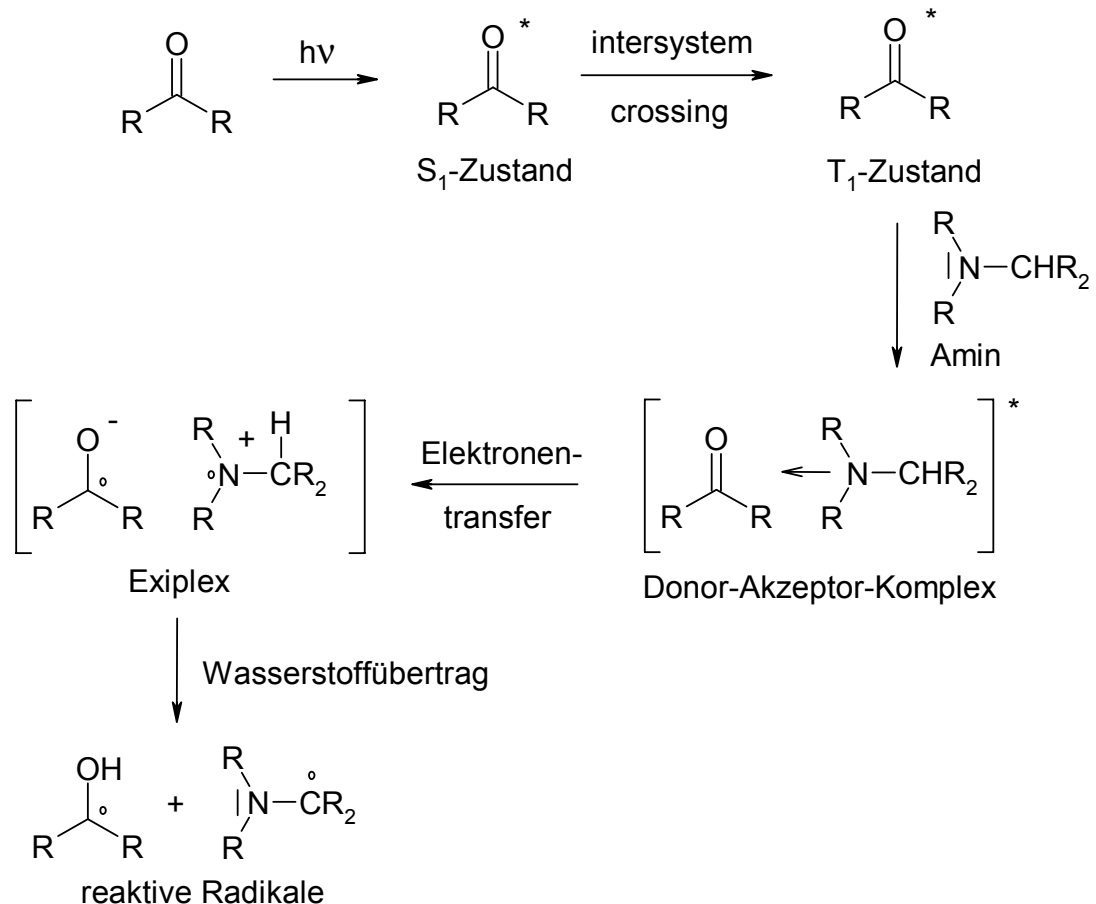


Abb. 16: Mechanismus^{79,80} der photochemischen Initiierung mit einem Keton und einem Amin als Sensibilisator

Das Absorptionsmaximum von Campherchinon bei 468 nm ⁸¹ liegt damit exakt im eingestrahlten Wellenlängenbereich. Wie in Abb. 16 skizziert, wird eine Ketogruppe des Campherchinons durch ein Photon in den ersten Singulett Zustand angeregt. Durch Intersystem Crossing werden die Elektronen in den Triplett-Zustand überführt, wo sie

ungepaart und mit parallelen Spin vorliegen. Mit dem vorliegenden Amin bildet die angeregte Ketogruppe einen Donor-Akzeptor-Komplex. Dieser wird durch Elektronenübertrag vom Amin zum Keton in das geladene, sogenannte Exiplex überführt. Durch den letztendlichen Wasserstoffübertrag aus der α -Stellung desamins auf das Sauerstoff der Ketogruppe, entsteht ein Hydroxy- und ein Aminradikal. In der Regel ist das Aminradikal die reaktivere Spezies, welche die Polymerreaktion startet.

Wie im Kapitel 1.1.1 beschrieben, wird zur Bestimmung des Schrumpfwertes die Dichte der unpolymerisierten Paste und des polymerisierten Prüfkörpers benötigt. In unserem Fall erfolgt die Dichtemessung der unpolymerisierten Komposite über den Auftrieb der Probe in einer Flüssigkeit. Die Dichte des ausgehärteten Prüfkörpers wird mittels des Gaspyknometers bestimmt. Dabei wird der Druck vor und nach der Expansion des Füllgases Helium in einen zweiten Probenraum gemessen und das Ausschlussvolumen des Probenkörpers über das ideale Gasgesetz bestimmt.

Die Berechnung des Schrumpfes von dem Prüfkörper mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 1,5 mm erfolgt nach der Formel in Gl. 3.

$$\text{Schrumpff}[\%] = \left(\left(\frac{\text{Dichte der unpolymerisierten Paste}}{\text{Dichte des polymerisierten Prüfkörpers}} \right) - 1 \right) \cdot 100$$

Gl. 3: Formel zur Bestimmung des Polymerisationsschrumpfes

Die mechanischen Eigenschaften des polymerisierten Prüfkörpers erfolgt über eine Biegeprüfung. Dazu werden 6 - 8 Prüfkörper mit einer Abmessung von 2 mm / 2 mm / 25 mm (Breite / Höhe / Länge) angefertigt. Der E-Modul und die Biegefestigkeit werden jeweils nach der Lagerung der Probe für 24 Stunden bei Raumtemperatur, sowie nach 24 Stunden und sieben Tagen Lagerung bei 37 °C in dest. Wasser durchgeführt. Die Lagerung in Wasser ist erforderlich, um die Auswirkungen des Speichels (Quellung) im Mundraum möglichst exakt zu simulieren. Die Messung erfolgt über einen 3-Punkte Biegeversuch mit einer Stützweite von $l = 20$ mm. Dabei beträgt die Prüfgeschwindigkeit 0,8 mm pro Minute und die Bestimmung des E-Moduls erfolgt über die Bestimmung der Sekante bei einer Kraftereinwirkung von $F = 5 - 15$ MPa. Der Versuchsaufbau und die Formel, die zur Bestimmung herangezogen werden, sind in Abb. 17 skizziert.

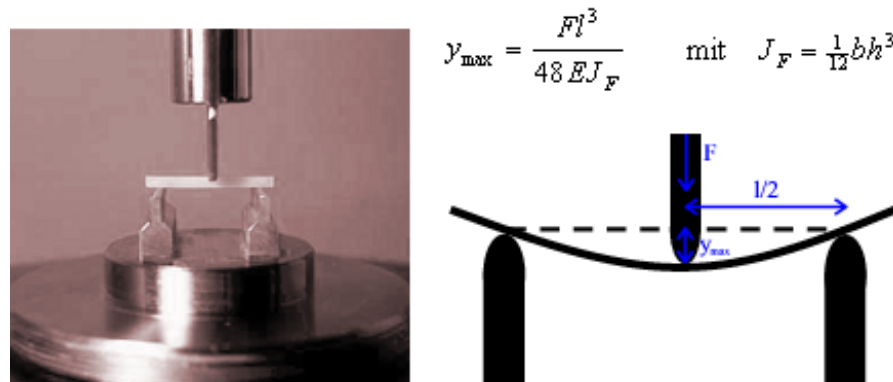


Abb. 17: Bestimmung des E-Moduls E [MPa] für einen Prüfkörper mit rechteckigen Querschnitt; Stützweite l [mm]; maximale Auslenkung y_{\max} [mm] an der Stelle $l/2$; einwirkende Kraft F [MPa]; Breite des Prüfkörpers b [mm]; Höhe des Prüfkörpers h [mm]

In Tabelle 2 sind die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der natürlichen Materialien Zahnschmelz und Dentin mit denen der künstlichen Füllungen Amalgam, sowie des in Anwendung befindlichen Komposits Tetric® (Zusammensetzung siehe Zabelle 2) gegenübergestellt. Im Fall eines hohen E-Moduls und einer niedrigen Biegefestigkeit besitzt das Füllungsmaterial eine hohe Sprödigkeit und wird leicht beim Kauen abgetragen. Sind dagegen die mechanischen Eigenschaften der Komposite gegenüber des Dentins und Schmelz zu niedrig, so wird der Antagonist die Füllung oder den Zahnersatz schädigen. Im entgegengesetzten Fall wird der Antagonist durch das Komposite geschädigt. Ein guter Zahnersatz zeichnet sich demnach dadurch aus, dass er möglichst ähnliche mechanische Eigenschaften wie der natürliche Zahn aufweist.

Tabelle 2: Eigenschaftsvergleich zwischen Dentalwerkstoffen und der natürlichen Zahnhartsubstanz

	Schmelz	Dentin	Amalgam	Komposite (Tetric)®*)
Dichte [g/cm ³]	2,8 - 3,0	2,1	11,0 - 12,0	2,3
Biegefestigkeit [MPa]	14	70	40 - 100	140
E-Modul [GPa]	20 - 100	12 - 20	0,04 - 0,06	11,5
therm. Ausdehnung [ppm]	11 - 17	7 - 9	22 -28	34 - 36
Vickers-Härte [MPa]	2000 - 4500	600 - 800	1300 - 1600	800

*) Lichthärtendes, feinteiliges Microhybrid-Komposite aus Urethandimethacrylat, Bis-GMA, TEGDMA, Photoinitiator(Campherchinon und N-(2-Cyanoethyl)-N-methylanilin) und 80 Gew-% Füllstoff (® = Eingetragenes Warenzeichen der Firma Ivoclar / Vivadent)

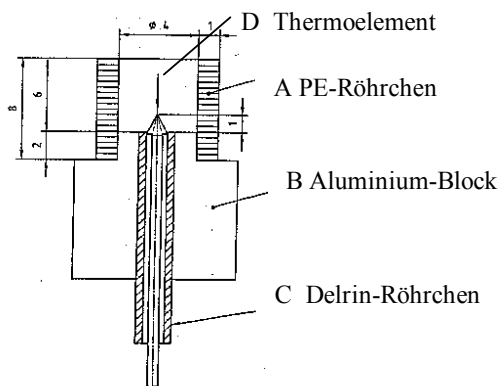


Abb. 18: Skizze einer Exothermie

Die Härte des Komposites Tetric® stimmt schon recht gut mit der Härte der natürlichen Zahnmaterialien überein. Allerdings besitzt dieses Komposite im Vergleich zum Amalgam noch eine relativ hohe Volumenkontraktion bei der Polymerisation, so dass eine aufwendige Verarbeitung in mehreren Schichten notwendig ist.

Da die Füllung in der Regel in einem vitalen Zahn mit Pulpa (Zahnerv) verarbeitet wird und dieser nicht nachhaltig geschädigt werden soll, ist es wichtig, dass während der Polymerisation ein möglichst geringe Wärmetönung auftritt. Diese weitere qualitative Kenngröße von Kompositen wird in einem einfachen thermischen Experiment bestimmt.

3.2 Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Verbindungen

In der Einleitung wurde auf die wesentlichen Eigenschaften von flüssigkristallinen Verbindungen hingewiesen, wobei der Einsatz von Flüssigkristallen in der Zahnheilkunde interessante Möglichkeiten zur Verbesserung der Eigenschaften von Dentalmaterialien bietet. Bisherige Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass sich die Orientierung von Mesogenen positiv auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsschrumpf auswirkt⁴⁶⁻⁵².

Um die Volumenkontraktion bei der Polymerisation zu reduzieren, ist es von Vorteil, Monomere mit großen Resten zu verwenden. Diese haben jedoch den Nachteil eines hohen Schmelzpunktes, so dass ein Einsatz nur in Kombination mit einer flüssigen Komponente möglich wäre. Flüssigkristalle besitzen dagegen im Vergleich zu Verbindungen identischer Molmasse einen niedrigeren Schmelzpunkt. Aus diesem Grund können LC-Verbindungen mit einer höheren Molmasse direkt zu Kompositemischungen verarbeitet werden. Der große inert Rest im Vergleich zu polymerisierbaren Gruppe bewirkt eine Reduzierung des Polymerisationsschrumpfes.

Neben dem niedrigen Schmelzpunkt bei gleichzeitig hoher Molmasse besitzen die Flüssigkristalle einen weiteren Vorteil. Die Orientierung der einzelnen Moleküle in der LC-Phase bewirkt eine Einschränkung der mikrobrownschen Bewegung, wodurch der Abstand zwischen den einzelnen polymerisierbaren Gruppen geringer als bei isotropen Flüssigkeiten mit normaler Translation in alle drei Raumrichtungen ist. Aus diesem Grund besitzt die flüssigkristalline Phase eine höhere Dichte als vergleichbare isotrope Flüssigkeiten. Sollte es während der Polymerisation zu einer Aufhebung der flüssigkristallinen Orientierung kommen, so ist mit einer Reduzierung oder Kompensation der Volumenkontraktion zu rechnen. Dies ist an einem einfachen Modell in Abb. 19 dargestellt.

Durch den Einsatz von flüssigkristallinen Monomeren und die Ausnutzung der oben beschriebenen Effekte, ließe sich die physikalisch bedingte Volumenkontraktion während des Polymerisationsvorgangs reduzieren.

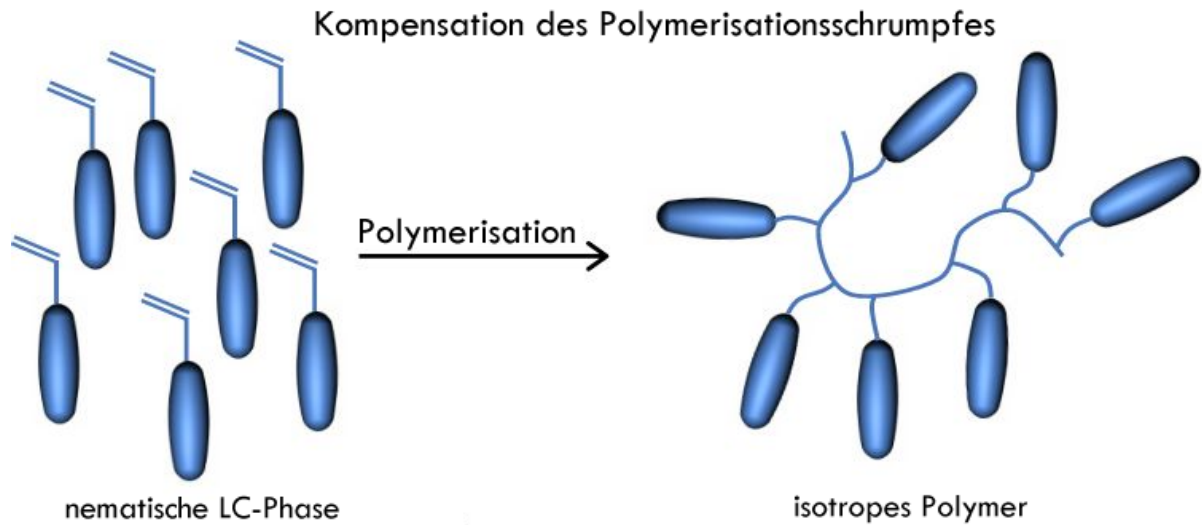


Abb. 19: Kompensation des Polymerisationsschrumpfes durch den Verlust der LC-Orientierung während der Polymerisation

In diesem Kapitel wird auf die Synthese und Charakterisierung verschiedener Flüssigkristalle eingegangen, die sich zum möglichen Einsatz als Dentalmaterial eignen könnten. Da sich die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen bisher nur im eingeschränkten Maße anhand der Struktur vorhersagen lassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine große Reihe unterschiedlicher Verbindungen synthetisiert. Die Substanzklasse auf der Basis von Diacrylverbindungen und substituierten Hydrochinonen wurde zum Teil in einigen Artikeln^{49,51} beschrieben, wobei sich der positive Einfluß der flüssigkristallinen Phase auf die Volumenkontraktion zeigte. Allerdings befindet sich die Forschung im Bereich der flüssigkristallinen Monomere für die Dentaltechnik noch am Anfang. Bei den beschriebenen Verbindungen ist die Abnahme des Polymerisationsschrumpfes noch nicht ausgeprägt genug. Zudem liegt teilweise der Schmelzpunkt zu hoch oder die flüssigkristalline Phase ist metastabil. Es bedarf noch weitreichende Untersuchungen, um diese Probleme zu lösen und die genauen Auswirkungen der Flüssigkristalle auf die physikalischen Eigenschaften der Komposite zu bestimmen. Zu diesen Eigenschaften zählen neben dem Polymerisationsschrumpf auch die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Biegefestigkeit.

3.2.1 Diacrylverbindungen verschiedener phenolischer Verbindungen

Im ersten Teil dieses Abschnittes wird die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen beschrieben, die eine Strukturähnlichkeit mit bisher schon in der Dentaltechnik verwendeten Monomeren wie Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA oder UEDMA besitzen (vgl. Kapitel 1.2.3). Wie diese in der Praxis bewährten Monomere sollen bei den teilweise neu zu synthetisierenden, möglichst flüssigkristallinen Verbindungen, zwei polymerisierbare Acrylgruppen über eine Spacer an die mesogene Gruppe geknüpft sein. Bei den zu untersuchenden Monomeren befindet sich demnach im Zentrum eine mesogene Gruppe. Zu diesem Zweck wurden ausgehend von 4-[6-(Acyloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure (**1**) verschiedene bekannte aber auch neue Verbindungen synthetisiert. Im ersten Schritt wurde die Säuregruppe des 4-[6-(Acyloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure (**1**) mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid **3** umgesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass überschüssiges Oxalylchlorid rechtzeitig und vollständig durch Destillation entfernt wird, da sonst durch Addition von HCl an die Doppelbindung der Acrylgruppe ein unerwünschtes Nebenprodukt gebildet wird. Das entstandene Säurechlorid **3** wurde schließlich mit verschiedenen Dihydroxyaromaten umgesetzt. Die verwendeten Phenole, wie z. B. Hydrochinon (**4**), 2-Methoxyhydrochinon (**5**) oder 3-Methylresorcin (**9**), wurden hierzu in Pyridin und Toluol gelöst und im Eisbad auf etwa 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird das ebenfalls in Toluol gelöste Säurechlorid **3** langsam zugetropft. Nach 18 Stunden rühren bei RT wird das Produkt durch extrahieren mit Methylenchlorid aus der angesäuerten wässrigen Phase gewonnen.

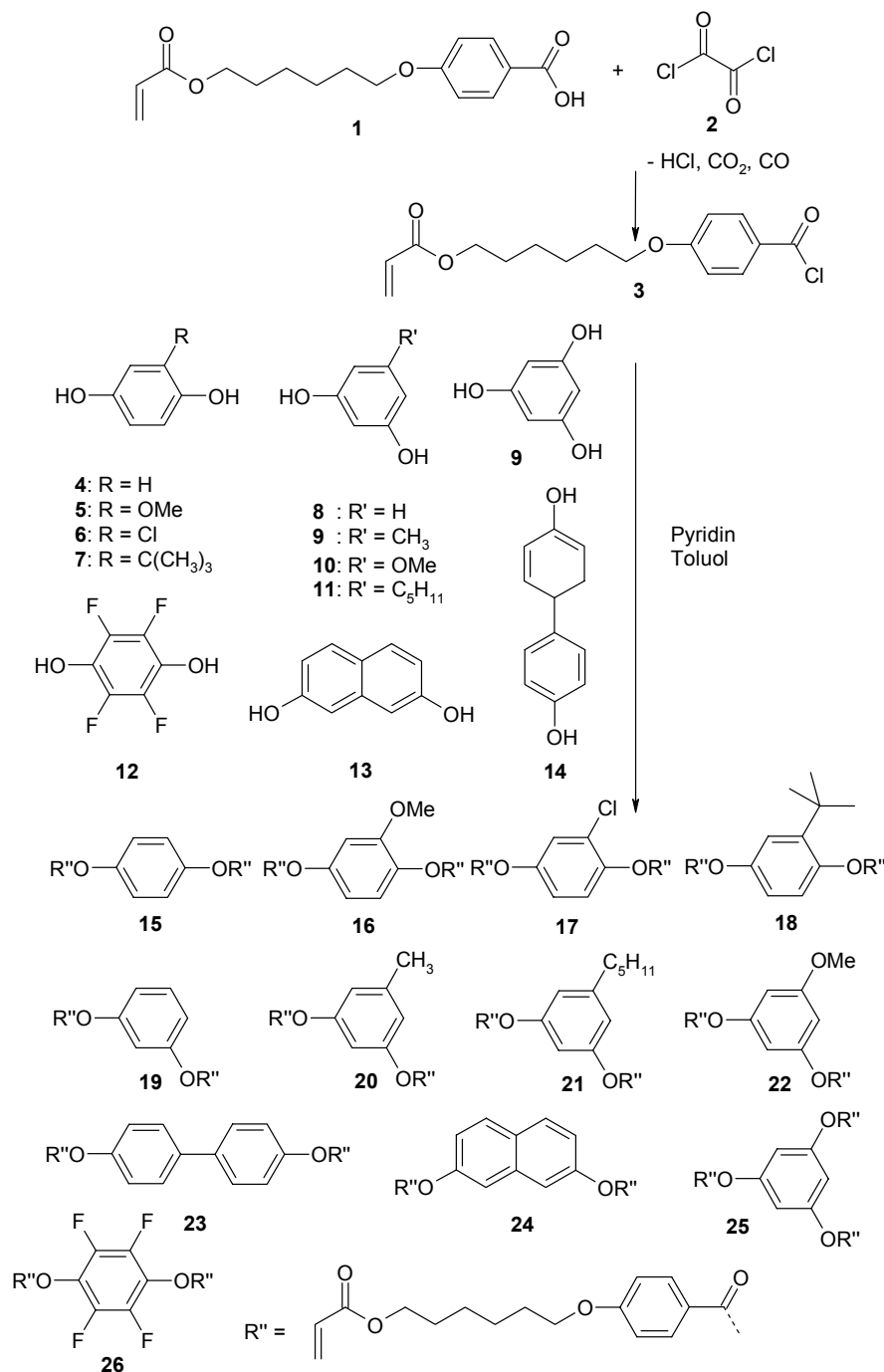


Abb. 20: Syntheseroute von Flüssigkristallen auf der Basis von 4-[6-(Acryloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure **1**

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Umkristallisation, Umfällen und / oder Säulenchromatographie. Um die leichte thermische Polymerisation während der Aufarbeitung und Lagerung zu unterbinden, wurde den Verbindungen ein geringe Menge eines Inhibitors (BHT) zugesetzt.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie.

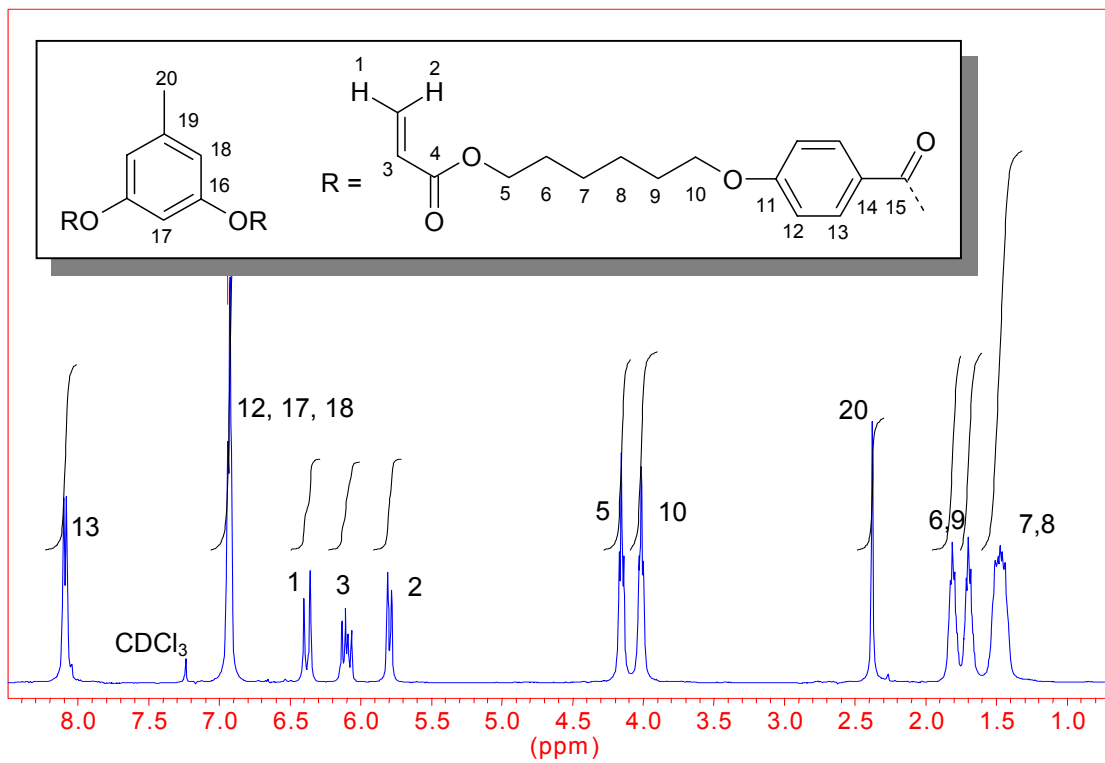


Abb. 21: $^1\text{H-NMR}$ von 3,5-Di[4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl]carbonyloxy]toluol (**20**)

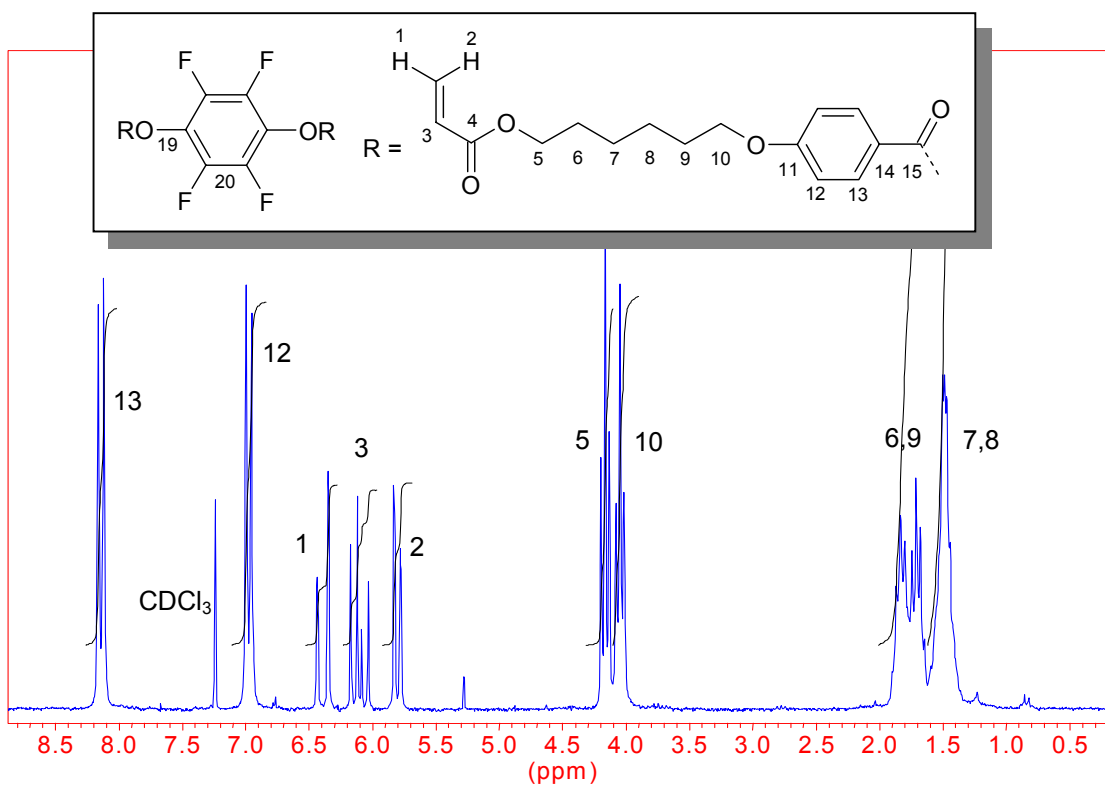


Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,4-Di[4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl]carbonyloxy]2,3,5,6-tetrafluorobenzol (**26**)

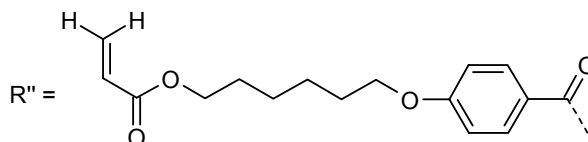
In Abb. 21 und Abb. 22 sind exemplarisch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 20 und 26 mit einer Signalzuordnung dargestellt. Wie erwartet liegen dabei die Signale der aromatischen Protonen um die 8 bis 7 ppm, die drei Signalgruppen der Acrylprotonen bei 6,4 bis 5,8 ppm und die aliphatischen Signale zwischen 4,2 ppm und 1 ppm.

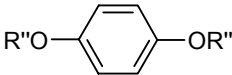
3.2.1.1 Thermische Charakterisierung der Diacrylverbindungen

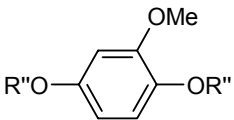
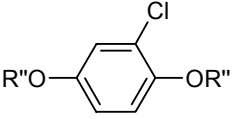
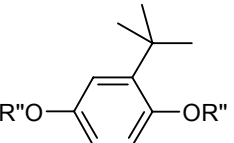
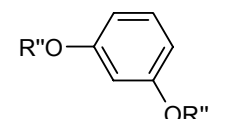
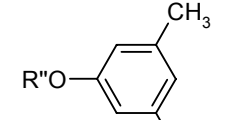
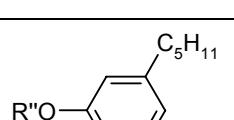
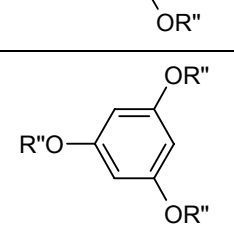
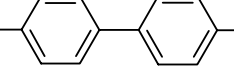
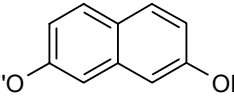
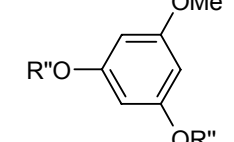
Für eine praxisgerechte Dentalanwendung ist es wünschenswert, wenn die flüssigkristalline Phase im Verarbeitungstemperaturbereich der Komposite von 25 °C bis 35 °C liegt, welches in etwa der Raum- und Körpertemperatur entspricht. Zudem sollten Verbindungen mit einer nematischen Phase bevorzugt sein, die durch ihre geringere Viskosität gegenüber smektischen Phasen das Einbringen des Füllstoffes erleichtert. In Fall eines hohen Füllstoffanteils der Komposite wird die mechanische Stabilität positiv beeinflusst. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist, dass durch den Mischvorgang der flüssigkristallinen Monomere mit dem Füllstoff die Ordnung der flüssigkristallinen Phase nicht beeinträchtigt wird.

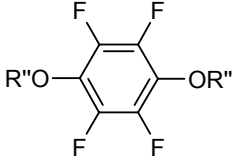
Die thermischen Eigenschaften der im vorangegangenen Abschnitt aus 4-[6-(Acyloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure und verschiedenen Phenolen synthetisierten Verbindungen wurden mittels DSC-Messung sowie polarisationsmikroskopisch untersucht.

Tabelle 3: Übersicht der thermischen Eigenschaften der synthetisierten Monomeren



Verbindung	DSC [°C] { ΔH [J/g]} (monotroper Übergang)	Übergänge durch Polarisationsmikroskopi e [°C]
15 	k 108 {99,3} n 153 {2,7} i (Lit* : k 115 n 155 i) ⁸²	k 110 n 156 i

16		k 76,4 {67,1} (n 74,4 {5,3}) i (Lit*: k 66 n 79,8 i) ⁸³	k 74 (n 73) i
17		k 63,7 {61,4} n 104 {1,5} i (Lit*: k 65,7 n 116,5 i) ⁸⁴	k 60 n 106 i
18		k 65 {70,7} (n 46,7 {1,8}) i	k 65 (n 49) i
19		k (48 Schulter) 53 {80,2} i	k 40 - 50 i
20		k 45 {79,6} i	k 35 i
21		Keine Signale	Öl - keine Doppelbrechung
25		Keine Signale	Öl - keine Doppelbrechung
23		k 108 LC {60,2} 118 {17,8} LC 177 {1,7} i (Lit*: k 102,5 s _x 114,0 s _c 121,1 i) ⁸⁵	k 108 LC 116 LC 240 (Zersetzung, Polymerisation)
24		k 83 {47,0} i	k 78 - 82 i
25		k 42 {62,3} i	k 39 - 42 i

26 	k 119 {101,7} LC 121 {1,4} i	k 105 LC 112 i
---	------------------------------	----------------

Aus Hydrochinon (**4**) und 4-[6-(Acyloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure (**1**) wurde die Vergleichsubstanz **15** synthetisiert. Wie schon in der Literatur⁸² von J. Lub et. al. beschrieben, liegt die nematische flüssigkristalline Phase mit 108 °C bis 153 °C noch weit oberhalb der Körpertemperatur. Auch bei der Verbindungen **23** und **26** mit der zentralen Gruppe Dihydroxybiphenyl und Tetrafluorhydrochinon liegen die flüssigkristallinen Phasen mit > 100 °C viel zu hoch für eine Anwendung in der Dentaltechnik.

Durch das Einführen eines Substituenten an die mesogene Gruppe wird die Symmetrie des Moleküls verändert. Dies ist ein übliches Verfahren, um den Schmelzpunkt bzw. die Übergangstemperaturen abzusenken. Zu diesem Zweck wurde anstelle des Hydrochinons (**4**) Methoxyhydrochinon (**5**), Chlorhydrochinon (**6**) oder *tert*-Butylhydrochinon (**7**) verwendet. Bei der Verbindung 2-Chlor-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**17**) wird durch das Chlor am zentralen Aromaten die nematische flüssigkristalline Phase auf 63,7 °C bis 104 °C abgesenkt. Bei 2-*tert*-Butyl-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**18**) liegt die nematische Phase im gewünschten Temperaturbereich von unterhalb 46,7 °C. Allerdings handelt es sich dabei nur um eine metastabile LC-Phase, die unterhalb des Schmelzpunktes von 65 °C liegt. Aus diesem Grund kann es bei der Herstellung der Komposite durch das Einbringen des anorganischen Füllstoffs auch im Bereich der flüssigkristallinen Phase spontan zu einer unerwünschten Kristallisation kommen.

Eine weitere Möglichkeit, die Symmetrie von Molekülen zu stören, ist der Einbau einer winkelförmigen Komponente. Seit kurzem wird in der Literatur von solchen "bent-core" oder aber "banana-shaped" Flüssigkristallen berichtet⁶⁸. Im Gegensatz zu den bisher bekannten stäbchenförmigen Flüssigkristallen besitzen die "banana-shaped" Flüssigkristalle in zentraler Stelle ein gewinkeltes Molekül, wie z. B. Resorcin (**8**), 3,4'-Dihydroxybiphenyl oder 2,7-Dihydroxynaphthalin (**13**). Die von Shen et al. vorgestellten Verbindungen⁶⁸ besitzen jedoch mindestens 5 aromatische Systeme, die direkt oder über eine Ester- bzw. eine Ethingruppe verknüpft sind. Die in dieser Arbeit synthetisierten Diacrylverbindungen aus Resorcin (**19**), Methylresorcin (**20**), Methoxyresorcin (**22**), Olivetol (**21**) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (**24**)

besitze dagegen nur drei bis vier aromatische Ringe. Bei diesen gewinkelten Molekülen scheint die Dispersionswechselwirkung nicht auszureichen, um eine Richtungsorientierung in der Schmelze zu ermöglichen.

Der gewünschte Effekt der Absenkung des Schmelzpunktes ist aber klar zu erkennen. Bei den unsubstituierten Verbindungen wird der Schmelzpunkt von 108 °C bei der Hydrochinonverbindung **15** auf etwa 50 °C bei der Resorcinverbindung **19** abgesenkt. Der Vergleich zwischen der Methoxyhydrochinonverbindung **16** und der Methoxyresorcinverbindung **22** zeigt ein Absenkung des Schmelzpunktes von 76 °C auf 41 °C.

3.2.1.2 Herstellung von Mischung zur Variation der thermischen Eigenschaften

Die Molmassen- und Reinheitsbestimmung mittels des Schmelz- bzw. Siedepunktes nutzt den kolligativen Effekt der Schmelzpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von verunreinigten Verbindungen oder Mischungen aus. Das Resultat, dass durch Mischen von zwei oder mehr Verbindungen in der Regel der Schmelzpunkt abgesenkt wird, kann auch zum Absenken der Übergangstemperaturen von Flüssigkristallen herangezogen werden. In einem Patent der Firma BASF wird dieser Effekt beschrieben, wobei die flüssigkristallinen Eigenschaften, wie Temperaturbereiche und Art von flüssigkristallinen Phase, durch Mischen von bis zu 32 anisotropen Verbindungen stark zu variiert werden⁵⁰.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe an Mischungen aus zwei unterschiedlichen Komponenten hergestellt. Dazu wurden die Diacrylate in Methylenchlorid gelöst, gemischt und anschließend das Lösungsmittel wieder vollständig entfernt. Neben der Variation der Verbindungen wurde auch das Mischungsverhältnis stark variiert. Erste Beobachtungen bei 1 : 1 oder auch 1 : 3 Mischungen zeigten im Polarisationsmikroskop und anhand der DSC-Kurven die Schmelzpunkte der phasenseparierten einzelnen Verbindungen. Dieses Phänomen trat bevorzugt bei Verbindungen auf, deren Schmelzpunkte eine hohe Differenz aufwiesen. Zudem war der Effekt der Schmelzpunkterniedrigung nicht hinreichend groß genug, um die flüssigkristalline Phase in den gewünschten Bereich zu drücken.

Es konnte jedoch durch das Mischen mit kleinen Mengen einer zweiten Verbindung die Kristallisationstendenz von 2-*tert*-Butyl-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyl-

oxy]benzol (**18**) stark erniedrigt werden. Durch die Zugabe von 5 mol-% der Verbindung 5-Pentyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**21**) wurde erreicht, dass die Mischung im Gegensatz zur reinen Verbindung auch innerhalb von 2 Tagen bei nur 5 °C nicht kristallisierte (siehe Abb. 23). Dabei wurde der Übergang von der nematischen zur isotropen Phase von 49 °C auf 39 °C abgesenkt. Eine Erhöhung der Olivetolverbindung **21** auf 10 mol-% bzw. 15 mol-% in der Mischung senkte den Klärpunkt unter den gewünschten Temperaturbereich ab. Zudem wurde die Kristallisationstendenz wieder erhöht.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Klärpunkt der reinen tert-Butylverbindung **18** mit Mischungen aus der tert-Butyl- und der Olivetolverbindung **21**

Verbindung	DSC (2. Heizkurve) [°C]	Polarisations- mikroskop [°C]
tert-Butylverbindung 18	n 46,7 i	n 49 i
1. Mischung (95 mol-% Verb. 18 : 5 mol-% Verb. 21)	n 29,4 i	n 39 i
2. Mischung (90 mol-% Verb. 18 : 10 mol-% Verb. 21)	n 26,0 i	n 32 i
1. Mischung (85 mol-% Verb. 18 : 15 mol-% Verb. 21)	n ~18 i	n 20 i

n: nematische flüssigkristalline Phase; i: isotrop

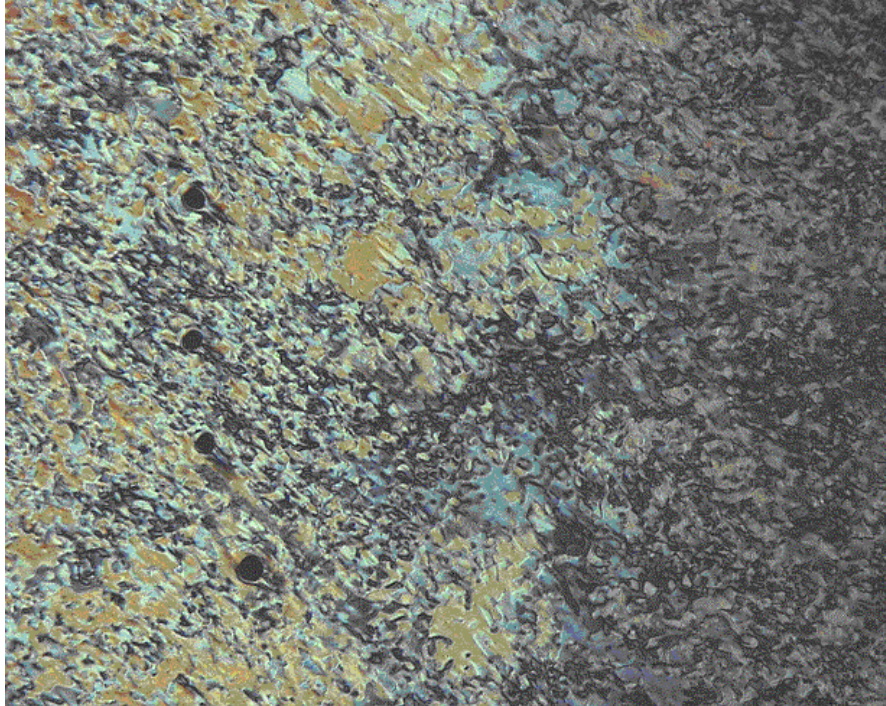


Abb. 23: Bild der nematischen Schlierentextur der Mischung aus 95 mol-% 2-*tert*-Butyl-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol **18** und 5 mol-% 5-Pentyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol **21** nach 48 Stunden bei RT

3.2.1.3 Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der neuen Diacrylverbindungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde beschrieben, wie sich durch Variation des zentralen Molekülteils die physikalischen Eigenschaften der synthetisierten Diacrylverbindungen stark verändern lassen. Zusätzlich lassen sich durch Mischen verschiedener Monomere die Phasenübergänge beeinflussen.

Den vielversprechenden Einfluss der flüssigkristallinen Eigenschaft auf den Polymerisationschumpf hat schon H. R. Rawls et. al. beschrieben⁴⁹. Im Vergleich zu einer üblichen Volumenkontraktion von 5 % einer bis-GMA / TEGDMA Standardmischung konnte bei flüssigkristallinen Diacrylatverbindungen die Volumenkontraktion während der Polymerisation auf etwa 2 % gesenkt werden. Hierbei lagen jedoch teilweise die relevanten Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Verbindungen zu hoch. Die *tert*-Butylverbindung **18** zeigte bei Raumtemperatur nur eine metastabile nematische Phase, so

dass bei der Verarbeitung einer spontane Kristallisation erfolgte.

Weitere Messungen mit Kompositen auf Diacrylbasis wurden vorgenommen⁸⁶, um den Einfluss der Orientierung auf den Polymerisationsschrumpf von Flüssigkristallen zu untersuchen. Dazu wurden die Komposite wie in Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt und untersucht.

Ein erster Test erfolgte mit einer Kompositenmischung aus 81,26 Gew.-% Füllstoff, jeweils 6,5 Gew.-% bis-GMA (Abb. 5) und Urethandimethacrylat (Abb. 7), 5,6 Gew.-% der Olivetolverbindung **21** und 0,14 Gew.-% Photoinitiator (Campherchinon und N-(2-Cyanoethyl)-N-methylanilin). Für den Polymerisationsschrumpf wurde ein Wert von 2,65 % gemessen. Die mechanischen Eigenschaften lagen nach 24 Stunden bei 124 MPa für die Biegefestigkeit und 9354 MPa für den E-Modul. Diese Werte entsprechen etwa denen der Vergleichssubstanz Tetric® (Zusammensetzung siehe Tabelle 2). Dadurch, dass das 5-Pentyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**21**) keine flüssigkristallinen Eigenschaften zeigt, konnten die gewünschten Anforderungen an das Dentalmaterial nicht erreicht werden.

Komposite mit der flüssigkristallinen tert-Butylverbindung **18**, und vor allem deren Mischungen, zeigten dagegen eine deutlich reduzierte Volumenkontraktion während der Polymerisation⁸⁷. Vor allem die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Mischungen mit der reduzierten Kristallisationstendenz wiesen gute mechanische Eigenschaften und geringe Schrumpfwerte auf. Diese Tatsache bestätigt die Theorie, dass sich durch die Ausrichtung der Mesogene und Aufhebung der nematischen Phase während der Polymerisation die Volumenkontraktion reduzieren lässt.

Momentan werden weitere Mischungen mit zwei oder mehr Monomerkomponenten untersucht, die eine nematische Phase im angestrebten Temperaturbereich aufweisen und nicht zur Kristallisation neigen.

3.2.2 Synthese von neuen Monomeren mit einer Methacrylgruppe in der Nähe der Mesogene

Im vorangegangenen Abschnitt wurden flüssigkristalline Monomere beschrieben, deren vernetzungsfähige Gruppe am Ende der Flügelgruppen fixiert sind. In diesem Teil der Arbeit sollte dagegen die Synthese und Analyse von neuen Monomeren beschrieben werden, deren polymerisationsfähige Gruppe in der Nähe der mesogenen Gruppe sitzt. In Abb. 24 sind die zu vergleichenden Modelverbindungen skizziert, wobei aufgrund der Komplexibilität nur Monomere mit einer polymerisierbaren Gruppe synthetisiert wurden. Die Flügelgruppen dienen dabei als Weichmacher, um die Übergangstemperaturen möglichst niedrig zu halten.

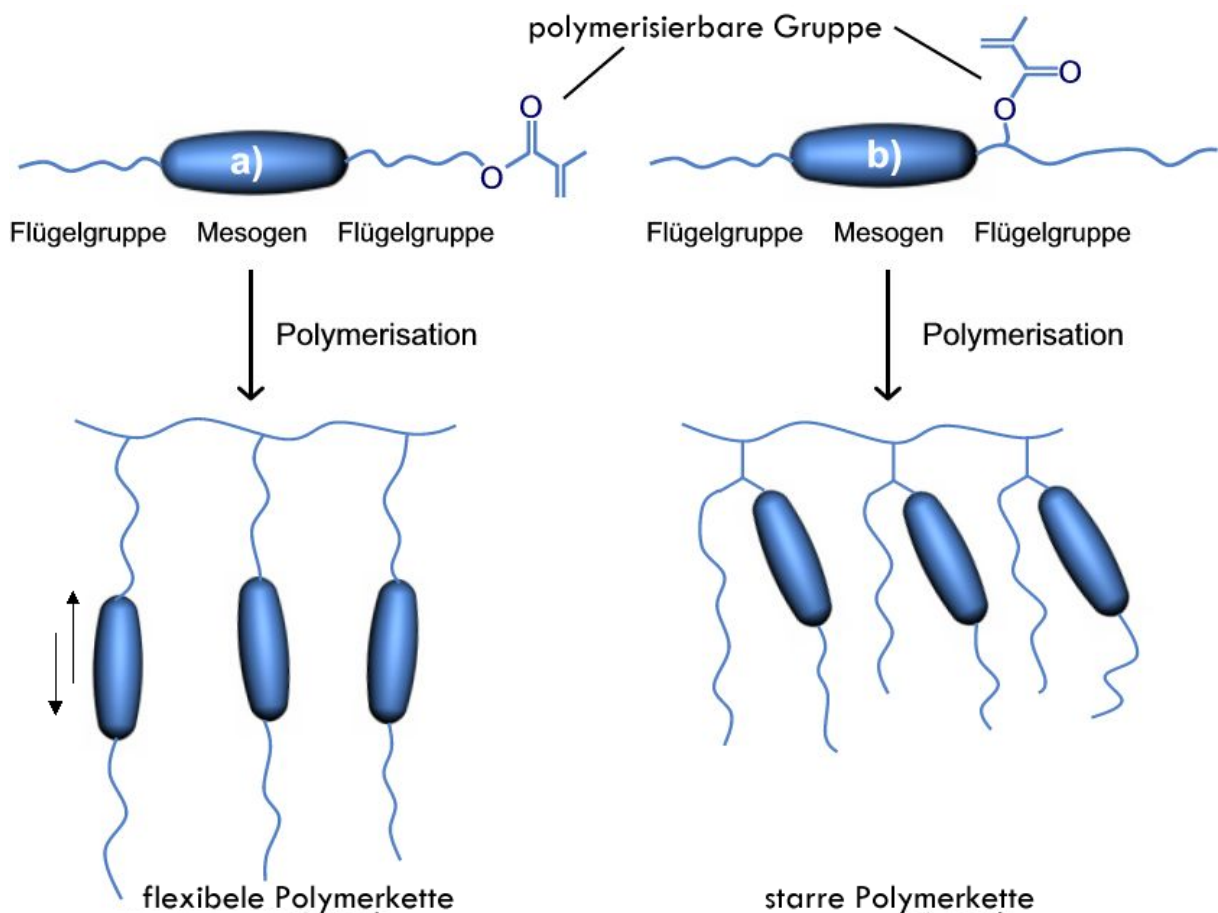


Abb. 24: Schaubild: a) polymerisierbare Gruppen am Ende der Flügelgruppe; b) polymerisierbare Gruppe in Nachbarschaft des Mesogens

Durch diese Art der Anordnung sollte eine Steigerung der mechanischen Stabilität der entstehenden Polymere erreicht werden. Bei den entstehenden Polymeren sitzen die relativ

starren, stäbchenförmigen Mesogene in direkter Nähe der polymeren Hauptkette. Im Gegensatz zu bekannten Seitenkettenflüssigkristallen, wo das Mesogen über einen Spacer an die Polymerkette gebunden ist, sollte daher die Flexibilität der Polymerkette drastisch reduziert werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Modellverbindungen auf der Basis von 4-Hydroxybenzoesäure und Gallussäure mit folgender Struktur synthetisiert (Abb. 25). Die monofunktionellen Verbindungen lassen sich in lineare Polymere überführen.

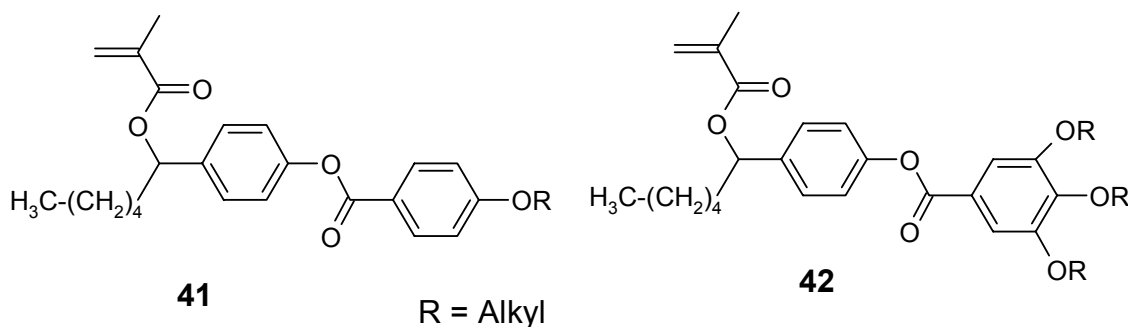


Abb. 25: Verbindungen auf der Basis von 4-Hydroxybenzoesäure und Gallussäure (**41**, **42**)

Als mesogene Gruppe wurde dabei ein System aus zwei Aromaten verwendet, die über eine Estergruppe verknüpft sind. Als Flügelgruppen dienen verschieden lange aliphatische Ketten, die über die phenolischen Gruppen der 4-Hydroxybenzoesäure bzw. Gallussäure gebunden sind. Wie in Abb. 24b) skizziert, sitzt die vernetzungsfähige Methacrylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Mesogen. Dadurch ist prinzipiell gewährleistet, dass die hohe Mobilität der Mesogene bei den Monomeren nach der Polymerisation vollkommen unterbunden wird.

3.2.2.1 Synthese der Monomere **41** und **42**

Die Syntheseschritte der neuen Monomere **41** und **42** sind in Abb. 27 aufgezeichnet. Zuerst wurde in einer 2 Stufenreaktion 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanon (**30**) synthetisiert. Beim ersten Schritt handelt es sich um eine basenkatalysierte Veresterung von Phenol (**27**) mit Capronsäurechlorid (**28**). In der zweiten Stufe wird der Capronsäurephenolester (**29**) mit dem Friedel-Craft-Katalysator Aluminiumchlorid in Nitrophenol umgesetzt⁸⁸. Unter den richtigen Reaktionsbedingungen entsteht bei dieser Fries-Umlagerung vor allem das para Produkt 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanon (**30**), welches destillativ aus dem Reaktionsansatz gewonnen

werden kann.

Parallel dazu wurde 4-Hydroxybenzoesäureethylester (**31**) und 3,4,5-Trihydroxygallussäureethylester (**32**) mit einer Reihe von Bromalkanen in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Bei den Bromalkanen handelte es sich um Brombutan, Bromheptan, Bromdecan und Bromhexadecan. Nach der Entschützung der Säuregruppe in ethanolischer KOH wird sie mit dem zuvor hergestellten Phenol und dem Kupplungsreagenz DCC zum entsprechenden Ester **37** und **38** umgesetzt.

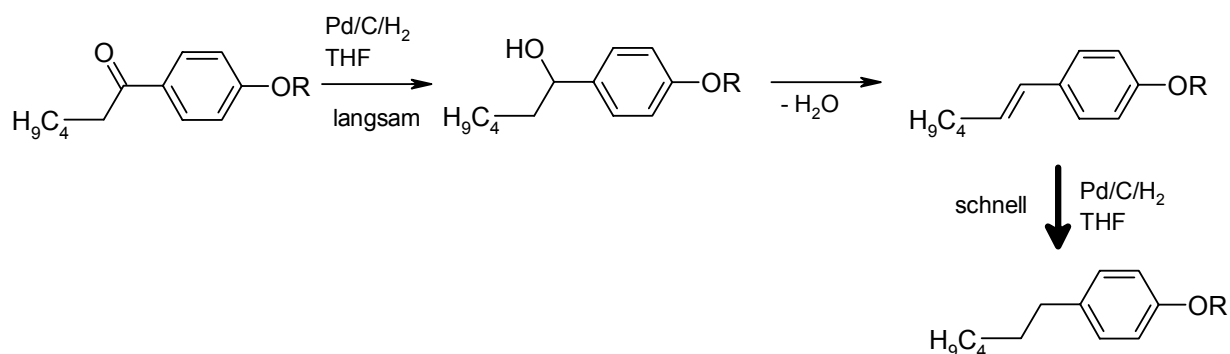
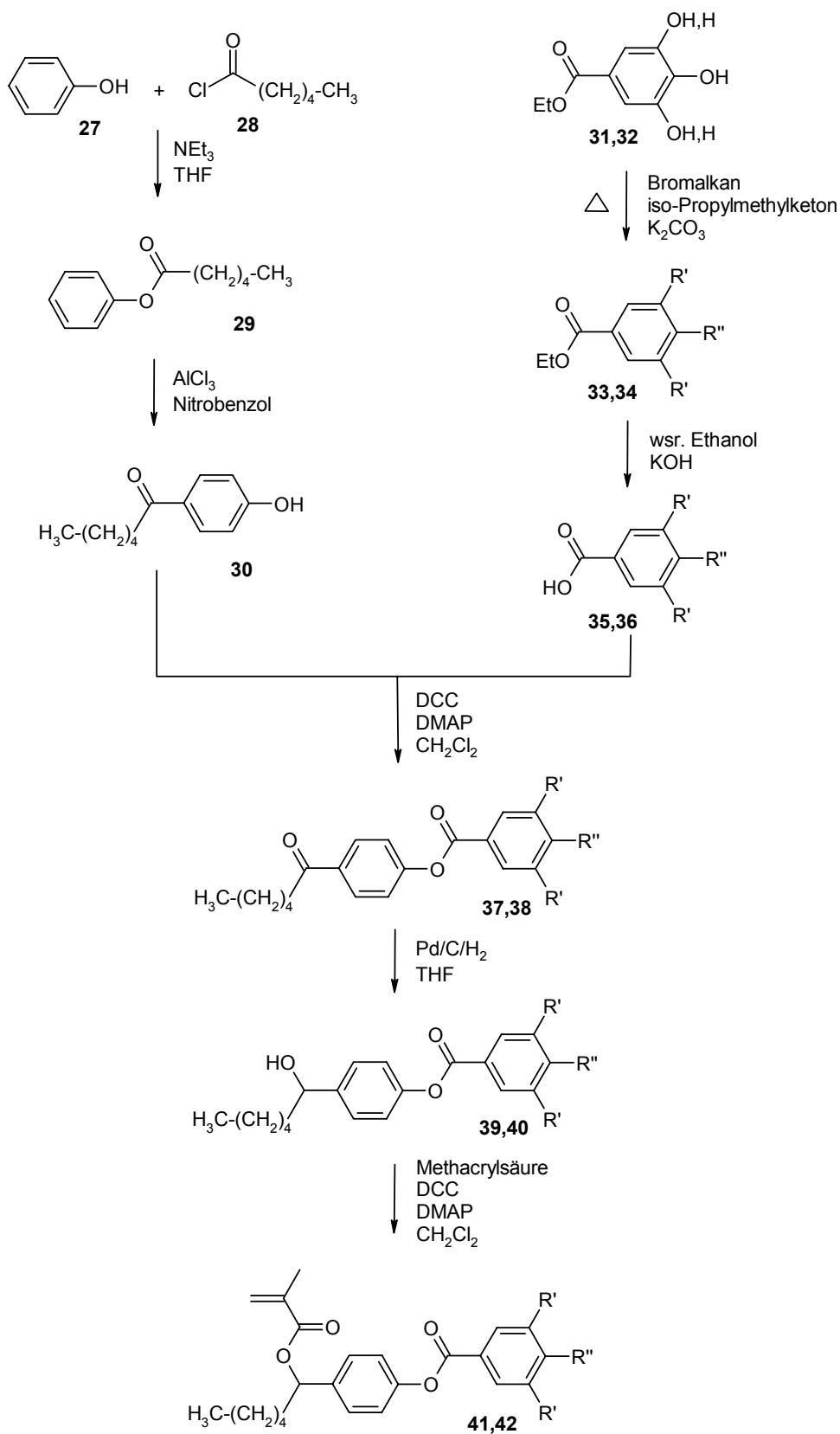


Abb. 26: Reduktion ein Ketogruppe in Nachbarschaft zu einem Aromaten

Die Ketogruppe des entstandenen 4-Hexanoylphenyl-4-alkoxybenzoat (**37**) bzw. 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-trialkoxybenzoat (**38**) wurde anschließend mit Palladium/Kohle unter Wasserstoffatmosphäre und bei Raumtemperatur zum entsprechendem Alkohol **39** und **40** reduziert. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Zugabe 10 Vol-% dest. Wasser zum Lösungsmittel THF den Reduktionsvorgang beschleunigte und gleichzeitig die Eliminierungstendenz von Wasser verringert. Der Reaktionsansatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und rechtzeitig abgebrochen, bevor Nebenprodukte in höheren Mengen gebildet wurden. Wie in Abb. 26 skizziert entsteht dabei als Nebenprodukt die entsprechende Alkylverbindung. Das Eliminierungsprodukt konnte nicht isoliert werden, da die Reduktion der entstandenen, ungesättigten Verbindung sehr schnell verläuft. Das Produkt wurde auf einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Eluent gereinigt. Im letzten Schritt hat sich die Veresterung der sekundären Alkohole mit Methacrylsäure unter Verwendung von DCC und 10 mol-% der Base DMAP am effektivsten und schonendsten erwiesen.

Die Reinheit der Vorstufen und Produkte wurden spektroskopisch bestimmt.



Hydroxybenzoesäure: R' = H; R'' = OAlk
 Gallussäure: R' + R'' = OAlk

Abb. 27: Synthese der Verbindungen 41 und 42 auf Basis von 4-Hydroxybenzoesäure und Gallussäure

3.2.2.2 Synthese von 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**)

Zu Vergleichszwecken wurde die Modellverbindung 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**) synthetisiert.

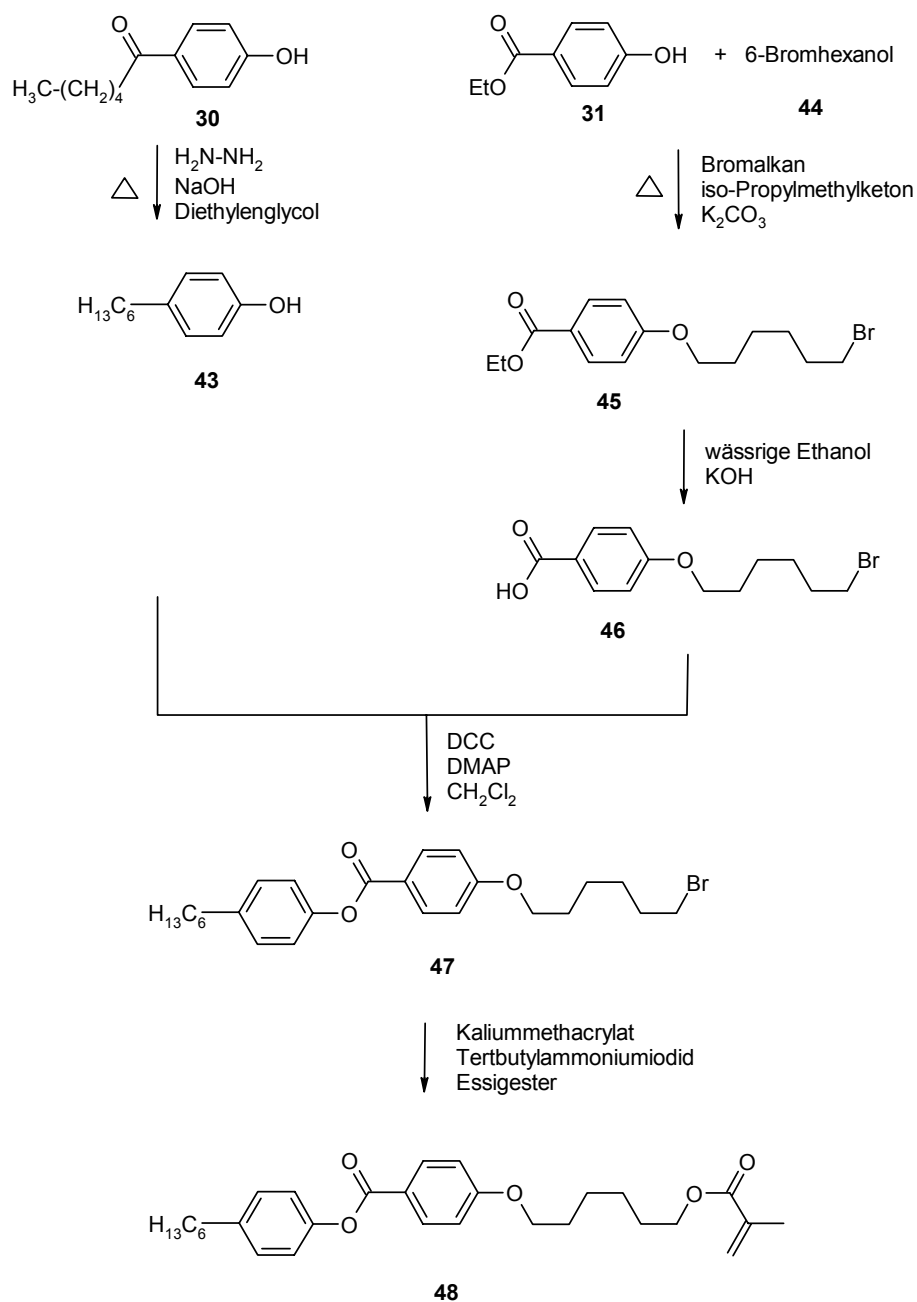


Abb. 28: Synthese von 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**)

Das Monomer besitzt vergleichbare Strukturelemente wie die im vorherigen Abschnitt beschriebenen neuen Monomere. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die polymerisierbare Gruppe über einen Spacers gebunden ist. Durch den in Abb. 25 skizzierten strukturellen Unterschied soll bewiesen werden, dass die Stellung der Methacrylgruppe einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften besitzt.

Das Produkt und die Zwischenprodukte wurden spektroskopisch und durch Massenspektroskopie nachgewiesen.

3.2.2.3 Thermische Eigenschaften der neuen Monomere

Wie bereits diskutiert, sollten die Produkte im Bereich von 25 °C bis 35 °C eine nematische flüssigkristalline Phase besitzen. In Abb. 29 sind die Temperaturübergänge der unreduzierten Monomervorstufen aufgetragen. Dabei ist zu beobachten, dass nur bei den Hydroxbenzoesäureprodukten **37** in allen Fällen eine flüssigkristalline Phase auftritt. Diese liegen jedoch in einem zu hohen Temperaturbereich von 90 °C bis 120 °C. Die Übergänge bei den Gallussäureprodukten **38** liegen dagegen bedeutend niedriger zwischen $T = -27$ °C und $T = 60$ °C, wobei hier nur bei der Verbindung mit den Oxydecylalkanen **38c** eine bisher nicht näher definierte flüssigkristalline Phase bildet.

Aufgrund niedrigeren Übergangstemperaturen wurden daher hauptsächlich die Gallussäureprodukte weiter modifiziert.

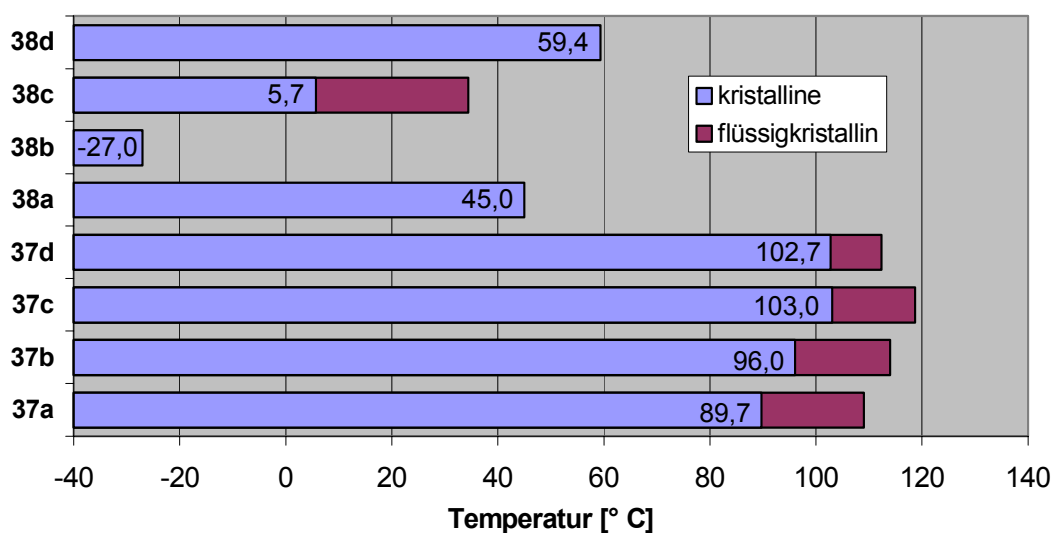
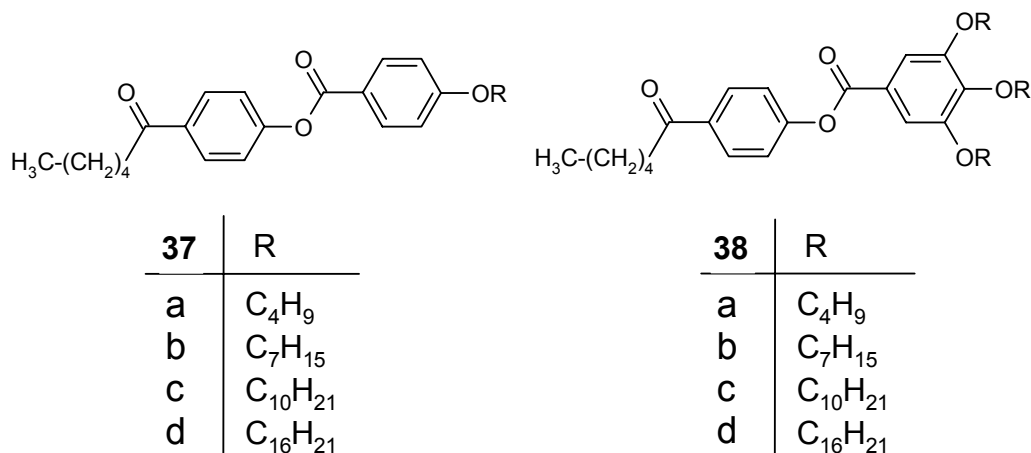


Abb. 29: Durch DSC-Messungen ermittelte Temperaturübergänge

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich die Hydroxybenzoesäureverbindung **37c** mit der Oxydecylkette reduziert und anschließend mit Methacrylsäure verestert. Beim Alkohol **39c** liegt der Schmelzpunkt bei $T = 63\text{ °C}$, wobei sowohl bei der DSC-Messung als auch im Polarisationsmikroskop keine flüssigkristalline Phase mehr beobachtet werden konnte. Das Verschwinden der anisotropen Phase wird wahrscheinlich durch den sich bildenden asymmetrischen Kohlenstoff in direkter Nachbarschaft der mesogenen Gruppe hervorgerufen. Die Reduktion mit Pd/C und Wasserstoff ist nicht enantioselektiv, so dass weder die R oder S Konformation bevorzugt wird. Das entstehende Enantiomergemisch erschwert die Ordnung in der flüssigen Phase und verhindert die Bildung einer anisotropen Phase. Nach der Veresterung ist die Störung der Symmetrie durch die relativ große Methacrylatgruppe noch größer. Hier liegt der Schmelzpunkt mit $T = 56\text{ °C}$ tatsächlich noch etwas niedriger. Dieser

Störeffekt wird zudem dadurch bekräftigt, dass bei der DSC-Messung in der Kühlkurve (Heizrate: 10 °C/min) keine Kristallisation beobachtet wird. Erst in der 2. Heizkurve treten zwei exotherme Signale bei $T = -10,6\text{ °C}$ und $8,4\text{ °C}$ auf. Die Aufteilung der Kristallisation kann durch eine Teilkristallisation der Alkylketten und der aromatischen Systeme erklärt werden.

Bei den Gallussäureprodukten **39** kann nach der Reduktion keine einheitliche Tendenz der Schmelzpunkte beobachtet werden. Hier kommen zwei entgegengesetzte Effekte zum Tragen. Neben der Störung der Symmetrie durch den chiralen Kohlenstoff kann der Schmelzpunkt durch Wasserstoffbrückenbindungen des Alkohols wieder ansteigen. Hier liegen die Phasenübergänge zwischen $T = 30\text{ °C}$ und 45 °C . Allerdings wird auch bei den Verbindungen **39a**, **39b** und **39c** keine flüssigkristalline Phase beobachtet und die Kristallisation ist verzögert. Durch die abschließende Veresterung wird die Möglichkeit zum Bilden der Wasserstoffbrückenbindungen wieder unterbunden, wodurch die entstehenden Monomere **42** nur als Öl vorliegen.

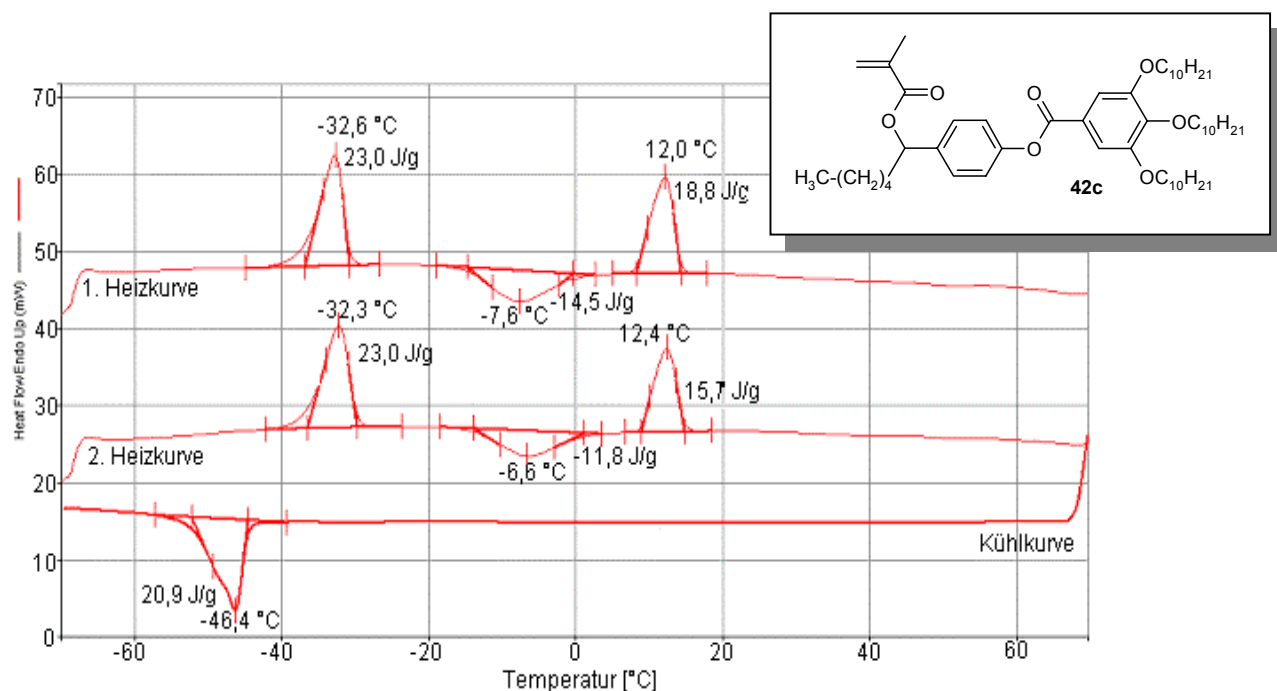


Abb. 30: DSC-Messung von 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-methylacrylate (**42c**)

Nur bei der Verbindung 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-methylacrylat (**42c**) sind bislang anhand der DSC-Messung unterhalb der Raumtemperatur Phasenübergänge zu beobachten (siehe Abb. 30). Bei einer Temperatur von $T = -32\text{ °C}$ schmilzt die Probe, um bei $T = -7\text{ °C}$ wenigstens zum Teil wieder zu kristallisieren. Der

Übergang in die isotrope Phase liegt bei $T = 12\text{ °C}$. Da die Übergangsenthalpien beim exothermen Signal und den zwei endothermen Signal niedriger liegen als bei dem ersten endothermen Signal, kann davon ausgegangen werden, dass nur ein Teil der Verbindung rekristallisiert ist. In diesem Fall handelt es sich wahrscheinlich um die Kristallisation der drei Alkylketten des Monomeren.

Obwohl die erwartete Flüssigkristallinität nicht beobachtet wurde, sind die Monomere als Bestandteil von Kompositen unter praktischen Bedingungen untersucht worden (Kapitel 3.2.2.5).

3.2.2.4 Polymerisation von 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methacrylat (**42c**)

Die Modelverbindung 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methacrylat (**42c**) wurde in THF mit 5 mol-% AIBN als Initiator bei 60 °C polymerisiert. Durch Fällung in Methanol wurde nach sechs Tagen aus der klaren Lösung ein wachsartiges Oligomer **49c** erhalten.

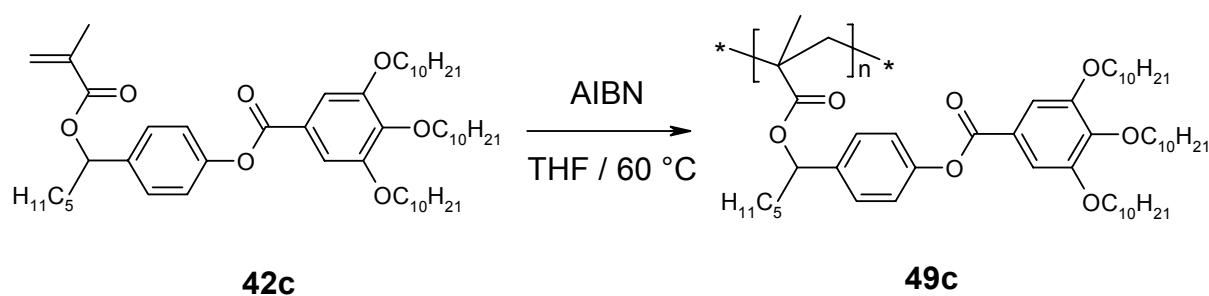


Abb. 31: Polymerisation von 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methacrylat (**42c**)

Das Oligomer **49c** wurde durch GPC und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, wobei sich die NMR-Signale des Polymeren im Vergleich zum Monomer stark verbreitert haben. Zudem sind die Signale der Methacrylatprotonen bei ca. 6 ppm und bei 2 ppm verschwunden, welches auf eine vollständige Umsetzung durch Polymerisation schließen lässt.

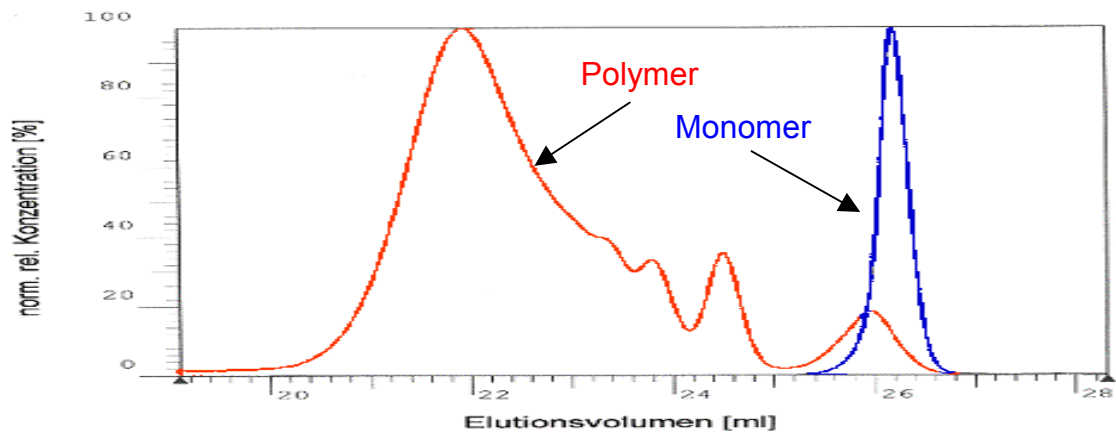


Abb. 32: GPC-Diagramm von Monomer **42c** und Polymer **49c**

In Abb. 32 ist das Elugramm des Oligomeren **49c** gegen das des Monomeren **42c** aufgetragen. Dabei ergibt sich ein mittleres Molgewicht von $M_w = 8912 \text{ g/mol}$, welches einem Polymerisationsgrad von etwa 10 entspricht. Im Elugramm kann noch ein geringer Restmonomergehalt beobachtet werden, sowie getrennte Maxima für das Di-, Tri- und Tetrameren.

Der geringe Polymerisationsgrad kann auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Der große, relativ starre Rest in direkter Nachbarschaft der polymerisierbaren Gruppe reduziert die Beweglichkeit der wachsenden Polymerkette und erschwert das Angreifen des Radikals an ein weiteres Monomer. Eine Verbesserung der Reaktivität sollte sich jedoch durch die Zugabe von kleineren und damit mobileren Comonomeren ergeben, wie dies bei den im folgenden Abschnitt beschriebenen Kompositen der Fall ist.

3.2.2.5 Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der neuen Monomere 41 und 42

Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Komposite wurden die Verbindungen **41**, **42** und **48** in einer größeren Menge synthetisiert und analog der Referenzprobe gemischt. Die Mischung des Duacementes (Referenz) besteht aus 31,64 Gew-% 1,6-bis-[2-methacryloyloxyethoxycabonylamino]-2,2,4-trimethylhexan, 7,81 Gew-% Decandioldimethacrylat, 60,08 Gew-% Füllstoff und 0,47 Gew-% Photoinitiator (1 : 1 Mischung aus Campherchinon und N,N-Diethyl-3,5-di-tertbutylanilin).

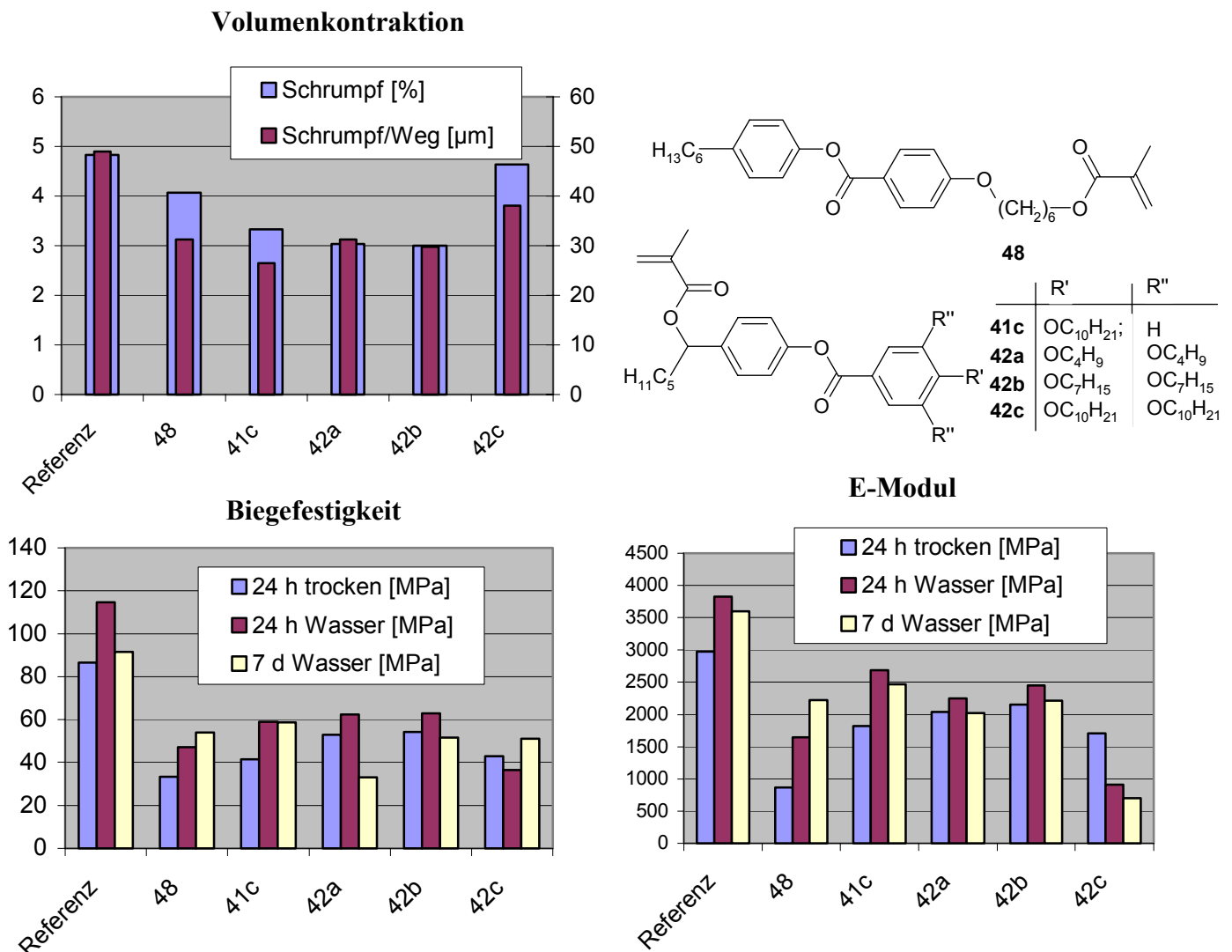


Abb. 33: Polymerisationsschrumpfung und mechanische Eigenschaften (Umrechnung von linearer Änderung (Schrumpfung/Weg) und Volumenabnahme (Schrumpfung) siehe Gleichung 2 auf Seite 6)

Bei den untersuchten Proben wurde Decandioldimethacrylat komplett durch das zu untersuchende Monomer ersetzt. Bei den Monomeren **42a**, **42b** und **42c** handelt es sich um Verbindungen auf Basis der Gallussäure, deren Alkylketten eine Länge von 4, 7 und 10 Kohlenstoffatomen aufweist. Diese Verbindungen liegen als Öl vor und lassen sich gut mit der Matrix mischen. Im Vergleich hierzu wurde die Verbindung **41c** mit nur einer C10-Alkylkette, sowie die lineare Vergleichssubstanz **48** untersucht.

In Abb. 33 sind die Werte der Proben und der Referenz für die Volumenkontraktion, Biegefestigkeit und der E-Modul dargestellt. Im Vergleich zu der Referenzprobe mit einer Volumenkontraktion von 4,8 % besitzen alle synthetisierten Verbindungen eine geringere Volumenabnahme bei der Aushärtung. Mit 3,0 % weist 1-{4-[(3,4,5-Triheptyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (**42b**) die geringste Volumenkontraktion auf. Die Verbindung **42c** mit drei Decyloxyalkylketten weist die größte Molmasse von 822,73 g/mol auf und besitzt einen Volumenschwund von 3,8 %. Abweichend von den Erwartungen besteht offensichtlich keine einfache Abhängigkeit zwischen der Volumenabnahme bei der Polymerisation und dem Molgewicht der Monomeren. Bei den neuen Kompositenmischungen könnten neben der Molmasse unterschiedliche Ordnungsgrade für den reduzierten Polymerisationsschwund verantwortlich sein.

Dagegen kommt es bei den Kompositen mit den Monomeren **41**, **42** und **48** zu einer Abnahme der mechanischen Stabilität im Vergleich zur Referenz. Dies kann zum Teil mit der Anzahl der vernetzungsfähigen Gruppen erklärt werden. Bei den untersuchten Kompositen wurde das Decandioldimethacrylat durch die neuen monofunktionellen Monomere ersetzt, die nicht zur Stabilisierung der Polymermatrix durch Vernetzen beitragen. Dies zeigt auch der Vergleich zwischen der Referenz und 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**), welche beide linear aufgebaut sind. Dadurch, dass die Verbindung **48** nur eine Methacrylgruppe aufweist, liegt die Biegefestigkeit und der E-Modul bei der dichter vernetzten Referenz um den Faktor 2 bis 3 höher.

Ein Vergleich zwischen der linear aufgebauten Vergleichssubstanz 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**) und der Verbindung 1-{4-[(3,4,5-Decyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (**41c**) mit der Methacrylfunktion in der Nähe der mesogenen Gruppe zeigte sich eine Verbesserung der mechanischen Stabilität bei Anwesenheit der verzweigten Verbindung **42**. Diese Ergebnisse bestätigen die

Überlegungen gemäß Abschnitt 3.2.2, dass ein direkt an das Polymerrückgrat gebundenes aromatische Gerüst dem Netzwerk eine höhere Stabilität verleiht. Ein ähnlicher Effekt kann beim Vergleich zwischen Polyacrylaten und Polymethacrylaten beobachtet werden, wobei die zusätzliche Methylgruppe dem Polymer ein höhere Steifigkeit verleiht, die sich durch einen höheren Glasübergang bemerkbar macht.

Die mechanischen Eigenschaften der Materialien, die in Gegenwart der Gallussäureprodukte **42a** und **42b** hergestellt wurden, unterscheiden sich nicht signifikant. Die Verbindung **42c** mit dem höchsten Molgewicht zeigt die geringste Biegefestigkeit und den kleinsten E-Modul. Dies lässt sich auf die hohe Flexibilität der Decanoxy-Flügelgruppen zurückführen. Hinzu kommt, dass die Härte dieses Komposites innerhalb des Messzeitraums wahrscheinlich durch die Aufnahme von Wasser stark abnimmt, die durch Vernetzungsgrad und Hydrophilie des Polymeren bestimmt wird. Weiterhin könnte das eingelagerte Wasser zu einer hydrolytischen Spaltung des Polymers führen. Dies ist jedoch bei Methacrylestern unter den Bedingungen der Wasserlagerung bei 37 °C sehr unwahrscheinlich.

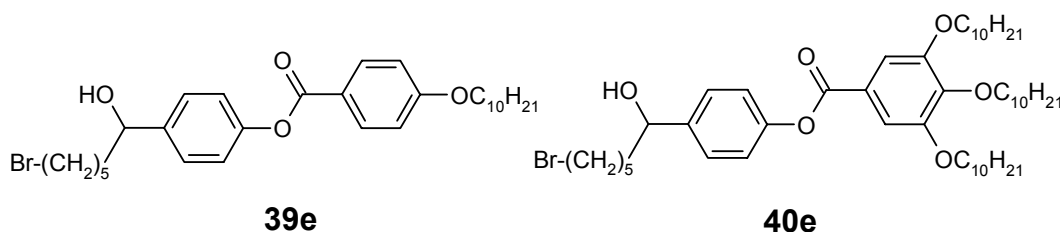


Abb. 34: Ausgangsverbindung zur Dimerisierung

Es konnte demnach eine Verbesserung bei der Volumenkontraktion erreicht werden. Um aber eine höhere mechanische Härte zu realisieren, müssten vergleichbare Dimere synthetisiert werden, die den Vernetzungsgrad erhöhen. Versuche zur Dimerisierung der Verbindungen durch Einführen einer Bromidgruppe am Ende der Flügelgruppe sind bereits realisiert (Abb. 34). Es bedarf aber noch weitere Anstrengungen, um das gewünschte Ziel durch Etherbildung mit einem Diol zu realisieren.

3.3 Theorie und Synthese von geordneten, multifunktionellen Monomeren

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass eine Vororientierung der Monomere während der Polymerisation eine Reduktion der Volumenkontraktion bewirkt. Um die Brownsche Molekularbewegung weiter einzuschränken, sollte der Abstand der Monomere so reduziert werden, dass diese über eine möglichst starre Bindung gekoppelt sind (siehe Abb. 35). Durch die Verwendung eines linearen Oligomeren ließe sich der Polymerisationsschrumpf gegen Null senken. Diese Materialien erlauben jedoch keine praxisgerechte Verarbeitung. Dagegen besitzen hochverzweigte Oligomere^{56,57} durch ihre kompakte Form eine vergleichsweise niedrige Viskosität im Bezug auf ihre Masse. Die geringe Volumenkontraktion dieser Verbindungen beim Vernetzen ist dadurch zu erklären, dass schon eine Vielzahl an Bindungen bestehen und nicht mehr während der Polymerisation gebildet werden. Außerdem konkurriert die intramolekulare mit der intermolekularen Vernetzung, wodurch nicht alle neuen Bindungen zur einer Vernetzung führen. Ein Nachteil der hochverzweigten Oligomere besteht jedoch darin, dass sie relativ flexibel sind und eine geringe mechanische Stabilität besitzen.

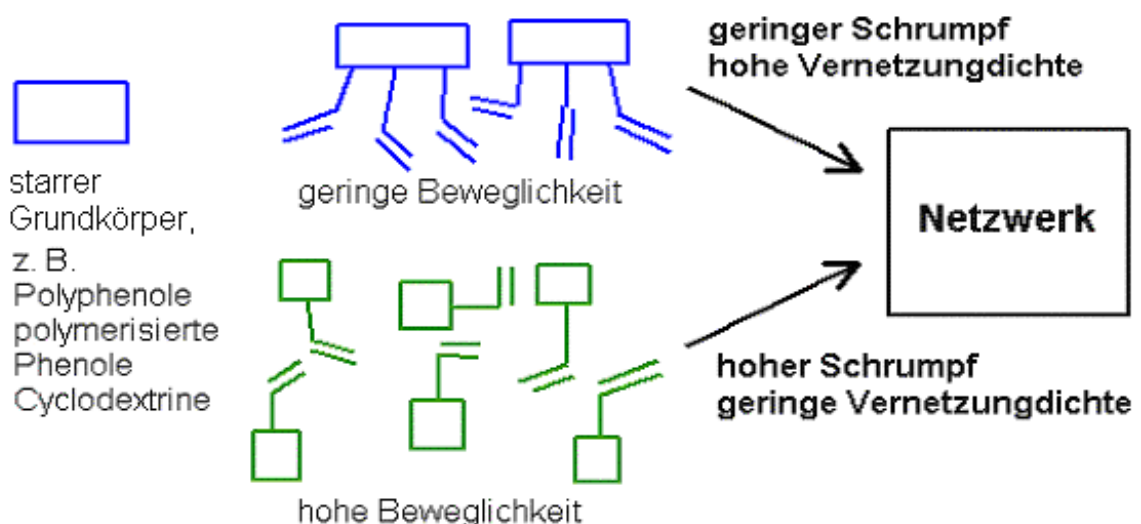


Abb. 35: Polymerisationsschrumpf bei geordneten, multifunktionellen Monomeren

In den nächsten Kapiteln werden eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen vorgestellt, die

im Gegensatz zu hochverzweigten Oligomeren eine definierte Struktur besitzen. Im Fall der Polyphenole und den enzymatisch polymerisierten Phenole sind die Methacrylgruppen relativ starr über aromatische Systeme gebunden. Das modifizierte β -Cyclodextrin erhält durch seine relativ starre Ringform die gewünschte Steifigkeit. Die Methacrylgruppen sitzen vergleichsweise dicht beieinander, so dass auch hier die Möglichkeit der inter- und intramolekularen Polymerisation besteht. Durch diesen Aufbau der Moleküle kann einerseits sichergestellt werden, dass die entstehenden Polymere hochverzweigt sind und gleichzeitig der Polymerisationschrunpf reduziert wird. Bei den meisten dieser Vernetzern besteht der einzige Nachteil jedoch im zu hohen Schmelzpunkt von oberhalb 35 °C, so dass diese nur als Additive oder Zusätze praktikabel Verwendung finden können.

3.3.1 Polyphenole

Zu den Polyphenolen gehören alle aromatischen Verbindungen, die mindestens zwei phenolische Hydroxygruppen pro Molekül besitzen^{89,90}. Zahlreiche Verbindungen kommen in der Natur vor, wie z. B. als Farb-, Geschmacks- und Geruchsstoffe sowie bestimmte Ballaststoffe. Zu den bekanntesten Vertretern dieser weit gefächerten Substanzklasse gehören die einfachen Vertreter der Di- und Trihydroxybenzole, wie z. B. Hydrochinon oder Gallussäure, aber auch die höhermolekularen Verbindungen wie den Flavonoide. So groß wie die Vielzahl der Polyphenole, so umfangreich sind auch ihre biologischen Wirkungen, die von antikanzinogen^{91,92}, antioxidierend, antimikrobiell über die Hemmung von Entzündungen und der Blutgerinnung reichen.

Die Verwendung der Polyphenole in dieser Arbeit beruht auf der hohen Dichte der funktionellen Gruppen, der guten Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen, sowie der zum Teil unbedenklichen Wirkung auf den menschlichen Körper.

3.3.1.1 Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure- und Gallussäureverbindungen

Die 2,4-Dihydroxybenzoesäure (**51**) und die Gallussäure (**53**) gehören zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Naturstoffen, die mit zwei, bzw. drei phenolischen Hydroxygruppen und der Carbonsäuregruppe eine hohe Funktionalitätsdichte besitzen. Aus diesem Grund stellen sie gute Ausgangsverbindungen für die Synthese von neuen Vernetzermolekülen dar. Typische Vernetzer in der Dentaltechnik, wie z. B. Triethylenglycoldimethacrylat oder Urethandimethacrylate, besitzen jeweils eine Methacrylgruppe auf beiden Seiten einer mehr oder weniger flexiblen Kette. Im Gegensatz hierzu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die räumlich fixierten Hydroxygruppen der Polyphenole mit Methacrylsäure verestert und die Carbonsäuregruppe mit verschiedenen Resten umgesetzt. Damit befinden sich die zwei bzw. drei vernetzungsfähigen Gruppen auf einer Seite der Verbindung. Durch die räumliche Nähe der in der Bewegung eingeschränkten Methacrylgruppen sollte sich der Effekt der Volumenkontraktion reduzieren, sowie die Härte der Produkte im Vergleich zu anderen Monomeren erhöhen lassen.

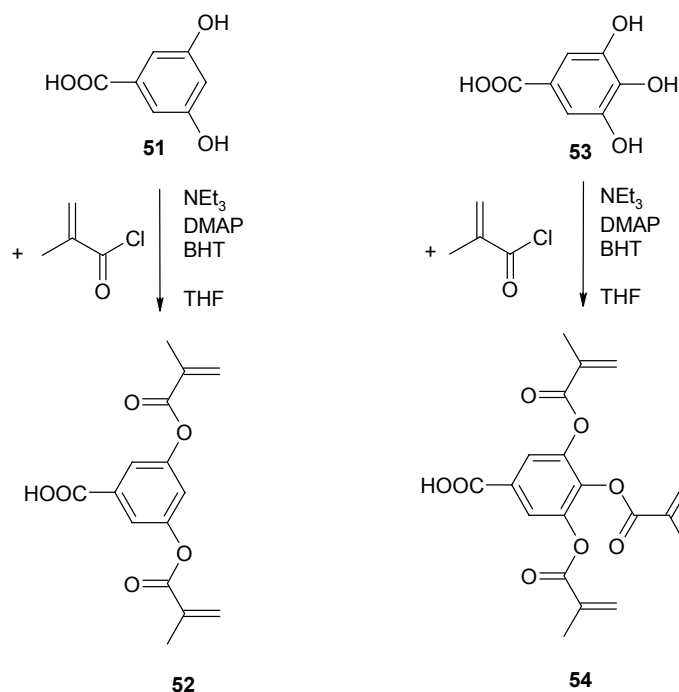


Abb. 36: Veresterung von Dihydroxybenzoesäure (**51**) und Gallussäure (**53**) mit Methacrylsäurechlorid

Wie in Abb. 36 dargestellt, wurden die 3,5-Dihydroxybenzoesäure (**51**), bzw. die Gallussäure (**53**) in Gegenwart von Triethylamin und des Inhibitors Butylhydroxytoluol (BHT) mit

Methacrylsäurechlorid verestert. Die Produkte **51** und **53** wurden durch Fällen in Wasser erhalten.

Wie schon in der Einleitung beschrieben, kann durch eine Erhöhung der Gesamtmolmasse pro vernetzungsfähiger Gruppe der Effekt der Volumenkontraktion reduziert werden. Zu diesem Zweck wurde die verbliebene freie Carbonsäuregruppe mit verschiedenen Resten umgesetzt. Wie in Abb. 37 dargestellt, wurde 3,5-Di(methacryloyl)benzoesäure (**52**) mit Hydrochinonmonopropylether und -monohexylether verestert.

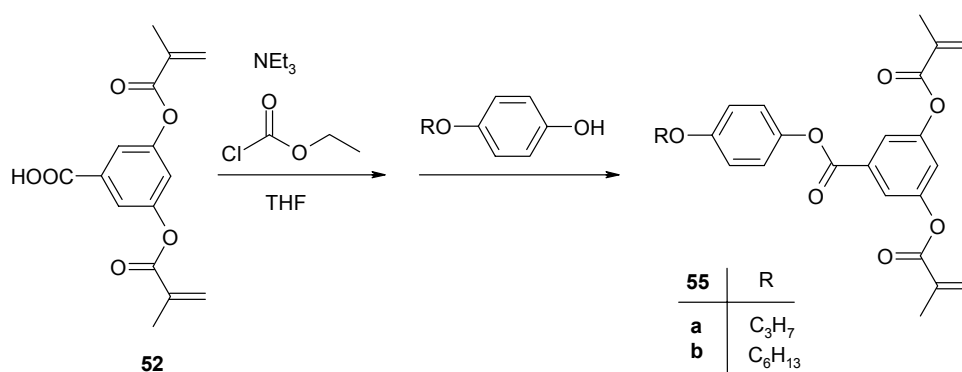


Abb. 37: Veresterung der freien Carbonsäuregruppe über die Methode des gemischten Anhydrids

Dabei erwies sich die Methode durch Aktivierung über das gemischte Anhydrid mit Chlorameisensäureethylester als besonders vorteilhaft. Das Produkt **55a** und **55b** wurden schließlich in dieser Eintopfreaktion durch Umsetzen des gemischten Anhydrids mit den Phenolen Hydrochinonmonopropylether bzw. -monohexylether erhalten.

Der Hydrochinonmonopropylether wurde durch die Williamson-Synthese⁹³ des Natriumalkoholats des Hydrochinonmonobenzylethers mit 1-Bromhexan und anschließender reduktiver Spaltung der Schutzgruppe synthetisiert.

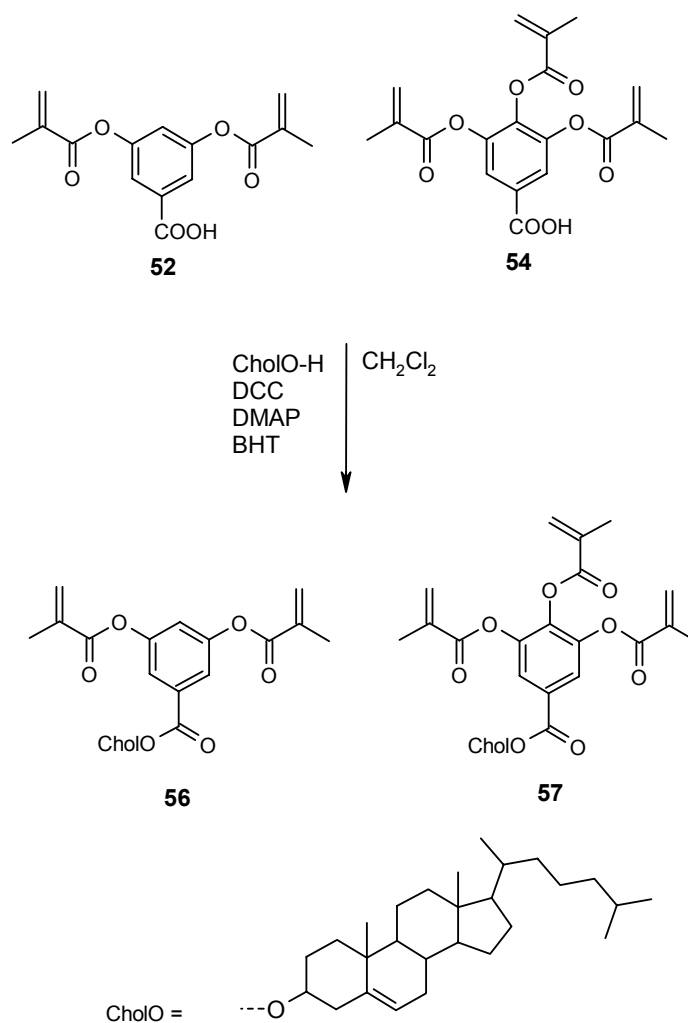


Abb. 38: Veresterung von **52** und **54** mit Cholesterin

Zusätzlich wurde Di(methacryloyl)benzoesäure (**52**) und 3,4,5-Tri-(methacryloyl)benzoesäure (**54**) mit Cholesterin verestert. Das häufig verwendete Mesogen Cholesterin bietet durch seine relativ hohe Masse bei gleichzeitig relativ starrem Atomgerüst günstige Voraussetzungen zur Bildung von Vernetzern mit einem geringen Volumenschwund bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilisierung. In diesem Fall wurde der Ester durch die Aktivierung der Hydroxygruppe mit Dicyclohexylcarbodiimid und Dimethylaminopyridin als Katalysator synthetisiert.

Die synthetisierten Verbindungen **56** und **57** wurden mit Standardanalyseverfahren untersucht.

In den IR-Spektren der Monomere **55a**, **55b**, **56** und **57** sind die C=O-Valenzschwingungen der Methacrylsäureester bei etwa $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Bei den Cholesterinderivaten **56** und **57** wird zusätzlich bei $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ die Carbonylschwingung des Benzoesäurecholes-

terinesters beobachtet. Durch die C=C-Doppelbindungsschwingung bei $\tilde{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$ konnte die Methacrylgruppe eindeutig charakterisiert werden. Dagegen treten die O-H-Valenzschwingungen der Edukte oberhalb von $\tilde{\nu} = 3200 \text{ cm}^{-1}$ für die Hydroxygruppen und unterhalb von $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ für die Carbonsäuregruppe nicht mehr auf.

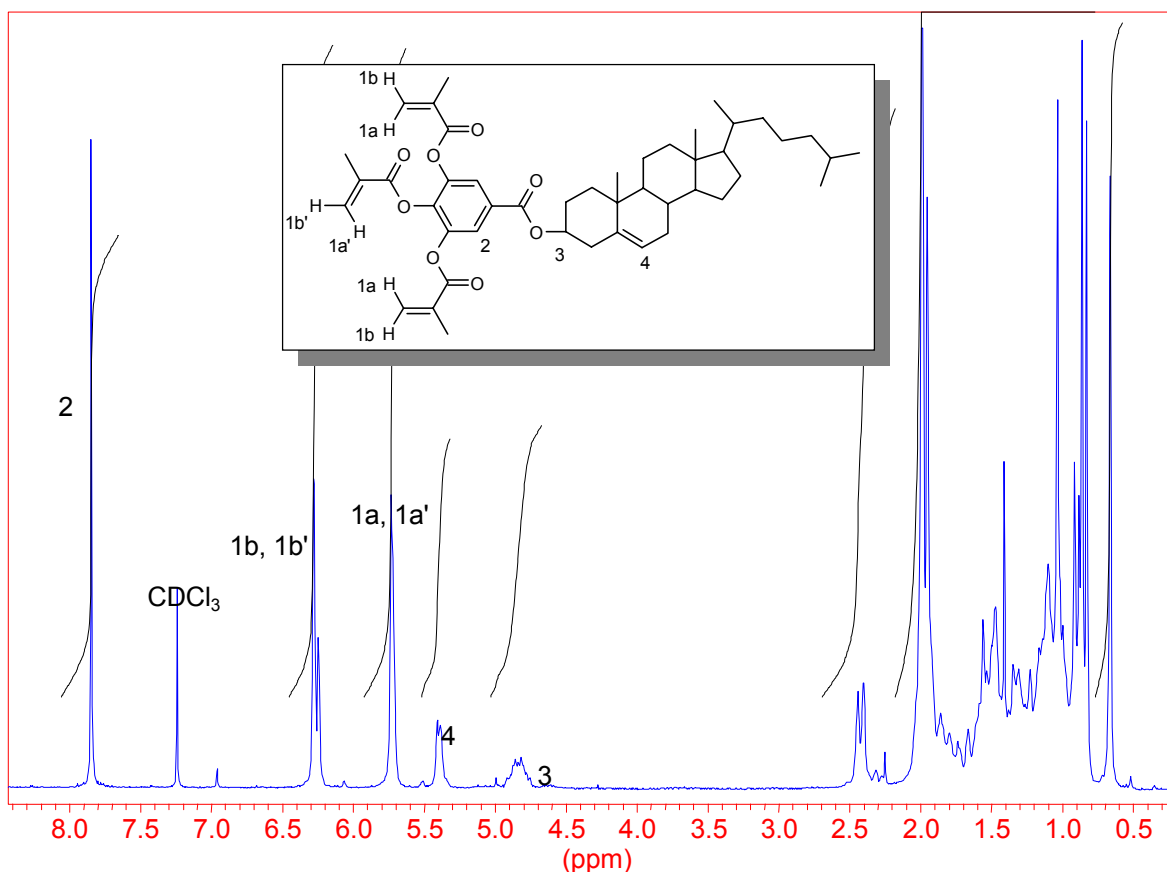


Abb. 39: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 57

Anhand der ¹H-NMR-Spektrum können die Signal bei $\delta = 6,3 \text{ ppm}$, $\delta = 5,7 \text{ ppm}$ und $\delta = 2,0 \text{ ppm}$ eindeutig den Protonen der Methacrylgruppe zugeordnet werden. Bei den Verbindungen 55 und 56 auf Basis der 3,5-Dihydroxybenzoesäure sind im Aromatenbereich bei $\delta = 8,0$ bis $6,8 \text{ ppm}$ ein Doublett und ein Triplet zu beobachten. Bei den Verbindungen 55a und 55b erscheinen in diesem Bereich zusätzlich die beiden Doubletts des zweiten Aromaten. Dagegen zeigt die Gallussäureverbindung 57 (Abb. 39) nur bei $\delta = 7,8 \text{ ppm}$ ein Singulett der zwei einzigen aromatischen Protonen. Zusätzlich sind die für Cholesterinester typischen Multipletts bei $\delta = 5,4 \text{ ppm}$ und $\delta = 4,8 \text{ ppm}$ zu sehen.

3.3.1.2 Thermische Analyse der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindungen **55a** und **55b**, sowie der Gallussäureverbindungen **56** und **57**

Aufgrund der gestreckten Struktur der neuen Monomeren ließen sich bei den Verbindungen **55a**, **55b**, **56** und **57** auf Basis von 2,4-Dihydroxybenzoesäure und Gallussäure flüssigkristalline Eigenschaften erwarten. Dies hatte sich jedoch bei den Verbindungen mit den Resten Hydrochinonmonopropylether **55a** und Hydrochinonmonohexylether **55b** bisher nicht bestätigt. Sie zeigen weder im Polarisationsmikroskop noch bei der DSC-Messung Hinweise auf eine flüssigkristalline Phase.

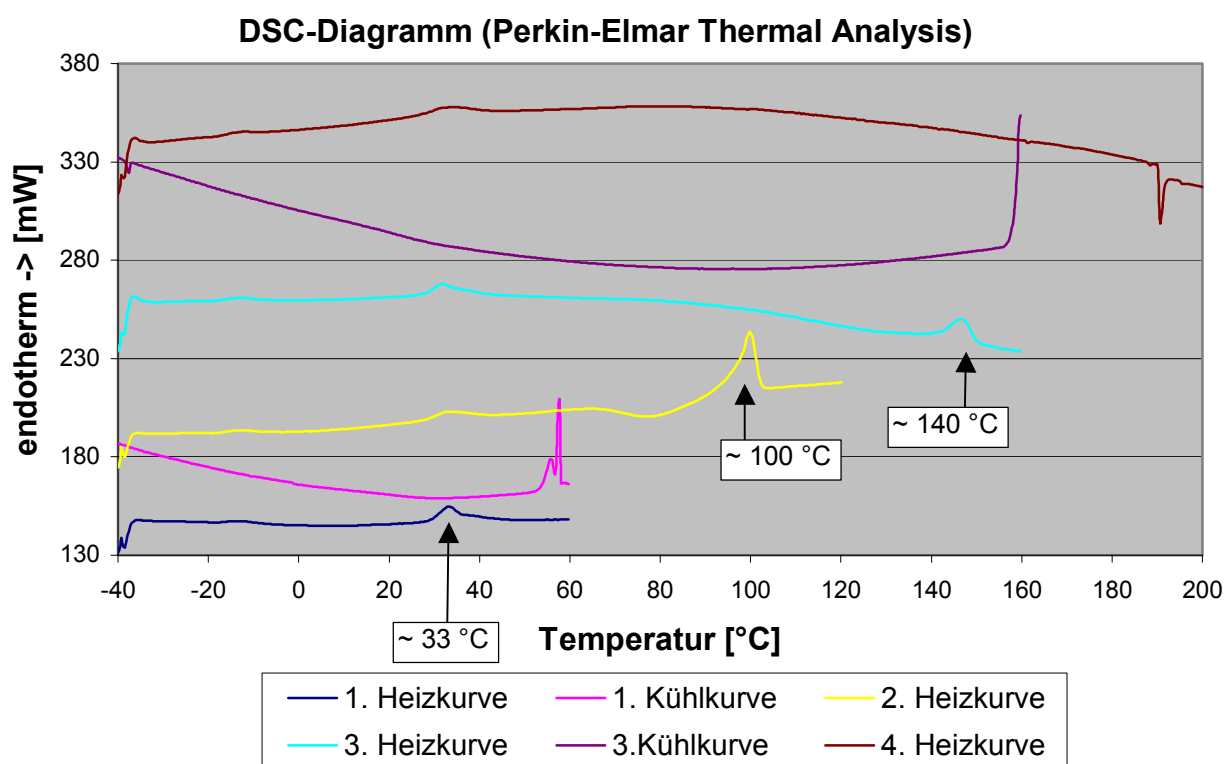


Abb. 40: DSC-Diagramm der Verbindung Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryl)benzoat (**57**)

Auch bei der Verbindung Cholesteryl-3,5-di(methacryl)benzoat (**56**) ist im Polarisationsmikroskop keine flüssigkristalline Phase zu erkennen. Die glasartig erstarrte Probe schmilzt über einen breiten Bereich von 30 °C bis 45 °C, ohne dass eine Doppelbrechung zu erkennen ist. In der zweiten Heizkurve des DSC-Spektrums zeigt die Verbindung **56** bei einer Heizrate von 10 °C pro Minute ein breites Schmelzsignal mit zwei, nicht basisliniengetrennten Maxima von 33 °C und 35 °C.

Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryl)benzoat (**57**) schmilzt gemäß Polarisationsmikroskopie zwischen 30 °C und 40 °C zu einer isotropen Flüssigkeit, die nach kurzem Tempern bei 51 °C rekristallisiert. Bei 81 °C erstarrt die Probe komplett, bevor sie ab 95 °C eine viskose flüssigkristalline Phase zeigt. Bei etwa 145 °C wird die Probe nochmals isotrop. Dabei wird die Messung durch den Beginn der Polymerisation oberhalb von 100 °C erschwert. Auch aus diesem Grund erstarrt die Probe beim Abkühlen klar. Dieses Ergebnis wurde durch DSC-Messung verifiziert.

Die komplette Messung der Probe **57** erfolgte mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C pro Minute (Abb. 40). In der ersten Heizkurve wurde ein Bereich von -40 °C bis 60 °C erfasst, wobei ein Schmelzsignal bei 33 °C erhalten wurde. In der darauffolgenden Abkühlkurve wurde aber das entsprechende Kristallisationssignal nicht beobachtet. Die zweite Heizphase erfolgte im Temperaturintervall von -40 °C bis 120 °C, wobei die Substanzprobe erneut bei 33 °C ein endotherme Schmelzsignal zeigte. Ab etwa 70 °C konnte ein exothermes Verhalten der Probe beobachtet werden, welches bei 100 °C direkt in ein starkes endothermes Signal übergeht. Das dritte Aufheizen erfolgte bis 160 °C. Neben dem Schmelzsignal bei 33 °C zeigte die Verbindung **57** ab 80 °C erneut ein permanenter exothermer Verlauf. Jedoch tritt anstelle des Signals bei 100 °C ein Übergang bei 147 °C auf. Ein erneutes viertes Aufheizen erfolgte bis 200 °C, wobei nur noch der exotherme Abfall ab 80 °C beobachtet werden kann.

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen und die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie lassen sich wie folgt deuten. Bedingt durch die Aufarbeitung wurde ein amorphes Produkt **57** erhalten, welches bei 33 °C erweicht. Im Bereich von 70 °C bis 100 °C kommt es zu einer Kristallisation mit einem anschließenden Aufschmelzen. Die flüssigkristalline Phase bleibt bis zum Klärpunkt bei 147 °C bestehen. Das Vorhandensein dieser LC-Phase wird durch die Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop bestätigt, die Art der Phase konnte aber nicht näher bestimmt werden. Aufgrund der drei Methacrylgruppen im Molekül tritt zusätzlich ab 80 °C eine spontane thermische Polymerisation auf. Dadurch kommt es beim Abkühlen zu keiner erneuten Kristallisation und während der dritten und vierten Aufheizphase konnten die LC-Übergänge nicht mehr beobachtet werden. Die Polymerisation der Probe während der DSC-Messung wird zusätzlich durch die Intensitätsabnahme der C=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum bestätigt.

Versuche zur Verhinderung der spontanen Polymerisation durch Zugabe eines Inhibitors sind bislang noch nicht durchgeführt worden.

3.3.1.3 Polymerisation der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindungen **55a** und **55b**

Die Polymerisation der wachsartigen Verbindungen 4-(Propyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (**55a**) und 4-(Hexyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (**55b**) in Anwesenheit von 5 mol-% des Initiators AIBN erfolgte sowohl in Substanz bei 80 °C (30 min) als auch in THF-Lösung bei 60 °C (12 Stunden). In allen Fällen wurden erwartungsgemäß völlig unlösliche Polymere erhalten.

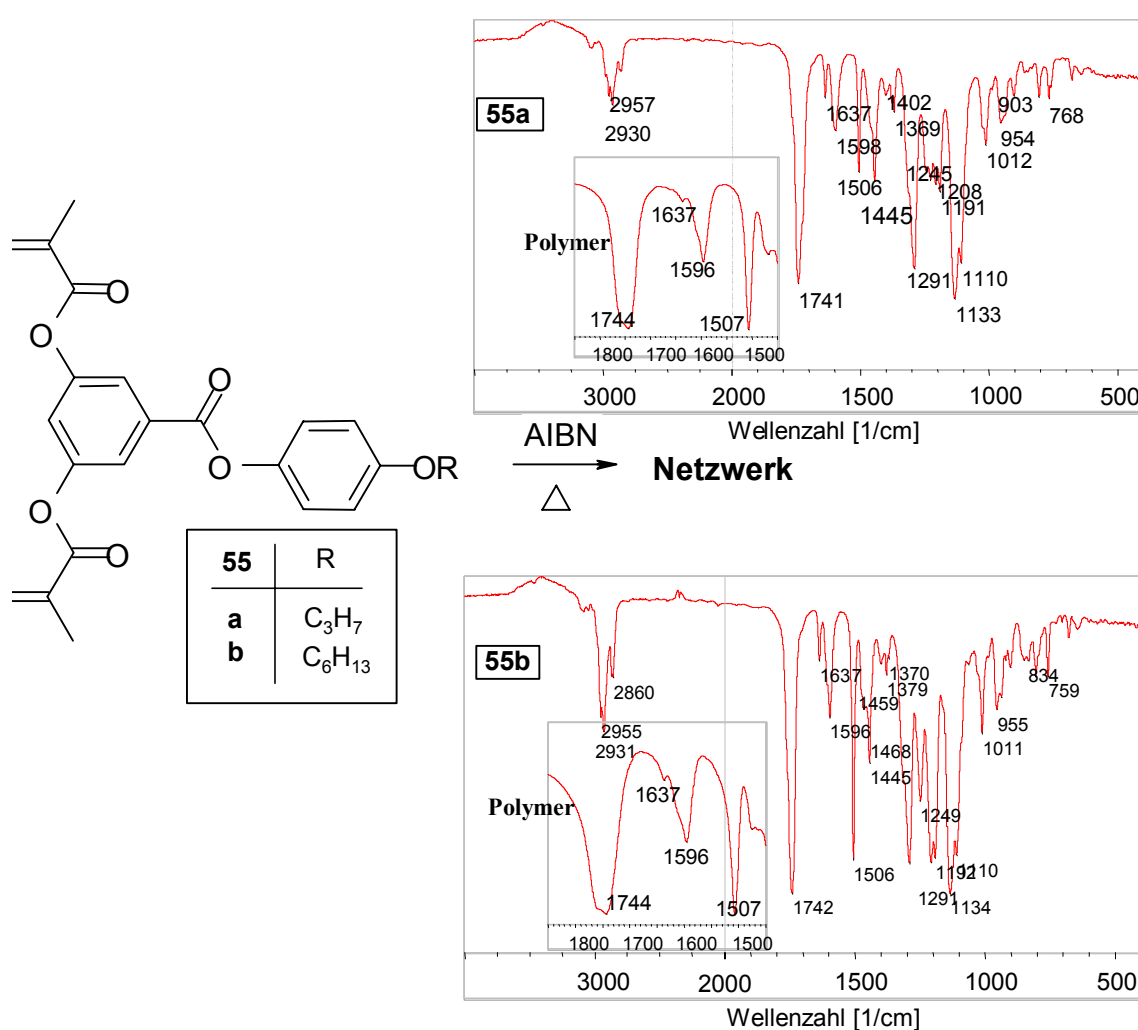


Abb. 42: Verfolgung der Polymerisation mittels IR-Spektroskopie durch Aufspaltung der Carbonylbande bei 1741 cm⁻¹ und der Abnahme der Doppelbindungsbande bei 1637 cm⁻¹

Aufgrund der Unlöslichkeit wurden die Polymere nur mittels IR-Spektroskopie untersucht. Wie in Abb. 42 zu sehen ist, werden die Signale der Polymere breiter und die typische Bande

der C=C-Doppelbindung bei 1637 cm^{-1} nimmt stark ab. Durch die Bildung der Netzwerke kann keine 100 %ige Umsetzung erfolgen, wodurch diese Signale nicht vollständig verschwinden. Eine genaue Aussage über den Konvertierungsgrad der Doppelbindung anhand der IR-Spektren konnte nicht gemacht werden. Jedoch aufgrund der Aufspaltung der Carbonylbande in 2 Signale mit nahezu gleicher Intensität und der starken Abnahme der C=C-Doppelbindungsschwingung kann von einem 60 %igen Mindestumsatz ausgegangen werden.

Die thermische Analyse der Polymere ergab weder einen Schmelzpunkt noch einen Glasübergang.

3.3.1.4 Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen unter Verwendung der 2,4-Dihydroxybenzoesäureverbindung 55a, 55b und dem Gallussäurederivat 57

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die These aufgestellt, dass sich durch eine räumliche Vororientierung der polymerisierbaren Gruppen eine Reduktion der Volumenkontraktion bei gleichzeitigem Erhalt oder Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ergeben sollte. Zur Validation wurden Komposite aus 31,6 Gew-% Urethandimethacrylat, 60,1 Gew-% anorganischer Füllstoff und 0,5 Gew-% einer Mischung aus Campherchinon und N,N-Diethyl-3,5-di-*tert*-butylanilin als Photoinitiator hergestellt.

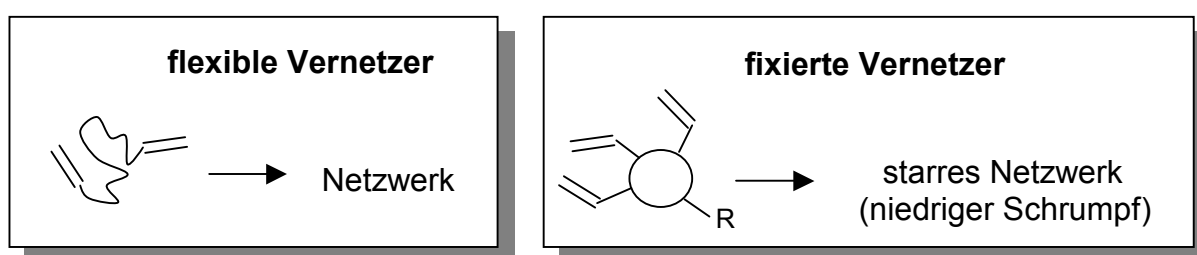
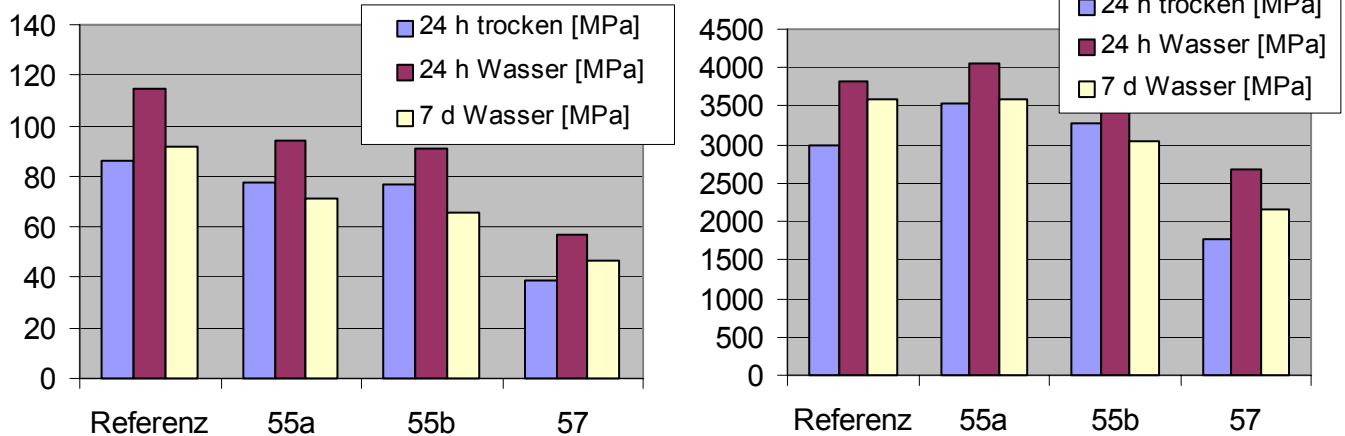
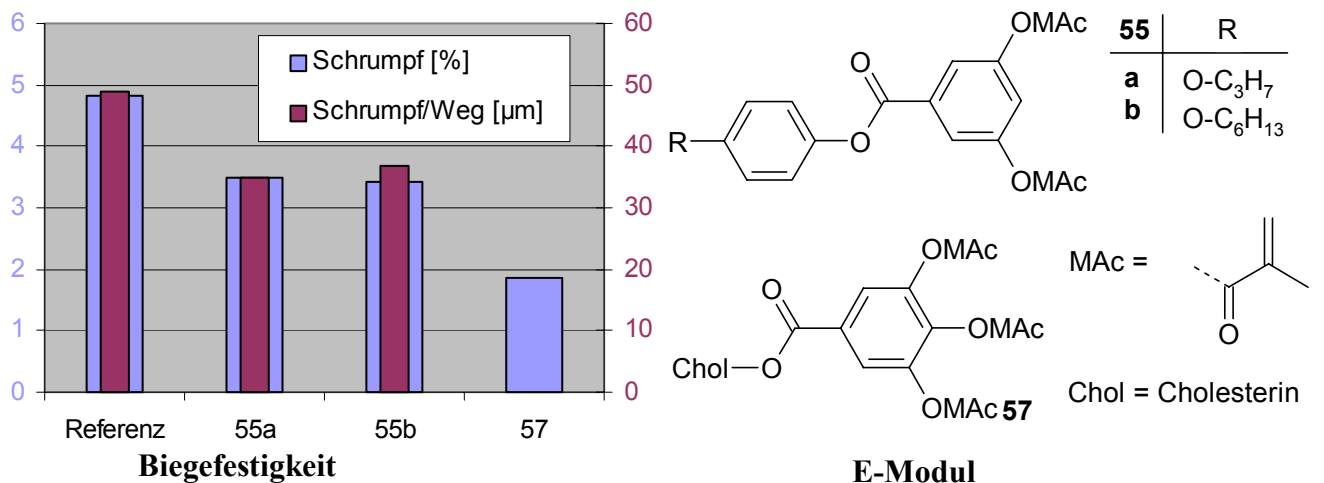


Abb. 43: Schematische Darstellung zur Auswirkung von flexiblen bzw. fixierten Vernetzern

Die Referenz enthält noch 7,8 Gew-% Decandioldimethacrylat, welches bei den neuen Kompositen durch die synthetisierten Monomere 55a, 55b und 57 ersetzt wurde.

Volumenkontraktion

Abb. 44: Polymerisationsschumpf und mechanische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Volumenabnahme, der Biegefestigkeit und des E-Moduls sind in Abb. 44 aufgetragen.

Wie vermutet, zeigen die Komposite mit den neuen Monomeren im Vergleich zur Referenzprobe eine geringere Volumenkontraktion. Dabei kann die Abnahme des Polymerisationsschumpfes von 4,8 % auf 3,5 % bzw. 3,4 % bei den Verbindungen mit dem Hydrochinonpropyletherrest und -hexyletherrest nur zum Teil mit dem leicht höheren Molgewicht der Monomeren erklärt werden. Von großer Bedeutung ist hier sicherlich die starre Anordnung der Methacrylgruppen im Vergleich zum flexiblen Decandioldimethacrylat. Wie in Abb. 43 skizziert, resultierte die Reduktion des Volumenschumpfes durch die Verwendung der starren Vernetzer **55a** und **55b**. Diese räumliche Vororientierung wird durch

die Fixierung der Methacrylgruppen an einem Aromaten erreicht. Eine Weiterführung dieses Konzeptes stellt die Verbindung **57** auf der Basis der Gallussäure dar, wo drei Methacrylreste über die Hydroxygruppen an den Aromaten gebunden sind. Hier liegt der Polymerisationsschrumpfung bei 1,9 %. Zwar besitzt die Verbindung **57** durch die Cholesterylgruppe eine höhere Gesamtmolmasse als die Vernetzer **55a** und **55b**, durch die dritte Methacrylgruppe bleibt jedoch das relative Molgewicht pro polymerisierbare Gruppe nahezu konstant. Aus diesem Grund kann auch in diesem Fall die Reduktion des Polymerisationsschrumpfes nicht alleine der höheren Molmasse beruhen. Dies bestätigt die These, dass starre Vernetzer eine reduzierten Volumenkontraktion während der Polymerisation bewirken.

Die Biegefestigkeit der Materialien aus den drei neuen Monomeren ist gegenüber der Referenz geringer, jedoch nur die Verwendung der Cholesterylverbindung **57** wirkt sich deutlich auf die mechanischen Eigenschaften aus. Durch die relativ dichte Anordnung der drei Methacrylgruppen kann es zu einer intramolekularen Polymerisation kommen, wodurch sich die Anzahl der Vernetzungspunkte reduzieren würde. Die geringere Vernetzungsdichte bewirkt eine Reduzierung der mechanischen Stabilität. Die Biegefestigkeit bei diesem Komposite ist mit ca. 50 MPa nur etwa halb so hoch wie bei der Referenz. Auch der für Zahnfüllungen wichtigere E-Modul ist aus dem selben Grund bei diesem Material relativ gering. Die beiden Mischungen mit den Monomeren **55a** und **55b** auf der Basis von Dihydroxybenzoesäure besitzen dagegen zur Referenz vergleichbare bis leicht höhere E-Module. Dabei ist die übliche Wirkung der Hexyloxygruppe als Weichmacher zu beobachten, welche die mechanischen Stabilität im Vergleich zur analogen Verbindung mit der Propyloxygruppe leicht reduziert.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von sogenannten starren Vernetzern zu einem reduzierten Polymerisationsschrumpfung führt. Auch die mechanischen Eigenschaften sind bei den Materialien mit den Vernetzern **55a** und **55b** vergleichbar denen der Referenzprobe. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wäre es jedoch wünschenswert für das E-Modul und die Biegefestigkeit Werte zu erhalten, die dem Dentin und Zahnschmelz entsprechen. Um dieses Ziel zu erreichen könnte einerseits ein höherer Anteil an fixierten Vernetzern in den Mischungen eingesetzt werden. Auf der anderen Seite wäre es denkbar, neue Strukturen aufzubauen, wobei mehrere vernetzungsfähige Gruppen über größere aromatische Systeme fixiert sind. Solche Verbindungen werden in den nächsten Kapitel beschrieben.

3.3.2 Polymerisierbare Phenole

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Synthese und Verwendung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure- und Gallussäureverbindungen zur Herstellung von starren Vernetzern dargestellt. Im Gegensatz dazu wird in diesem Kapitel die Synthese von direkt verknüpften, aromatischen Oligomeren beschrieben, die für die Herstellung von steifen Vernetzern genutzt werden können. Diese Phenyl-Phenyl verknüpften Polyaromaten besitzen naturgemäß eine sehr steife Polymerkette und eine entsprechend hohe Anzahl an Hydroxygruppen. Durch die Veresterung mit polymerisierbaren Resten entstehen hochvernetzungs-fähige Verbindungen. Die Mischung dieser Vernetzer mit handelsüblichen flüssigen Monomeren und Füllstoffen sollte nach der Polymerisation hochfeste und verschleißbeständige Polymere ergeben. Weitere potentielle Eigenschaften dieser innovativen Substanzklasse sind auch weiterhin eine geringe Volumenkontraktion, gute Kontakteigenschaften zum Dentin und den Füllmaterialien, eine geringe Quellbarkeit und Penetration verschiedener Lösungsmittel (z. B. auch Speichel) und eine gute Bioverträglichkeit.

3.3.2.1 Mechanismus und Synthese der mit HRP katalysierten enzymatischen Polymerisation von Phenolen

Die oxidative Polymerisation von Phenolen und aromatischen Aminen mit dem Enzym Horseradish Peroxidase (HRP) ist ein elegantes Verfahren zur Bildung von Polyphenolen^{94,95,96}. Diese enzymatische Polymerisation stellt eine potenzielle Alternative im Vergleich zur klassischen Synthese von Phenolformaldehydharzen dar, wobei vor allem der geringere Aufwand und der Verzicht auf Formaldehyd hervorzuheben sind.

Bisher wurde bereits ein Vielzahl an Phenolen und Anilinen enzymatisch mit HRP polymerisiert. Das Enzym Horseradish Peroxidase (HRP) besitzt ein Molekulargewicht von etwa 40000 Dalton und als reaktives Zentrum eine Protoporphirin IX Gruppe⁹⁷. Die optimale enzymatische Aktivität ist in wässrigen Mischungen mit einem pH-Wert von 5,5 - 7,5 gegeben. Die Zugabe eines organischen Lösungsmittels ist nötig, um die Löslichkeit der Monomere und Polymere zu erhöhen. Zwar ist die Enzymaktivität bei einem hohen Wasseranteil am größten, jedoch sinkt dadurch die Löslichkeit der Polymere, so dass diese schon bei einem niedrigen Polymerisationsgrad ausfallen und nicht weiter für Wachstumsreaktionen zur Verfügung stehen. Nach dem heutigen Kenntnisstand verläuft der Mechanismus der Polymerisation über die Oxidation der Phenole und der anschließenden Rekombination der Radikale^{98,99}. Durch zugesetztes Wasserstoffperoxid wird zunächst das Enzym HRP zweifach oxidiert. Im reaktiven Zentrum wird das Eisen III zu Eisen IV und das Porphyringerüst zum Radikalkation oxidiert. Dieser Elektronenmangel wird nacheinander durch zwei Phenole ausgeglichen, die zum Phenoxyradikal oxidiert werden. Das oxidierte monomere Phenol dimerisiert durch Rekombination über eine ortho- oder para-Verknüpfung. Von einem Phenoxyradikal wird schließlich ein weiteres Elektron auf das Dimer übertragen, wodurch es zu einer Kettenverlängerung kommt. Die folgenden Radikalüberträge und Rekombinationen lassen das Polymer stetig wachsen, bevor es aufgrund von Unlöslichkeit der Reaktion entzogen wird.

Die Synthese der zur Polymerisation eingesetzten Monomere erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften. Zur Herstellung von Dihydroxybiphenylmonobenzoat (**60**) und -methacrylat (**58**) wurde die Vorschrift von Schotten und Baumann⁹³ angewendet. Auch die Synthese von

N-Hydroxyphenylmaleinimid (**62**) ist bekannt¹⁰⁰.

Im Gegensatz zu A. Tiba et. al., die Multimethacrylate auf Basis von Oligobisphenol A mit einem Polymerisationsgrad von exakt vier enzymatisch synthetisiert haben¹⁰¹, bestand das Ziel dieser Arbeit in der Synthese von höheren Oligomeren. Zudem sollten die vernetzungsfähigen Gruppen direkt über die Hydroxygruppe an dem Aromaten gebunden sein, um beim Vernetzen durch die starre Polymerkette des polymerisierten Phenols eine höhere Härte des Endprodukt zu erreichen.

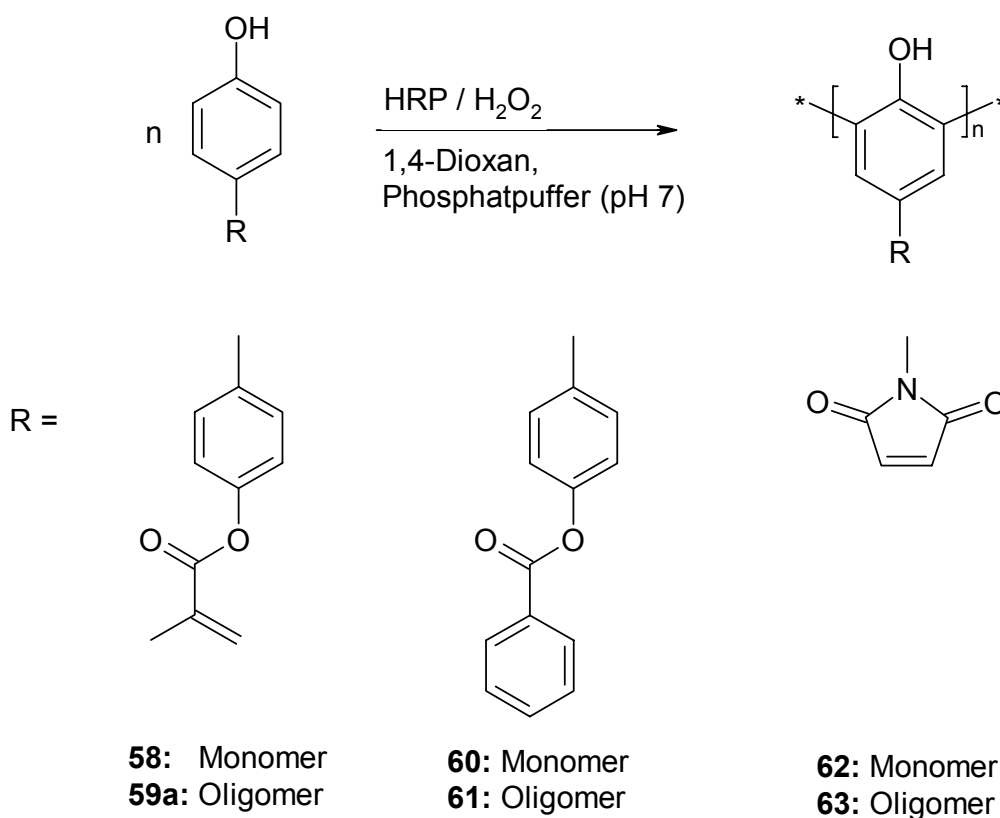


Abb. 45: Enzymatische Polymerisation verschiedener substituierter Phenole

Zur Synthese der Oligophenole wurden die Monomere in einem Dioxan / Phosphatpuffergemisch gelöst oder suspendiert und bezogen auf die Lösungsmittelmenge mit $5 \cdot 10^{-3}$ Gew-% Enzym (HRP) versetzt. Als Oxidationsmittel wurde die zum Monomer äquimolare Menge Wasserstoffperoxid (30 %-ige Lösung) über einen Zeitraum von fünf Stunden zur Lösung getropft. Durch Umfällen des erhaltenen Niederschlags wurden leicht bräunliche Produkte **59a**, **61**, und **63** erhalten, deren Ausbeuten zwischen 60 % und 95 % lagen.

3.3.2.2 Analytik der polymerisierten Phenole

Die polymerisierten Phenole wurden spektroskopisch untersucht. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden von Lösungen in deuteriertem DMSO aufgenommen und ergaben ein oder mehrere sehr breite Signale im Bereich von etwa 7 ppm. Da vor allem bei Oklio(-dihydroxybiphenylmonobenzoat) (**61**) und Poly(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (**63**) die Signale sehr stark ineinander übergehen, können keine gesicherten Aussagen über die Strukturen der erhaltenen Oligomere gemacht werden.

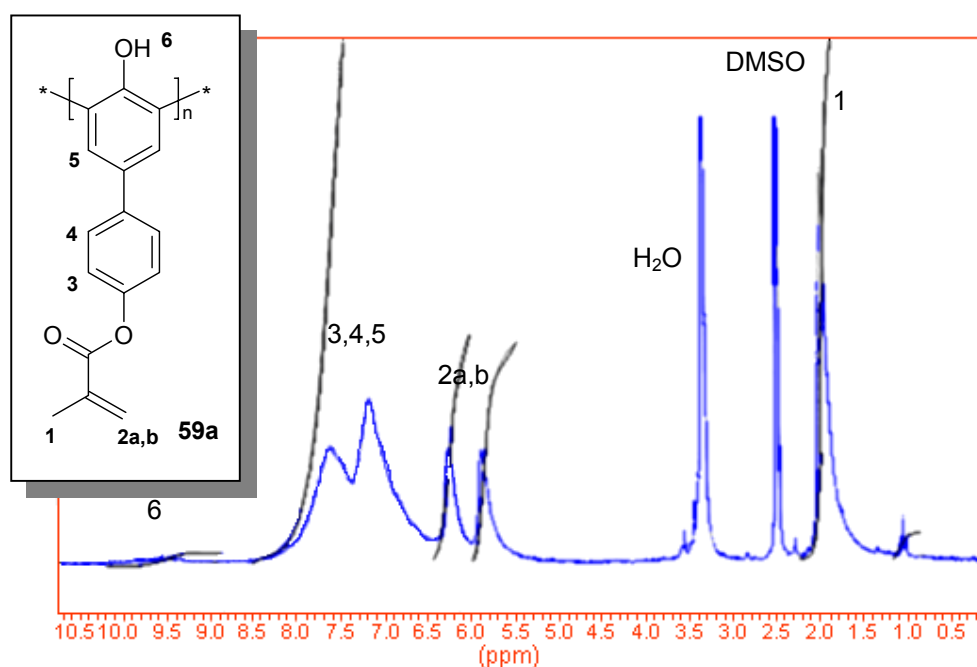


Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59a**)

Im Fall von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59a**, Abb. 46) erschienen die Signale der Methacrylgruppe bei 2,00 ppm ($-\text{CH}_3$), bei 5,89 ppm und 6,26 ppm ($=\text{CH}_2$) deutlich getrennt von den aromatischen Protonen zwischen 6,8 ppm und 8,0 ppm. Das ermittelte Integralverhältnis von sechs zu fünf zwischen den aromatischen Protonen und den Protonen für die Methacrylgruppe zeigt, dass es sich dabei um höhere Oligomere handelt. Im Fall von kurzen Oligomeren müsste sich das Verhältnis zu den aromatischen Protonen verschieben, da die zusätzlichen Endgruppenprotonen in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe stärker ins Gewicht fallen würden. Des weiteren fällt in diesem, aber auch in den anderen Spektren auf, dass die Signale für die phenolischen Hydroxygruppen sehr schwach und breit

ausfallen. Diese geringe Intensität der Hydroxyprotonen lässt sich auf der einen Seite durch die geringe Flexibilität der Polymerkette erklären. Auf der anderen Seite zeigen Protonen von Alkoholen, die starke Wasserstoffbrückenbindungen bilden, breite und intensitätsschwache Signal in NMR-Spektren. Auf die mögliche Struktur der polymerisierten Phenole wird in Kapitel 3.3.2.4 genauer eingegangen.

Die IR-Spektren der polymerisierten Phenole sind im Vergleich zu den NMR-Spektren aussagekräftiger. Bei allen Spektren tritt die O-H Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} \approx 2340 \text{ cm}^{-1}$ als sehr breites Signal auf, was wiederum auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt. Das Aromatensubstitutionsmuster ist anhand der entsprechenden Signale zwischen $\tilde{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen. Zusätzlich erscheinen für jede Verbindung individuelle Signale, wie z. B. die Imidschwingung bei $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$, die Esterschwingung bei $\tilde{\nu} \approx 1737 \text{ cm}^{-1}$ und die C=C-Schwingung der Methacryldoppelbindung bei $\tilde{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 5: Kennzahlen der enzymatisch polymerisierten Phenole **59a**, **61** und **63**

Verbindung	$M_w^a)$	$M_n^a)$	$P_n^a)$	D	Ausbeute (%)
59a	18200	4270	17,1	4,2	60
61	6950	4300	14,9	1,6	95
63	1530	1400	7,5	1,1	65

a) GPC-Ergebniss ermittelt mit Polystyrol als Standard; Eluent: DMF/LiCl; Detektor: RI

Der Polymerisationsgrad wurde mittels GPC bei Verwendung von DMF/LiCl als Laufmittel und eines RI-Detektor bestimmt. Als Standard der Messung wurde Polystyrol verwendet. Durch das abweichende hydrodynamische Volumen der gemessenen Oligomeren mit seinem sehr steifen Polymerkette handelt es sich bei den bestimmten Werten nur um Näherungswerte. Dabei haben die Messungen Werte von $P_n = 7,5$ für Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (**63**) bis $P_n = 17,1$ für das Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59a**) ergeben (siehe Tabelle 55). Es wurde allgemein gefunden, dass enzymatisch polymerisierte Phenole eine hohe Polydispersität besitzen. Erstaunlich ist aus diesem Grund die geringe Polydispersität bei Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (**63**) von $D = 1,1$. Eine Erklärung für dieses Phänomen

könnte die geringe Löslichkeit von Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad von großer und gleich $P_n = 7$ in der Reaktionslösung sein. Während der Polymerisation fallen solche höheren Oligomere aus und werden daher der weiteren Reaktion entzogen. Eine Reinigung der Oligomere **59**, **61** und **63** durch Umfällen bewirkte darüber hinaus eine weitere Verringerung der Polydispersität.

Die Molmasse des Oligo(-dihydroxybiphenylmonobenzoat) (**61**) wurde zusätzlich mit einem MALDI-TOF-Massenspektrometer bestimmt (Abb. 47). Die intensivsten Signale entsprechen exakt dem vielfachen eines Monomerbausteins plus zwei Protonen für die Endgruppen. Ein Monomerbaustein besitzt dabei die Masse von Dihydroxybiphenylmonobenzoat weniger 2 Protonen. So ergibt sich, dass die stärksten Signale einen Abstand von 288 Dalton besitzen. Sie können bis knapp 5000 Dalton beobachtet werden, welches einem Polymerisationsgrad von $P_n \approx 17$ entspricht. Aufgrund der schlechteren Flugeigenschaften höherer Oligomere nimmt die Intensität von den geringeren Massen zu hohen Massen ab, so dass ein mittlerer Polymerisationsgrad nicht bestimmt werden konnte. Im Abstand von 105 Dalton zu den stärksten Signalen ist eine weitere, etwas schwächere Signalgruppe zu beobachten. Bei der Differenz handelt es sich um das Spaltprodukt einer Benzoylgruppe.

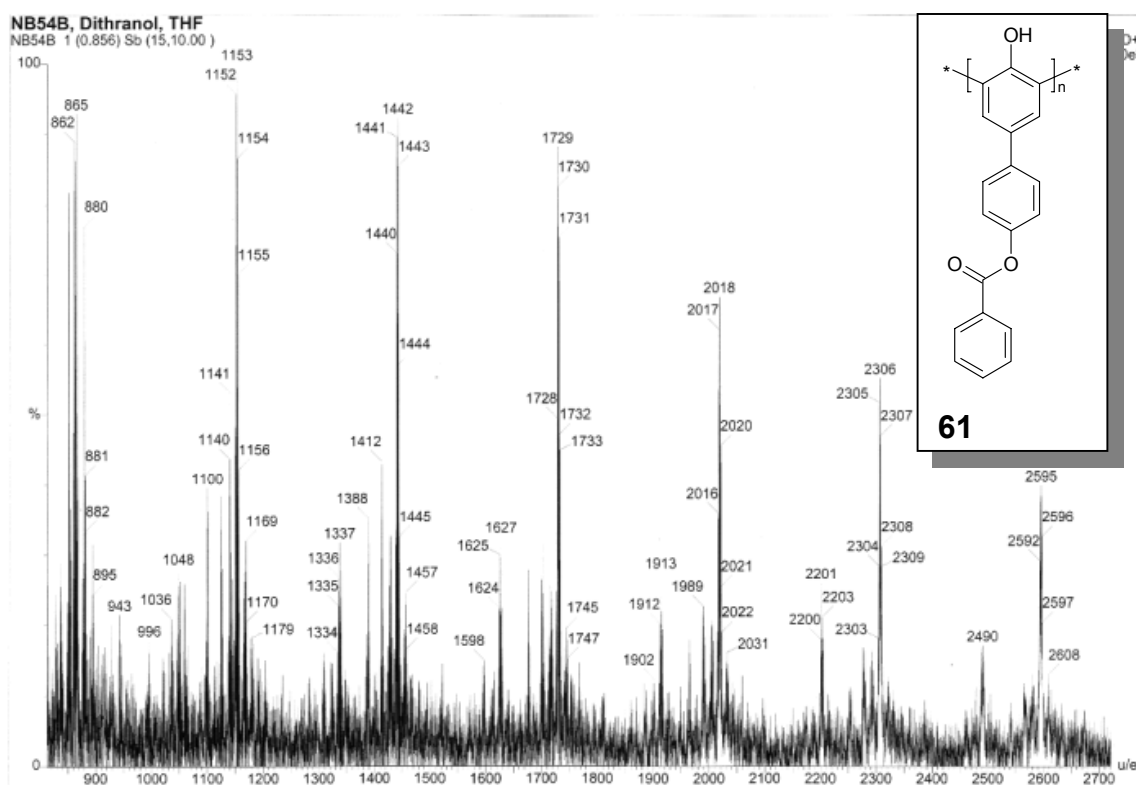


Abb. 47: MALDI-TOF-Massenspektrum von Oligo(-dihydroxybiphenylmonobenzoat) (**61**)

3.3.2.3 Polymeranaloge Umsetzungen der polymerisierten Phenole 59a und 63

Die enzymatisch polymerisierten Phenole enthalten unverändert phenolische Hydroxygruppen, die wie kommerziell erhältlichen Verbindungen Hydrochinon oder Butylhydroxytoluol (BHT) radikalinhibierende Eigenschaften besitzen. Um diesen Wirkung auszuschließen und eine rasche, möglichst vollständige Polymerisation der Materialien zu ermöglichen, sollten die freien Hydroxygruppen durch die Bildung von Ethern oder Estern maskiert werden.

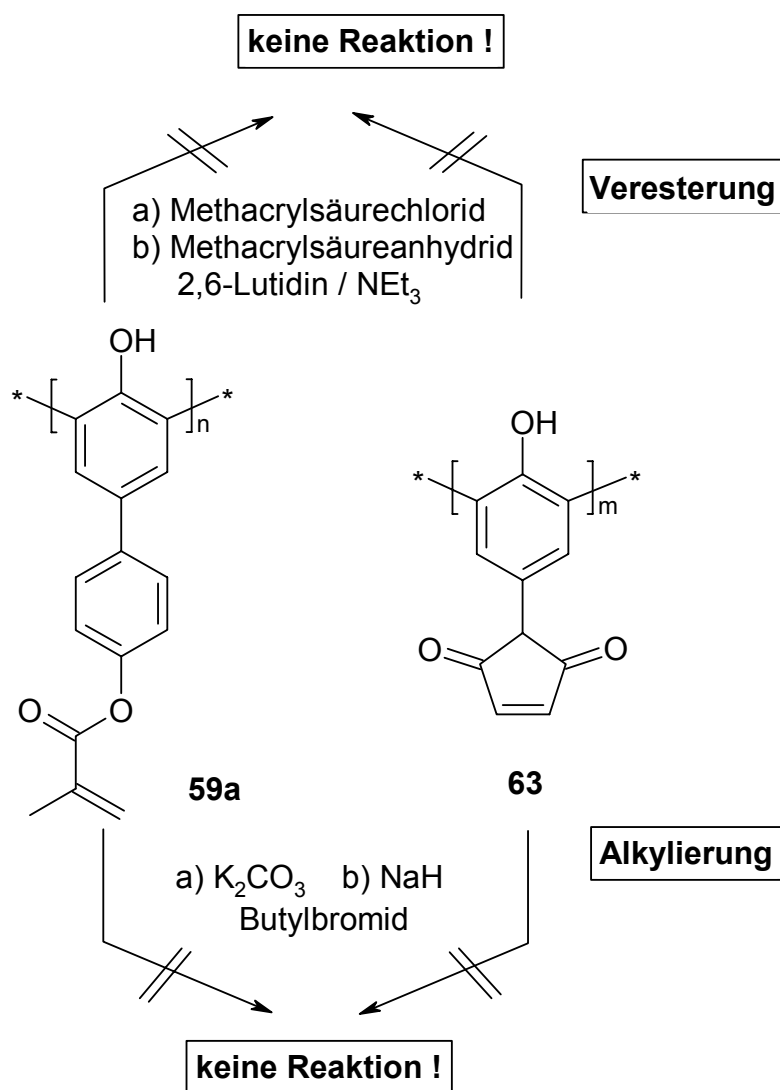


Abb. 48: Versuch zur polymeranalogen Veresterung bzw. Veretherung verschiedener polymerisierter Phenole (59a, 63)

Dazu wurden das gelöste Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59a**) und Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (**63**) mit verschiedenen organischen und anorganischen Basen versetzt. Normalerweise können solche Phenolate durch eine nucleophile Substitution mit Butylbromid, Methacrylsäureanhydrid oder Methacrylsäurechlorid in den entsprechenden Ether oder Ester überführt werden. Alle bisher durchgeführten Versuche ergaben jedoch nicht die gewünschten Produkte. Im Fall von Natriumhydrid als Base wurden nicht näher charakterisierbare Spalt- und Reduktionsprodukte erhalten. Bei den schwächeren Basen wurde trotz langer Reaktionszeiten und leicht erhöhter Temperaturen keine oder nur sehr geringe Umsetzungen beobachtet. Diese Tatsache lässt sich nur durch eine deutlich herabgesetzte Zugänglichkeit der phenolischen Hydroxygruppen durch die Basen erklären. Obwohl die Oligophenole in Lösung vorlagen, sind die Hydroxygruppen durch die Bildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen einer normalen Reaktion nicht zugänglich. Dies würde zudem das sehr breite und intensitätsschwache Signal der Hydroxygruppe bei etwa 9,5 ppm in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erklären (siehe z. B. Abb. 50).

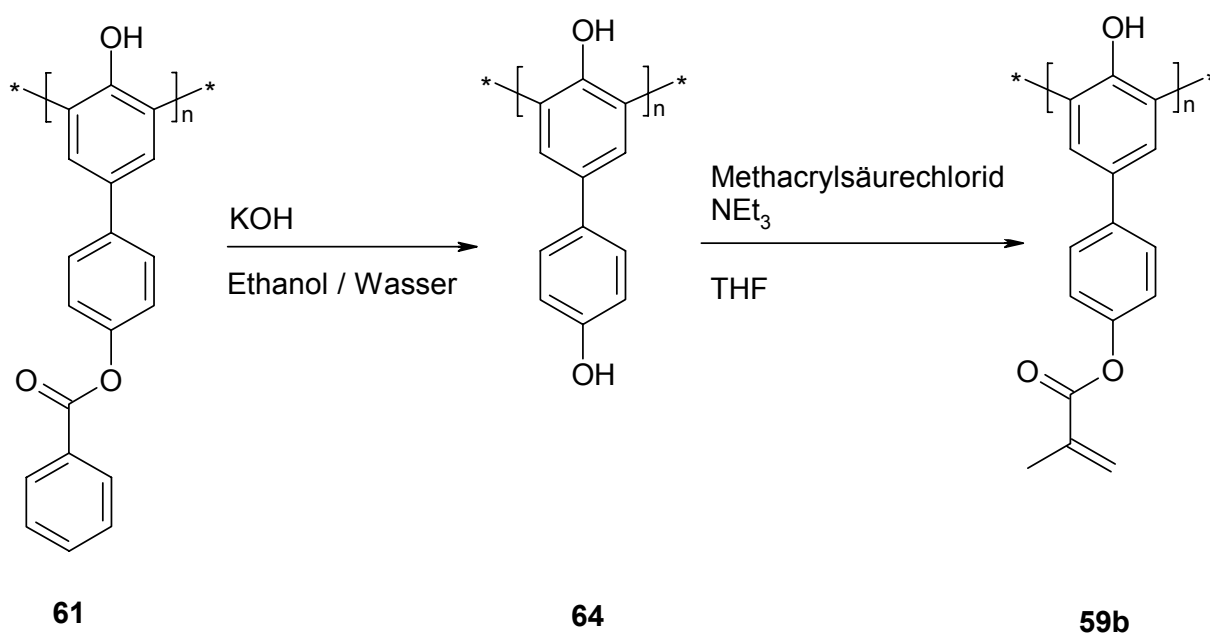


Abb. 49: Polymeranaloge Umsetzung von Oligo(-dihydroxybiphenylmonobenzoat) (**61**)

In einem weiteren Experiment wurden zusätzliche Hinweise gefunden, die einen Aufschluss über die mögliche Struktur der polymerisierten Phenole geben können. Wie in Abb. 49 zu sehen ist, wurde das Oligo(-dihydroxybiphenylmonobenzoat) ebenfalls in einer

polymeranalogen Umsetzung mit ethanolischer KOH verseift. Diese Reaktion verlief nahezu quantitativ. Das entstandene Oligomer (**64**) besitzt nun doppelt so viele Hydroxygruppen wie das Edukt (**61**), welches durch ein deutlich intensitätsstärkeres Signal für die O-H Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} \approx 2340 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum zu beobachten ist.

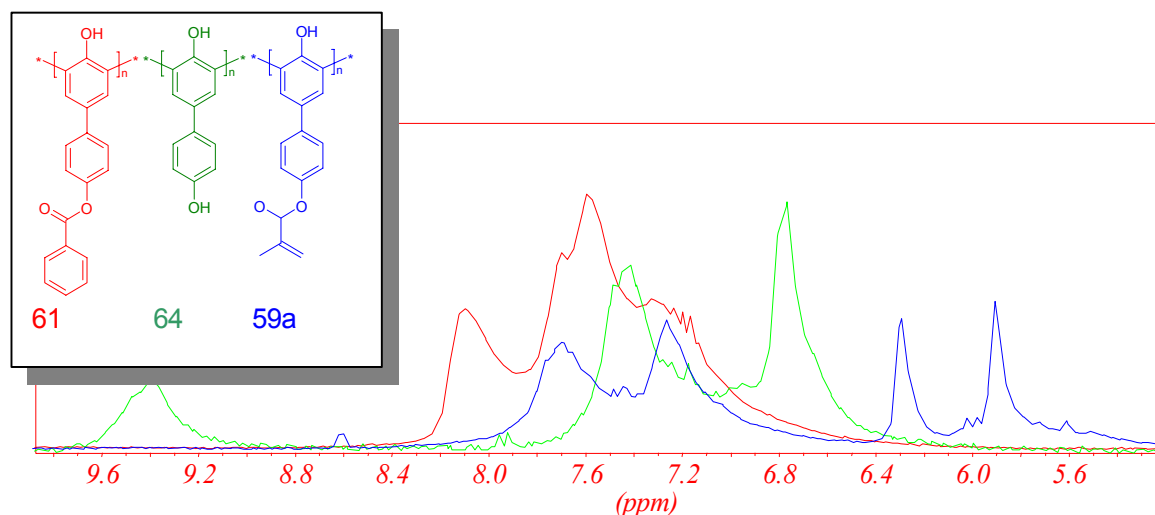


Abb. 50: Vergleich des Aromatenbereichs im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verschiedener Oligophenole (**59a** (blau), **61** (rot), **64** (grün))

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Oligophenol **64** tritt nun bei etwa 9,5 ppm ein breites Signal für die phenolische OH-Gruppe auf, die allerdings im Verhältnis zu den aromatischen Protonen nur etwa eine Intensität von etwa eins pro Monomereinheit besitzt. Das erhaltene Oligophenol wurde in einem weiteren Schritt in THF gelöst und mit einem großen Überschuss an Triethylamin und Methacrylsäurechlorid umgesetzt. Dabei konnte wiederum bezogen auf alle freien OH-Gruppen nur eine Ausbeute von etwa 50 % erreicht werden. In Abb. 49 ist die Struktur des Produktes **59b** so dargestellt, dass nur die nicht direkt am Polymerrückgrat sitzenden Hydroxygruppen verestert wurden. Diese Hypothese beruht auf der Tatsache, dass nur 50 % der Hydroxygruppen umgesetzt werden konnten. Außerdem sind die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von der polymeranalog hergestellten Verbindung **59b** und der direkt aus Dihydroxybiphenylmonomethacrylat (**58**) enzymatisch synthetisierten Verbindung **59a** nahezu identisch. Durch diese Ergebnisse konnte die postulierte Struktur verifiziert werden.

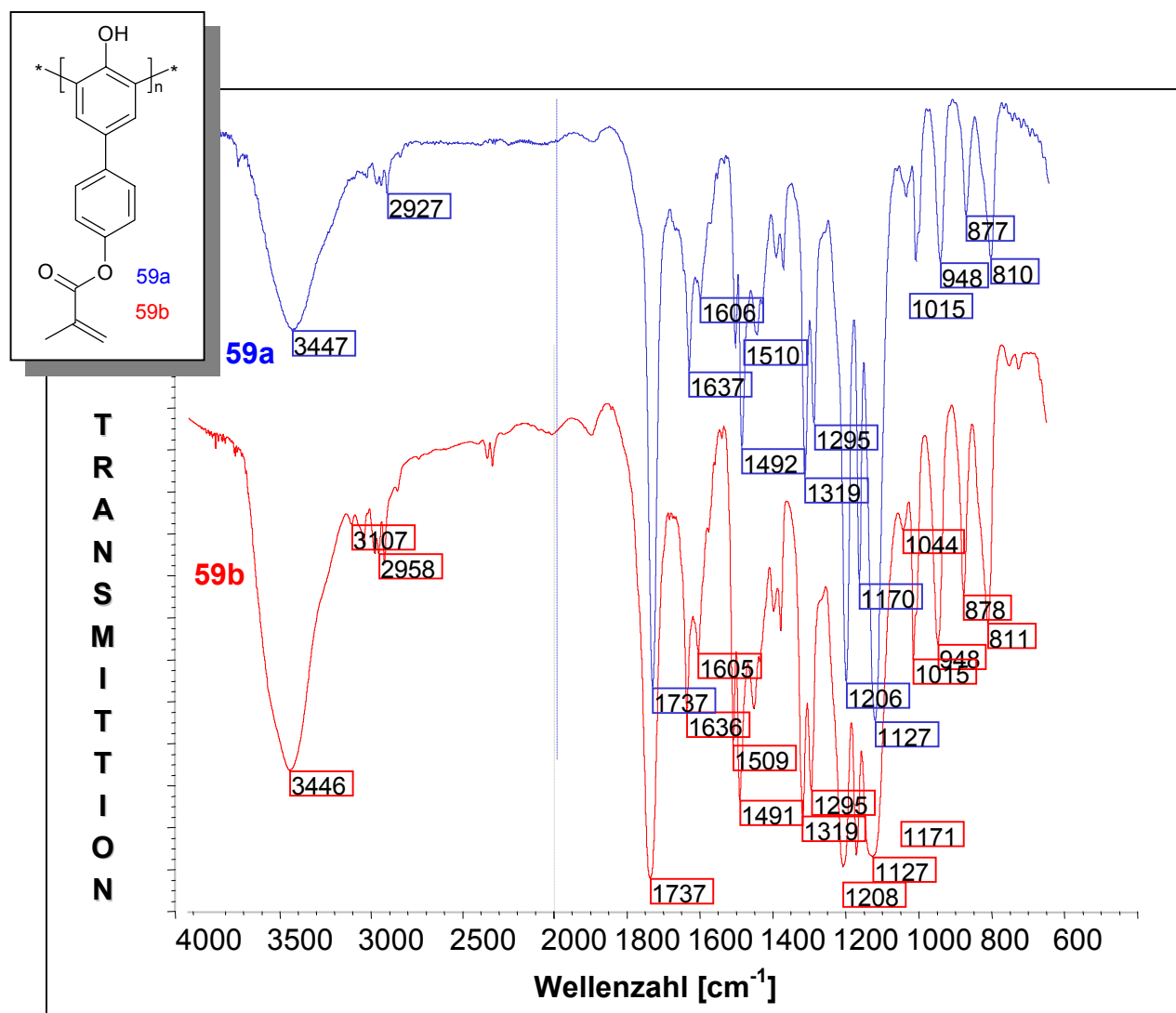


Abb. 51: IR-Spektroskopischer Vergleich von direkt (59a, blau) und polymeranalog (59b, rot) synthetisiertem polymerisiertem Phenol

3.3.2.4 Diskussion zur Struktur der polymerisierten Phenole

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen sollen nun Rückschlüsse auf die Struktur der polymerisierten Phenole gezogen werden. Anhand der Spektren ist davon auszugehen, dass Polyphenole sehr starke Wasserstoffbrücken bilden. In Abb. 52 sind am Beispiel von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59**) zwei Möglichkeiten skizziert, wie sich Polyphenole anordnen können. Auf der linken Seite liegen die Polymere in gestreckter Form vor, wobei sich die einzelnen Monomere abwechselnd nach

oben und unten anordnen. Die einzelnen Ketten liegen parallel zueinander und wie beim Reißverschluss auf Lücke. In diesem Fall steht das elektronisch π -System in Wechselwirkung zueinander und die Wasserstoffbrücken werden von Ebene zu Ebene gebildet. Im anderen Fall ordnen sich die Reste immer auf der gleichen Seite an und die Kette bildet aufgrund der Verdrillung eine Helix.

Im festen Zustand benötigt die lineare Form zwar einen geringeren Raumbedarf, aber das würde nicht die geringe Reaktivität ortho-Hydroxygruppen in Lösung erklären. Dies wäre nur durch die helikale Anordnung der Kette zu erklären, da sich hierbei die OH-Gruppen im Inneren der Helix befinden und aus diesem Grund vollständig abgeschirmt sind. Bedingt durch den Winkel von 120° am aromatischen sp^2 -Kohlenstoff wäre die Ganghöhe bei den polymerisierten Phenolen sechs. In der Helix liegt also der siebte Monomerbaustein exakt über dem ersten Phenol.

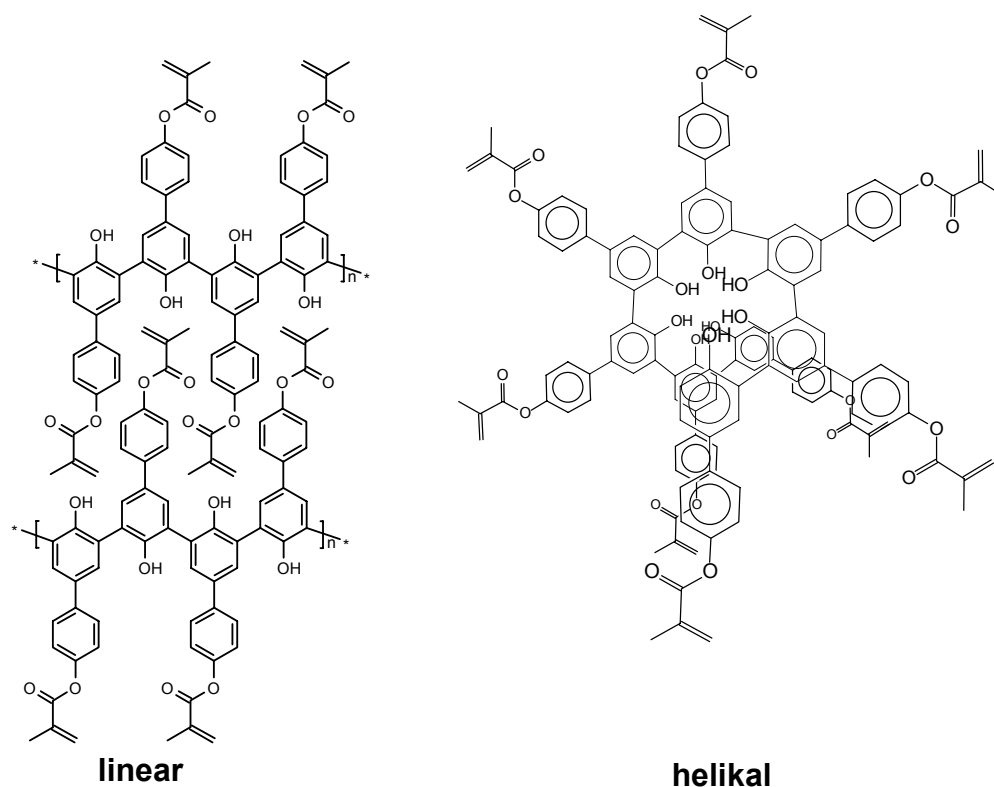


Abb. 52: Postulierte Strukturen des Oligophenols Dihydroxybiphenylmonomethacrylat (59)

Bisher unveröffentlichte Ergebnisse von NMR-Untersuchungen von M. Reihmann¹⁰² bestätigen die helikale Anordnung der polymerisierten Phenole. Ebenso ergeben

semiempirische Berechnung der Molekülstruktur nach der AM1-Methode¹⁰³ für die helikale Struktur die geringere Energie. Die AM1-Methode berücksichtigt im Gegensatz zur MNDO-Methode die Wasserstoffbrücken besser.

Eine Bestätigung der postulierten geometrischen Struktur der polymerisierten Phenole sollte die Messung der Chiralität ergeben. Erste Anzeichen einer optischen Aktivität ergab der Ausschlag des Chiralitätsdetektor bei GPC-Messungen. Eine Bestätigung der optischen Aktivität durch die Bestimmung des Drehwertes wurde aufgrund der hohen UV-Aktivität und dadurch bedingte starke Färbung der Lösung nicht erreicht. Auch die Messung des Circular dichroismus ergab nur ein sehr schwaches Signal. Eine Auftrennung der Probe in rechts- und linksdrehende Helixes oder eine Polymerisation von chiralen Phenolen, deren Reste eine Drehrichtung bevorzugt induzieren, konnte bisher nicht realisiert werden.

Die Aufnahmen von Pulverdiffraktogrammen mittels Röntgenbeugung ergaben bisher keine gesicherten Hinweise darauf, dass polymerisierte Phenole in Form einer Helix angeordnet sind.

3.3.2.5 Vernetzung von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59) und Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (63)

Zur Bestimmung der Vernetzbarkeit wurden eine 20 %-ige Lösung von Oligo(-dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59) und Oligo(-N-hydroxyphenylmaleinimid) (63) in Methylmethacrylat hergestellt. Durch Erhitzen für 30 Minuten auf 80 °C unter Verwendung des Initiators AIBN wurden bräunliche Polymere erhalten, welche in den Lösungsmitteln THF, DMF oder Ethanol komplett unlöslich sind.

Durch die braune Färbung von Mischungen der polymerisierten Phenole 59 und 63 mit Urethandimethacrylat blieb die Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda = 450 - 500 \text{ nm}$) unter Verwendung einer Mischung aus Campherchinon und N,N-Diethyl-3,5-di-*tert*-butylanilin als Photoinitiator ohne Erfolg. Auch durch eine längere Bestrahlung konnte keine Vernetzung der Oligomere erreicht werden.

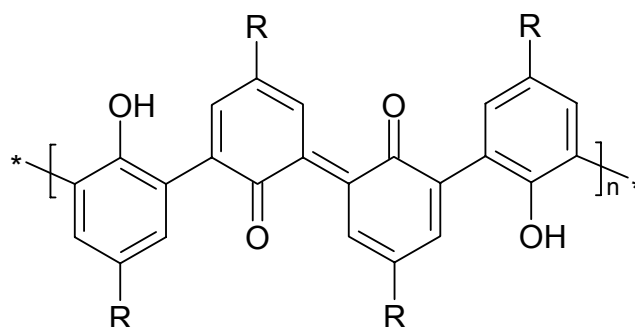


Abb. 53: Konjugiertes π -Elektronensystem von oxidierten Oligophenolen

Das Maximum der UV-Absorption verschiedener Oligophenole liegt bei 260 nm bis 280 nm, wobei die Signale teilweise eine Schulter bis etwa 330 nm besitzen. Bedingt durch den Reaktionsmechanismus der enzymatisch katalysierten, oxidativen Polymerisation der Phenole mit HRP, ist die Bildung von Nebenprodukten mit chinoiden Strukturen nicht ausgeschlossen. Diese Oxidationsprodukte können ein ausgedehntes π -Elektronensysteme bilden (siehe Abb. 53), welches wahrscheinlich für die starke Färbung der Proben verantwortlich ist. Außerdem sind Chinone zu Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit aromatischen Systemen fähig. Die Tatsache wird auch dadurch unterstützt, dass vor allem hoch konzentrierte Lösungen der polymerisierten Phenolen **59**, **61**, **63** und **64** stark gefärbt sind. Der Vorgang der enzymatischen Oxidation von farblosen Phenolen zu gefärbten Produkten wird auch in der Natur beobachtet¹⁰⁴.

Bisher wurde eine Reduktion der chinoiden Strukturen oder eine chromatographische Reinigung der polymerisierten Phenole nicht erreicht, so dass keine weiteren Untersuchungen vorgenommen wurden.

3.3.3 Cyclodextrin-Derivate als starre Vernetzer

Eine Motivation bei der Suche nach neuen Monomeren in der Dentaltechnik, sowie anderer spezieller Anwendungen ist die Synthese polymerisierbarer Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. In dieser Hinsicht bieten sich z. B. Polyglycoside an, die auf geringem Raum eine hohe Dichte an Hydroxygruppen aufweisen. Cyclische Polyglycoside bieten im Vergleich zu den linearen Verwandten den Vorteil einer eingeschränkten Beweglichkeit und daraus resultierend eine höhere Steifigkeit. In der Praxis eignen sich α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin.

Bisher sind weit über 10.000 Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Verwendung von Cyclodextrinen z. B. in der analytischen Chemie oder der Lebensmittelchemie befassen. Die freien OH-Gruppen von Cyclodextrin bieten zahlreiche Modifikationsmöglichkeiten, die bislang nur von R. L. Bowen^{105,106} mit der Synthese von polymerisierbaren Cyclodextrin-derivaten für den Einsatz in der Dentaltechnik vorgeschlagen wurden.

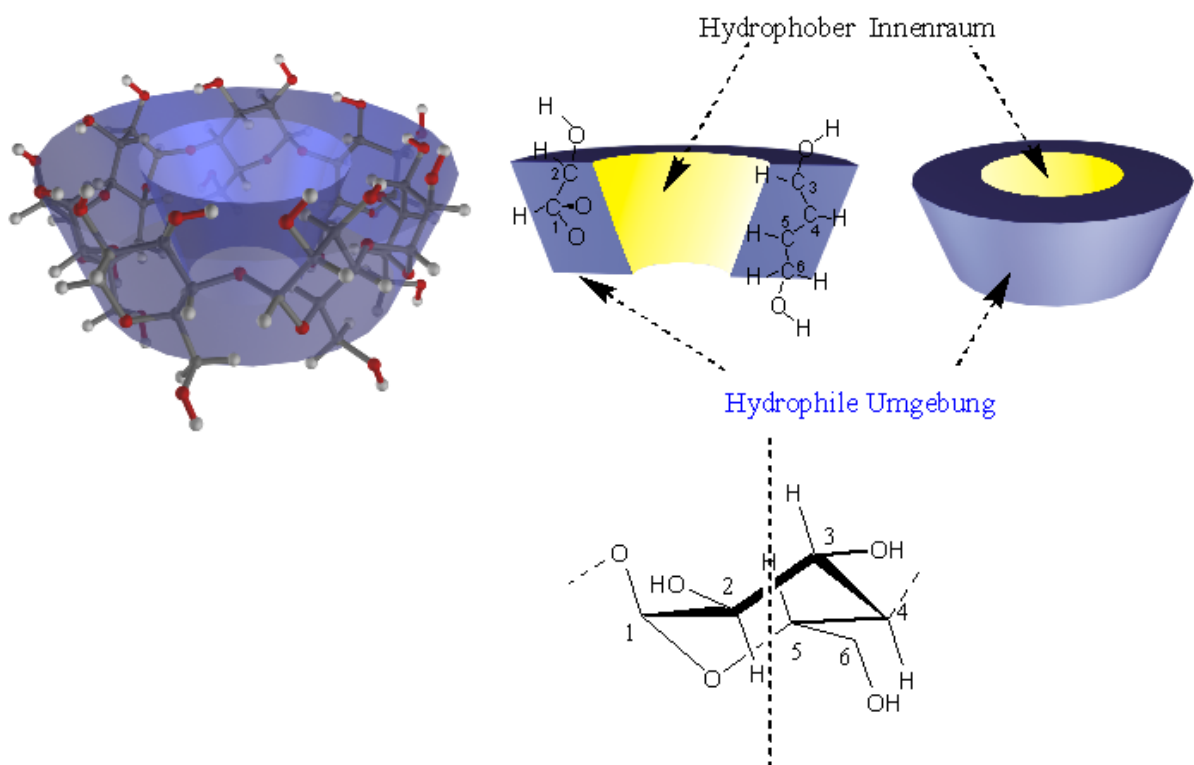


Abb. 54: Struktur von nativem β -Cyclodextrin¹⁰⁷

Cyclodextrine werden durch enzymatische Umwandlung von Stärke hergestellt und besitzen so den Vorteil einer geringen Toxizität. Diese cyclischen Oligomere der Amylose bilden eine hohlen Kegelstumpf (Torus). Beim β -Cyclodextrin mit sieben Glyucoseinheiten befinden sich an der weiteren Seite sieben primäre Hydroxygruppen und an der engeren Seite 14 äquatoriale, sekundäre Hydroxygruppen, wobei die sieben Hydroxygruppen am C2-Kohlenstoff nach innen und die sieben Hydroxygruppen am C3-Kohlenstoff nach außen zeigen. Die Glyucoseinheiten liegen relativ starr in der 4C_1 -Sesselformation und bilden einen Torus mit einem Innendurchmesser von 6,2 Å, einer Höhe von 7,9 Å und einem Außendurchmesser von 15,4 Å^{108,109}. Durch die sehr kompakte, fast sphärische Form des Cyclodextrins und deren große Anzahl an reaktiven OH-Gruppen bieten sich sehr interessante Möglichkeiten zum Aufbau von vernetzungsfähigen Derivaten. Diese Monomere ermöglichen wie in Kapitel 3.3 beschrieben eine hohe Vernetzungsrate bei vergleichsweise geringer Viskosität und geringem Polymerisationsschrumpf. Durch die hohe Anzahl an reaktiven OH-Gruppen bietet das Cyclodextrin zudem eine breite Anzahl an Variationsmöglichkeiten. Zum einen kann durch die Zahl der umgesetzten OH-Gruppen mit vernetzungsfähigen Gruppen (Methacryl-, Itacon-, Styrolgruppen u. a.) die Vernetzungstendenz variiert werden. Die verbleibenden OH-Gruppen bestimmen die Hydrophilie des Cyclodextrinvernetzers. Durch diese OH-Gruppen können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der organischen, vernetzenden Matrix und des anorganischen Füllstoffs, sowie dem Dentin des Materials zu bilden. Zudem kann diese Eigenschaft durch Einführung von Carbonsäure-, Phosphorsäureester-¹¹⁰ oder Alkoxysilylgruppen¹¹¹ an den freien OH-Gruppen erhöht werden.

3.3.3.1 Synthese von vernetzungsfähigem Cyclodextrin

In einer Reihe von Versuchen wurde die Veresterung der OH-Gruppe des β -Cyclodextrin untersucht. Durch die vielen Hydroxygruppen bilden Cyclodextrine feste Wasserstoffbrückenbindungen, die nur durch stark protische Lösungsmittel oder Salze aufgebrochen werden können. Die geeignete Lösungsmittel Dimethylformamid und Pyridin erschweren jedoch die Aufarbeitung. Bei der Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel scheidet Methacrylsäurechlorid als Reaktand aus, da beide unter Bildung eines Salzes miteinander reagieren und sofort ausfallen. Aus diesem Grund wurde Cyclodextrin zuerst in wenig Dimethylformamid gelöst und mit Methacrylsäureanhydrid versetzt. Dabei bildet sich eine feinverteilte Suspension, die sich beim Erhitzen des Gemisches auf 120 °C innerhalb von ca. zwei Stunden vollständig auflöst.

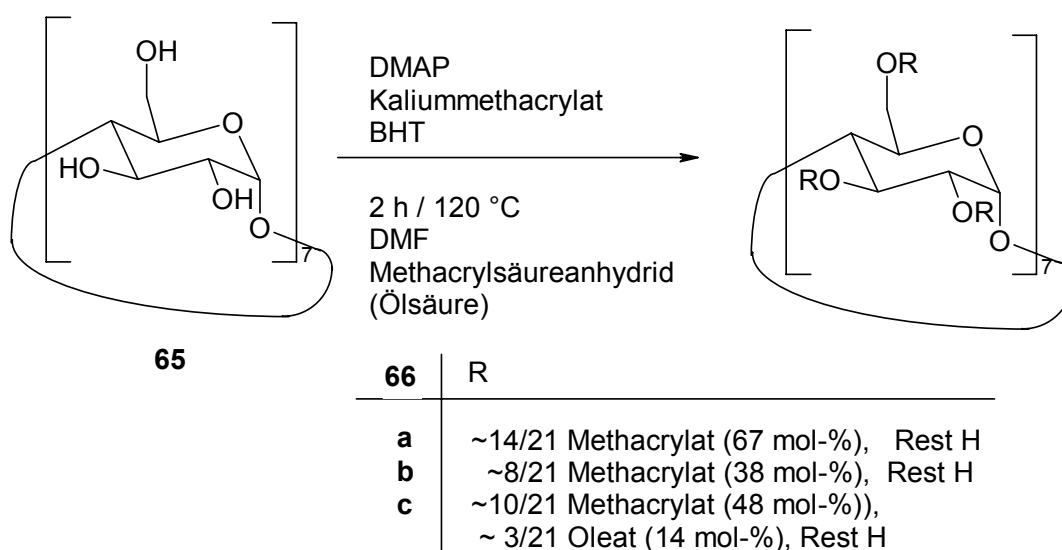


Abb. 55: Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Methacrylsäureanhydrid

Zur Variation der Struktur und Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften, wurde durch verschiedene Ansätze das Verhältnis zwischen Cyclodextrin und Methacrylsäureanhydrid variiert und zusätzlich reine Ölsäure zugesetzt (Abb. 55).

Je nach Umsetzungsgrad wurden somit unterschiedlich polare Produkte erhalten. Verunreinigungen ließen sich leicht durch Fällen in Wasser oder Diethylether abtrennen. Restliche Verunreinigungen wurden durch Säulenfiltration (Kieselgel, Ethanol) entfernt.

Tabelle 6: Löslichkeit verschiedener Cyclodextrinderivate; hoher Methacrylatanteil (**66a**); geringer Methacrylatanteil (**66b**); hoher Methacrylat- und geringer Oleatanteil (**66c**)

Verbindung	Veresterungsgrad		Löslichkeit ⁽¹⁾					
	Methacryl- ester	Ölsäure- ester	Wasser	Methanol	Aceton	Essigester	Toluol	Diethyl- ether
66a	~14/21 ~66 mol-%	-	-	+	+	o	o/-	-
66b	~8/21 ~38 mol-%	-	+	+	+	+	o/-	-
66c	~10/21 ~48 mol-%	~3/21 ~14 mol-%	-	+	+	+	-	-

⁽¹⁾ - nicht löslich, o löslich, gut löslich

In Tabelle 6 sind die Löslichkeiten der Produkte angegeben, die sich entsprechend der Polaritätsunterschiede der Verbindungen ergeben.

3.3.3.2 Spektroskopische Analyse der Cyclodextrin-Produkte 66a, 66b und 66c

Im IR-Spektrum wird eine starke Abnahme der O-H-Valenzschwingung der Hydroxygruppen bei $\tilde{\nu} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Gleichzeitig tritt eine C=O Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1723 \text{ cm}^{-1}$ auf, die den Methacrylsäureestern zuzuordnen ist. Die C=O Valenzschwingung des Eduktes Methacrylsäureanhydrid bei $\tilde{\nu} = 1802 \text{ cm}^{-1}$, sowie von Methacrylsäure bei $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ sind nicht mehr zu beobachten. Der Umsetzungsgrad ist durch die Überlagerung der Ringschwingung des Cyclodextrin und der C=C Valenzschwingung des Methacrylsäureester bei etwa $\tilde{\nu} = 1636 \text{ cm}^{-1}$ nicht bestimmbar.

Die NMR-Spektren von β -Cyclodextrin in deuteriertem DMSO ergeben zehn Protonensignale pro Glucoseinheit¹¹². Durch die Veresterung der Hydroxygruppen verschwinden deren Signale bei 4,5 ppm (primäre OH-Gruppe) und zwischen 5,6 und 5,8 ppm (sekundäre OH-Gruppen). Die Protonen am Glucosering zwischen 3,2 und 3,7 ppm, sowie bei 4,8 ppm werden durch

den im Vergleich zu Hydroxygruppe stärkeren elektronenziehenden Effekt der Ester entschirmt und zu höherem Feld verschoben. Die nicht quantitative Umsetzung aller 21 Hydroxygruppen des Cyclodextrinringes ergibt eine große Unschärfe der Signale im Kernresonanzspektrum, welches die Auswertung erschwert. Durch das erhaltene Produktgemisch werden eine Vielzahl an ^1H -Signalen zwischen 3,0 ppm und 6,2 ppm erhalten, die sich zu sehr breiten Signalen überlagern¹¹³. Aus diesem Grund und durch die nicht erhaltene Basislinientrennung lässt sich nur grob abschätzen, wie viele der OH-Gruppen umgesetzt wurden. Hierzu wird über alle Wasserstoffsignale integriert und mit den Signalen der Methylgruppe des Methacrylesters verglichen. Bei einer angenommenen Umsetzung von einer Hydroxygruppe ist ein Integralverhältnis von 21 (Methylengruppe des Methacrylats) zu 77 Protonen (alle Protonen ohne die Methylengruppe) zu erwarten. Bei einer Veresterung von zwei Hydroxygruppen ergibt sich ein Verhältnis von 42 zu 84 und bei drei Hydroxygruppen ein Verhältnis von 63 zu 91 Protonen pro Cyclodextrin. Durch eine Auftragung dieser Beziehung wird ein annähernde Gerade erhalten, aus dem der Umsetzungsgrad entnommen werden kann (Abb. 56). Dabei müssen Fehlerquellen wie Restmonomer und das Wassersignal ausgeschlossen werden, die ebenfalls im integrierten Bereich liegen würden.

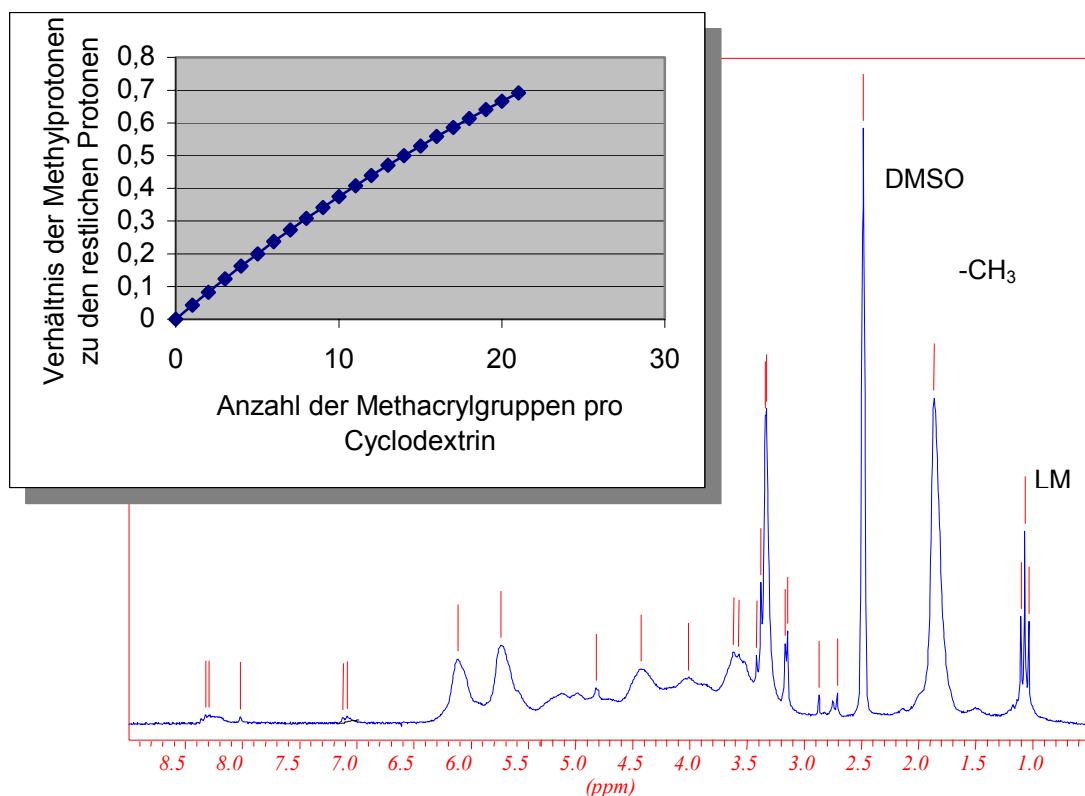


Abb. 56: ^1H -NMR-Spektrum von methacyliertem β -Cyclodextrin (66a, $\sim 14/21$ Methacrylester)

Nach der Aufarbeitung der Proben ergibt sich für β -Cyclodextrin mit dem hohen Methacrylatanteil **66a** ein Integralverhältnis von $0,5 \pm 0,05$. Aus dem Diagramm in Abb. 56 kann damit ein Umsetzungsgrad von 14 ± 2 der maximal 21 Hydroxygruppen des Cyclodextrins bestimmt werden. Damit wären etwa 66 % aller Hydroxygruppen mit Methacrylat verestert. Im alternativen Fall der Umsetzung mit der reduzierten Menge von Methacrylsäureanhydrid bei Verbindung **66b** wurde anhand der Kernresonanzspektren und des Diagramms eine Umsetzung von 8 ± 2 Hydroxygruppen pro Cyclodextrinring bestimmt. Anhand der bisherigen Ergebnisse lässt sich jedoch keine quantitative Aussage über die Stellung der Ester machen. Durch die höhere Reaktivität der primären OH-Gruppen an der engeren Seite des Cyclodextrinringes sollten diese jedoch bevorzugt umgesetzt werden. Versuche zur Spaltung der Glucosidbindungen und Analyse der Glycoseester sind bislang noch nicht durchgeführt worden.

Auch die Elementaranalyse lässt sich mit dem Grad der Veresterung korrelieren. Reines β -Cyclodextrin besitzt einen Kohlenstoffanteil von 44,45 %, der mit dem Grad der Veresterung zunimmt. Bei einer angenommenen Umsetzung jeder dritten OH-Gruppe erhält man nur noch einen Kohlenstoffanteil von theoretisch 52,17 %, der bei einer vollständigen Veresterung auf 59,01 % steigt. Dabei bleibt der Wasserstoffanteil bei 6,1 % nahezu konstant. Aufgrund der gemessenen Werte zwischen 54 % und 57 % bei Verbindung **66a** sind 11 bis 15 der 21 OH-Gruppen des Cyclodextrins mit Methacrylsäure verestert, wobei auch diese Methode durch das schwer zu entfernende Lösungsmittel sehr mit Fehlern behaftet ist.

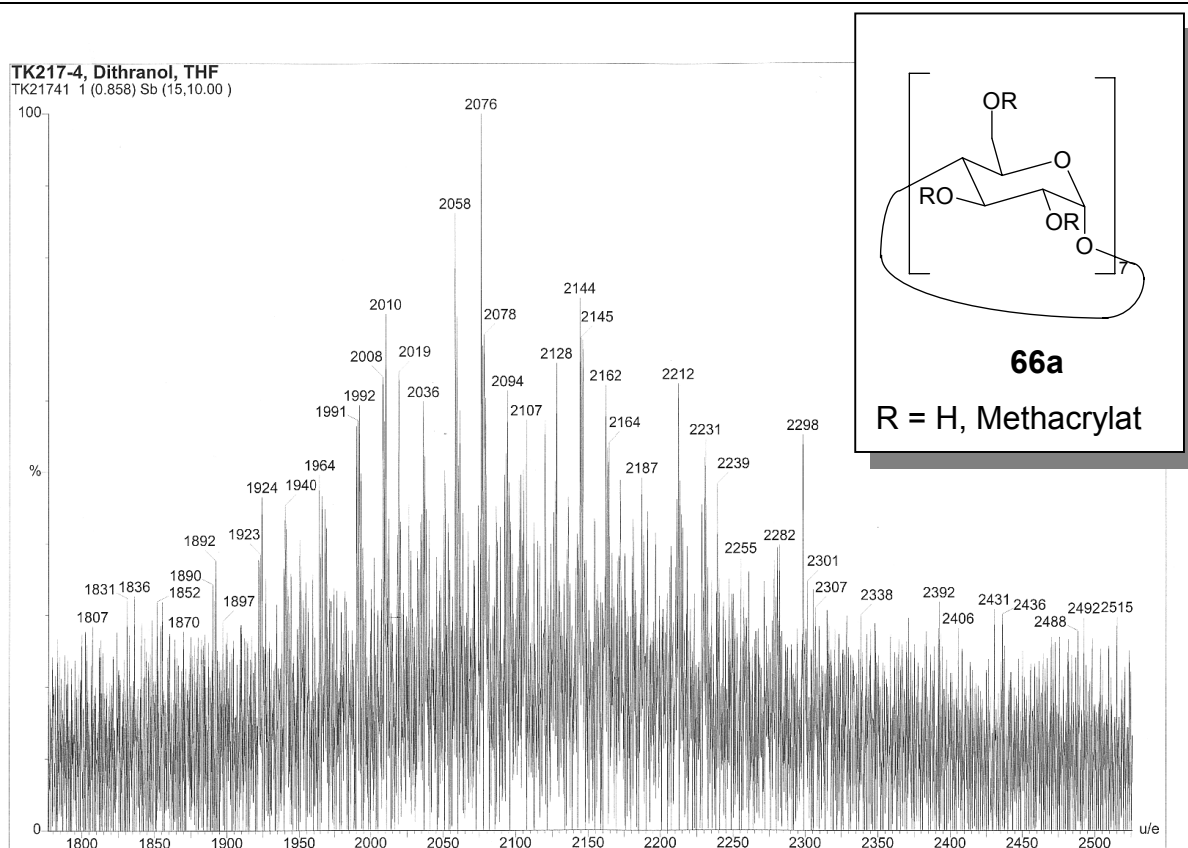


Abb. 57: Maldi-TOF-Spektrum von Verbindung (**66a**, ~14/21 Methacrylester)

Die Proben **66a** und **66b** wurden mit einem MALDI-TOF Massenspektrometer untersucht. Bei der Verbindung **66a** (~14/21 MAc) wird im Bereich von 2100 Daltons eine Reihe von Signalen detektiert. Das stärkste Signal bei 2076 Daltons kann einem β -Cyclodextrin mit 13 Methacrylestern, sowie einem Kalium und einem Wassermolekül zugeordnet werden. Die Signale ohne Wasser (2058 D) und Kalium (2019 D) werden ebenfalls detektiert. Zusätzlich können auch Cyclodextrine mit zehn bis 16 Methacrylatgruppen detektiert werden, die zu den Hauptsignalen im Abstand von 68 Daltons (Masse der Methacrylgruppe) liegen.

Bei der Verbindung **66b** (~8/21 MAc) mit dem geringeren Umsetzungsgrad wird ein vergleichbares Spektrum erhalten, wobei das intensivste Signal bei 1733,4 Dalton liegt. Diese Masse kann einem Cyclodextrinring mit acht Methacrylatgruppen inkl. Kalium und Wasser zugeordnet werden. Das MALDI-TOF Spektrum bestätigt also die anhand der Kernresonanzspektren gemachten Erkenntnisse, dass bei der Methacrylierung von β -Cyclodextrin mittels Methacrylsäureanhydrid ein Produktgemisch mit durchschnittlich 13 bis 14 (**66a**), bzw. acht Methacrylgruppen (**66b**) erhalten wird.

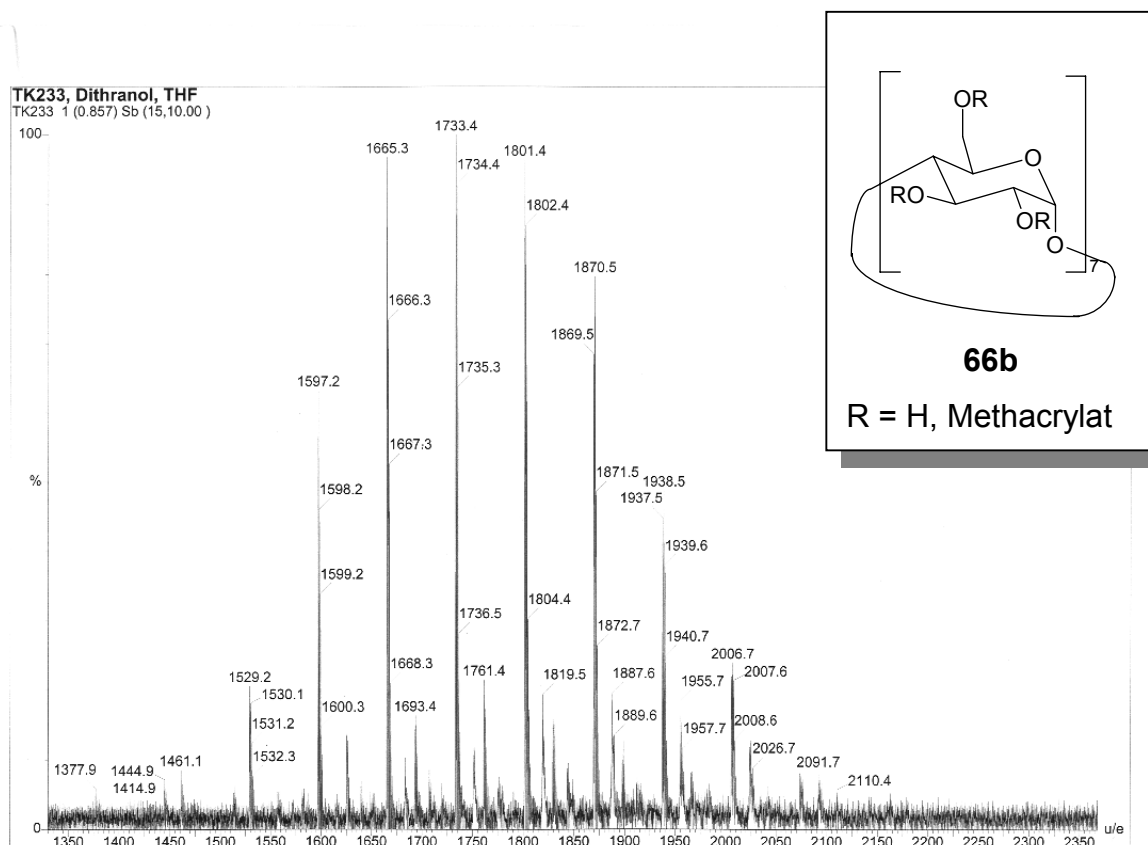


Abb. 58: Maldi-TOF-Spektrum von Verbindung (**66b**, ~8/21 Methacrylester)

Die GPC-Messungen haben mit einem Styrolstandard für die Verbindung **66a** eine Molmasse von $M_n \approx 1400$ g/mol (RI - und UV - Detektor) ergeben. Dieser niedrige Wert weicht stark von der erwarteten Molmasse ab, kann aber durch die kompakte, annähernd kugelförmige Form von Cyclodextrin und deren Produkten erklären werden. Dabei täuscht das geringere hydrodynamische Volumen dieses niedrigere Molgewicht vor. Bei der Messung von reinem Cyclodextrin ergibt sich ein Faktor von 1,67 zwischen gemessenem und realem Molgewicht. Mit diesem Faktor lässt sich somit ein Substitutionsgrad von 16 bis 17 Methacrylsäureestern abschätzen, wobei diese Bestimmung der Molmasse durch die veränderte Polarität mit einem großen Fehler behaftet ist.

Zur Bestimmung des Substitutionsgrades des modifizierten Cyclodextrins mittels UV-Messung wurde eine Messreihe von Methylmethacrylat in Methanol aufgenommen. Anhand der Extinktion wird bei der Probe ein Substitutionsgrad von sechs bis sieben ermittelt. Die Erklärung für dieses wenig zufriedenstellende Ergebnis liegt höchstwahrscheinlich in der Nähe des Absorptionsmaximum von 206 nm zu der Messgrenze von 200 nm in Methanol.

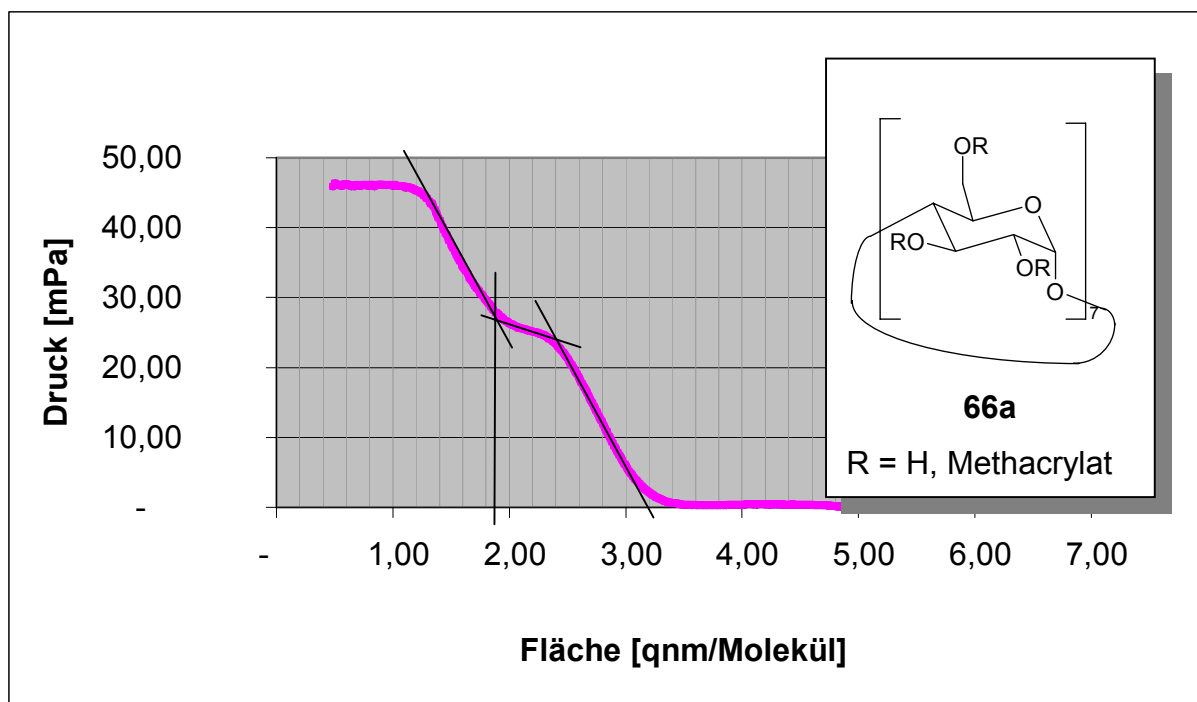


Abb. 59: Flächenbestimmung des modifizierten β -Cyclodextrins **66a** (~14/21 Methacrylester) mittels Langmuir Waage

Die Flächenbestimmung des modifizierten β -Cyclodextrins wurde mittels einer Langmuir Waage durchgeführt. Dabei wurde die Verbindung **66a** in Methylenchlorid gelöst und auf die Wasseroberfläche aufgetragen. Wie in Abb. 59 ist das Schub-Flächendiagramm der Langmuirmessung abgebildet, welches zwei Plateaus ausbildet. Zur Bestimmung des Flächenbedarfs eines Moleküls werden die Werte durch Extrapolation auf die x-Achse bestimmt. Dabei ergibt sich aus den Flächenbedarf von $3,2 \text{ nm}^2$ und $1,88 \text{ nm}^2$ pro Molekül ein Durchmesser von etwa $2,0 \text{ nm}$ und $1,5 \text{ nm}$. Anhand der Abmessungen von reinem β -Cyclodextrins mit einer Höhe von $0,79 \text{ nm}$ und einen äußeren Durchmesser von $1,54 \text{ nm}$ (AM1-Berechnung) kann davon ausgegangen werden, dass sich die Moleküle "flach" anordnen (Fall A in der Abb. 60). Dabei zeigen die Methacrylgruppen wie ein Propeller nach außen. Dem zweiten Plateau könnte dann der Fall B zugeordnet werden, wobei sich die Methacrylgruppen eher ober- und unterhalb des Cyclodextrin-Torus anordnen. In diesem Fall benötigt die Verbindung **66a** in etwa den gleichen Raum wie unsubstituiertes β -Cyclodextrin.

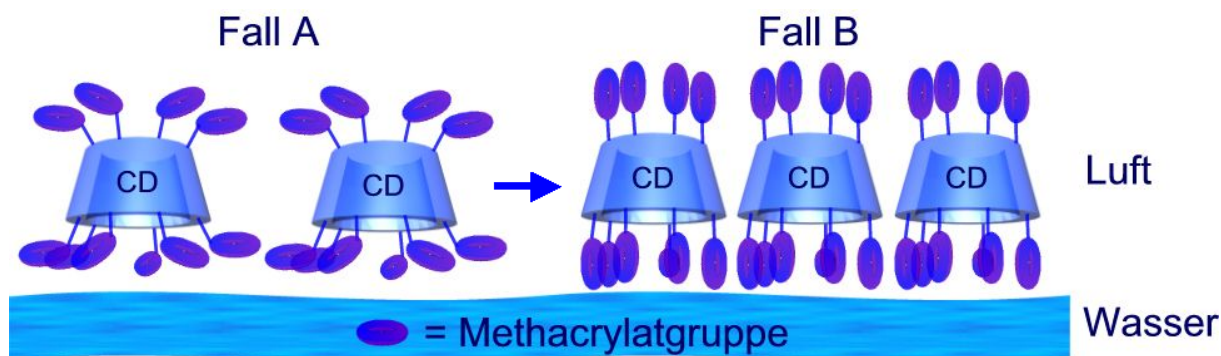


Abb. 60: Skizze von möglichen Anordnungen des modifizierten Cyclodextrins auf der Wasseroberfläche

Ein Vergleichsmessung mit reinem β -Cyclodextrins ist nicht möglich, da dieses unter Druck ins Wasser abtaucht.

3.3.3.3 Polymerisation des modifiziertem β -Cyclodextrin 66a

Zuerst wurde eine Substanzpolymerisation des modifizierten β -Cyclodextrins **66a** mit Methacrylsäuremethylester in verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Dazu wurde β -Cyclodextrin mit einem mittleren Substitutionsgrad von etwa 14 der 21 (**66a**) möglichen Methacrylsäuren eingesetzt. Als Initiator wurden bezogen auf die Methylmethacrylatgruppe 5 bzw. 20 mol-% AIBN zugesetzt und bei 90 °C für zehn Minuten polymerisiert. Bei den Ansätzen mit 5 mol-% AIBN wurde bis zu einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 eine klare Lösung erhalten. Die Löslichkeit von AIBN war in den Mischungen jedoch zu gering, so dass die 20 mol-% Initiator nicht vollständig gelöst werden konnten. Die entstandene Suspension wurde während der Polymerisation bei 90 °C klar.

Bei allen Polymerisationen **68c** bis **68i** wurden völlig unlösliche, vernetzte Produkte erhalten, obwohl durch die hohe Temperatur und die hohe Initiatorkonzentration von 20 mol-% Dead-End-Bedingungen vorlagen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass durch die räumliche Nähe der Methacrylate bevorzugt intramolekulare Polymere entstehen. Durch die hohe Radikalkonzentration sollte es zur schnellen Rekombination der Radikale kommen und das Molekulargewicht gering gehalten werden.

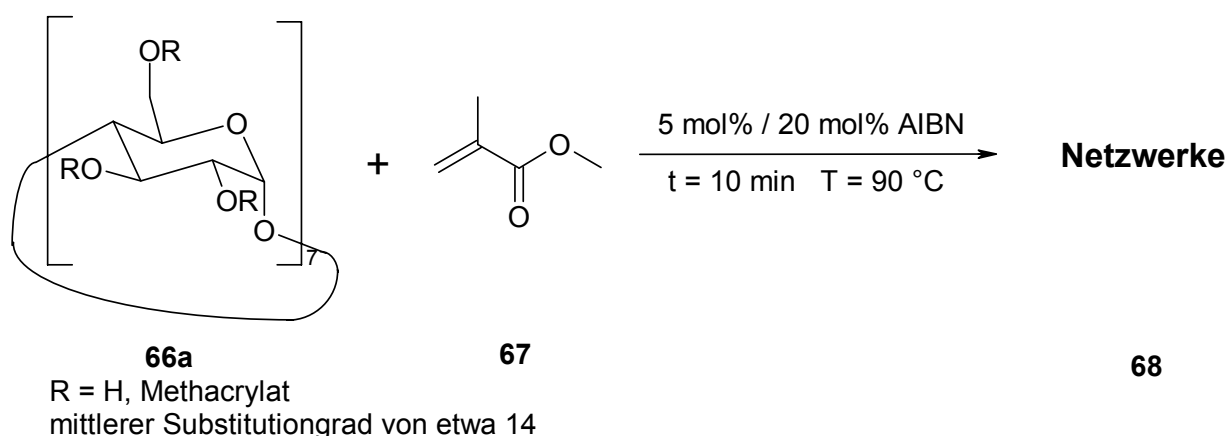


Abb. 61: Copolymerisation der modifizierten β -Cyclodextrine mit MMA

Reines PMMA löst sich beispielsweise gut in THF. Die Polymere **68e**, **68f** und **68h** ergaben dagegen vollkommen unlösliche und nicht quellbare Netzwerke. Die klaren Polymere waren sehr hart, und ließen sich im Labor so gut wie nicht mechanisch behandeln. Bei Probe **68c**, sowie den entsprechenden Proben mit 20 mol-% AIBN wurden spröde Polymere erhalten, die jedoch ebenfalls nicht löslich waren.

Um trotz der hohen Vernetzungswahrscheinlichkeit des methacrylierten Cyclodextrins dennoch ein lösliches, ringförmiges Produkt zu erhalten, wurden zusätzlich mehrere Polymerisationen in sehr hoher Verdünnung, bei gleichzeitig hoher Initiatorkonzentration durchgeführt. Dazu wurde der Initiator in THF bzw. Toluol gelöst und auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Zu diesem Reaktionsansatz wurde über mehrere Stunden eine sehr verdünnte Lösung von methacryliertem Cyclodextrin getropft. Je nach Ansatz entstand nach Minuten oder Stunden eine leichte Trübung, außerdem wurde eine Viskositätserhöhung beobachtet. Das isolierte Produkt war wiederum weitgehend unlöslich. Es konnte nur ein sehr geringer Teil durch Extraktion mit THF herausgelöst werden. Das IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des löslichen Anteils zeigen, dass es sich hierbei vor allem um nicht umgesetzte Monomere handelt. Kraftfeld-Berechnungen haben ergeben, dass eine intramolekulare Polymerisation möglich sein könnte, wobei keine starken Spannungen im Ringsystem hervorgerufen werden. Die in allen Fällen experimentell gefundene schnelle und starke Vernetzung von methacryliertem β -Cyclodextrins zeigt, dass entgegen der Erwartungen auch bei hoher Verdünnung eine intermolekulare Polymerisation bevorzugt scheint.

Tabelle 7: Copolymerisation verschiedener Mischungen aus modifiziertem β -Cyclodextrin **66a** (~14/21 Methacrylester) und MMA

Ansatz	68a	68b	68c	68d	68e	68e	68f	68g	68h	68i
mod. CD 66a [g]	-	-	0,049	0,056	0,103	0,098	0,196	0,205	0,488	0,481
MMA (67) [g]	0,514	0,503	0,495	0,507	0,498	0,499	0,499	0,500	0,504	0,497
AIBN [g (mol-%)]	0,041 (5)	0,170 (20)	0,040 (5)	0,165 (20)	0,041 (5)	0,168 (20)	0,039 (5)	0,165 (20)	0,039 (5)	0,161 (20)
Reaktionsansatz ⁽¹⁾	L	S	L	S	L	S	L	S	L	S
Ausbeute [g]	0,459	0,330	0,453	0,307	0,518	0,364	0,607	0,693	0,937	0,937
Härte ⁽²⁾	o	-	++	+	++	+	++	+	+	+
Löslichkeit in MeOH ⁽³⁾	-	-	--	-	--	-	--	--	--	-
Löslichkeit in THF ⁽³⁾	+	+	-	o	--	-	--	--	--	--
Löslichkeit in DMSO ⁽³⁾	+	+	-	o	--	o	--	--	--	-
Glastemperatur ⁽⁴⁾ (Übergangsenergie) [°C (J/(g·°C))]	89,6 (0,256)	59,32 (0,021) 101,20 (0,017)	103,55 (0,055)	51,61 (0,282)	103,38 (0,034)	37,83 (0,058)	102,26 (0,040)	103,89 (0,027)	159,34 (0,042)	107,32 (0,029)

⁽¹⁾ L = Lösung; S = Suspension; ⁽²⁾ subjektiv durch mörsern;

⁽³⁾ -- nicht gelöst / nicht gequollen, - nicht gelöst / wenig gequollen, o gequollen, + gelöst

⁽⁴⁾ Messbereich 20 °C bis 200 °C

Die relativ gute Löslichkeit des synthetisierten Vernetzers in Methylmethacrylat, die hohe Härte und geringe Quellbarkeit macht solche Mischungen für Anwendungen interessant, die eine hohe Verschleißfestigkeit voraussetzen.

3.3.3.4 Thermische Eigenschaften der modifizierten β -Cyclodextrine und deren Polymere (66, 68)

Das modifizierte β -Cyclodextrine **66** besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Im DSC-Diagramm wird ab etwa 120 °C bis zum Ende der Messung bei 250 °C ein leichter exothermer Abfall der Kurve beobachtet, der in der zweiten und dritten Heizkurve schwächer ausfällt. Dieses exotherme Signal ist durch den Beginn der thermischen Polymerisation zu erklären.

Polymethylmethacrylat mit einer Molmasse von $M_n = 120000$ g/mol bis 180000 g/mol besitzt einen Glasübergang bei ca. $T_g = 105$ °C^{114,115}. Die gemessenen Glasübergänge der in Substanz polymerisierten Mischungen aus Methylmethacrylat und dem modifizierten β -Cyclodextrin ergeben keine sehr aussagekräftigen Übergänge im DSC-Diagramm. Der Glasübergang von reinem PMMA liegt etwas niedriger als in der Literatur beschrieben. Dies lässt sich durch ein geringeres Molgewicht erklären, welches durch den relativ hohen Initiatorgehalt hervorgerufen wurde. Bei den Ansätzen mit 20 mol-% AIBN ist in einigen Fällen zudem ein Signal zwischen 40 °C und 60 °C zu erkennen. Dies könnte durch den Überschuss an Initiator hervorgerufen werden. Bei den Proben mit einer größeren Vernetzerkonzentration wandert der Glasübergang zu höheren Temperaturen und wird deutlich schwächer. Durch den hohen Vernetzungsgrad sind nur noch wenige kurze Kettensegmente von Methylmethacrylat zwischen den Vernetzungspunkten vorhanden. Dadurch ist die Mikro-Brown'sche Bewegung der einzelnen Kettensegmente schon so stark herabgesetzt, dass der Glaszustand erst bei höheren Temperaturen erreicht wird und gleichzeitig sehr schwach detektierbar ist. Bei den hochvernetzten Produkten ist ab etwa 160 °C ein leichter Abfall (exothermer Verlauf) der DSC-Kurve zu beobachten, welcher in der zweiten Heizkurve schwächer ausfällt. Hierbei handelt es sich um eine thermische Vernetzung von nicht umgesetzter Methacryldoppelbindungen, die vor der DSC-Messung noch anhand des Valenzschwingungssignals der CC-Doppelbindung ($\tilde{\nu} = 1637$ cm⁻¹) im IR-Spektrum bestimmt werden konnten.

3.3.3.5 Herstellung und Eigenschaften von Dental-Kompositen mit einem Anteil an modifiziertem Cyclodextrin

Bei den modifizierten Cyclodextrinen sind die Methacrylsäuregruppen über die primären und sekundären Hydroxygruppen der Cyclodextrine gebunden. Die Anzahl der umgesetzten Hydroxygruppen variiert, wobei Verbindung **66a** im Durchschnitt 14 Methacrylgruppen, Verbindung **66b** acht Methacrylgruppen und Verbindung **66c** zehn Methacrylgruppen und drei Ölsäuregruppen tragen. Hierbei wurde eine Fixierung der polymerisierbaren Gruppen an einen möglichst starren Grundkörper, dem Cyclodextrinring, erreicht. Diese Vororientierung bewirkt eine deutliche Einschränkung der Beweglichkeit der einzelnen Gruppen, wie schon in Kapitel 3.3 beschrieben. Dadurch sollte es zu einer Reduktion des Polymerisationsschrumpfes führen, und obwohl hierbei inter- und intramolekulare Reaktionen konkurrieren, bewirkt die gegebene Vorvernetzung eine hohe Vernetzungsdichte (Abb. 35).

Bei den modifizierten β -Cyclodextrinen **66a**, **66b** und **66c** handelt es sich um Feststoffe, die nur in Kombination mit einem flüssigen Monomer verarbeitet werden können. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Komposite wurden die Verbindungen in einer größeren Menge synthetisiert und analog der Referenzprobe gemischt. Die Mischung des Duacementes (Referenz) besteht aus 31,6 Gew-% Urethandimethacrylat, 7,8 Gew-% 2,2-Bis-4-(2-hydroxy-3-methacryloyl-oxypropoxy)phenylpropan (Bis-GMA, siehe Abb. 5), 60,1 Gew-% Füllstoff und 0,5 Gew-% Photoinitiator. Bei den untersuchten Proben wurde Bis-GMA durch die modifizierten β -Cyclodextrine **66a**, **66b** und **66c** ersetzt.

Die Ergebnisse der Volumenkontraktionmessungen, die Biegefestigkeit und der E-Modul sind in Abb. 62 abgebildet. Wie vorhergesehen hat sich die Volumenkontraktion von 3,07 % bei der Referenz auf 0,87 % und 0,70 % bei den Cyclodextrinproben mit 14 bzw. acht Methacrylgruppen pro Molekül reduziert. Durch die geringere Anzahl der vernetzungsfähigen Gruppen pro Molekül liegt der Polymerisationsschrumpf bei der Kompositenmischung **66b** geringfügig niedriger. Bei der Mischung mit **66c** wurde sogar eine leichte Expansion der Probe von 0,1 % nach der Polymerisation gemessen.

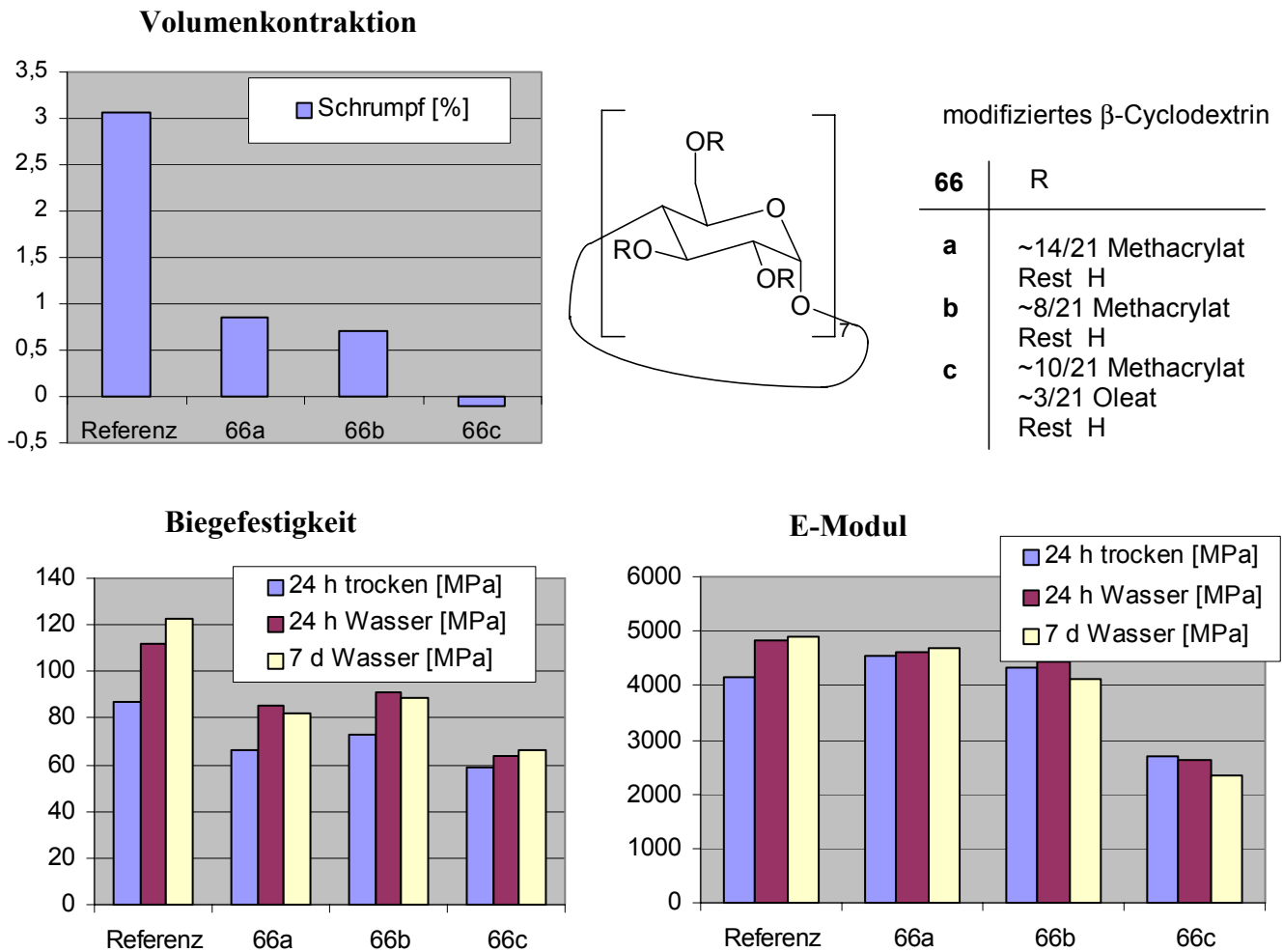


Abb. 62: Polymerisationsschrumpf und mechanische Stabilität der modifizierten β -Cyclodextrine **66a**, **66b** und **66c**

Damit bestätigt sich die Überlegung, dass eine räumliche Fixierung der Methacrylgruppen an einem starren System die Reduzierung des Polymerisationsschrumpfes bewirkt. Die leichte Volumenexpansion bei der Kompositenmischung **66c** muss aber durch weitere Effekte hervorgerufen werden, weil auch bei dieser Mischung neue Bindungen geknüpft werden und es so zu einer Volumenkontraktion kommen müsste.

Es gibt zwei Überlegungen, die diesen Effekt verursachen könnten. Auf der einen Seite könnte sich durch die induzierte Spannungen während der Polymerisation der Cyclodextrintorus verzerren und somit die Expansion hervorrufen. Auf der anderen Seite ist es den Cyclodextrinverbindungen durch die räumliche Struktur und die Polaritätsunterschiede innerhalb und außerhalb des Torus möglich Einschlussverbindungen zu bilden, wodurch sich

bei der Herstellung der Kompositmischung Monomere im Inneren des Torus einlagern könnten. Während der Polymerisation wandern diese Monomere aus dem Hohlraum heraus und reagieren mit der wachsenden Polymerkette, wie in Abb. 63 skizziert. Die reduzierte Beweglichkeit und der höhere Raumbedarf des Polymers bewirken das Freibleiben des Hohlrums, welches die reduzierte Volumenkontraktion bzw. die leichte Volumenexpansion erklären wurde. Zum genauen Mechanismus wurden bisher keine genaueren Untersuchungen durchgeführt.

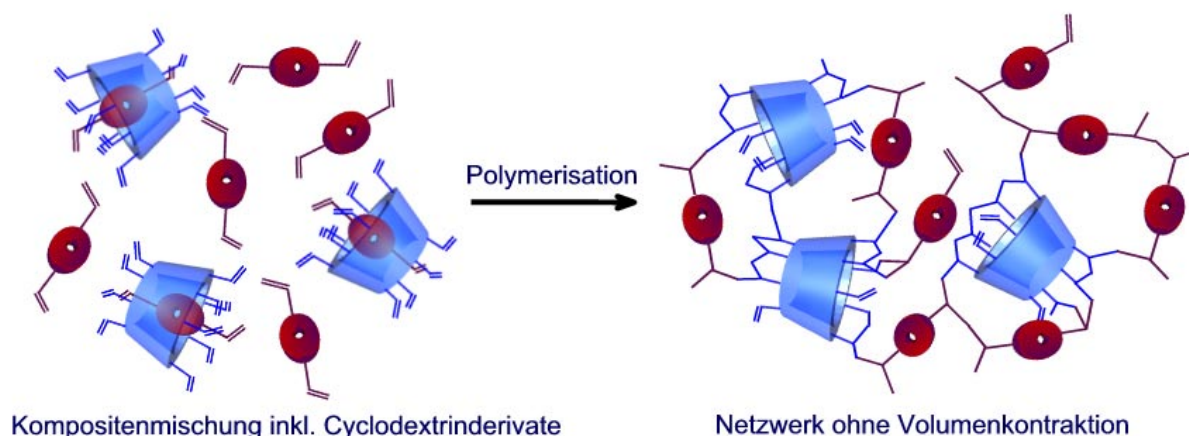


Abb. 63: Schaubild zu der reduzierten Volumenkontraktion

Bei den mechanischen Eigenschaften wurden gegenüber der Referenz nur geringfügig reduzierte Werte für Biegefestigkeit und E-Modul gemessen. Die Tatsache, dass ein Molekül viele vernetzungsfähige Gruppen enthält, konnte in diesen Fällen nicht die mechanischen Eigenschaften verbessern. Die relativ ähnlichen Werte bei der Verbindung mit 14 und acht Methacrylgruppen (**66a**, **66b**) lässt vermuten, dass durch die Vernetzung und die reduzierte Beweglichkeit nur ein Teil der reaktiven Gruppen in das Netzwerk eingebaut wird. Zudem kommt es durch intramolekulare Vernetzung nur zu einer geringen Verbesserung der mechanischen Stabilität, indem der Cyclodextrinring mittels dieser zusätzlichen Fixierung stabilisiert wird. Die restlichen Methacrylgruppen liegen dagegen unverändert vor und tragen nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei. Diese nicht umgesetzten Monomergruppen wurden auch bei den Polymeren aus Abschnitt 3.3.3.3 anhand der Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung ($\tilde{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum beobachtet. Zusätzlich deutet die höhere mechanische Stabilität der Probe nach der Wasserlagerung (37°C) gegenüber der Trockenlagerung (RT) auf eine Nachvernetzung nicht umgesetzter

Methacrylgruppen hin. Diese ist jedoch im Vergleich zur Referenz bei den neuen Verbindungen nicht so ausgeprägt.

Bei der Verbindung **66c** mit zusätzlichen Oleatgruppen beeinflussen die flexiblen Ketten der Fettsäure die mechanischen Eigenschaften negativ, wobei die Oleatester wie innere Weichmacher auf das vernetzte Produkt wirken.

3.3.3.6 Quellverhalten von β -Cyclodextrin-vernetzte PNIPAAm-Gele (Poly-(N-Isopropylacrylamid))

Zur Bestimmung der Charakteristika des Quellverhaltens von polymeren Netzwerken wurden in Zusammenarbeit mit Dr. D. Kuckling vom Institut für Makromolekulare Chemie und Textilchemie der TU-Dresden DSC-Untersuchungen und Quellungsgradbestimmungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden aus den methacrylierten β -Cyclodextrinen **66a** und **66b** und N-Isopropylacrylamid durch radikalische Polymerisation in Dioxan mit dem Radikalstarter AIBN bei 60 °C statistische Copolymere hergestellt. Die Netzwerke mit einem Vernetzergehalt von 2 und 5 mol-% wurden nach der Polymerisation für mehrere Tage mit Wasser gewaschen. Wie schon in den vorherigen Abschnitten festgestellt, besitzen die Netzwerke mit einem Vernetzergehalt von 5 mol-% eine so geringe Flexibilität, dass die Phasenübergänge bei DSC-Untersuchungen in Wasser nicht messbar waren. Bei den Netzwerken mit einem Vernetzergehalt von 2 mol-% wurde ein schwacher Phasenübergang in Wasser bei ca. 23 °C erhalten. Durch den nicht sehr stark ausgeprägten Effekt ist die Bestimmung der Onset-Temperatur nur grob möglich. Für dieses Gel wurde der Quellungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur in Wasser und in Wasser nach Zusatz von einem Tropfen Xylol bestimmt. Die Quellkurven sind im unteren Diagramm dargestellt (Abb. 64).

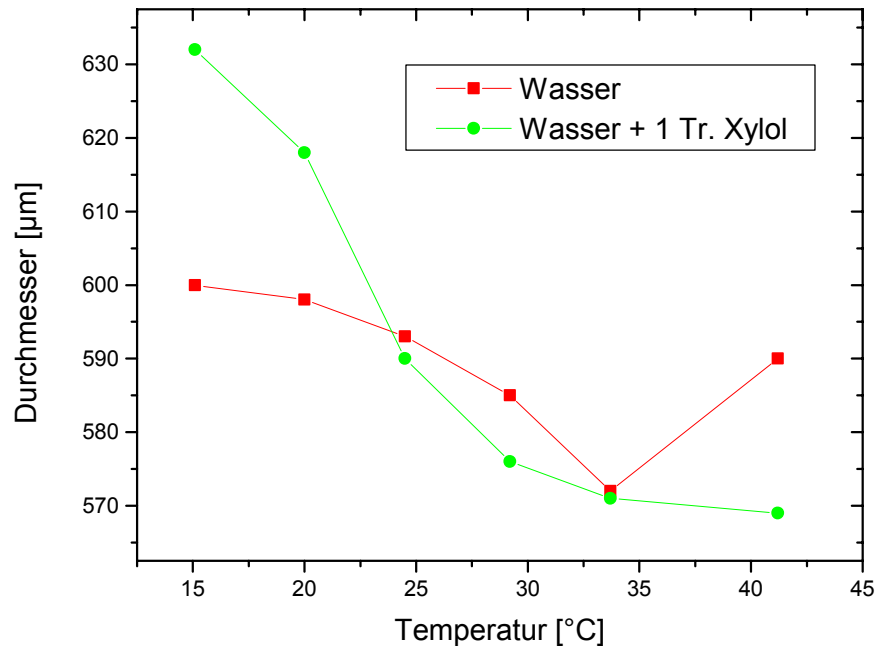


Abb. 64: Quellverhalten von PNIPAAm-Gele mit 2 mol-% **66a** als Vernetzer (Der Wert für Wasser bei 42 °C ist nur eingeschränkt verwendbar, da dort wahrscheinlich ein anderes Gelstück vermessen wurde und dies bei so kleinen Änderungen einen erheblichen Einfluss hat)

Die Unterschiede im Quellungsgrad sind sehr klein. Trotzdem scheint eine sensitives Verhalten sichtbar zu sein. Durch Zusatz von Xylol wird der Effekt etwas ausgeprägter und zu kleineren Temperaturen verschoben.

Für das schwächer vernetzte Gel mit 2 mol-% **66b** ist der Übergang nur sehr schwach zu erkennen (Abb. 65).

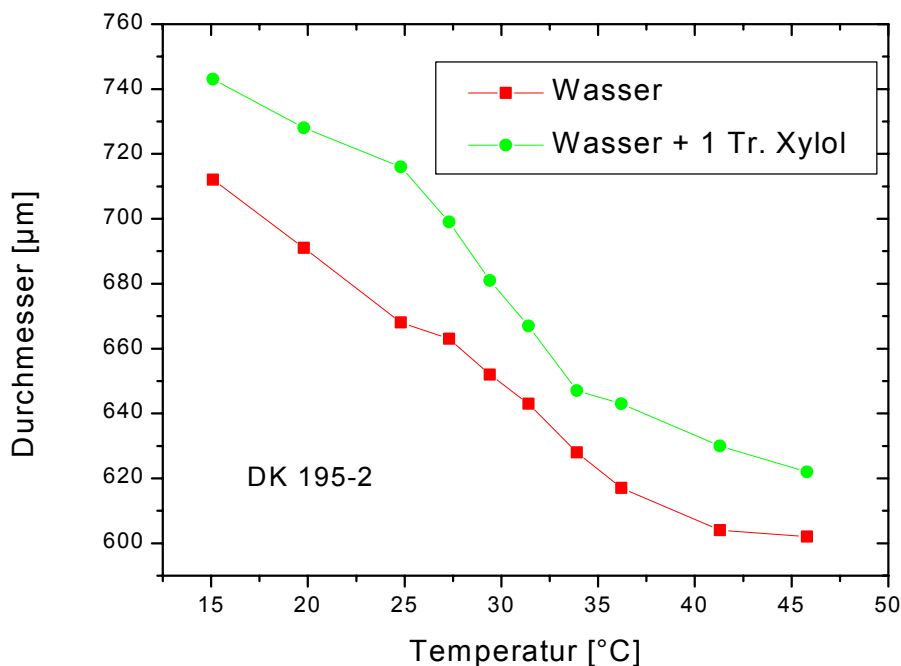


Abb. 65: Quellverhalten von PNIPAAm-Gele mit 2 mol-% **66b** als Vernetzer

Die Messergebnisse haben gezeigt, dass sich mit dem β -Cyclodextrin-Vernetzer **66a** und **66b** Gele herstellen lassen. Der Geleffekt ist allerdings durch die hohe Vernetzungsdichte nur schwach ausgeprägt. Erwartungen wurden nicht bestätigt, dass sich ähnliche, hochquellbare Strukturen wie bei Gelen mit hohem BIS-Gehalt erhalten lassen. Ein Grund für die schlechte Quellbarkeit der Polymere in Wasser könnte durch die Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel bei der Polymerisation hervorgerufen werden. Durch eine weitere Reduzierung der polymerisierbaren Gruppe am β -Cyclodextrin sollte die Löslichkeit des Vernetzers in Wasser erhöht werden. Dies hat zudem die Folge, dass die Gele weniger stark vernetzten. Auch durch die Anbindung der polymerisierbaren Gruppe über eine Spacer sollte sich das Quellverhalten der Polymer positiv beeinflussen lassen.

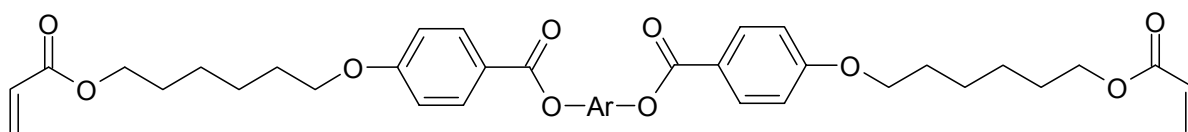
Im Gegensatz zu der Anwendung als sensitive Gele ist die geringe Quellbarkeit ein gute Voraussetzung für den Einsatz der modifizierten β -Cyclodextrine **66a** und **66b** als Dentalmaterial.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bedeutung der spezifischen Volumenabnahme während der Polymerisationen von Monomeren steht bei vielen Anwendungen stark im Vordergrund. Aus diesem Grund war das Hauptziel der Arbeit die Reduktion des Polymerisationsschrumpfes während der radikalischen Polymerisation.

Theoretisch müsste eine Reduzierung der Beweglichkeit der polymerisierbaren Gruppen zu einer Minimierung der Volumenkontraktion während der Polymerisation führen. Für die Realisierung wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt.

Durch die Verwendung von flüssigkristallinen Verbindungen, die im relevanten Temperaturbereich von 25 °C bis 35 °C eine Mesophase zeigen, konnte eine Vororientierung der einzelnen Monomere erreicht werden. Um eine gute Verarbeitbarkeit der Monomere zu garantieren, wäre es von Vorteil, wenn die Verbindungen eine niedrige Viskosität aufweisen. Dies kann am besten mittels einer nematischen Phase realisiert werden, wobei sich die Moleküle längs der Molekülachse ausrichten. Da sich trotz intensiver Forschungen immer noch keine zuverlässigen Beziehungen zwischen Struktur, ausbildender Phase und Phasenübergänge machen lassen, wurde eine Reihe verschiedener Diacrylate synthetisiert. Diese Verbindungen enthalten an zentraler Stelle als Mesogen ein aromatisches System (siehe Abb. 66).



Ar = diverse Dihydroxyaromaten (**15 - 26**)

Abb. 66: Allgemeine Struktur der Diacrylate

Dabei hat sich gezeigt, dass in der Regel die Phasenübergänge weit oberhalb des gewünschten Temperaturintervalls liegen und nur durch die Einführung von "störenden" Gruppen abgesenkt werden können. Bei der Verbindung 2-tert-Butyl-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**18**) liegt zwar die nematische Phase im gewünschten Temperaturbereich, jedoch kristallisiert die Probe während des Mischvorganges mit einer

anorganischen Phase. Dieser Nachteil konnte durch Zusatz einer geringen Menge der Verbindung 5-Pentyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**21**) nahezu unterbunden werden. Erste Test haben positive Einflüsse auf den Polymerisationsschrumpf gezeigt, wobei noch weitere Untersuchungen nötig sind. Sinnvoll wäre auch weitere Studien mit anderen Mischungen, die zusätzliche Komponenten enthalten.

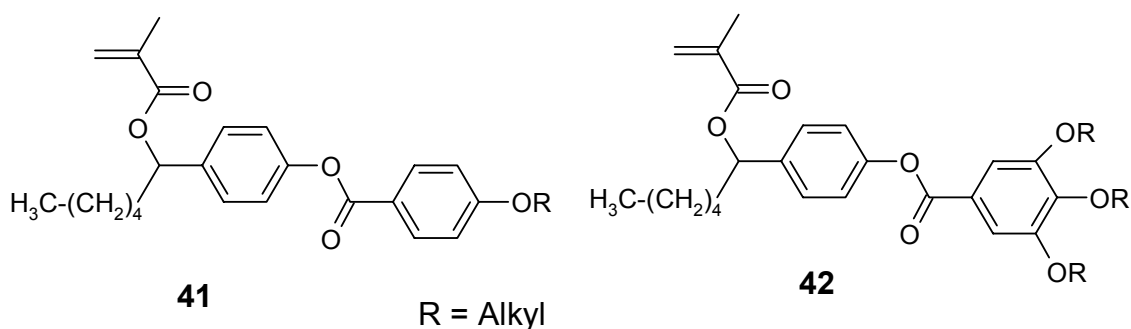


Abb. 67: Verbindungen auf der Basis von 4-Hydroxybenzoesäure und Gallussäure (**41**, **42**)

Bei den Diacrylaten sind die polymerisierbaren Gruppen über einen flexiblen Spacer an das Mesogen gebunden. Diese spezielle Struktur bedingt eine relativ hohe Flexibilität der entstehenden Netzwerke. Aus diesem Grund wurden Verbindungen synthetisiert, deren Methacrylgruppe in direkter Nachbarschaft des Mesogens gebunden sind, um das Netzwerk zu stabilisieren (siehe Abb. 67). Bei den Verbindungen 1-{4-[(3,4,5-Alkyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (**41**) und 1-{4-[(3,4,5-Trialkyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (**42**) konnten jedoch keine flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden, so dass im Vergleich zu der Referenzprobe nur geringfügig bessere Schrumpfwerte bei Kompositenmischungen gemessen wurden. Es konnte aber ein Verbesserung der mechanischen Eigenschaften E-Modul und Biegefestigkeit im Vergleich zu der linearen Verbindung 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (**48**) erreicht werden, welches die Stabilisierung des Netzwerkes durch die Kalamiten bestätigt.

Neben der Vororientierung der Monomere durch flüssigkristalline Eigenschaften beruht das zweite Konzept zur Einschränkung der Beweglichkeit in der chemischen Fixierung der polymerisierbaren Gruppe an einem starren Kern. Dazu wurden in dieser Arbeit drei verschiedene zentrale Grundkörper verwendet.

Bei den Polyphenolen Gallussäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure wurde die polymerisierbare Methacrylsäuregruppe durch Veresterung mit den Hydroxygruppen gebunden. Zusätzlich wurde die freie Carbonsäuregruppe mit einfachen Phenolen oder Cholestin verestert. Bei den Kompositenmischungen mit Verbindungen 4-(Propyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (**55a**) und 4-(Hexyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (**55b**) konnte einer Verbesserung des Polymerisationsschrumpes von 4,8 % bei der Referenz auf etwa 3,5 % bei den neuen Proben erreicht werden. Bei Verbindung Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryloyl)benzoat (**57**) lag die Volumenkontraktion mit 1,9 % noch besser, wobei sich allerdings der große Cholesterylrest negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkte.

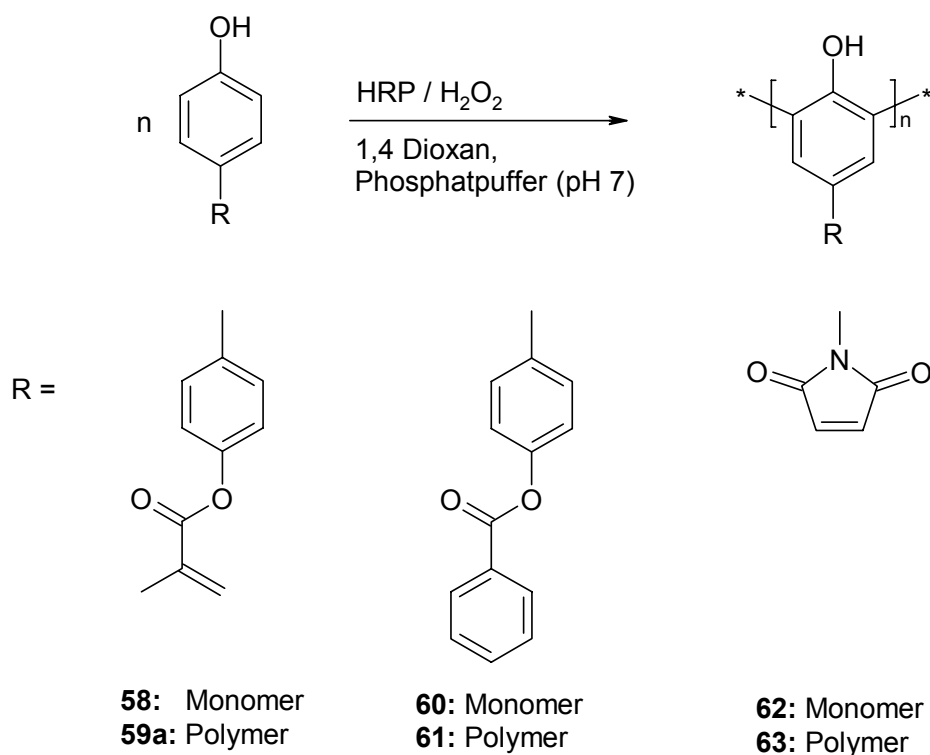


Abb. 68: Enzymatische Polymerisation verschiedener substituierter Phenole

Die enzymatisch polymerisierten Phenole **59** und **63** (siehe Abb. 68) lagen aufgrund von enthaltenen chinoiden Teilstrukturen in Lösung gefärbt vor, so dass eine photochemische Polymerisation nicht durchgeführt werden konnte. Momentan bedarf es weiterer Anstrengungen die Bildung der Nebenprodukte zu unterbinden, um zudem auch die ästhetischen Voraussetzungen zu erfüllen. Zusätzliche Erkenntnisse wurden aufgrund der sehr geringen Reaktivität der phenolischen Hydroxygruppen gezogen. Es kann höchstwahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass die enzymatisch polymerisierten

Oligomere in helikalen Form vorliegen.

Die vielversprechendsten Ergebnisse ergaben die Cyclodextrin-Derivate **66**, wobei mehrere Methacrylgruppen an den β -Cyclodextrinring fixiert sind (siehe Abb. 69). Mit einem großen Überschuss an Methacrylsäureanhydrid konnten im Durchschnitt 14 der 21 Hydroxygruppen umgesetzt werden. Neben dieser Verbindung **66a** wurden zwei weitere Verbindungen mit durchschnittlich acht Methacrylgruppen **66b** und mit etwa zehn Methacrylgruppen und drei Ölsäuregruppen **66c** synthetisiert, um die Löslichkeit positiv zu beeinflussen. Bei diesen Verbindungen bestätigten sich die theoretischen Überlegungen, dass die Reduzierung der Beweglichkeit durch eine Fixierung mehrerer Methacrylgruppen an einen starren Zentralmolekül eine Abnahme des Polymerisationsschrumpes bewirkt. Bei den Kompositenmischungen von Verbindungen **66a** und **66b** konnte die Volumenkontraktion während der Polymerisation auf unter 1 % reduziert werden. Bei der Verbindung **66c** mit einem geringen Anteil an Ölsäuregruppen wurde sogar eine Volumenausdehnung von 0,1 % gemessen. Allerdings wirken die langen Ölsäureester als innere Weichmacher, so dass die Biegefestigkeit und der E-Modul geringer als bei der Referenzprobe ausfielen.

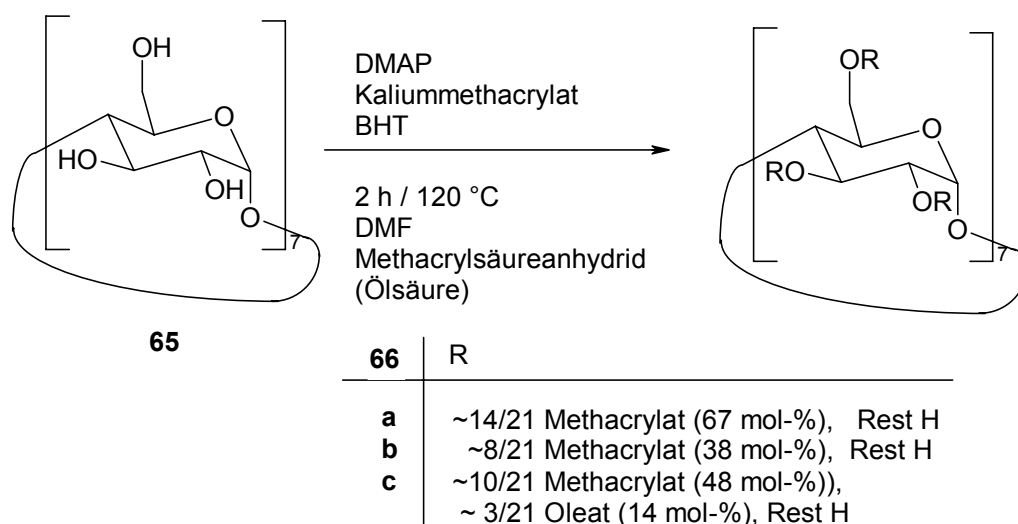


Abb. 69: Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Methacrylsäureanhydrid

Weitere Untersuchungen an diesen Systemen sollten das Potential von vernetzungsfähigen Cyclodextrinen als Komponente für Anwendungsmöglichkeiten in der Dentaltechnik, bei Präzisionswerkstoffen, Lacken und Isolierharzen aufzeigen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verzeichnis der verwendeten Hilfsmittel und Messgeräte

Herstellung der Komposite: Salbenmaschine EXAKT Mod. 35, Merck (Schweiz) AG

Belichtung der Komposite: Spectramat, Ivoclar Vivadent AG; Wellenlängenbereich 400 - 500 nm

Biegeprüfung: Die Biegeprüfung wird mit der Universalprüfmaschine BZ2.5/TS1S von Zwick mit 500N Kraftaufnehmer von Typ KAP-Z durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit der Zwick-Software "testXpert V7.01".

Dichtebestimmung der unpolymerisierten Paste (Komposite): Die Dichte der unpolymerisierten Paste wird durch die Auftriebmethode bestimmt. Dazu wird die Mettler-Toledo Analysenwaage AG245 mit Dichtebestimmungskit und integrierter Software verwendet.

Dichtebestimmung des ausgehärteten Prüfkörpers: Die Dichte des Prüfkörpers wird mittels des Helium-Gaspycnometers AccuPyc 1330 mit 10 ml Probenraum von der Firma Micromeritics bestimmt.

Schrumpfbestimmung: $\text{Schrumpf in \%} = ((\text{Dichte der Paste} / \text{Dichte des Prüfkörpers}) - 1) * 100$

IR-Spektren: Nicolet 5SXB FTIR Spectrometer mit Software OMNIC 2.1 von Nicolet Instrument Corp.; ATR-Messungen mit Specac Single Reflection ATR-System MKII Golden Gate

¹H-NMR-Spektren: Bunker ARX 400 (400 MHz)

¹³C-NMR-Spektren: Bunker ARX 400 (100,6 MHz)

Massenspektren: El Varian MAT 311A, 70 eV

Elementaranalyse: Perkin Elmer 240B, Mikro Elementar-Analysator

Schmelzpunkte: Büchi Meltingpoint 510

DSC-Messung: Perkin Elmer DSC7 mit DSC Robotic System, Messbereich: -40 °C bis 250 °C

GPC: Packungsmaterial: Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer; Porosität: 10 µm, 1 µm, 0,1 µm, 0,05 µm; Lösungsmittel: THF oder DMSO; Säulenlänge: 20 cm; Pumpe: Milipare Waters Model 590; Refraktometer: Model ERC 7510

Viskosität: Ostwaldviskosimeter mit einem Kapillardurchmesser von 0,3 mm, Füllmenge

2,0 ml Lösung

Polarisationsmikroskopie: Leitz Ortholux II Pol-BK mit Heiztisch Mettler FP52 und Temperatursteuerung Mettler FP5, Camera Leica DC200 mit Software dhs Bilddatenbank V6.0 und Leica DC Viewer 3.2.00

Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Größe: 5 cm · 7,5 cm, Schichtdicke: 0,2 mm; DC-Folien der Firma Fluka, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator 254 nm, Schichtdicke 0,2 mm

Säulenchromatographie: Glassäule, Durchmesser: 2,0 cm, Füllhöhe: 30 cm, Absorbens: Kieselgel KG 60 der Firma Merck (Korngröße: 0,040-0,063 mm)

Lösungsmittel: Reinigung und Trocknung erfolgte nach Standardverfahren¹¹⁶

Chemikalien: Substanzen ohne Literaturzitat wurden käuflich erstanden oder waren im Arbeitskreis vorhanden

5.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldric, Fluka, Acros, Lancaster und Merk in der Qualität "zur Synthese" bezogen, falls nicht anders vermerkt. Lösungsmittel technischer Qualität wurden jeweils vor Gebrauch destilliert.

Die Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF), Essigsäureethylester, Methylenchlorid, Nitrobenzol, Pyridin und Toluol der Qualität "zur Analyse" wurden über dem entsprechenden Molsieb gelagert. Das Nitrobenzol wurde zusätzlich kurz vor der Reaktion destilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde in der Regel über Kalium getrocknet, außer bei der Reduktion mit Paladium / Kohle (Pd / C) wurde technisches THF verwendet und zusätzlich mit Wasser versetzt.

Die Verbindungen 2-(*tert*-Butyl)-1,4-di[(4-[6-(vinylcarbonyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol und 4-[6-(Acryloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure wurden von der Firma Ivoclar Vivadent AG in Lichtenstein zur Verfügung gestellt.

Dünnschichtchromatische Analysen (DC) wurden auf kieselgelbeschichteten Plastik- oder Aluminiumfolien durchgeführt und die Detektion Chromatographiezonen erfolgte durch Frequenzlöschung bei 254 nm oder durch Anfärben mit Iod.

Die Flashchromatographie wurde Silicagel der Firma Merck verwendet. Die Säulen wurden durch aufschlämmen des Kieselgels im entsprechenden Lösungsmittel befüllt. Beim verwendeten Petrolether handelte es sich stets um die Fraktion, die bei 40 - 60 °C siedet.

5.3 Synthese und Charakterisierung der Monomere

5.3.1 Synthese der Diacrylverbindungen 15 bis 26

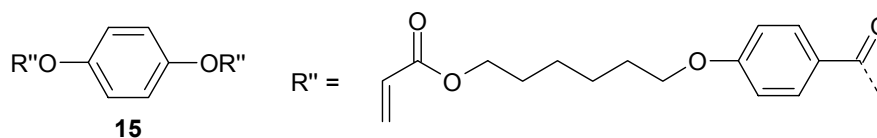
Synthese am Beispiel von Hydrochinon:

Unter Eiskühlung wird langsam das Oxalylchlorid zu den 4,77 g (16,3 mmol) 4-[6-(Acryloyloxy)hexyl-1-oxy]benzoesäure getropft und so lange gerührt, bis die Gasentwicklung ausbleibt (Blasenzählen/ 0,5 bis 2 Stunden). Danach wird das überschüssige Oxalylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt, bis ein fester Rückstand des Säurechlorids zurück bleibt. Das Säurechlorid wird in 10 ml absol. Toluol gelöst, langsam und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 0,81 g (8,1 mmol) Hydrochinon in 10 ml Pyridin und 5 ml absol. Toluol getropft und für 18 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Suspension langsam in 200 ml 1 N HCl gegeben und für 30 min gerührt. Sollte die wässrige Phase noch nicht sauer sein (pH-Papier) wird verdünnte HCl nachdosiert. Das Produkt wird zwei mal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über CaCl₂ getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt **15** wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Toluol : EE 5:1) gereinigt.

Bei den Verbindungen **16** bis **26** erfolgte die Reinigung durch Umkristallisation, Ausfrieren in Aceton / PE - Gemischen und Säulenextraktion mit Kieselgel / CH₂Cl₂

5.3.1.1 1,4-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (**15**)



Ausbeute: 2,5 g (45 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8,12 (d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_o-Benzoessäure); 7,23 (s, 4H, CH_h-Hydrochinon); 6,94 (d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_m-Benzoessäure); 6,39 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, CH_{cis}=CH-C(O)); 6,10 (dd, 2H, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH₂=CH-C(O)); 5,80 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH_{trans}=CH-C(O));

4,16 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH₂); 4,03 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH₂); 1,9 - 1,4 (m, 16H, CH₂(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm] = 166,34 (C(O)_{Acrylat}); 164,12 (C(O)_{Benzoessäureester}); 163,51 (C₄_{Benzoessäure}); 148,41 (C₁_{Hydrochinon}); 132,83 (C₂_{Benzoessäure}); 130,59 (H₂C=CH-C(O)); 128,57 (H₂C=CH-C(O)); 122,65 (C₂_{Hydrochinon}); 121,08 (C₁_{Benzoessäure}); 114,57 (C₃_{Benzoessäure}); 68,20 (Ph-O-CH₂); 64,46 (Ac-O-CH₂); 29,70 (Ph-O-CH₂-CH₂); 28,98 (Ac-O-CH₂-CH₂); 25,70 (Ph-O-CH₂-CH₂-CH₂ + Ac-O-CH₂-CH₂-CH₂)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1726; ν (Acrylat C=C) 1634; ν (arom. C=C) 1605; 1578; 1512; 1503; 1471; 1424; 1404; 1384; 1299; 1259; 1209; 1172; 1078; 1005; 968; 885; 846; 764; 692

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 659,3 (100) [M⁺]

EA: C₃₈H₄₂O₁₀ (658,8) [%]

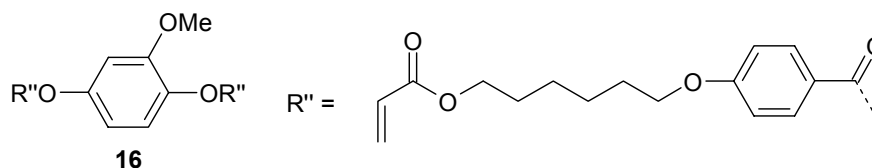
ber.: C 69,29

H 6,43

gef.: C 68,80

H 6,53

5.3.1.2 2-Methoxy-1,4-di[(4-[6-(vinylcarbonyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]-benzol (16)



Ausbeute: 1,5 g (24 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8,13 + 8,12 (2d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_o-Benzoessäure); 7,14 (d, 1H, $^3J = 8,8$ Hz, MeO-C₃H_{Methoxyhydrochinon}); 6,94 (d, 4H, $^3J = 7,8$ Hz, CH_m-Benzoessäure); 6,82 (dd, 1H, $^4J = 2,4$ Hz, $^3J = 8,3$ Hz, MeO-C₄H_{Methoxyhydrochinon}); 6,81 (d, 1H, $^4J = 2,4$ Hz, MeO-C₆H_{Methoxyhydrochinon}); 6,39 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, CH_{cis}=CH-C(O)); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, CH₂=CH-C(O)); 5,80 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, CH_{trans}=CH-C(O)); 4,16 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH₂); 4,03 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH₂); 3,78 (s, 3H, O-CH₃); 1,9 - 1,4 (m, 16H, CH₂(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm] = 166,31 (C(O)_{Acrylat}); 164,79 + 164,44 (C(O)_{Benzoessäureester}); 163,51 (C₄_{Benzoessäure}); 151,95 (Me-O-C₁_{Methoxyhydrochinon}); 149,34 (Me-O-C₅_{Methoxyhydrochinon}); 137,63 (Me-O-C₂_{Methoxyhydrochinon}); 132,43 + 132,32 (C₂_{Benzoessäure}); 130,56 (H₂C=CH-C(O)); 128,58 (H₂C=CH-C(O)); 123,19 + 121,51 (C₁_{Benzoessäure}); 121,45 (Me-O-C₃_{Methoxyhydrochinon}); 114,33 + 114,27 (C₃_{Benzoessäure}); 113,57 (Me-O-C₄_{Methoxyhydrochinon}); 106,89 (Me-O-C₆_{Methoxyhydrochinon}); 68,12 (Ph-O-CH₂); 64,48 (Ac-O-CH₂); 56,11 (H₃C-O); 29,00 (Ph-O-CH₂-CH₂); 28,55 (Ac-O-CH₂-CH₂); 25,73 (Ph-O-CH₂-CH₂-CH₂, Ac-O-CH₂-CH₂-CH₂)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1736 + 1726; ν (Acrylat C=C) 1635; ν (arom. C=C) 1607; 1582; 1513; 1477; 1464; 1414; 1288; 1258; 1202; 1189; 1175; 1113; 1085; 1004; 891; 852;

845; 809; 763; 692

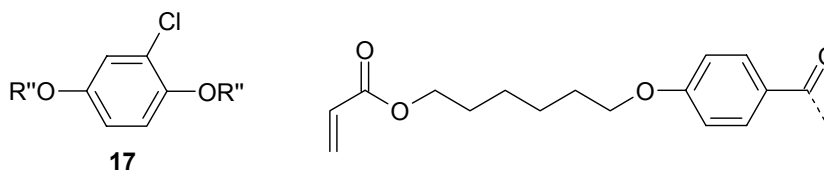
FD-Massenspektrum:m/z (%) = 689,4 (100) [M⁺]EA: C₃₉H₄₄O₁₁ (688,8) [%]

ber.: C 68,01

H 6,44

gef.: C 67,97

H 6,51

5.3.1.3 2-Chlor-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (17)**Ausbeute:** 4,9 g (82 % d. Th.) weißer Feststoff**Thermische Analyse siehe Tabelle 3****¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8,15 + 8,09 (2d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_O-Benzoessäure); 7,5 + 7,1 (m, 3H, CH_{Chlorhydrochinon}); 6,95 + 6,94 (2d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_m-Benzoessäure); 6,38 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, CH_{cis}=CH-C(O)); 6,09 (dd, 2H, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH₂=CH-C(O)); 5,79 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH_{trans}=CH-C(O)); 4,15 (t, 4H, ³J = 6,5 Hz, Ac-O-CH₂); 4,02 (t, 4H, ³J = 6,4 Hz, Ph-O-CH₂); 1,9 - 1,4 (m, 16H, CH_{2(aliph.)})

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm] = 166,27 (C(O)_{Acrylat}); 164,39 + 163,72 (C(O)_{Benzoessäureester}); 163,72 + 163,69 (C₄_{Benzoessäure}); 148,70 (C₅_{Chlorhydrochinon}); 144,91 (C₁-C₂_{Chlorhydrochinon}); 132,38 + 132,56 (C₂_{Benzoessäure}); 130,55 (H₂C=CH-C(O)); 128,58 (H₂C=CH-C(O)); 124,23 (C₁-C₁_{Chlorhydrochinon}); 123,76 (C₁-C₆_{Chlorhydrochinon}); 121,18 (C₁-C₃_{Chlorhydrochinon}); 121,02 + 120,81 (C₁_{Benzoessäure}); 114,41 (C₃_{Benzoessäure}); 68,13 (Ph-O-CH₂); 64,44 (Ac-O-CH₂); 28,97 (Ph-O-CH₂-CH₂); 28,55 (Ac-O-CH₂-CH₂); 25,71 (Ph-O-CH₂-CH₂-CH₂, Ac-O-CH₂-CH₂-CH₂)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1725; ν (Acrylat C=C) 1634; ν (arom. C=C) 1603; 1579; 1510; 1481; 1468; 1423; 1406; 1297; 1257; 1196; 1165; 1127; 1054; 1003; 983; 905; 846; 811; 763; 688

EA: C₃₈H₄₁ClO₁₀ (693,2) [%]

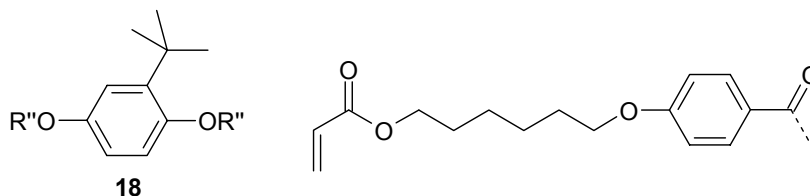
ber.: C 65,84

H 5,96

gef.: C 65,25

H 6,01

5.3.1.4 2-(*tert*-Butyl)-1,4-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (18)



Ausbeute: von Ivoclar zur Verfügung gestellt

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,14 + 8,12 (2d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_o\text{-Benzoessäure}$); 7,21 (ps, 1H, $\text{C4H}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 7,10 (ps, 2H, $\text{C6H}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$, $\text{C3H}_{\text{Butylhydrochinon}}$); 6,97 + 6,94 (2d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_m\text{-Benzoessäure}$); 6,39 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH-C(O)}$); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH-C(O)}$); 5,79 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH-C(O)}$); 4,16 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,03 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 1,9 - 1,4 (m, 16H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$); 1,36 (s, 9 H, CH_3)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,29 ($\text{C(O)}_{\text{Acrylat}}$); 165,05 + 164,95 ($\text{C(O)}_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,53 + 163,45 ($\text{C4}_{\text{Benzoessäure}}$); 148,19 ($t\text{-Bu-C5}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 146,81 ($t\text{-Bu-C2}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 142,85 ($t\text{-Bu-C1}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 132,38 + 132,29 ($\text{C2}_{\text{Benzoessäure}}$); 130,53 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 128,58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 125,04 ($t\text{-Bu-C3}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 121,83 + 121,69 ($\text{C1}_{\text{Benzoessäure}}$); 120,57 ($t\text{-Bu-C6}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 120,01 ($t\text{-Bu-C4}_{\text{tert-Butylhydrochinon}}$); 114,46 + 114,30 ($\text{C3}_{\text{Benzoessäure}}$); 68,10 (Ph-O-CH_2); 64,46 (Ac-O-CH_2); 34,71 ($\text{C(CH}_3)_3$); 30,13 ($\text{C(CH}_3)_3$); 28,98 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 28,55 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,71 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$);

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Acrylsäureester C=O) 1732; ν (Benzoessäureester C=O) 1716 + 1709; ν (Acrylat C=C) 1637; ν (arom. C=C) 1605; 1579; 1510; 1478; 1408; 3000; 1248; 1201; 1158; 1062; 995; 974; 935; 912; 845; 813; 762

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 715,3 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$ (714,9) [%]

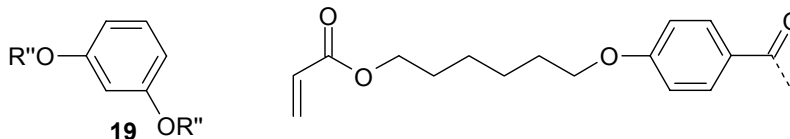
ber.: C 70,57

H 7,05

gef.: C 70,48

H 7,05

5.3.1.5 1,3-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (19)



Ausbeute: 2,0 g (34 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,10 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_o\text{-Benzoessäure}$); 7,42 (t, 1H, $^3J = 8,0$ Hz, $\text{C5H}_{\text{Resorcin}}$); 7,2 - 7,1 (m, 3H, $\text{C2H}_{\text{Resorcin}}$, $\text{C4H}_{\text{Resorcin}}$, $\text{C6H}_{\text{Resorcin}}$); 6,93 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_m\text{-Benzoessäure}$); 6,38 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH-C(O)}$); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH-C(O)}$); 5,79 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH-C(O)}$); 4,15 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,01 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 1,9 - 1,4 (m, 16H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,32 ($\text{C(O)}_{\text{Acrylat}}$); 164,57 ($\text{C(O)}_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,53 ($\text{C4}_{\text{Benzoessäure}}$); 151,60 ($\text{C1}_{\text{Resorcin}}$, $\text{C3}_{\text{Resorcin}}$); 132,35 ($\text{C2}_{\text{Benzoessäure}}$); 130,56 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 129,70 ($\text{C5}_{\text{Resorcin}}$); 128,58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 121,42 ($\text{C1}_{\text{Benzoessäure}}$); 119,13 ($\text{C4}_{\text{Resorcin}}$, $\text{C6}_{\text{Resorcin}}$); 115,98 ($\text{C2}_{\text{Resorcin}}$); 114,33 ($\text{C3}_{\text{Benzoessäure}}$); 68,10 (Ph-O-CH_2); 64,48 (Ac-O-CH_2); 29,00 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 28,55 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,73 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1724; ν (Acrylat C=C) 1636; ν (arom. C=C) 1605; 1579; 1510; 1473; 1408; 1250; 1198; 1161; 1130; 1161; 989; 940; 847; 811; 764; 692

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 659,2 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ (658,8) [%]

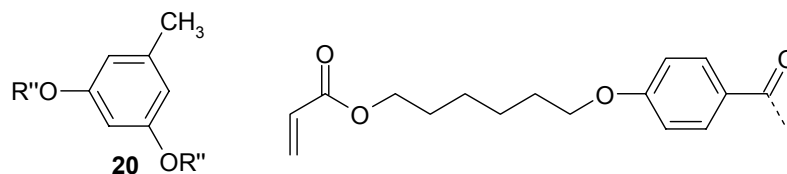
ber.: C 69,29

H 6,43

gef.: C 68,72

H 6,65

5.3.1.6 3,5-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]toluol (20)



Ausbeute: 3,3 g (55 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8,10 (d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_o-Benzoessäure); 6,94 (d, 4H, ³J = 8,8 Hz, CH_m-Benzoessäure); 6,94 (s, 3H, Me-C2H_{Methylresorcin}, Me-C4H_{Methylresorcin}, Me-C6H_{Methylresorcin}); 6,40 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, CH_{cis}=CH-C(O)); 6,11 (dd, 2H, ³J_{vicinal-trans} = 17,1 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH_{trans}=CH-C(O)); 5,80 (dd, 2H, ²J_{geminal} = 1,5 Hz, ³J_{vicinal-cis} = 10,3 Hz, CH_{trans}=CH-C(O)); 4,17 (t, 6H, ³J = 6,5 Hz, Ac-O-CH₂); 4,03 (t, 6H, ³J = 6,4 Hz, Ph-O-CH₂); 2,39 (s, 3H, H₃C_{Methylresorcin}); 1,9 - 1,4 (m, 16H, CH₂(aliph.))

¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm] = 166,34 (C(O)_{Acrylat}); 164,68 (C(O)_{Benzoessäureester}); 163,50 (C₄_{Benzoessäure}); 151,36 (Me-C₃_{Methylresorcin}, Me-C₅_{Methylresorcin}); 140,33 (Me-C₁_{Methylresorcin}); 132,30 (C₂_{Benzoessäure}); 130,58 (H₂C=CH-C(O)); 128,57 (H₂C=CH-C(O)); 121,48 (C₁_{Benzoessäure}); 119,85 (Me-C₂_{Methylresorcin}, Me-C₆_{Methylresorcin}); 114,17 (C₃_{Benzoessäure}); 112,94 (Me-C₄_{Methylresorcin}); 68,08 (Ph-O-CH₂); 64,49 (Ac-O-CH₂); 28,98 (Ph-O-CH₂-CH₂); 28,55 (Ac-O-CH₂-CH₂); 25,70 (Ph-O-CH₂-CH₂-CH₂, Ac-O-CH₂-CH₂-CH₂); 21,44 (CH₃(Methylresorcin))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1726; ν (Acrylat C=C) 1635; ν (arom. C=C) 1605; 1580; 1511; 1468; 1408; 1296; 1252; 1197; 1168; 1128; 1070; 1002; 988; 893; 847; 811; 764; 692

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 673,5 (100) [M⁺]

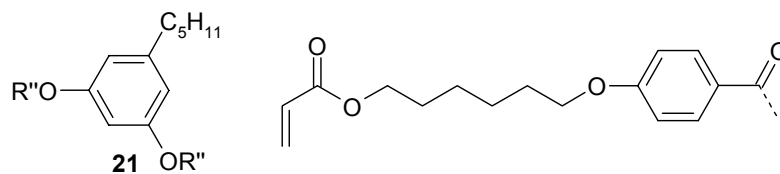
EA: C₃₉H₄₄O₁₀ (672,8) [%]

ber.: C 69,63

H 6,59

gef.: C 68,72

H 7,05

5.3.1.7 5-*n*-Butyl-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (21)

Ausbeute: 3,9 g (62 % d. Th.) leicht gelbliches Öl

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,11 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_q -Benzoessäure); 6,94 (ps, 3H, $\text{C2}_{\text{Olivetol}}$, $\text{C4H}_{\text{Olivetol}}$, $\text{C6H}_{\text{Olivetol}}$); 6,93 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_m -Benzoessäure); 6,38 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 6,09 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 5,79 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 4,15 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,01 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 2,63 (t, 2H, $^3J = 7,8$ Hz, Ph-CH_2); 1,9 - 1,2 (m, 22H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$); 0,86 (t, 3H, $^3J = 6,6$ Hz, CH_3)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,28 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Acrylat}}$); 164,62 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,48 ($\text{C4}_{\text{Benzoessäure}}$); 151,36 ($\text{H}_2\text{C-C3}_{\text{Olivetol}}$, $\text{H}_2\text{C-C5}_{\text{Olivetol}}$); 145,39 ($\text{H}_2\text{C-C1}_{\text{Olivetol}}$); 132,29 ($\text{C2}_{\text{Benzoessäure}}$); 130,55 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 128,58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 121,53 ($\text{C1}_{\text{Benzoessäure}}$); 119,06 ($\text{H}_2\text{C-C2}_{\text{Olivetol}}$, $\text{H}_2\text{C-C6}_{\text{Olivetol}}$); 114,30 ($\text{C3}_{\text{Benzoessäure}}$); 113,09 ($\text{H}_2\text{C-C4}_{\text{Olivetol}}$); 68,08 (Ph-O-CH_2); 64,46 (Ac-O-CH_2); 35,75 (Ph-CH_2); 31,46 ($\text{Ph-CH}_2-\text{CH}_2$); 30,66 ($\text{Ph-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 28,98 ($\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2$); 28,55 ($\text{Ac-O-CH}_2-\text{CH}_2$); 25,70 ($\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $\text{Ac-O-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 22,50 (CH_2-CH_3); 14,02 (CH_3)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1721; ν (Acrylat C=C) 1635; ν (arom. C=C) 1604; 1580; 1510; 1466; 1451; 1422; 1407; 1295; 1248; 1192; 1165; 1024; 1007; 985; 845; 810; 762; 692

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 729,6 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$ (728,9) [%]

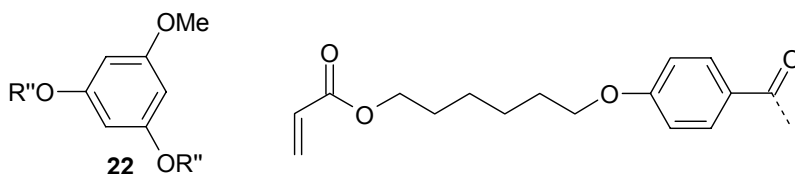
ber.: C 70,86

H 7,19

gef.: C 70,88

H 7,23

5.3.1.8 5-Methoxy-1,3-di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (22)



Ausbeute: 0,2 g (4 % d. Th.) Öl

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,09 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_{ortho} -Benzoessäure); 6,93 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_{meta} -Benzoessäure); 6,73 (t, 1H, $^3J = 2,0$ Hz, $\text{MeO-C4H}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 6,67 (d, 2H, $^3J = 2,0$ Hz, $\text{MeO-C2H}_{\text{Methoxyresorcin}}$, $\text{MeO-C6H}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 6,38 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH-C(O)}$); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH-C(O)}$); 5,79 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH-C(O)}$); 4,15 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,05 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 3,80 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 1,9 - 1,4 (m, 16H, $\text{CH}_2_{\text{(aliph.)}}$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,26 ($\text{C(O)}_{\text{Acrylat}}$); 164,43 ($\text{C(O)}_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,53 ($\text{C4}_{\text{Benzoessäure}}$); 160,82 ($\text{Me-O-C1}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 152,15 ($\text{Me-O-C3}_{\text{Methoxyresorcin}}$, $\text{Me-O-C5}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 132,32 ($\text{C2}_{\text{Benzoessäure}}$); 130,53 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 128,58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 121,37 ($\text{C1}_{\text{Benzoessäure}}$); 114,32 ($\text{C3}_{\text{Benzoessäure}}$); 108,32 ($\text{Me-O-C4}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 105,52 ($\text{Me-O-C2}_{\text{Methoxyresorcin}}$, $\text{Me-O-C6}_{\text{Methoxyresorcin}}$); 68,08 (Ph-O-CH_2); 64,44 (Ac-O-CH_2); 55,68 (O-CH_3); 28,97 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 28,54 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,71 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,68 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

FT-IR (KBr, $\pm \text{cm}^{-1}$)

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Acrylsäureester C=O) 1731; ν (Benzoessäureester C=O) 1716; ν (Acrylat C=C) 1636; ν (arom. C=C) 1605; 1578; 1510; 1490; 1477; 1408; 1300; 1249; 1199; 1157; 1062; 1003; 996; 973; 966; 936; 845; 813; 762

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 689,3 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$ (688,8) [%]

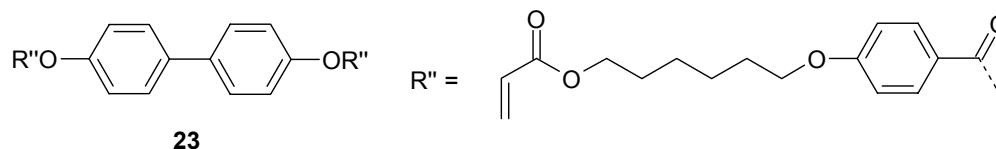
ber.: C 68,01

H 6,44

gef.: C 67,41

H 6,57

5.3.1.9 4,4'-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]biphenyl (23)



Ausbeute: 3,2 g (51 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,15 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_o -Benzoessäure); 7,61 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{C}3\text{H}_{\text{Biphenyl}}$); 7,26 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{C}2\text{H}_{\text{Biphenyl}}$); 6,96 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_m -Benzoessäure); 6,40 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 6,11 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 5,81 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 4,17 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, $\text{Ac}-\text{O}-\text{CH}_2$); 4,04 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$); 1,9 - 1,4 (m, 16H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,29 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Acrylat}}$); 164,94 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,50 ($\text{C}4_{\text{Benzoessäure}}$); 150,59 ($\text{C}1_{\text{Biphenyl}}$); 138,06 ($\text{C}4_{\text{Biphenyl}}$); 132,33 ($\text{C}2_{\text{Benzoessäure}}$); 130,55 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 128,60 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 128,15 ($\text{C}3_{\text{Biphenyl}}$); 122,15 ($\text{C}2_{\text{Biphenyl}}$); 121,59 ($\text{C}1_{\text{Benzoessäure}}$); 114,33 ($\text{C}3_{\text{Benzoessäure}}$); 68,12 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$); 64,46 ($\text{Ac}-\text{O}-\text{CH}_2$); 29,00 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 28,57 ($\text{Ac}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 25,74 ($\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 25,71 ($\text{Ac}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Acrylsäureester C=O) 1733; ν (Benzoessäureester C=O) 1716; ν (Acrylat C=C) 1636; ν (arom. C=C) 1604; 1580; 1511; 1456; 1409; 1297; 1251; 1198; 1168; 1129; 1064; 1009; 988; 940; 847; 812; 763; 692

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 735,2 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$ (734,9) [%]

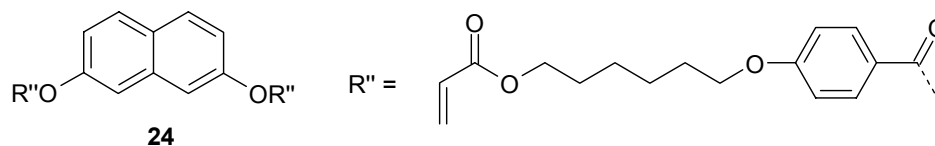
ber.: C 71,92

H 6,31

gef.: C 71,88

H 6,49

5.3.1.10 2,7-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]naphthalene (24)



Ausbeute: 3,0 g (50 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,17 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho-Benzoessäure}}$); 7,89 (d, 2H, $^3J = 9,3$ Hz, $\text{C4H}_{\text{Naphthalin}}$); 7,64 (ps, 2H, $\text{C1H}_{\text{Naphthalin}}$); 7,32 (dd, 2H, $^3J = 8,8$ Hz, $^4J = 1,9$ Hz, $\text{C3H}_{\text{Naphthalin}}$); 6,96 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{m-Benzoessäure}}$); 6,39 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH-C(O)}$); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH-C(O)}$); 5,80 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH-C(O)}$); 4,16 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,04 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 1,9 - 1,2 (m, 16H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,31 ($\text{C(O)}_{\text{Acrylat}}$); 164,97 ($\text{C(O)}_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,55 ($\text{C4}_{\text{Benzoessäure}}$); 149,46 ($\text{C2}_{\text{Naphthalin}}$, $\text{C7}_{\text{Naphthalin}}$); 134,47 ($\text{C9}_{\text{Naphthalin}}$); 132,36 ($\text{C2}_{\text{Benzoessäure}}$); 130,56 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 129,42 ($\text{C10}_{\text{Naphthalin}}$); 129,28 ($\text{C4}_{\text{Naphthalin}}$, $\text{C5}_{\text{Naphthalin}}$); 128,60 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 121,56 ($\text{C3}_{\text{Naphthalin}}$, $\text{C6}_{\text{Naphthalin}}$); 121,31 ($\text{C1}_{\text{Benzoessäure}}$); 118,56 ($\text{C1}_{\text{Naphthalin}}$, $\text{C8}_{\text{Naphthalin}}$); 114,35 ($\text{C3}_{\text{Benzoessäure}}$); 68,12 (Ph-O-CH_2); 64,48 (Ac-O-CH_2); 29,00 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 28,57 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,74 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,71 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1726; ν (Acrylat C=C) 1635; ν (arom. C=C) 1605; 1579; 1512; 1473; 1421; 1410; 1280; 1261; 1237; 1204; 1169; 1147; 1136; 1076; 1008; 990; 906; 851; 830; 812; 764; 693

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 709,2 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$ (708,8) [%]

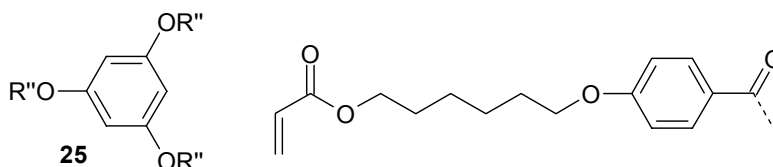
ber.: C 71,17

H 6,26

gef.: C 70,51

H 7,27

5.3.1.11 1,3,5-Tri[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]benzol (25)



Ausbeute: 4,2 g (71 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,09 (d, 6H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_α -Benzoessäure); 7,09 (s, 3H, CH -Phloroglycin); 6,94 (d, 6H, $^3J = 8,8$ Hz, CH_m -Benzoessäure); 6,38 (dd, 3H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 6,10 (dd, 3H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 5,80 (dd, 3H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 4,15 (t, 6H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O- CH_2); 4,01 (t, 6H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O- CH_2); 1,9 - 1,4 (m, 24H, CH_2 (aliph.))

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,36 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Acrylat}}$); 164,22 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,64 ($\text{C}_4_{\text{Benzoessäure}}$); 151,60 ($\text{C}_1_{\text{Phloroglycin}}$, $\text{C}_3_{\text{Phloroglycin}}$, $\text{C}_5_{\text{Phloroglycin}}$); 132,40 ($\text{C}_2_{\text{Benzoessäure}}$); 130,58 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 128,57 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$); 121,17 ($\text{C}_1_{\text{Benzoessäure}}$); 114,37 ($\text{C}_2_{\text{Phloroglycin}}$, $\text{C}_4_{\text{Phloroglycin}}$, $\text{C}_6_{\text{Phloroglycin}}$); 113,22 ($\text{C}_3_{\text{Benzoessäure}}$); 68,12 (Ph-O- CH_2); 64,50 (Ac-O- CH_2); 28,99 (Ph-O- CH_2 - CH_2); 28,56 (Ac-O- CH_2 - CH_2); 25,73 (Ph-O- CH_2 - CH_2 - CH_2 , Ac-O- CH_2 - CH_2 - CH_2)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1733; ν (Acrylat C=C) 1636; ν (arom. C=C) 1604; 1580; 1511; 1456; 1409; 1297; 1251; 1198; 1168; 1129; 1064; 1009; 988; 940; 847; 812; 763; 692

EA: $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_{15}$ (949,1) [%]

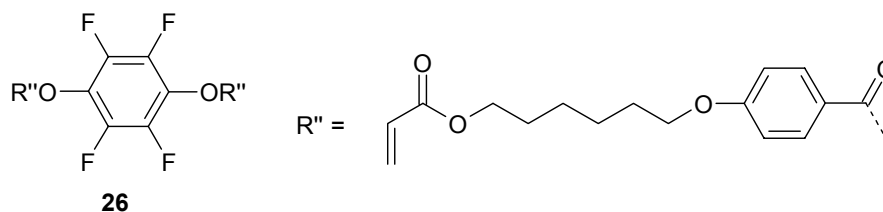
ber.: C 68,34

H 6,37

gef.: C 67,74

H 6,61

5.3.1.12 1,4-Di[(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)carbonyloxy]2,3,5,6-tetrafluorbenzol (26)



Ausbeute: 2,1 g (37 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse siehe Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 8,14 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_o\text{-Benzoessäure}$); 6,97 (d, 4H, $^3J = 8,8$ Hz, $\text{CH}_m\text{-Benzoessäure}$); 6,39 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH-C(O)}$); 6,10 (dd, 2H, $^3J_{\text{vicinal-trans}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH-C(O)}$); 5,80 (dd, 2H, $^2J_{\text{geminal}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{vicinal-cis}} = 10,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH-C(O)}$); 4,17 (t, 4H, $^3J = 6,5$ Hz, Ac-O-CH_2); 4,05 (t, 4H, $^3J = 6,4$ Hz, Ph-O-CH_2); 1,9 - 1,4 (m, 16H, $\text{CH}_2(\text{aliph.})$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm] = 166,29 ($\text{C(O)}_{\text{Acrylat}}$); 164,28 ($\text{C(O)}_{\text{Benzoessäureester}}$); 162,27 ($\text{C}_4_{\text{Benzoessäure}}$); 141,3 ($\text{C}_2_{\text{Tetrafluorhydrochinon}}$, $^1J = 253$ Hz, $^2J = 13$ Hz); 132,99 ($\text{C}_2_{\text{Benzoessäure}}$); 130,53 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 128,57 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-C(O)}$); 127,23 ($\text{C}_1_{\text{Tetrafluorhydrochinon}}$, $^2J = 8$ Hz); 119,04 ($\text{C}_1_{\text{Benzoessäure}}$); 114,62 ($\text{C}_3_{\text{Benzoessäure}}$); 68,24 (Ph-O-CH_2); 64,44 (Ac-O-CH_2); 28,92 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 28,54 ($\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2$); 25,71 + 25,67 ($\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{Ac-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Benzoessäureester C=O) 1758; ν (Acrylester C=O) 1732; ν (Acrylat C=C) 1635; ν (arom. C=C) 1607; 1579; 1515; 1470; 1427; 1410; 1358; 1309; 1299; 1260; 1248; 1199; 1170; 1057; 1008; 987; 971; 957; 845; 812; 756; 690

EA: $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{F}_4\text{O}_{10}$ (730,7) [%]	ber.: C 62,46	H 5,24	F 10,40
	gef.: C 62,27	H 5,28	

5.3.2 Synthese von Capronsäurephenylester (29)

38,4 g (0,41 mol) Phenol werden in 41,5 g (0,41 mol) Triethylamin gelöst und unter Eiskühlung das Capronsäurechlorid langsam zugetroft. Dabei entsteht sofort ein Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wird der Ansatz noch für eine Stunde auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch nacheinander in jeweils 300 ml Diethylamin und Wasser gelöst und die wässrige Phase noch zwei mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden drei mal mit je 100 ml 1 N HCl, 1 N NaOH und Wasser geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 61,1 g (76 % d. Th.) hellgelbe Flüssigkeit

Siedepunkt: $T_{bp}(8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}) = 80 \text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz):

$\delta[\text{ppm}] = 7,5 - 7,0$ (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 2,57 (t, 2H, $^3J = 7,3 \text{ Hz}$, O-C(O)- CH_2); 1,85 - 1,7 (m, 2H, O-C(O)- CH_2 - CH_2); 1,5 - 1,3 (m, 4H, CH_2 - CH_2 - CH_3); 0,96 (t, 3H, $^3J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz):

$\delta[\text{ppm}] = 172,2$ ($\text{C}(\text{O})$); 150,9 (O- $\text{C}1_{\text{Phenol}}$); 129,4 (O- $\text{C}3_{\text{Phenol}}$, O- $\text{C}5_{\text{Phenol}}$); 125,7 (O- $\text{C}4_{\text{Phenol}}$); 121,6 (O- $\text{C}2_{\text{Phenol}}$, O- $\text{C}6_{\text{Phenol}}$); 34,4 (O-C(O)- CH_2); 31,3 (O-C(O)- CH_2 - CH_2 - CH_2); 24,7 (O-C(O)- CH_2 - CH_2); 22,4 (H_3C - CH_2); 14,0 (CH_3)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1762; 1641; ν (arom. C=C) 1594; 1493; 1457; 1417; 1378; 1363; 1313; 1295; 1198; 1163; 1145; 1104; 1071; 1025; 1007; 933; 877; 814; 754; 690

5.3.3 Synthese von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanon (30)

33,0 g (0,25 mol) Aluminiumchlorid werden in 130 ml Nitrobenzol (frisch dest., über Molsieb gelagert) unter Eiskühlung suspendiert. Danach wird ebenfalls unter Eiskühlung 48,0 g (0,25 mol) Capronsäurephenylester (**29**) langsam zugetroft. Nach 10 und 24 Stunden wird zu dem Reaktionsgemisch jeweils weitere 16,4 g (0,125 mol) Aluminiumchlorid zugegeben und insgesamt für 3 Tage bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung vorsichtig auf 150 g Eis gegeben. Diese Lösung wird mit 45 ml konz. HCl sauer gestellt und die wässrige Phase drei mal mit Diethylether ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden je drei mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Der Diethylether wird im Membranpumpenvakuum entfernt und das Nitrobenzol, nicht umgesetzter Ester und das ortho Isomer im Ölpumpenvakuum destilliert getrennt.

1. Fraktion ($7,5 \cdot 10^{-2}$ bar) 36 °C Kopftemperatur → Nitrobenzol
2. Fraktion ($7,5 \cdot 10^{-2}$ bar) 90 - 95 °C Kopftemperatur → Edukt
3. Fraktion ($7,5 \cdot 10^{-2}$ bar) 110 - 140 °C Kopftemperatur → ortho Produkt

Der Rückstand wird unter Erwäremen in 20 Toluol aufgenommen und in 800 ml Petrolether durch sehr langsames Zutropfen ausgefällt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation in Methanol gereinigt.

Ausbeute: 28,6 (60 % d. Th.) weißer Feststoff

Schmelzpunkt: $T_{\text{mp}} = 61,0$ °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta[\text{ppm}] = 7,90$ (d, 2H, $^3J = 6,8$ Hz, HO-C2 $\underline{\text{H}}$ _{Phenol}, HO-C6 $\underline{\text{H}}$ _{Phenol}); 6,90 (d, 2H, $^3J = 6,8$ Hz, HO-C3 $\underline{\text{H}}$ _{Phenol}, HO-C5 $\underline{\text{H}}$ _{Phenol}); 2,91 (t, 2H, $^3J = 7,3$ Hz, C(O)- $\underline{\text{CH}}_2$); 1,8 - 1,6 (m, 2H, C(O)- $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_2$); 1,4 - 1,2 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$, $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$); 0,86 (t, 3H, $^3J = 6,8$ Hz, $\underline{\text{CH}}_3$)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta[\text{ppm}] = 201,3$ ($\underline{\text{C}}(\text{O})$); 161,2 (HO-C1 $\underline{\text{C}}$ _{Phenol}); 131,0 (HO- $\underline{\text{C}}_3$ _{Phenol}, HO- $\underline{\text{C}}_5$ _{Phenol}); 129,4 (HO- $\underline{\text{C}}_4$ _{Phenol}); 115,6 (HO- $\underline{\text{C}}_2$ _{Phenol}, HO- $\underline{\text{C}}_6$ _{Phenol}); 38,4 (C(O)- $\underline{\text{C}}_2$); 31,6 ($\underline{\text{C}}_2$ - $\underline{\text{C}}_2$ - $\underline{\text{C}}_3$); 24,6 (C(O)- $\underline{\text{C}}_2$ - $\underline{\text{C}}_2$); 22,5 ($\underline{\text{C}}_2$ - $\underline{\text{C}}_3$); 13,9 ($\underline{\text{C}}_3$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. O-H) 3300; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Keton C=O) 1665; ν (arom. C=C) 1602; 1577; 1514; 1468; 1439; 1413; 1369; 1343; 1319; 1283; 1249; 1225; 1212; 1168; 1114; 1032; 960; 849; 820; 679

5.3.4 4-Hydroxybenzoesäureethylester (33)

Durchführung am Beispiel von Butylbromid 33c:

10,0 g (60,2 mmol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester und 8,25 g (60,2 mmol) Butylbromid werden zusammen mit 0,05 g Kaliumiodid und 12,5 g (90,3 mmol) fein gemörstertes Kaliumcarbonat in 150 ml Methylbutylketon für etwa 3 Tage zum Rückfluß erhitzen.

Zur Aufarbeitung wird nach dem Abkühlen der Lösung der Feststoff abfiltriert und mit reichlich THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in Diethylether aufgenommen. Die organische Lösung wird je zwei mal mit 1N HCl und 1N NaOH geschüttelt, einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Die Probe mit Heptylbromid **33c** kann zusätzlich im Ölpumpenvakuum destilliert werden (Bad: 210 °C; Kopf: 138-140 °C, Druck: $6,2 \cdot 10^{-2}$ bar).

Ausbeute:

4-Butyloxybenzoesäureethylester (33a):	12,4 g (87 % d. Th.)	hellgelbes Öl
4-Heptyloxybenzoesäureethylester (33b):	12,4 g (87 % d. Th.)	hellgelbes Öl
4-Decyloxybenzoesäureethylester (33c):	18,1 g (98 % d. Th.)	gelbes Öl
4-Hexadecyloxybenzoesäureethylester (33d):	23,5 g (100 % d. Th.)	weißer Feststoff

5.3.5 Trialkoxygallensäureethylester (34)

Durchführung am Beispiel von Butylbromid:

10,0 g (50,5 mmol) Gallusäureethylester und 24,20 g (50,5 mmol) Butylbromid werden zusammen mit 0,05 g Kaliumiodid und 31,38 g (227 mmol) fein gemörsertes Kaliumcarbonat in 150 ml Methylbutylketon für etwa 3 Tage zum Rückfluß erhitzen.

Nach dem Abkühlen der Lösung wird der Feststoff abfiltriert und mit reichlich THF gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in Diethylether aufgenommen. Die organische Lösung wird je zwei mal mit 1N HCl und 1N NaOH geschüttelt, einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Probe **34b** wurde zusätzlich im Ölpumpenvakuum destilliert (Bad: 240 °C; Kopf: ~235 °C, Druck: $3 \cdot 10^{-2}$ bar).

Probe **34d** wurde zusätzlich in 300 ml Ethanol und etwa 5 ml Aceton umkristallisiert und anschließend in 250 ml Aceton gelöst und in 800 ml Methanol ausgefällt.

Ausbeute:

3,4,5-Tributyloxybenzoesäureethylester (34a):	16,2 g (88 % d. Th.)	braune Flüssigkeit
3,4,5-Triheptyloxybenzoesäureethylester (34b):	20,7 g (83 % d. Th.)	hellgelbes Öl
3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester (34c):	32,3 g (103 % d. Th.)	hellgelber Feststoff
3,4,5-Trihexadecyloxybenzoesäureethylester (34d):	11,5 g (26 % d. Th.)	hellbeiger Feststoff

5.3.6 4-Alkoxybenzoesäure (35)

Ansatz:

	35a	35b	35c	35d
n (Länge der Alkylkette)	n = 4	n = 7	n = 10	n = 16
Alkoxybenzoesäureethylester	11,0 g (49,5 mmol)	10,0 g (37,8 mmol)	13,0 g (42,3 mmol)	16,5 g (42,3 mmol)
KOH	14,0 g (250 mmol)	11,2 g (200 mmol)	11,2 g (200 mmol)	11,2 g (200 mmol)
EtOH	150 ml	120 ml	120 ml	120 ml
Reaktionszeit	12 h	12 h	12 h	6 h

Durchführung:

Der 4-Alkoxybenzoesäureethylester wird mit etwa fünf äquivalenten an KOH in Ethanol suspendiert und für 12 h, bzw. 6 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung bzw. Suspension langsam auf 800 ml Wasser gegeben und mit konz. HCl auf etwa pH 3 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen und erneut in 800 ml Wasser aufgeschlämmt und für mehrere Stunden gerührt. Nach dem erneuten Absaugen wird der Niederschlag im Vakuum bei 40°C getrocknet.

Ausbeute:

4-Butyloxybenzoesäure (35a):	12,9 g (93 % d. Th.), hellbeiger Feststoff,	$T_{mp.} = 146,9\text{ °C}$
4-Heptyloxybenzoesäure (35b):	16,7 g (87 % d. Th.), beiger Feststoff,	$T_{mp.} = 140,6\text{ °C}$
4-Decyloxybenzoesäure (35c):	20,1 g (70 % d. Th.), weißer Feststoff,	$T_{mp.} = 137,7\text{ °C}$
4-Hexadecyloxybenzoesäure (35d):	7,0 g (69 % d. Th.), beiger Feststoff,	$T_{mp.} = 115,2\text{ °C}$

5.3.7 Trialkoxygallussäure (36)

Ansatz:

	36a	36b	36c	36d
n (Länge der Alkylkette)	n = 4	n = 7	n = 10	n = 16
Alkoxybenzoesäureethylester	15,0 g (40,9 mmol)	19,0 g (38,6 mmol)	30,0 g (48,5 mmol)	10,5 g (12,1 mmol)
KOH	11,2 g (200 mmol)	11,2 g (200 mmol)	14,0 g (250 mmol)	3,4 g (60 mmol)
EtOH	120 ml	120 ml	150 ml	80 ml
Reaktionszeit	12 h	12 h	6 h	12 h

Durchführung:

Der Trialkoxygallensäureethylester wird mit etwa fünf äquivalenten an KOH in Ethanol suspendiert und für 12 h, bzw. 6 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung bzw. Suspension langsam auf 800 ml Wasser gegeben und mit konz. HCl auf etwa pH 3 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen und erneut in 800 ml Wasser aufgeschlämmt und für mehrere Stunden gerührt. Nach dem erneuten Absaugen wird der Niederschlag im Vakuum bei 40°C getrocknet.

Ausbeute:

3,4,5-Tributyloxybenzoesäure (36a):	12,9 g (93 % d. Th.) hellbrauner Feststoff,	$T_{mp.} = 69\text{ °C}$
3,4,5-Triheptyloxybenzoesäure (36b):	16,7 g (87 % d. Th.) beiger Feststoff,	$T_{mp.} = 41\text{ °C}$
3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure (36c):	20,1 g (70 % d. Th.) farbloser Feststoff,	$T_{mp.} = 52\text{ °C}$
3,4,5-Trihexadecyloxybenzoesäure (36d):	7,0 g (69 % d. Th.) hellbeiger Feststoff,	$T_{mp.} = 75\text{ °C}$

5.3.8 4-Hexanoylphenyl-4-alkyloxybenzoat (37)

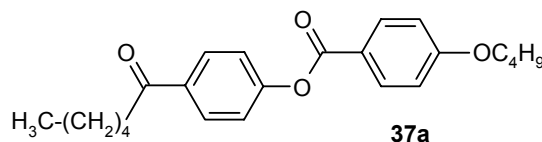
Ansatz:

Verbindung	37a	37b	37c	37d
n (Länge der Alkylkette)	n = 4	n = 7	n = 10	n = 16
Alkoxybenzoesäure	0,5 g (2,6 mmol) 35a	0,61 g (2,6 mmol) 35b	0,72 g (2,6 mmol) 35c	0,94 g (2,6 mmol) 35d
4-Hydroxybenzylpentylketon 30	0,5 g (2,6 mmol)	0,5 g (2,6 mmol)	0,5 g (2,6 mmol)	0,5 g (2,6 mmol)
DCC	0,56 g (2,7 mmol)	0,56 g (2,7 mmol)	0,56 g (2,7 mmol)	0,56 g (2,7 mmol)
DMAP	0,02 g (0,2 mmol)	0,02 g (0,2 mmol)	0,02 g (0,2 mmol)	0,02 g (0,2 mmol)
Methylenchlorid (pa.)	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml
Reaktionszeit	3 d / RT	2 d / RT	2 d / RT	2 d / RT

Durchführung am Beispiel von 4-Hexanoylphenyl-4-butoxybenzoat:

0,5 g (2,6 mmol) 4-Butyloxybenzoesäure, 0,5 g (2,6 mmol) 4-Hydroxybenzylpentylketon und 0,02 g (0,2 mmol) DMAP werden in 20 ml Methylenchlorid (pa. über Molsieb) suspendiert und auf 0°C im Eisbad abgekühlt. Hierzu wird in 3 separaten Portionen im Abstand von 10 Minuten insgesamt 0,56 g (2,7 mmol) DCC gegeben. Nach dem Auftauen des Eisbades wird der Ansatz für zwei bis drei Tage bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird zu der Suspension etwa 1 g Kieselgel gegeben und das Lösungsmittel bis zu Trockene im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf eine Glasfritte mit 3 cm Durchmesser gegeben, die etwa 3 cm hoch mit Kieselgel gefüllt ist. Das Produkt wird durch diese Säulenfiltration mit etwa 100 ml Methylenchlorid eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das reine Produkt erhalten.

5.3.8.1 4-Hexanoylphenyl-4-butoxybenzoat (37a)



Ausbeute: 0,77 g (80 % d. Th.) hellgelber Feststoff

Mikroskop [°C]: k 88,0 LC 106,1 LC 108,3 i; **DSC** [°C]: k 89,7 LC 109,0 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,12 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 8,02 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C2H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C6H_{Benzoessäureester}); 7,28 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 6,96 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C3H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C5H_{Benzoessäureester}); 4,04 (t, 2H, ³J = 6,3 Hz, O-CH₂); 2,95 (t, 2H, ³J = 7,6 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 16H, 5 CH₂(aliph.), 2 CH₃(aliph.));

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,36 (C(O)_{Keton}); 164,41 (C(O)_{Ester}); 163,80 (OC(O)-C₄Benzoessäureester); 154,72 (C(O)-C₄Phenylketon); 134,58 (C(O)-C₁Phenylketon); 132,40 (OC(O)-C₂Benzoessäureester, OC(O)-

\underline{C}_6 Benzoessäureester); 129,68 (C(O)- \underline{C}_2 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_6 Phenylketon); 121,96 (OC(O)- \underline{C}_1 Benzoessäureester); 121,05 (C(O)- \underline{C}_3 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_5 Phenylketon); 114,41 (OC(O)- \underline{C}_3 Benzoessäureester, OC(O)- \underline{C}_5 Benzoessäureester); 68,07 (O- \underline{C}_2); 38,58 (C(O)- \underline{C}_2); 31,55 + 31,12 + 24,10 + 22,53 + 19,20 (5 \underline{C}_2 (aliph.)); 13,95 + 13,81 (2 \underline{C}_3 (aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1733; ν (Keton C=O) 1679; ν (arom. C=C) 1605; 1582; 1511; 1466; 1410; 1372; 1261; 1222; 1172; 1123; 1105; 1076; 1006; 979; 882; 847 (para subst. Aromat); 817; 761; 691

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 368,9 (100) [M^+]

EA: $C_{23}H_{28}O_4$ (368,5) [%]

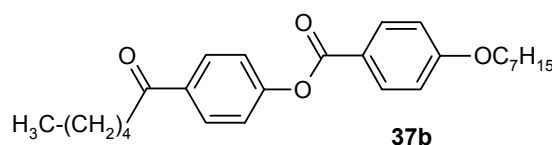
ber.: C 74,97

H 7,66

gef.: C 74,95

H 7,72

5.3.8.2 4-Hexanoylphenyl-4-(heptyloxy)benzoat (37b)



Ausbeute: 0,9 g (84 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [$^{\circ}\text{C}$]: k 96,4 LC 113,7 i; **DSC** [$^{\circ}\text{C}$]: k 96,0 LC 114,0 i

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ [ppm] = 8,07 (d, 2H, $^3J = 8,8$ Hz, C(O)- \underline{C}_2 H \underline{C}_6 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_6 H \underline{C}_6 Phenylketon); 8,02 (d, 2H, $^3J = 8,8$ Hz, OC(O)- \underline{C}_2 H \underline{C}_3 Benzoessäureester, OC(O)- \underline{C}_6 H \underline{C}_3 Benzoessäureester); 7,28 (d, 2H, $^3J = 8,8$ Hz, C(O)- \underline{C}_3 H \underline{C}_6 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_5 H \underline{C}_6 Phenylketon); 6,96 (d, 2H, $^3J = 8,8$ Hz, OC(O)- \underline{C}_3 H \underline{C}_3 Benzoessäureester, OC(O)- \underline{C}_5 H \underline{C}_3 Benzoessäureester); 4,02 (t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz, O- \underline{C}_2); 2,95 (t, 2H, $^3J = 7,3$ Hz, C(O)- \underline{C}_2); 1,9 - 0,8 (m, 22H, 8 \underline{C}_2 (aliph.), 2 \underline{C}_3 (aliph.))

$\{^1\text{H}\} \text{ } ^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): δ [ppm] = 199,36 ($\underline{C}(\text{O})_{\text{Keton}}$); 164,39 ($\underline{C}(\text{O})_{\text{Ester}}$); 163,80 (OC(O)- \underline{C}_4 Benzoessäureester); 154,72 (C(O)- \underline{C}_4 Phenylketon); 134,58 (C(O)- \underline{C}_1 Phenylketon); 132,40 (OC(O)- \underline{C}_2 Benzoessäureester, OC(O)- \underline{C}_6 Benzoessäureester); 129,69 (C(O)- \underline{C}_2 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_6 Phenylketon); 121,96 (OC(O)- \underline{C}_1 Benzoessäureester); 121,05 (C(O)- \underline{C}_3 Phenylketon, C(O)- \underline{C}_5 Phenylketon); 114,41 (OC(O)- \underline{C}_3 Benzoessäureester, OC(O)- \underline{C}_5 Benzoessäureester); 68,39 (O- \underline{C}_2); 38,58 (C(O)- \underline{C}_2); 31,76 + 31,55 + 29,10 + 29,03 + 25,95 + 24,09 + 22,60 + 22,54 (8 \underline{C}_2 (aliph.)); 14,06 + 13,95 (2 \underline{C}_3 (aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1738; ν (Keton C=O) 1681; ν (arom. C=C) 1607; 1583; 1512; 1466; 1412; 1394; 1371; 1281; 1264; 1218; 1172; 1105; 1080; 1038; 1015; 981; 882; 847 (para subst. Aromat); 821; 803; 761; 729; 691; 664

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 411,0 (100) [M^+]

EA: $C_{26}H_{34}O_4$ (410,6) [%]

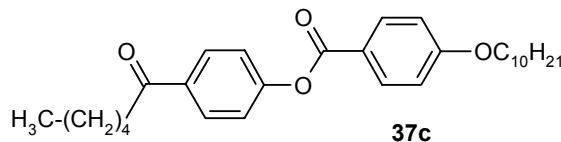
ber.: C 76,06

H 8,35

gef.: C 76,16

H 8,41

5.3.8.3 4-Hexanoylphenyl-4-(decyloxy)benzoat (37c)



Ausbeute: 1,0 g (85 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 102,9 LC 118,4 i; **DSC [°C]:** k 103,0 LC 118,7 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,12 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 8,02 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C2H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C6H_{Benzoessäureester}); 7,28 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 6,96 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C3H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C5H_{Benzoessäureester}); 4,03 (t, 2H, ³J = 6,6 Hz, O-CH₂); 2,95 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 28H, 11 CH₂(aliph.), 2 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,38 (C(O)_{Keton}); 164,41 (C(O)_{Ester}); 163,80 (OC(O)-C₄Benzoessäureester); 154,72 (C(O)-C₄Phenylketon); 134,58 (C(O)-C₁Phenylketon); 132,40 (OC(O)-C₂Benzoessäureester, OC(O)-C₆Benzoessäureester); 129,68 (C(O)-C₂Phenylketon, C(O)-C₆Phenylketon); 121,96 (OC(O)-C₁Benzoessäureester); 121,05 (C(O)-C₃Phenylketon, C(O)-C₅Phenylketon); 114,41 (OC(O)-C₃Benzoessäureester, OC(O)-C₅Benzoessäureester); 68,40 (O-CH₂); 38,59 (C(O)-CH₂); 31,90 + 31,55 + 29,56 + 29,35 + 29,32 + 29,10 + 25,98 + 24,10 + 22,68 + 22,54 (11 CH₂(aliph.)); 14,11 + 13,95 (2 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1727; ν (Keton C=O) 1681; ν (arom. C=C) 1608; 1582; 1512; 1468; 1422; 1411; 1395; 1373; 1282; 1265; 1215; 1172; 1106; 1074; 1038; 1016; 980; 882; 848 (para subst. Aromat); 821; 804; 760; 727; 691; 665

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 453,0 (100) [M⁺]

EA: C₂₉H₄₀O₄ (452,6) [%]

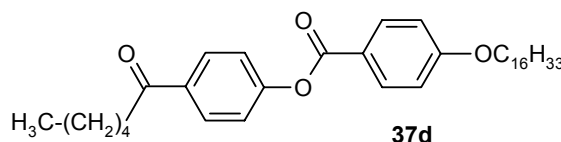
ber.: C 76,95

H 8,91

gef.: C 76,70

H 8,98

5.3.8.4 4-Hexanoylphenyl-4-(hexadecyloxy)benzoat (37d)



Ausbeute: 0,83 g (59 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 101,9 LC 111,8 i; **DSC [°C]:** k 102,7 LC 112,4 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,12 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 8,02 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C2H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C6H_{Benzoessäureester}); 7,29 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 6,96 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C3H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C5H_{Benzoessäureester});

4,03 (t, 2H, $^3J = 6,6$ Hz, O- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$); 2,95 (t, 2H, $^3J = 7,6$ Hz, C(O)- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$); 1,9 - 0,8 (m, 40H, 17 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{2(\text{aliph.})}$, 2 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{3(\text{aliph.})}$)

$\{^1\text{H}\} \text{ } ^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta[\text{ppm}] = 199,36$ ($\underline{\text{C}}(\text{O})_{\text{Keton}}$); 164,41 ($\underline{\text{C}}(\text{O})_{\text{Ester}}$); 163,80 ($\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_4_{\text{Benzoessäureester}}$); 154,72 ($\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_4_{\text{Phenylketon}}$); 134,58 ($\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_1_{\text{Phenylketon}}$); 132,39 ($\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_2_{\text{Benzoessäureester}}$, $\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_6_{\text{Benzoessäureester}}$); 129,68 ($\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_2_{\text{Phenylketon}}$, $\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_6_{\text{Phenylketon}}$); 121,96 ($\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_1_{\text{Benzoessäureester}}$); 121,05 ($\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_3_{\text{Phenylketon}}$, $\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}_5_{\text{Phenylketon}}$); 114,41 ($\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_3_{\text{Benzoessäureester}}$, $\text{OC}(\text{O})-\underline{\text{C}}_5_{\text{Benzoessäureester}}$); 68,40 (O- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$); 38,59 ($\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$); 31,94 + 31,55 + 29,70 + 29,59 + 29,56 + 29,37 + 29,10 + 25,98 + 24,10 + 22,70 + 22,54 (17 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{2(\text{aliph.})}$); 14,11 + 13,95 (2 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_{3(\text{aliph.})}$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1737; ν (Keton C=O) 1682; ν (arom. C=C) 1608; 1584; 1512; 1472; 1465; 1411; 1374; 1282; 1262; 1218; 1173; 1082; 1024; 1014; 981; 882; 848 (para subst. Aromat); 821; 761; 729; 692; 665

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 537,2 (100) [M^+]

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_4$ (536,8) [%]

ber.: C 78,31

H 9,76

gef.: C 78,06

H 9,82

5.3.9 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-trialkyloxybenzoat (38)

Ansatz:

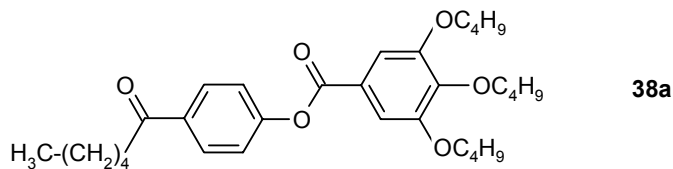
Verbindung	38a	38b	38c	38d
n (Länge der Alkylkette)	n = 4	n = 7	n = 10	n = 16
Trialkoxybenzoesäure	0,44 g (1,3 mmol) 36a	0,6 g (1,3 mmol) 36b	0,78 g (1,3 mmol) 36c	1,10 g (1,3 mmol) 36d
4-Hydroxybenzylpentylketon (30)	0,25 g (1,3 mmol)	0,25 g (1,3 mmol)	0,25 g (1,3 mmol)	0,25 g (1,3 mmol)
DCC	0,28 g (1,35 mmol)	0,28 g (1,35 mmol)	0,28 g (1,35 mmol)	0,28 g (1,35 mmol)
DMAP	0,01 g (0,1 mmol)	0,01 g (0,1 mmol)	0,01 g (0,1 mmol)	0,01 g (0,1 mmol)
Methylenchlorid (pa.)	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml
Reaktionszeit	3 d / RT	3 d / RT	3 d / RT	3 d / RT

Durchführung am Beispiel von 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-tributoxybenzoat (38a):

0,44 g (1,3 mmol) 3,4,5-Tributoxybenzoesäure, 0,25 g (1,3 mmol) 4-Hydroxybenzylpentylketon und 0,01 g (0,1 mmol) DMAP werden in 20 ml Methylenchlorid (pa. über Molsieb) suspendiert und auf 0°C im Eisbad abgekühlt. Hierzu wird in drei separaten Portionen im Abstand von 10 Minuten insgesamt 0,28 g (1,35 mmol) DCC gegeben. Nach dem Auftauen des Eisbades wird der Ansatz für zwei bis drei Tage bei RT gerührt.

Anschließend wird zu der Suspension etwa 1 g Kieselgel gegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf eine Glasfritte mit 3 cm Durchmesser gegeben, die etwa 3 cm hoch mit Kieselgel gefüllt ist. Das Produkt wird durch diese Säulenfiltration mit etwa 100 ml Methylenchlorid eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das reine Produkt erhalten.

5.3.9.1 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-tributoxybenzoat (38a)



Ausbeute: 0,62 g (93 % d. Th.) hellgelber Feststoff

Mikroskop [°C]: k 45,0 i ; **DSC [°C]:** k 45,0 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,02 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 7,39 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,27 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 4,1 - 4,0 (2 t, 6H, O-CH₂(meta, para)); 2,95 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 30H, 9 CH₂(aliph.), 4 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,26 (C(O)_{Keton}); 164,51 (C(O)_{Ester}); 154,64 (C(O)-C4_{Phenylketon}); 153,06 (OC(O)-C3_{Gallussäureester}, OC(O)-C5_{Gallussäureester}); 143,36 (OC(O)-C4_{Gallussäureester}); 134,71 (C(O)-C1_{Phenylketon}); 129,70 (C(O)-C2_{Phenylketon}, C(O)-C6_{Phenylketon}); 123,43 (OC(O)-C1_{Gallussäureester}); 121,96 (OC(O)-C3_{Phenylketon}, OC(O)-C5_{Phenylketon}); 108,70 (OC(O)-C2_{Gallussäureester}, OC(O)-C6_{Gallussäureester}); 73,22 (O-CH₂(para)); 69,01 (O-CH₂(ortho)); 38,58 (C(O)-CH₂); 32,35 + 31,55 + 31,34 + 24,07 + 22,54 + 19,27 + 19,15 (9 CH₂(aliph.)); 13,95 + 13,86 + 13,81 (4 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Ester C=O) 1736; v (Keton C=O) 1683; v (arom. C=C) 1589; 1502; 1466; 1431; 1410; 1393; 1340; 1301; 1233; 1206; 1164; 1128; 1064; 1022; 1014; 997; 976; 954; 942; 862 (para subst. Aromat); 756; 740

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 513,1 (100) [M⁺]

EA: C₃₁H₄₄O₆ (512,69) [%]

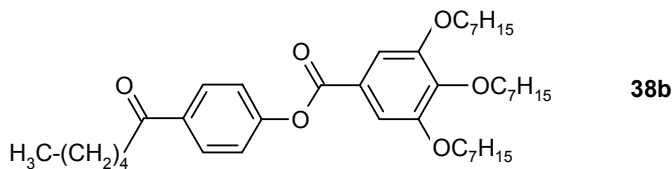
ber.: C 72,63

H 8,65

gef.: C 72,57

H 8,81

5.3.9.2 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(triheptyloxy)benzoat (38b)



Ausbeute: 0,7 g (84 % d. Th.) gelbes Öl

Mikroskop [°C]: keine Texturen (Öl); **DSC [°C]:** k -27,0 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,03 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 7,38 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,27 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 4,1 - 4,0 (2 t, 6H, O-CH_{2(meta, para)}); 2,95 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 48H, 18 CH_{2(aliph.)}, 4 CH_{3(aliph.)})

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,28 (C(O)_{Keton}); 164,52 (C(O)_{Ester}); 154,64 (C(O)-C4_{Phenylketon}); 153,05 (OC(O)-C3_{Gallussäureester}, OC(O)-C5_{Gallussäureester}); 143,38 (OC(O)-C4_{Gallussäureester}); 134,71 (C(O)-C1_{Phenylketon}); 129,70 (C(O)-C2_{Phenylketon}, C(O)-C6_{Phenylketon}); 123,40 (OC(O)-C1_{Gallussäureester}); 121,96 (OC(O)-C3_{Phenylketon}, OC(O)-C5_{Phenylketon}); 108,73 (OC(O)-C2_{Gallussäureester}, OC(O)-C6_{Gallussäureester}); 73,62 (O-CH_{2(para)}); 69,33 (O-CH_{2(ortho)}); 38,58 (C(O)-CH₂); 31,90 + 31,81 + 31,55 + 30,36 + 29,32 + 29,21 + 29,05 + 26,05 + 26,00 + 24,07 + 22,66 + 22,62 + 22,53 (18 CH_{2(aliph.)}); 14,06 + 13,95 (4 CH_{3(aliph.)})

FT-IR (KBr, ± cm⁻¹)

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Ester C=O) 1737; v (Keton C=O) 1688; v (arom. C=C) 1598; 1587; 1501; 1467; 1430; 1411; 1379; 1336; 1301; 1232; 1193; 1164; 1115; 1012; 974; 938; 863 (para subst. Aromat); 752

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 639,4 (100) [M⁺]

EA: C₄₀H₆₂O₆ (638,94) [%]

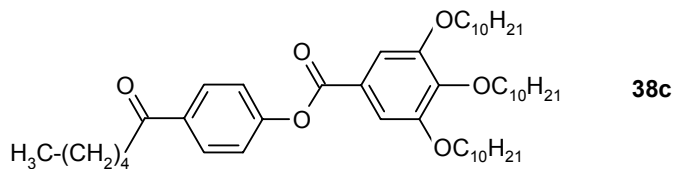
ber.: C 75,19

H 9,78

gef.: C 75,31

H 10,49

5.3.9.3 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(tridecyloxy)benzoat (38c)



Ausbeute: 0,8 g (82 % d. Th.) leicht gelber Feststoff

Mikroskop [°C]: k 26,0 LC 37,3 i; **DSC [°C]:** k 5,7 LC 34,4 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,03 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 7,39 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,27 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 4,1 - 4,0 (2 t, 6H, O-CH_{2(meta, para)}); 2,96 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 66H, 27 CH_{2(aliph.)}, 4 CH_{3(aliph.)})

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,26 (C(O)_{Keton}); 164,52 (C(O)_{Ester}); 154,66 (C(O)-C4_{Phenylketon}); 153,05 (OC(O)-C3_{Gallussäureester}, OC(O)-C5_{Gallussäureester}); 143,39 (OC(O)-C4_{Gallussäureester}); 134,72 (C(O)-C1_{Phenylketon}); 129,70 (C(O)-C2_{Phenylketon}, C(O)-C6_{Phenylketon}); 123,40 (OC(O)-C1_{Gallussäureester}); 121,96 (OC(O)-C3_{Phenylketon}, OC(O)-C5_{Phenylketon}); 108,73 (OC(O)-C2_{Gallussäureester}, OC(O)-C6_{Gallussäureester}); 73,62 (O-CH_{2(para)}); 69,34 (O-CH_{2(ortho)}); 38,59 (C(O)-CH₂); 31,95 + 31,92 + 31,55 + 30,37 + 29,73 + 29,67 + 29,64 + 29,59 + 29,39 + 29,35 + 29,31 + 26,10 + 24,07 + 22,68 + 22,53 (27 CH_{2(aliph.)}); 14,10 + 13,95 (4 CH_{3(aliph.)})

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1738; ν (Keton C=O) 1688; ν (arom. C=C) 1598; 1586; 1502; 1467; 1431; 1411; 1379; 1336; 1301; 1231; 1195; 1165; 1117; 1012; 977; 957; 939; 863 (para subst. Aromat); 752

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 765,7 (100) [M⁺]

EA: C₄₉H₈₀O₆ (765,18) [%]

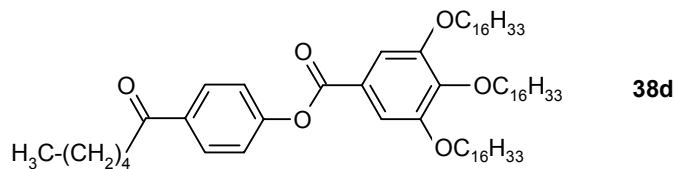
ber.: C 76,92

H 10,54

gef.: C 76,69

H 10,92

5.3.9.4 4-Hexanoylphenyl-3,4,5-(trihexadecyloxy)benzoat (38d)



Ausbeute: 0,7 g (53 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 60,2 i; **DSC [°C]:** k 59,4 i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,03 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 7,38 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,27 (d, 2H, ³J = 10,27 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 4,1 - 4,0 (2 t, 6H, O-CH₂(meta, para)); 2,96 (t, 2H, ³J = 7,3 Hz, C(O)-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 102H, 45 CH₂(aliph.), 4 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 199,28 (C(O)_{Keton}); 164,53 (C(O)_{Ester}); 154,66 (C(O)-C4_{Phenylketon}); 153,05 (OC(O)-C3_{Gallussäureester}, OC(O)-C5_{Gallussäureester}); 143,40 (OC(O)-C4_{Gallussäureester}); 134,73 (C(O)-C1_{Phenylketon}); 129,72 (C(O)-C2_{Phenylketon}, C(O)-C6_{Phenylketon}); 123,38 (OC(O)-C1_{Gallussäureester}); 121,98 (OC(O)-C3_{Phenylketon}, OC(O)-C5_{Phenylketon}); 108,73 (OC(O)-C2_{Gallussäureester}, OC(O)-C6_{Gallussäureester}); 73,62 (O-CH₂(para)); 69,35 (O-CH₂(ortho)); 38,61 (C(O)-CH₂); 31,94 + 31,55 + 30,37 + 29,72 + 29,38 + 29,32 + 26,10 + 24,09 + 22,70 + 22,54 (54 CH₂(aliph.)); 14,11 + 13,95 (4 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1735; ν (Keton C=O) 1686; ν (arom. C=C) 1595; 1586; 1503; 1468; 1431; 1412; 1380; 1340; 1303; 1167; 1123; 1013; 964; 944; 872 (para subst. Aromat); 722

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 1018,1 (100) [M⁺]

EA: C₆₇H₁₁₆O₆ (1017,67) [%]

ber.: C 79,08

H 11,49

gef.: C 79,02

H 11,82

5.3.10 Reduktion der Carbonylgruppe von Verbindung 37 und 38 zum sekundären Alkohol

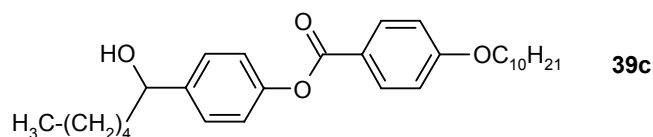
Ansatz:

	39c	40a	40b	40c
n (Länge der Alkylkette)	n = 10	n = 4	n = 7	n = 10
4-Hydroxybenzoesäureester	4,65 g (10,3 mmol) 37c	-	-	-
4-Hydroxygallussäureester	-	10,0 g (19,5 mmol) 38a	10,0 g (15,7 mmol) 38b	5,0 g (6,6 mmol) 38c
Pd/C	1,0 g	1,95 g	1,57	0,66
techn. THF	400 ml	600 ml	600 ml	500 ml
dest. H ₂ O	5 ml	10 ml	10 ml	5 ml
Reaktionszeit	30 min / RT	22 h / RT	23 h / RT	2 h / RT

Durchführung am Beispiel von 4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl 3,4,5-tri(decyloxy)benzoat:

4,65 g (10,3 mmol) 4-Hexanoylphenyl-4-decyloxybenzoat (**37c**) werden in 400 ml THF gelöst, mit 5 ml dest. H₂O und 1,0 g Pd/C versetzt. Durch die Lösung werden fünf Minuten Stickstoff geleitet und danach vier mal evakuiert und mit Wasserstoff begast. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Kieselgel/EE/PE 1:3). Nachdem kein Edukt mehr vorhanden ist, wird der Feststoff (Pd/C) über einer kurzen Al₂O₃-Säule abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatisch gereinigt (Kieselgel; EE/PE 3:1).

5.3.10.1 4-(1-Hdroxyhexyl)phenyl-4-decyloxybenzoat (39c)



Ausbeute: 3,71 g (80 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 63,4 i; **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** k 63,6 {107,6} i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,12 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,38 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, OC(O)-C2H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C6H_{Benzoessäureester}); 7,16 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester}); 6,95 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, OC(O)-C3H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C5H_{Benzoessäureester}); 4,68 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OH)); 4,03 (t, 2H, ³J = 6,6 Hz, O-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 28H, 11 CH₂(aliph.), 2 CH₃(aliph.))

¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 165,00 (C(O)_{Ester}); 163,56 (OC(O)-C₄Benzoessäureester); 150,35 (C(O)O-C₁Phenylester); 142,39 (C(O)O-C₄Phenylester); 132,27 (OC(O)-C₂Benzoessäureester, OC(O)-C₆Benzoessäureester); 126,97

(C(O)O-C₃Phenylester, C(O)O-C₅Phenylester); 121,73 (C(O)O-C₂Phenylester, C(O)O-C₆Phenylester); 121,54 (OC(O)-C₁Benzoessäureester); 114,32 (OC(O)-C₃Benzoessäureester, OC(O)-C₅Benzoessäureester); 74,23 (CH(OH)); 68,35 (O-CH₂); 39,12 ((HO)CH-CH₂); 31,90 + 31,73 + 29,56 + 29,37 + 29,32 + 29,11 + 25,98 + 25,49 + 22,68 + 22,59 (10 CH₂(aliph.)); 14,11 + 14,03 (2 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H, aliph. Hydroxygruppe) 3397; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1734 + 1724; ν (arom. C=C) 1608; 1581; 1514; 1471; 1422; 1398; 1380; 1280; 1219; 1177; 1118; 1080; 1069; 1017; 986; 925; 881; 846; 762; 719; 692; 661

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 455,1 (100) [M⁺]

EA: C₂₉H₄₂O₄ (454,66) [%]

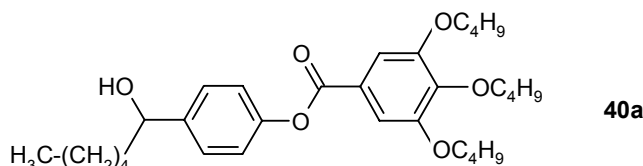
ber.: C 76,61

H 9,31

gef.: C 76,39

H 9,53

5.3.10.2 4-(1-Hydroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(butyloxy)benzoat (40a)



Ausbeute: 6,0 g (60 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 43 i; **DSC [°C] { ΔH [J/g]}^{a)}:** k 46,7 {64,6} i

^{a)} Wert aus der ersten Heizkurve, keine Rekristallisation

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ [ppm] = 7,39 (s, 2H, OC(O)-C₂H₄Gallussäureester, OC(O)-C₆H₄Gallussäureester); 7,36 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)O-C₃H₄Phenylester, C(O)O-C₅H₄Phenylester); 7,13 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, C(O)O-C₂H₄Phenylester, C(O)O-C₆H₄Phenylester); 4,66 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OH)); 4,09 - 3,99 (m, 6H, O-CH₂(meta, para)); 1,9 - 0,8 (m, 32H, 10 CH₂(aliph.), 4 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ [ppm] = 165,08 (C(O)Ester); 152,98 (OC(O)-C₃Gallussäureester, OC(O)-C₅Gallussäureester); 150,25 (C(O)O-C₁Phenylester); 143,06 (OC(O)-C₄Gallussäureester); 142,54 (C(O)O-C₄Phenylester); 127,00 (OC(O)-C₃Phenylester, OC(O)-C₅Phenylester); 123,94 (OC(O)-C₁Gallussäureester); 121,66 (OC(O)-C₂Phenylester, OC(O)-C₆Phenylester); 108,62 (OC(O)-C₂Gallussäureester, OC(O)-C₆Gallussäureester); 74,15 (CH(OH)); 73,22 (O-CH₂(para)); 68,98 (O-CH₂(meta)); 39,15 (CH₂-CH(OH)); 32,35 + 31,73 + 31,34 + 25,47 + 22,58 + 19,27 + 19,15 (27 CH₂(aliph.)); 14,03 + 13,87 + 13,84 (4 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H, aliph. Hydroxygruppe) 3421; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1735; 1588; 1506; 1466; 1431; 1381; 1335; 1194; 1166; 1127; 1114; 1063; 1017; 976; 951; 864; 757; 701

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 515,2 (100) [M⁺]

EA: C₃₁H₄₆O₆ (514,71) [%]

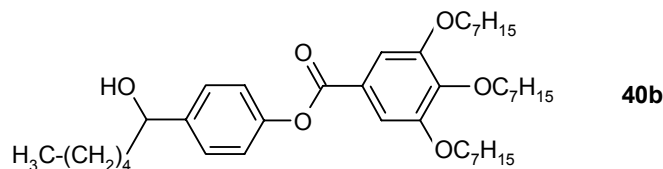
ber.: C 72,34

H 9,01

gef.: C 72,30

H 8,98

5.3.10.3 4-(1-Hydroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(heptyloxy)benzoat (40b)



Ausbeute: 7,42 g (74 % d. Th.) farbloses Wachs

Mikroskop [°C]: k 34 i; **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** k 35,4 {68,3} i (1. Heizkurve); k 15,4 {32,6} i (2. Heizkurve); Rekrystallisation bei -18,0

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 7,38 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,38 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,14 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester}); 4,68 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OH)); 4,07 - 3,99 (m, 6H, O-CH₂(meta, para)); 1,9 - 0,8 (m, 50H, 19 CH₂(aliph.), 4 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 165,08 (C(O)_{Ester}); 152,97 (OC(O)-C3_{Gallussäureester}, OC(O)-C5_{Gallussäureester}); 150,27 (C(O)O-C1_{Phenylester}); 142,53 (C(O)O-C4_{Phenylester}, OC(O)-C4_{Gallussäureester}); 127,00 (OC(O)-C3_{Phenylester}, OC(O)-C5_{Phenylester}); 123,91 (OC(O)-C1_{Gallussäureester}); 121,67 (OC(O)-C2_{Phenylester}, OC(O)-C6_{Phenylester}); 108,62 (OC(O)-C2_{Gallussäureester}, OC(O)-C6_{Gallussäureester}); 74,18 (CH(OH)); 73,59 (O-CH₂(para)); 69,30 (O-CH₂(meta)); 39,15 (CH₂-CH(OH)); 31,92 + 31,81 + 31,73 + 30,36 + 29,32 + 29,22 + 29,05 + 26,05 + 25,47 + 22,66 + 22,62 + 22,59 (19 CH₂(aliph.)); 14,08 + 14,03 (4 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

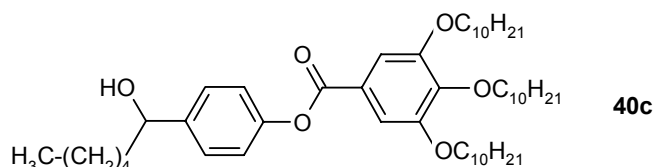
v (O-H, aliph. Hydroxygruppe) 3427; v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Ester C=O) 1735; 1587; 1506; 1467; 1431; 1380; 1336; 1194; 1116; 1016; 951; 935; 863; 756

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 641,4 (100) [M⁺]

EA: C ₄₀ H ₆₄ O ₆ (640,95) [%]	ber.: C 74,96	H 10,06
	gef.: C 74,82	H 10,18

5.3.10.4 4-(1-Hydroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tri(decyloxy)benzoat (40c)



Ausbeute: 3,8 g (76 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 44 i; **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** k 45,4 (1. Heizkurve: 101,1 J/g, 2. Heizkurve: 62,3 J/g) i

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 7,38 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,38 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,14 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester});

$C(O)O-C6H_{Phenylester}$; 4,68 (t, 1H, $^3J = 6,6$ Hz, $\underline{C}H(OH)$); 4,07 - 3,99 (m, 6H, $O-\underline{C}H_2$ (meta, para)); 1,9 - 0,8 (m, 68H, 28 $\underline{C}H_2$ (aliph.), 4 $\underline{C}H_3$ (aliph.))

$\{^1H\} \ ^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 50 MHz): δ [ppm] = 165,08 ($\underline{C}(O)_{Ester}$); 152,97 ($OC(O)-\underline{C}3_{Gallussäureester}$, $OC(O)-\underline{C}5_{Gallussäureester}$); 150,27 ($C(O)O-\underline{C}1_{Phenylester}$); 143,07 ($C(O)O-\underline{C}4_{Phenylester}$); 142,54 ($OC(O)-\underline{C}4_{Gallussäureester}$); 127,00 ($OC(O)-\underline{C}3_{Phenylester}$, $OC(O)-\underline{C}5_{Phenylester}$); 123,91 ($OC(O)-\underline{C}1_{Gallussäureester}$); 121,67 ($OC(O)-\underline{C}2_{Phenylester}$, $OC(O)-\underline{C}6_{Phenylester}$); 108,62 ($OC(O)-\underline{C}2_{Gallussäureester}$, $OC(O)-\underline{C}6_{Gallussäureester}$); 74,18 ($\underline{C}H(OH)$); 73,61 ($O-\underline{C}H_2$ (para)); 69,30 ($O-\underline{C}H_2$ (meta)); 39,15 ($\underline{C}H_2-CH(OH)$); 31,95 + 31,92 + 31,72 + 30,36 + 29,73 + 29,64 + 29,54 + 29,40 + 29,35 + 29,31 + 26,10 + 25,47 + 22,68 + 22,58 (27 $\underline{C}H_2$ (aliph.)); 14,11 + 14,03 (4 $\underline{C}H_3$ (aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (O-H, aliph. Hydroxygruppe) 3513; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Ester C=O) 1735; 1586; 1503; 1466; 1430; 1380; 1335; 1192; 1116; 1033; 1016; 955; 934; 863; 755

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 767,5 (100) [M^+]

EA: $C_{49}H_{82}O_6$ (767,20) [%]

ber.: C 76,71

H 10,77

gef.: C 76,81

H 10,76

5.3.11 Umsetzung der freien sekundären Hydroxygruppe von Verbindung 39 und 40 mit Methacrylsäure

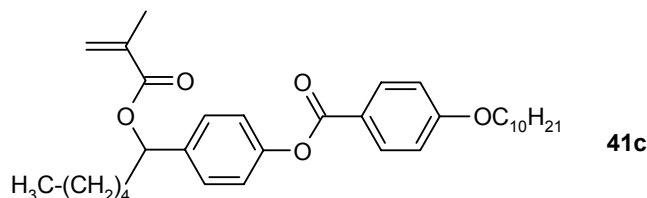
Ansatz:

	41c	42a	42b	42c
n (Länge der Alkylkette)	n = 10	n = 4	n = 7	n = 10
sec. Alkohol	4,9 g (6,49 mmol) 39c	5,7 g (11,1 mmol) 40a	7,2 g (11,2 mmol) 40b	6,0 g (7,9 mmol) 40c
Methacrylsäure	0,65 g (7,5 mmol)	1,29 g (15,0 mmol)	1,29 g (15,0 mmol)	0,77 g (9,0 mmol)
DCC	1,44 g (7 mmol)	2,37 g (11,5 mmol)	2,37 g (11,5 mmol)	1,8 g (8,7 mmol)
DMAP	0,08 g (0,7 mmol)	0,15 g (1,2 mmol)	0,15 g (1,2 mmol)	0,11 g (0,9 mmol)
BHT	0,1 g	0,1 g	0,1	0,1
CH ₂ Cl ₂ pa.	100 ml	150 ml	150 ml	120 ml
Reaktionszeit	2 d / RT	3 d / RT	3 d / RT	3 d / RT

Durchführung am Beispiel von 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (41c) :

Zu einer Lösung von 4,9 g (6,49 mmol) 4-(Hydroxyhexyl)phenyl-3,4,5-tridecyloxybenzoat (**39c**), 0,65 g (7,5 mmol) Methacrylsäure, 0,01 g BHT und 0,08 g DMAP in 100 ml pa. Methylenchlorid werden unter Eiskühlung in drei Portionen insgesamt 1,44 g DCC gegeben. Zur Aufarbeitung wird nach Ende der Reaktion der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung je einmal mit 1N HCl, ges. NaHCO₃, und Wasser geschüttelt. Die org. Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und bei max. 30 °C vom Methylenchlorid befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel/PE:EE 3:1)

5.3.11.1 1-{4-[(4-Decyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (41c)



Ausbeute: 4,2 g (75 % d. Th.) weißer Feststoff

Mikroskop [°C]: k 44 i; **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** k 56,4 {102,2} i (in 2. Heizkurve 2 exotherme Signale = Kristallisation)

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,11 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C2H_{Phenylketon}, C(O)-C6H_{Phenylketon}); 7,38 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C2H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C6H_{Benzoessäureester}); 7,16 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, C(O)-C3H_{Phenylketon}, C(O)-C5H_{Phenylketon}); 6,95 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C3H_{Benzoessäureester}, OC(O)-C5H_{Benzoessäureester}); 6,14 (ps, 1H CH_{cis}=CC(O)); 5,80 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OMAc)); 5,56 (ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 4,02 (t, 2H, ³J = 6,3 Hz, O-CH₂); 1,9 - 0,8 (m, 30H, 12 CH_{2(aliph.)}, 2 CH_{3(aliph.)})

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 166,66 (C(O)_{Ester}); 164,41 (H₂C=C(CH₃)C(O)O) 163,58 (OC(O)-C₄Benzoessäureester); 150,56 (C(O)-C₄Phenylketon); 138,38 (OC(O)-C₄Gallussäureester); 136,58 (H₂C=C(CH₃)); 132,27 (OC(O)-C₂Benzoessäureester, OC(O)-C₆Benzoessäureester); 127,61 (OC(O)-C₃Phenylester, OC(O)-C₅Phenylester); 125,42 (H₂C=C(CH₃)); 121,72 (OC(O)-C₁Benzoessäureester); 121,51 (C(O)-C₃Phenylketon, C(O)-C₅Phenylketon); 114,32 (OC(O)-C₃Benzoessäureester, OC(O)-C₅Benzoessäureester); 75,84 (CH(OMAc)); 68,35 (O-CH₂); 36,41 (C(O)-CH₂); 31,91 + 31,51 + 29,55 + 29,37 + 29,32 + 29,10 + 25,98 + 25,14 + 22,68 + 22,47 (5 CH_{2(aliph.)}); 18,34 (H₂C=C(CH₃)); 14,11 + 13,98 (2 CH_{3(aliph.)})

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Acrylsäureester C=O) 1736; v (Benzoessäureester C=O) 1725; v (Methacryl C=C) 1637; 1606; 1580; 1512; 1467; 1422; 1399; 1378; 1316; 1292; 1258; 1205; 1166; 1116; 1070; 1009; 940; 878; 846; 813; 763

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 523,2 (100) [M⁺]

EA: C₃₃H₄₆O₅ (522,73) [%]

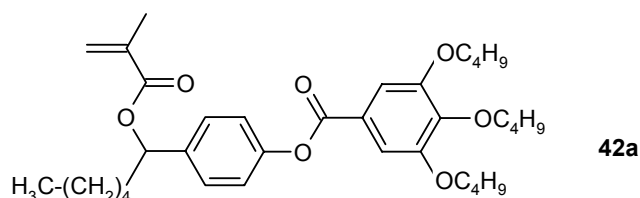
ber.: C 75,83

H 8,87

gef.: C 75,85

H 8,85

5.3.11.2 1-{4-[(3,4,5-Tributyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl-2-methylacrylate (42a)



Ausbeute: 6,3 g (90 % d. Th.) hellgelbes Öl

Mikroskop [°C]: keine Texturen (Öl); **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** keine Signale

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 7,38 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,38 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,15 (d, 2H, ³J = 8,5 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester}); 6,14 (ps, 1H CH_{cis}=CC(O)); 5,80 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OMAc)); 5,56 (ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 4,08 - 3,99 (m, 6H, O-CH_{2(meta, para)}); 1,94 (s, 3H, CH₃); 1,9 - 0,8 (m, 30H, 9 CH_{2(aliph.)}, 4 CH_{3(aliph.)})

¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 166,60 (C(O)_{Ester}); 164,90 (H₂C=C(CH₃)C(O)O, 19); 153,00 (OC(O)-C₃Gallussäureester, OC(O)-C₅Gallussäureester); 150,53 (C(O)O-C₁Phenylester); 143,12 (C(O)O-C₄Phenylester); 138,56 (OC(O)-C₄Gallussäureester); 136,56 (H₂C=C(CH₃)); 127,64 (OC(O)-C₃Phenylester, OC(O)-C₅Phenylester); 125,42 (H₂C=C(CH₃)); 123,92 (OC(O)-C₁Gallussäureester); 121,69 (OC(O)-C₂Phenylester, OC(O)-C₆Phenylester); 108,62 (OC(O)-C₂Gallussäureester, OC(O)-C₆Gallussäureester); 75,79 (CH(OMAc)); 73,19(O-CH_{2(para)}); 68,95 (O-CH_{2(meta)}); 39,39 (CH₂-CH(OMAc)); 32,37 + 31,51 + 31,35 + 25,12 + 22,47 + 21,28 + 19,27 + 19,15 (9 CH_{2(aliph.)}); 18,31 (H₂C=C(CH₃)); 13,97 + 13,86 + 13,82 (4 CH_{3(aliph.)})

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Acrylsäureester C=O) 1735; v (Benzoessäureester C=O) 1722; v (Methacryl C=C) 1638; 1587; 1508; 1465; 1431; 1380; 1335; 1296; 1194; 1162; 1128; 1114; 1064; 1017; 950; 939; 863; 756

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 583,2 (100) [M⁺]

EA: C₃₅H₅₀O₇ (582,78) [%]

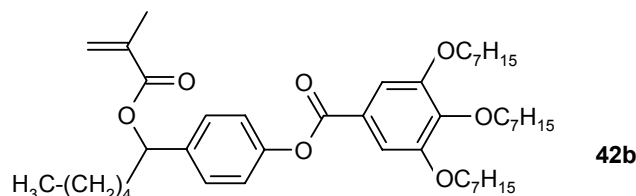
ber.: C 72,13

H 8,65

gef.: C 71,94

H 8,69

5.3.11.3 1-{4-[(3,4,5-Triheptyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-methylacrylate (42b)



Ausbeute: 7,75 g (91 % d. Th.) farbloses Öl

Mikroskop [°C]: keine Texturen (Öl); **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** keine Signale

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 7,38 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,37 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,14 (d, 2H, ³J = 8,5 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester}); 6,14 (ps, 1H CH_{cis}=CC(O)); 5,80 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OMAc)); 5,56 (ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 4,07 - 3,98 (m, 6H, O-CH_{2(meta, para)}); 1,94 (s, 3H, CH₃); 1,9 - 0,8 (m, 50H, 19 CH_{2(aliph.)}, 4 CH_{3(aliph.)})

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 166,64 (C(O)_{Ester}); 164,94 (H₂C=C(CH₃)C(O)O); 152,98 (OC(O)-C₃_{Gallussäureester}, OC(O)-C₅_{Gallussäureester}); 150,49 (C(O)O-C₁_{Phenylester}); 143,07 (C(O)O-C₄_{Phenylester}); 138,56 (OC(O)-C₄_{Gallussäureester}); 136,58 (H₂C=C(CH₃)); 127,66 (OC(O)-C₃_{Phenylester}, OC(O)-C₅_{Phenylester}); 125,45 (H₂C=C(CH₃)); 123,87 (OC(O)-C₁_{Gallussäureester}); 121,67 (OC(O)-C₂_{Phenylester}, OC(O)-C₆_{Phenylester}); 108,62 (OC(O)-C₂_{Gallussäureester}, OC(O)-C₆_{Gallussäureester}); 75,81 (CH(OMAc)); 73,61 (O-CH_{2(para)}); 69,30 (O-CH_{2(meta)}); 36,39 (CH₂-CH(OMAc)); 31,92 + 31,81 + 31,51 + 30,36 + 29,32 + 29,21 + 29,05 + 26,03 + 25,12 + 22,68 + 22,62 + 22,47 (19 CH_{2(aliph.)}); 18,34 (H₂C=C(CH₃)); 14,08 + 13,97 (4 CH_{3(aliph.)})

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Acrylsäureester C=O) 1734; v (Benzoessäureester C=O) 1722; v (Methacryl C=C) 1638; 1587; 1508; 1467; 1431; 1380; 1336; 1195; 1193; 1161; 1115; 1011; 937; 863; 754; 739

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 709,5 (100) [M⁺]

EA: C₄₄H₆₈O₇ (709,03) [%]

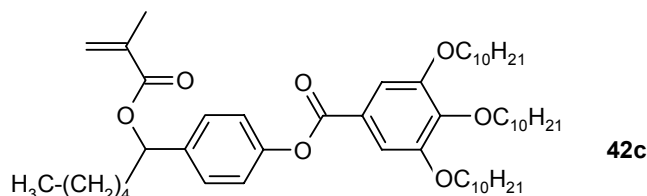
ber.: C 74,54

H 9,67

gef.: C 74,62

H 9,65

5.3.11.4 1-{4-[(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)carbonyloxy]phenyl}hexyl 2-methylacrylate (42c)



Ausbeute: 3,6 g (70 % d. Th.) hellgelbes Öl

Mikroskop [°C]: keine Texturen (Öl); **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** exothermes Signal bei etwa - 7 °C, endotherme Signale bei -32 °C und 14 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 7,38 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz, C(O)O-C3H_{Phenylester}, C(O)O-C5H_{Phenylester}); 7,37 (s, 2H, OC(O)-C2H_{Gallussäureester}, OC(O)-C6H_{Gallussäureester}); 7,15 (d, 2H, ³J = 8,5 Hz, C(O)O-C2H_{Phenylester}, C(O)O-C6H_{Phenylester}); 6,14 (ps, 1H CH_{cis}=CC(O)); 5,80 (t, 1H, ³J = 6,6 Hz, CH(OMAc)); 5,56 (ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 4,07 - 4,00 (m, 6H, O-CH₂(meta, para)); 1,94 (s, 3H, H₂C=C(CH₃)C(O)); 1,9 - 0,8 (m, 68H, 28 CH₂(aliph.), 4 CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 166,64 (C(O)_{Ester}); 164,94 (H₂C=C(CH₃)C(O)O); 152,98 (OC(O)-C₃Gallussäureester, OC(O)-C₅Gallussäureester); 150,51 (C(O)O-C₁Phenylester); 143,11 (C(O)O-C₄Phenylester); 138,56 (OC(O)-C₄Gallussäureester); 136,58 (H₂C=C(CH₃)); 127,64 (OC(O)-C₃Phenylester, OC(O)-C₅Phenylester); 125,44 (H₂C=C(CH₃)); 123,87 (OC(O)-C₁Gallussäureester); 121,67 (OC(O)-C₂Phenylester, OC(O)-C₆Phenylester); 108,63 (OC(O)-C₂Gallussäureester, OC(O)-C₆Gallussäureester); 75,81 (CH(OMAc)); 73,59 (O-CH₂(para)); 69,30 (O-CH₂(meta)); 39,39 (CH₂-CH(OMAc)); 31,95 + 31,92 + 31,51 + 30,36 + 29,73 + 29,67 + 29,64 + 29,59 + 29,40 + 29,35 + 29,32 + 26,08 + 25,12 + 22,68 + 22,47 (27 CH₂(aliph.)); 18,32 (H₂C=C(CH₃)); 14,11 + 14,03 (4 CH₃(aliph.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Acrylsäureester C=O) 1735; v (Benzoessäureester C=O) 1722; v (Methacryl C=C) 1638; 1586; 1508; 1467; 1430; 1335; 1192; 1161; 1116; 937; 755

FD-Massenspektrum:

m/z (%) = 835,8 (100) [M⁺]

EA: C₅₃H₈₆O₇ (835,27) [%]

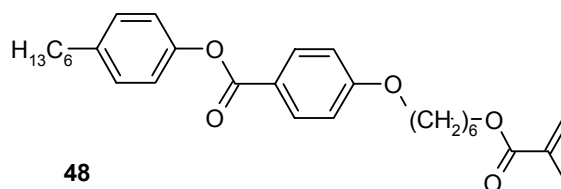
ber.: C 76,21

H 10,38

gef.: C 76,12

H 10,41

5.3.12 Synthese von 6-{4-[(4-Hexylphenyl)oxycarbonyl]phenoxy}hexyl-2-methylacrylate (48)



4-Hexylphenol wird durch eine Wolff-Kishner-Reduktion¹¹⁶ von 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanone gewonnen. Die Synthese der Vorstufe 1-{4-[(6-Bromhexyl)oxy]phenyl}carbonyloxy-4-hexylbenzol **47** erfolgte nach Standardverfahren analog der Synthese von 4-Hexanoylphenyl-4-alkoxybenzoat **37**.

6,0 g (13 mmol) 1-{4-[(6-Bromhexyl)oxy]phenyl}carbonyloxy-4-hexylbenzol **47**, 1,61 g (13 mmol) Kaliummethacrylat, 0,02 g Inhibitor Hydrochinon und zur Aktivierung der Bromidgruppe 0,068 g Tetrabutylammoniumjodid werden in 70 ml pa. Essigsäureethylester gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes wird der feine, weiße Niederschlag abfiltriert und mit wenig EE gewaschen. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die organische Lösung wird mit 1 N HCl, 1N NaOH und Wasser geschüttelt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 4,0 g (80 % d. Th.) beiger Feststoff

Mikroskop [°C]: 39-41 (füssigkristalline Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden)

DSC [°C] {ΔH [J/g]}: Schmelzsignal bei 40,4 {79,1} (2. Heizkurve)

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 8,12 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, OC(O)-C2H_{Hydroxybenzoesäure}, OC(O)-C6H_{Hydroxybenzoesäure}); 7,20 (d, 2H, ³J = 8,8, O-C3H_{Alkylphenol}, O-C5H_{Alkylphenol}); 7,08 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, O-C2H_{Alkylphenol}, O-C6H_{Alkylphenol}); 6,93 (d, 2H, ³J = 8,8, OC(O)-C3H_{Hydroxybenzoesäure}, OC(O)-C5H_{Hydroxybenzoesäure}); 6,09 (ps, 1H, CH_{cis}=CC(O)); 5,53 (ps, 1H, ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 4,15 (t, 2H, =C(CH₃)-C(O)-O-CH₂); 4,02 (t, 2H, Ar-O-CH₂); 2,60 (t, 2H, Ar-CH₂); 1,93 (s, 3H, H₂C=C(CH₃)C(O)); 1,8 - 0,8 (m, 19H, 8CH₂(aliph.), CH₃(aliph.))

{¹H} ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ[ppm] = 167,51 (C(O)_{Methacrylester}); 165,08 (C(O)_{Benzoessäureester}); 163,37 (OC(O)-C4_{Hydroxybenzoesäure}); 148,98 (O-C1_{Alkylphenol}); 140,33 (O-C4_{Alkylphenol}); 136,53 (H₂C=C(CH₃)); 132,24 (OC(O)-C2_{Hydroxybenzoesäure}, OC(O)-C6_{Hydroxybenzoesäure}); 129,27 (O-C3_{Alkylphenol}, O-C5_{Alkylphenol}); 125,22 (H₂C=C(CH₃)); 121,86 (OC(O)-C1_{Hydroxybenzoesäure}); 121,40 (O-C2_{Alkylphenol}, O-C6_{Alkylphenol}); 114,25 (OC(O)-C3_{Hydroxybenzoesäure}, OC(O)-C5_{Hydroxybenzoesäure}); 68,08 (Ar-CH₂); 64,59 (MAc-CH₂); 35,40 (MAc-CH₂-CH₂); 31,73 (Ar-CH₂, 6); 31,46 (H₃C-CH₂-CH₂); 29,02 (Ar-CH₂-CH₂); 28,97 (Ar-CH₂-CH₂-CH₂); 28,57 (Ar-O-CH₂-CH₂); 25,79 (MAc-O-CH₂-CH₂); 25,71 (Ar-O-CH₂-CH₂-CH₂); 22,62 (MAc-O-CH₂-CH₂-CH₂); 18,32 (H₃C-CH₂); 15,28 (H₂C=C(CH₃)); 14,11(CH₂-CH₃)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

v (arom. C-H) 3100 - 3000; v (aliph. C-H) 3000 - 2850; v (Benzoessäureester C=O) 1722; v (Acrylsäureester C=O) 1707; v (Methacryl C=C) 1639; 1607; 1511; 1474; 1460; 1319; 1299; 1262; 1207; 1183; 1165; 1124; 1071; 1008; 972; 936; 846; 810; 763

EA: C₂₉H₃₈O₅ (466,62) [%]

ber.: C 74,65

H 8,21

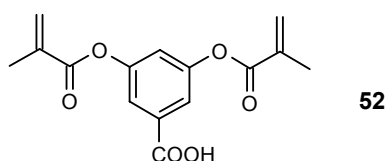
gef.: C 74,61

H 8,22

5.3.13 Veresterung von 3,5-Dihydroxybenzoesäure (51) und Gallussäure (53) mit Methacrylsäurechlorid

10,0 g (59 mmol) Gallussäure bzw. 10,0 g (65 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäure werden in 400 ml tr. THF gelöst und mit der 2,5fachen Menge an 2,6-Lutidin, und jeweils 0,1 g BHT und DMAP versetzt. Nachdem die Lösung im Eisbad auf etwa 0 °C abgekühlt ist, wird vorsichtig der 2,5fache Überschuss (bezogen auf die Hydroxygruppen) an Methacrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 24 h bei RT gerührt, wobei der voluminöse Niederschlag des 2,6-Lutidin-Hydrochlorids ausfällt. Zur Aufarbeitung wird zur Suspension 250 ml 1 N Salzsäurelösung gegeben, wobei sich der Niederschlag auflöst und sich zwei Phasen bilden. Die organische THF-Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und unter vorheriger Zugabe von BHT vorsichtig im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 100 ml EE aufgenommen und für 12 h stark mit 300 ml 3N Salzsäurelösung gerührt. Der sich dabei bildende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.

5.3.13.1 3,5-Di(methacryloyl)benzoesäure (52)

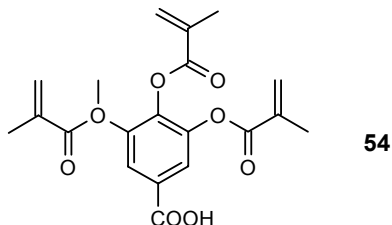


Ausbeute: 13,1 g (57 % d. Th.) farbloser Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ[ppm] = 13,43 (s (br), 1H, COOH); 7,63 (d, 2H, ⁴J = 2,0 Hz, CH_o-Benzoesäure); 7,42 (t, 1H, ⁴J = 2,0 Hz, CH_m-Benzoesäure); 6,29 (ps, 2H, CH_{cis}=CC(O)); 5,91 (ps, 2H, CH_{trans}=CC(O)); 1,99 (s, 6H, CH₃)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

3435 (O-H); 2860 - 3000 (aliph. C-H); 1743 (Ester C=O); 1706 (Carbonsäure C=O); 1637 (Methacrylat C=C); 1595 (arom. C=C); 1446; 1380; 1294; 1142; 1114; 1014 + 950; 902; 806; 771

5.3.13.2 3,4,5-Tri-(methacryloyl)benzoesäure (53)

Ausbeute: 12,0 g (64 % d. Th.) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ [ppm] = 13,39 (s (br), 1H, COOH); 7,86 (s, 2H, $\text{CH}_o\text{-Benzoesäure}$); 6,18 (ps, 3H, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,89 (ps, 3H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 1,8 - 2,0 (2s, 9H, CH_3)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3427 (O-H); 2860 - 3000 (aliph. C-H); 1755 (Ester C=O); 1705 (Carbonsäure C=O); 1637 (Methacrylat C=C); 1605 (arom. C=C); 1497; 1431; 1381; 1329; 1193; 113; 1038; 1012 + 949; 804; 706

5.3.14 Veresterung der Carbonsäuregruppe von Verbindung 52 und 54

Umsetzung von Verbindung 52 mit Hydrochinonmonopropylether, bzw. Hydrochinonmonoheylether:

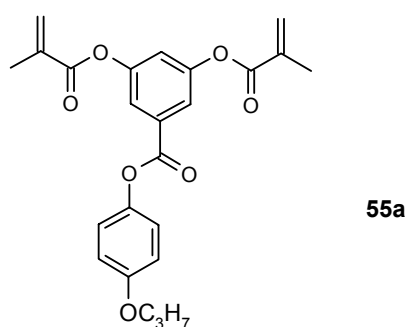
5,0 g (18,2 mmol) 3,5-Di(methacryloyl)benzoesäure (**52**) werden in 100 ml tr. THF gelöst und mit 1,87 g (18,5 mmol) Triethylamin versetzt. Danach wird unter Eiskühlung 2,01 g (18,5 mmol) Chlorameisensäureethylester zugetropft und für eine Stunde gerührt. Dabei entsteht der weiße Niederschlag des Triethylaminhydrochlorids. Zu dieser Suspension wird langsam und erneut unter Eiskühlung 2,82 g (18,5 mmol) Hydrochinonmonopropylether, bzw. 3,60 g (18,5 mmol) Hydrochinonmonoheylether in 50 ml tr. THF zugetropft. Der Ansatz wird für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit THF gewaschen. Im Vakuum wird das Lösungsmittel vorsichtig entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂) gereinigt.

Die Synthese am Beispiel von Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryloyl)benzoat (**57**):

Dazu werden 6,4 g (17,1 mmol) 3,4,5-Tri(methacryloyl)benzoat (**54**), 6,63 g (17,1 mmol) Cholesterol, 0,2 g DMAP und 0,16 g BHT in 150 ml tr. Methylenchlorid gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden in mehreren kleinen Portionen 3,55 g (17,2 mmol) DCC gegeben und für 18 h über Nacht bei RT gerührt, wobei der Harnstoff als Niederschlag ausfällt. Anschließend werden zu der Suspension 100 ml 1 N HCl gegeben und für zwei Stunden stark gerührt. Die organische Phase wird dann im Schütteltrichter von der wässrigen Phase abgetrennt und zwei mal mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Eine Kristallisation des Rohprodukts mit Methanol schlug fehl. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel / CH₂Cl₂) gereinigt.

Cholesteryl-3,5-di(methacryl)benzoat (**56**) wird analog synthetisiert.

5.3.14.1 4-(Propoxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (**55a**)



Ausbeute: 3,5 g (45 % d. Th.) farbloses Öl

Mikroskop [°C]: keine Texturen; **DSC [°C] {ΔH [J/g]}:** keine Übergänge

Polymerchemische Untersuchung: siehe Kapitel 3.3.1.3 und 3.3.1.4

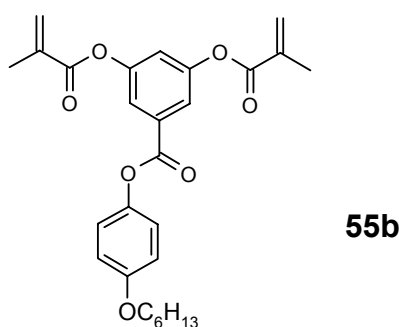
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ[ppm]: 7,85 (d, 2H, ⁴J = 2,0 Hz, CH_o-Benzoesäure); 7,29 (t, 1H, ⁴J = 2,0 Hz, CH_m-Benzoesäure); 7,08 (d, 2H, ³J = 9,3 Hz, CH_{Hydrochinon}(ortho zum Ester)); 6,90 (d, 2H, ³J = 8,8 Hz, CH_{Hydrochinon}(ortho zum Ether)); 6,37 (ps, 1H, CH_{cis}=CC(O)); 5,79 (ps, 1H, CH_{trans}=CC(O)); 3,90 (t, 2H, O-CH₂); 2,05 (s, 6H, CH₃(Methacrylat)); 1,8 - 1,5 (m, 2H, CH₂(aliph.)); 0,9 (t, 3H, CH₃(aliph.))

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,29 MHz) δ [ppm]: 165,21 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Methacrylat}}$); 163,90 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 157,08 ($\text{H}_2\text{C-O-C}1_{\text{Hydrochinon}}$); 151,42 ($\text{C}3_{\text{Benzoessäure}}$); 144,00 ($\text{H}_2\text{C-O-C}4_{\text{Hydrochinon}}$); 135,37 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 131,82 ($\text{C}1_{\text{Benzoessäure}}$); 128,09 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 122,25 ($\text{H}_2\text{C-O-C}3_{\text{Hydrochinon}}$); 120,78 ($\text{C}2_{\text{Benzoessäure}}$); 115,16 ($\text{H}_2\text{C-O-C}2_{\text{Hydrochinon}}$); 115,02 ($\text{C}4_{\text{Benzoessäure}}$); 69,92 ($\text{H}_2\text{C-O}$); 22,60 ($\text{H}_3\text{C-C}2_{\text{Hydrochinon}}$); 18,29 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 10,52 ($\text{H}_3\text{C-CH}_2$)

FT-IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3000 - 3050 (arom. C-H); 2860 - 3000 (aliph. C-H); 1741 (C=O); 1637 (Methacrylat C=C); 1598 (arom. C=C); 1506; 1445; 1245; 1291; 1208; 1133; 1110; 1012 + 945; 903; 768

5.3.14.2 4-(Hexyloxy)phenyl-3,5-di(methacryloyl)benzoat (55b)



Ausbeute: 3,3 g (38 % d. Th.) farbloses Öl

Mikroskop [$^{\circ}\text{C}$]: keine Texturen; **DSC** [$^{\circ}\text{C}$] $\{\Delta\text{H} [\text{J/g}]\}$: keine Übergänge

Polymerchemische Untersuchung: siehe Kapitel 3.3.1.3 und 3.3.1.4

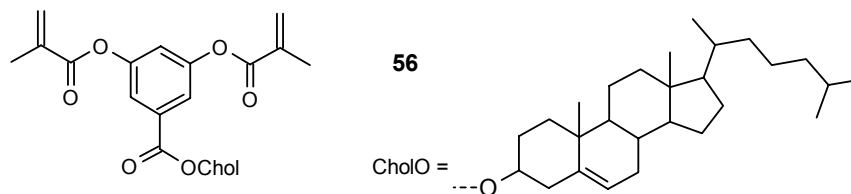
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ [ppm] = 7,85 (d, 2H, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, CH_o -Benzoessäure); 7,28 (t, 1H, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, CH_m -Benzoessäure); 7,08 (d, 2H, $^3\text{J} = 9,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{Hydrochinon}}$ (ortho zum Ester)); 6,91 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Hydrochinon}}$ (ortho zum Ether)); 6,37 (ps, 1H $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,79 (ps, 1H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3,94 (t, 2H, O- CH_2); 2,06 (s, 3H, CH_3 (Methacrylat)); 1,8 - 1,1 (m, 10H, CH_2 (aliph.)); 0,9 (m, 3H, CH_3 (aliph.))

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,29 MHz): δ [ppm] = 165,21 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Methacrylat}}$); 163,91 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 157,08 ($\text{H}_2\text{C-O-C}1_{\text{Hydrochinon}}$); 151,40 ($\text{C}3_{\text{Benzoessäure}}$); 143,98 ($\text{H}_2\text{C-O-C}4_{\text{Hydrochinon}}$); 135,36 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 131,82 ($\text{C}1_{\text{Benzoessäure}}$); 128,09 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 122,24 ($\text{H}_2\text{C-O-C}3_{\text{Hydrochinon}}$); 120,79 ($\text{C}2_{\text{Benzoessäure}}$); 115,16 ($\text{H}_2\text{C-O-C}2_{\text{Hydrochinon}}$); 115,02 ($\text{C}4_{\text{Benzoessäure}}$); 68,43 ($\text{H}_2\text{C-O}$); 31,58 ($\text{H}_3\text{C-CH}_2$ - CH_2); 29,24 ($\text{C}2_{\text{Hydrochinon}}$ - CH_2 -O); 25,72 ($\text{C}2_{\text{Hydrochinon}}$ - CH_2 - CH_2 -O); 22,62 ($\text{H}_3\text{C-CH}_2$); 18,31 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 14,05 ($\text{H}_3\text{C-CH}_2$)

FT-IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3000 - 3050 (C-H, aromatisch); 2860 - 3000 (C-H, aliphatisch); 1742 (C=O); 1637 (C=C, Methacrylat); 1596 (C=C, aromatisch); 1506; 1459; 1445; 1245; 1291; 1249; 1208; 1134; 1110; 1011 + 955; 834; 759

5.3.14.3 Cholesteryl-3,5-di(methacryl)benzoat (56)



Ausbeute: 0,95 g (45 % d.Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse: siehe Kapitel 3.3.1.2

Polymerchemische Untersuchung: siehe Kapitel 3.3.1.3 und 3.3.1.4

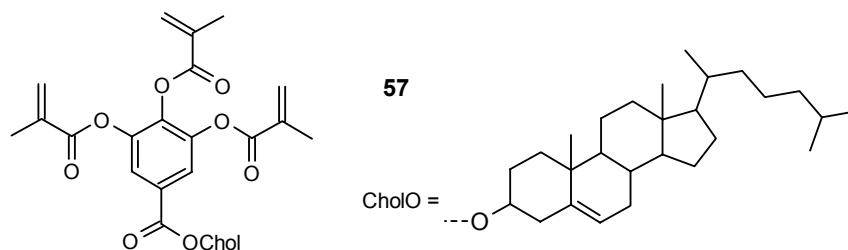
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ [ppm]: 7,67 (d, 2H, $^4J = 2,0$ Hz, CH_o -Benzoessäure); 7,28 (t, 1H, $^4J = 2,0$ Hz, CH_m -Benzoessäure); 6,34 (ps, 2H $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,77 (ps, 2H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,39 (m, 1H, $=\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 4,84 (m, 1H, $\text{O}-\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 0,6 - 2,5 (m, 51H, $\text{CH}_{\text{aliph. Chol.}}$, 2 CH_3 (Methacrylat))

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,29 MHz) δ [ppm]: 165,26 ($2\text{C}(\text{O})_{\text{Methacrylat}}$); 164,27 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 151,20 ($\text{C}1_{\text{Benzoessäure}}$); 139,48 ($\text{C}3_{\text{Benzoessäure}}$); 135,44 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 133,04 ($\text{C}4_{\text{Benzoessäure}}$); 127,91 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 122,93 ($=\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 120,24 ($\text{C}2_{\text{Benzoessäure}}$); 120,12 (p- $\text{CH}_{\text{Benzoessäureester}}$); 75,25 ($\text{O}-\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 56,70 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 56,16 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 50,06 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 42,34 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{Chol.}}$); 39,76 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{Chol.}}$); 39,53 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 38,13 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 37,01 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 36,64 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 36,20 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 35,81 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 31,94 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 31,89 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 28,25 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 28,03 ($\text{CH}_{\text{Chol.}}$); 27,82 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 24,30 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 23,85 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 22,82 ($\text{CH}_3_{\text{Chol.}}$); 22,57 ($\text{CH}_3_{\text{Chol.}}$); 21,07 ($\text{CH}_2_{\text{Chol.}}$); 19,36 ($\text{CH}_3_{\text{Chol.}}$); 18,74 ($\text{CH}_3_{\text{Chol.}}$); 18,31 (2 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 11,88 ($\text{CH}_3_{\text{Chol.}}$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3454 (Feuchtigkeit im KBr); 2860 - 3000 (aliph. C-H); 1743 (Methacrylat C=O); 1721 (Benzoat C=O); 1637 (Methacrylat C=C); 1596 (arom. C=C); 1464; 1444; 1379; 1291; 1227; 1134; 1110; 1011; 945; 903; 805; 767

5.3.14.4 Cholesteryl-3,4,5-tri(methacryloyl)benzoat (57)



Ausbeute: 4,15 g (32 % d. Th.) weißer Feststoff

Thermische Analyse: siehe Kapitel 3.3.1.2 (Seite: 60)

Polymerchemische Untersuchung: siehe Kapitel 3.3.1.3 und 3.3.1.4

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ [ppm]: 7,85 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 6,24 + 6,28 (2ps, 3H $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,72 + 5,73 (2ps, 3H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,39 (m, 1H, $=\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 4,83 (m, 1H, $\text{O}-\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 0,6 - 2,5 (m, 54H, $\text{CH}_{\text{(aliph. Chol.)}}$, 3CH_3 (Methacrylat))

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,29 MHz) δ [ppm]: 164,19 ($\text{C}(\text{O})_{\text{Benzoessäureester}}$); 163,88 ($2\text{C}(\text{O})_{\text{meta-Methacrylat}}$); 163,07 ($\text{C}(\text{O})_{\text{para-Methacrylat}}$); 143,71 ($=\text{C}_{\text{Chol.}}$); 139,48 ($\text{C}^3_{\text{Benzoessäure}}$); 135,01 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 134,53 ($\text{C}^4_{\text{Benzoessäure}}$); 129,01 ($\text{C}^1_{\text{Benzoessäure}}$); 128,12 ($\text{C}^2_{\text{Benzoessäure}}$); 122,93 ($=\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 122,04 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 75,31 ($\text{O}-\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 56,70 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 56,16 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 50,07 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 42,34 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{(Chol.)}}$); 39,76 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{(Chol.)}}$); 39,53 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 38,13 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 37,01 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 36,64 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 36,20 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 35,80 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 31,94 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 31,89 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 28,23 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 28,03 ($\text{CH}_{\text{(Chol.)}}$); 27,82 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 24,31 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 23,85 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 22,82 ($\text{CH}_3_{\text{(Chol.)}}$); 22,57 ($\text{CH}_3_{\text{(Chol.)}}$); 21,07 ($\text{CH}_2_{\text{(Chol.)}}$); 19,36 ($\text{CH}_3_{\text{(Chol.)}}$); 18,74 ($\text{CH}_3_{\text{(Chol.)}}$); 18,26 ($3\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$); 11,86 ($\text{CH}_3_{\text{(Chol.)}}$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

3450 (Feuchtigkeit im KBr); 2860 - 3000 (aliph. C-H); 1756 (Methacrylat C=O); 1722 (Benzoat C=O); 1637 (Methacrylat C=C); 1601 (arom. C=C); 1494; 1456; 1429; 1379; 1311; 1244; 1196; 1113; 1036; 1007; 946; 803; 766

5.3.15 Synthese der β -Cyclodextrinderivate 66

5.3.15.1 Synthese von β -Cyclodextrin mit einem hohen Methacrylatanteil 66a

40 g (0,035 mol) β -Cyclodextrin, 1,4 g BHT, 0,7 g DMAP und 0,7 g Kaliummethacrylat werden in 110 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 110 ml Methacrylsäureanhydrid fällt das β -Cyclodextrin wieder aus. Die Suspension wird für drei Stunden auf 120 °C erhitzt, wobei sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Zur Aufarbeitung wird das Produkt in 5 l leicht saurem Wasser gefällt. Der Niederschlag wird in 500 ml Methanol gelöst und in 5 l leicht basischem Wasser (NaHCO_3) gefällt. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80,0 g weißer Feststoff

Thermische Analyse: siehe Kapitel 0.1.1.1

Polymerchemische Untersuchung: siehe Kapitel 3.3.3.5 und 3.3.3.6

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ [ppm]: 6,2 - 3,0 (m, CH_n (Cyclodextrin), CH_2 (Methacrylat)), 1,87 + 1,82 (2s, CH_3 (Methacrylat));

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (O-H) 3436; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Methacrylsäureester C=O) 1721; (CD-Ringschwingung) 1654; ν (Methacryl C=C) 1637; 1454; 1404; 1380; 1319; 1299; 1167; 1103; 1048; 951; 814

MALDI-TOF:

$m/z = 2076$ (100) [β -CD, 13 Methacrylatreste, H_2O]

EA: $\text{C}_{98}\text{H}_{126}\text{O}_{49}$ (β -CD, 13 Methacrylatreste: 2088,07) [%]	ber.: C 56,37	H 6,08
	gef.: C 55,66	H 6,60

5.3.15.2 Synthese von β -Cyclodextrin mit einem geringen Methacrylatanteil 66b

20 g (0,018 mol) β -Cyclodextrin, 0,8 g BHT, 0,4 g DMAP und 0,4 g Kaliummethacrylat werden in 53 ml DMF gelöst. Nach der Zugabe von 110 ml Methacrylsäureanhydrid wird der Reaktionsansatz für zwei Stunden auf 120 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Produkt in 2 l Diethylether gefällt. Der Niederschlag wird in Methanol gelöst und über eine kurze Kieselgelsäule mit Methanol als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 19,9 g weißer Feststoff

Thermische Analyse: siehe Kapitel 0.1.1.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ [ppm]: 6,2 - 3,0 (m, CH_n (Cyclodextrin), CH_2 (Methacrylat)), 1,88 (s, CH_3 (Methacrylat))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (O-H, sehr breit) 3403; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Methacrylsäureester C=O) 1717; (CD-Ringschwingung) 1655; ν (Methacryl C=C) 1638; 1454; 1404; 1383; 1330; 1300; 1242; 1159; 1181; 1103; 1048; 949; 862; 815; 757

MALDI-TOF:

$m/z = 1733,4$ (100) [β -CD, 8 Metacrylatreste, Kalium, H₂O]

5.3.15.3 Synthese von β -Cyclodextrin mit Methacrylat- und Oleatestern 66c

20 g (0,018 mol) β -Cyclodextrin, 1,0 g BHT, 0,5 g DMAP und 0,5 g Kaliummethacrylat werden in 55 ml DMF gelöst. Die 10,0 g Ölsäure werden zugegeben, wobei sich 2 Phasen bilden. Nach der Zugabe von 30 ml Methacrylsäureanhydrid fällt das β -Cyclodextrin wieder aus. Die Suspension wird für zwei Stunden auf 115 °C erhitzt, wobei sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz mit Methanol verdünnt und das Produkt in leicht saurem Wasser gefällt. Der Niederschlag wird erneut in Methanol gelöst und in neutralem Wasser gefällt. Der feine, voluminöse Niederschlag wird zentrifugiert, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23,0 g weißer Feststoff

Thermische Analyse: siehe Kapitel 0.1.1.1

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ [ppm]: 6,2 - 3,0 (m, CH_n(Cyclodextrin), CH₂(Methacrylat), CH_n(Oleat)), 2,26 (ps, Oleat); 1,94 (ps, Oleat); 1,87 (s, CH₃(Methacrylat)); 1,47 (ps, Oleat); 1,22 (s, CH₃(Oleat))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H) 3435; ν (aliph. C-H) 3000 - 2850; ν (Methacrylsäureester C=O) 1723; ν (Methacryl C=C) 1637; 1455; 1404; 1379; 1319; 1299; 1159; 1046; 949; 813

5.4 Synthese und Charakterisierung von Polymeren

5.4.1 Enzymatische Polymerisation von Phenole

Allgemeine Synthesevorschrift:

Zur Synthese der Oligophenole werden die Monomere in einem Dioxan / Phosphatpuffergemisch (pH 7) gelöst oder suspendiert und bezogen auf die Lösungsmittelmenge mit $5 \cdot 10^{-3}$ Gew-% Enzym (HRP) versetzt. Als Oxidationsmittel wird die zum Monomer aquimolare Menge Wasserstoffperoxid (30 %-ige Lösung) über einen Zeitraum von 5 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Durch Umfällen des erhaltenen Niederschlages wurden die leicht bräunlichen Produkte **59a**, **61**, und **63** erhalten, deren Ausbeuten zwischen 60 % und 95 % lagen.

5.4.1.1 Oligo(dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (**59a**)

Ausbeute: 60 % d. Th. hellbrauner Feststoff

GPC (Standard: Polystyrol; Eluent: DMF/LiCl; Detektor: RI):

$M_w = 18200$; $M_n = 4270$; $P_n = 17,1$; $D = 4,1$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 200 MHz) δ [ppm]: 9,6 (s, 0,03H, sehr breit und schwach, OH); 8,2 - 6,5 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{arom.})}$); 6,26 + 5,89 (2 s, 2H, $\text{CH}_2(\text{cis} + \text{trans}; \text{Methacrylat})$); 1,99 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Methacrylat})$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (O-H) 3446; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (Methacrylsäureester C=O) 1737; ν (Methacryl C=C) 1636; ν (arom. C=C) 1605; 1509; 1491; 1319; 1295; 1208; 1171; 1127; 1015; 948; 878; 811

5.4.1.2 Oligo(dihydroxybiphenylmonobenzoat) (**61**)

Ausbeute: 95 % d. Th. hellbrauner Feststoff

GPC (Standard: Polystyrol; Eluent: DMF/LiCl; Detektor: RI):

$M_w = 6950$; $M_n = 4300$; $P_n = 14,9$; $D = 1,6$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 200 MHz) δ [ppm]: 9,6 (s, 0,03H, sehr breit und schwach, OH), 8,3 - 6,5 (m, 11H, $\text{CH}_{(\text{arom.})}$)

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]:

ν (O-H) 3435; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (Benzoessäureester C=O) 1738; ν (arom. C=C) 1601; 1585; 1509; 1492; 1452; 1429; 1392; 1315; 1266; 1297; 1170; 1082; 1064; 1025; 874; 812; 708

UV (MeOH) λ_{max} [nm]: 276

EA: (C₁₉H₁₂O₃)_n (288,31) [%] ber.: C 79,15 H 4,20
 gef.: C 76,78 H 4,10

5.4.1.3 Oligo(N-hydroxyphenylmaleinimid) (63)

Ausbeute: 65 % d. Th. hellbrauner Feststoff

GPC (Standard: Polystyrol; Eluent: DMF/LiCl; Detektor: RI):

M_w = 1530; M_n = 1400; P_n = 7,5; D = 1,1

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz) δ[ppm]: 7,4 - 6,6 (m, CH_(arom.), CH_(Maleinimid))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H) 3447; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (Maleinimid C=O) 1717; 1506; 1436; 1418; 1404; 1222; 1156; 829; 695

5.4.2 Polymeranaloge Umsetzung polymerisierter Phenole

5.4.2.1 Oligo(dihydroxybiphenyl) (64)

In einer Lösung von 1,93 g KOH in 50 ml techn. Ethanol werden 2,0 g (6,9 mmol) Oligo(dihydroxybiphenylmonobenzoat) (61) suspendiert und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei geht der Feststoff vollständig in Lösung. Zur Aufarbeitung wird das Produkt langsam in 1 N Salzsäure gefällt. Die Lösung wird anschließend mit verdünnter Salzsäure sauer gestellt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird in Aceton gelöst und erneut aus einer Mischung von Wasser und Ethanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g (95 % d. Th.) hellbrauner Feststoff

GPC (Standard: Polystyrol; Eluent: DMF/LiCl; Detektor: RI):

$M_w = 7650$; $M_n = 2470$; $P_n = 13,4$; $D = 3,1$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 200 MHz) δ [ppm]: 9,4 (s, 1H, OH), 7,7 - 6,3 (m, 6H, CH_(arom.))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H) 3435; ν (arom. C-H) 3100-3000; ν (arom. C=C) 1612; 1517; 1496; 1448; 1400; 1367; 1227; 1176; 1109; 832

UV (MeOH) λ_{max} [nm]: 276 (340 Schulter)

EA: (C ₁₂ H ₈ O ₂) _n (184,20) [%]	ber.: C 78,25	H 4,38
	gef.: C 71,06	H 4,49

5.4.2.2 Oligo(dihydroxybiphenylmonomethacrylat) (59b)

1,0 g (5,4 mmol) Oligo(dihydroxybiphenyl) (64) werden in 30 ml tr. THF gelöst und mit 3,48 ml (27 mmol) Triethylamin, 0,05 g BHT und 0,05 g DMAP versetzt. Zu dieser Lösung werden bei 0 °C Badtemperatur 2,61 ml (27 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft und anschließend für drei Tage bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird in 1 N HCl gegeben, gerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird in 50 ml Aceton gelöst und in 200 ml einer Mischung aus Ethanol und 1 N HCl (3 : 1) erneut gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,4 g hellbrauner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 200 MHz) δ [ppm]: 8,0 - 6,7 (m, 6H, CH_(arom.)); 6,28 + 5,90 (2 s, 2H, CH₂(cis + trans; Methacrylat)); 2,00 (s, 3H, CH₃(Methacrylat))

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]:

ν (O-H) 3447; ν (arom. C-H) 3100 - 3000; ν (Methacrylsäureester C=O) 1737; ν (Methacryl C=C) 1637; ν (arom. C=C) 1606; 1510; 1492; 1319; 1295; 1206; 1170; 1127; 1015; 948; 877; 810

UV (MeOH) λ_{max} [nm]: 276

6 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

v	Valenzschwingung (IR-Spektroskopie)
absol.	absolut
AIBN	Azobisisobuttersäurenitril
aliphat.	aliphatisch
Alk	Alkyl
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
BIS	Methylendimethacrylamid
Bis-EMA	2,2-Bis-4-(3-methacryloxypropoxy)phenylpropan
Bis-GMA	2,2-Bis-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenylpropan
c	cholesterisch
Chol	Cholesterin
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
dd	Dublett von Dubletts (NMR-Spektroskopie)
dest.	destilliert
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMDMA	Decamethylendimethacrylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HCl	Salzsäure
i	isotrope Phase
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
k	kristallin
LC	Liquid Crystals / Flüssigkristalle
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
Me	Methylgruppe (-CH ₃)
n	nematische Phase (flüssigkristalline Phase)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
org.	organisch
Ph	Phenyl (aromatischer Ring)
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
ps	Pseudosingulett (NMR-Spektroskopie)
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
s	smektisch (flüssigkristalline Phase)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
t-Bu	tert-Butyl
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
THF	Tetrahydrofuran
tr.	Trocken
UEDMA / UDMA	Urethandimethacrylat (1,6-Bis-[2-methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,2,4-trimethylhexan)
z. B.	zum Beispiel

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Ritter danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sowie für die interessante Aufgabenstellung, die konstruktive Freiheit und hilfreichen Diskussionen die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Ivoclar Vivadent AG danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung einiger Ausgangsverbindungen. Namentlich gilt mein Dank Herrn Prof. N. Moszner, Herrn Dr. Völkel und Herrn U. K. Fischer für die durchgeführten Messungen an den neuen Kompositen und für die zahlreichen Informationen.

Herrn Dr. D. Kuckling vom Institut fuer Makromolekulare Chemie und Textilchemie der TU Dresden danke ich für die Herstellung und Vermessung der Gele mit den Cyclodextrin-derivaten.

Mein besonderer Dank gilt den Laborantinnen N. Beiser, N. Metz, C. Teusch, M. Müller, U. Grimm, M. Deptolla, M. Schmelzer und R. Renkel für die tatkräftige Unterstützung im Labor bei Synthese und bei den zahlreichen Charakterisierungen.

Ich bedanke mich bei Frau U. Kolb und Herrn M. Steiert für die durchgeführten Röntgenanalysen und bei Frau Bach für die Aufnahmen der MALDI-TOF-Massenspektren.

Herrn M. Reihmann möchte ich für die theoretische und praktische Unterstützung beim Umgang mit dem sensiblen Enzym HRP zur Polymerisation von Phenolen danken.

Bei Herrn A. Theis und Herrn E. Tepper möchte ich mich bedanken für die ständige Funktionsbereitschaft von Computern und Messgeräten.

Dem nettesten Arbeitskreis danke ich für das gute Arbeitsklima und die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten. Neben den schon genannten, gilt mein Dank Dr. M. Tabatabai, S. Bernhard, P. Casper, J. Gerber, Dr. P. Glöckner, V. Görtz, M. Heinenberg, C. Kloninger, S. Kunert, L. M. Mejias Llanos, Y. Qui, M. Roth, S. Schwarz, Dr. J. Storsberg, Dr. T. Wittig und N. Wrubbel.

Frau U. Grunwald und Frau H. Neuhäuser danke ich für die allgemeine organisatorischen Tätigkeiten.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, meiner Schwester und Uwe für ihre unendliche Geduld und ihre Unterstützung während meines ganzen Studiums.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ W. J. Bailey, *US Patent* 4,387,215 (1983)
- ² R.F. Brady, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32**(2), 135 (1992)
- ³ S. Loshaek, T. G. Fox, *Am. Soc.* **75**, 3544 (1953)
- ⁴ H. Rauch-Puntigam, T. Volker: *Chemie, Physik u. Technologie der Kunststoffe*, **9**, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag (1967)
- ⁵ Peters – Speziallacke für die Elektronik; http://www.peters.de/saved/Ti/ti1502_d.htm (1998)
- ⁶ W. D. Cook, M. Forrest, A. A. Goodwin, *Dental Materials*, **15**, 447 – 449 (1999)
- ⁷ S.-H. Park, I. Krejci, F. Lutz, *Dental Materials*, **15**, 442 – 446 (1999)
- ⁸ A. F. de Gee, A. J. Feilzer, C. L. Davidson, *Dental Materials*, **9**, 11 – 14 (1993)
- ⁹ R. Labella, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, G. Vanherle, *Dental Materials*, **15**, 128 – 137 (1999)
- ¹⁰ P. Albert, K. Dermann, H. Rentsch, *Chemie in unserer Zeit*, 34. Jahrg. **2000** + Nr. 5, S. 300-305
- ¹¹ *Z. Chemie*, **29**, 157-165, **1989**
- ¹² J. R. Mackert, jr. und A. Berglund, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **1997**, 8,410
- ¹³ F. Steinmann, K. Ott, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* **1998**, 53, 152
- ¹⁴ Römpp Chemie Lexikon 9. Auflage
- ¹⁵ *Naturwissenschaften* **60**, 353 (1973); **65**, 436 (1978)
- ¹⁶ Doyle u. Ciardi, *Glycosyltransferases, Glucans, Sucrose and Dental Caries*, Chemical Senses Spec. Suppl., Oxford: IRL Press 1983
- ¹⁷ König, *Karies u. Parodontopathien*, Stuttgart: Thieme 1987
- ¹⁸ JWC Crawford, *US Patent* 2042458: *British Patent* 405699 (ICI) (1932)
- ¹⁹ W. Harvey, *Br. Dent. J.*, 121:49 (1996)
- ²⁰ PR Sainsbury, *Dent. Pract. Dent. Res.* 14:243 (1964)
- ²¹ Crank J., Park J. S. *Diffusion in polymers*, Academic press, London, New York, S.259-289 (1968)
- ²² M. Braden, *Polymeric prosthetic materials*, Fraunhofer JA (ed) *Scientific aspects of dental materials*, Butterworths, London, Boston, Chap. 15 (1975)
- ²³ R. L. Bowen, *US Patent* 3 066 112 (1962)
- ²⁴ R. L. Bowen, *US Patent* 3 179 783 (1965)

- ²⁵ Espe Fabrik Pharmazeutische Präparate GmbH, *brit. Patent* 1 263 541 (1972)
- ²⁶ M. Atsuta, A. K. Abell, D. T. Turner, N. Nakabayashi, M. Takeyama, *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 619 (1982)
- ²⁷ G. Bergenholtz, C. F. Cox, W. L. Loesche, S. A. Syed, *J. Oral. Pathol.*, **11**, 439 (1982)
- ²⁸ G. C. Eliades, A. A. Caputo, G. J. Vougiouklakis, *Dent. Mater.*, **7**, 206 (1990)
- ²⁹ E. Amussen, E. C. Munksgaard, *Int. Dent. J.*, **35**, 160 (1985)
- ³⁰ O. von Egen, Diss., GH Wuppertal (Oktober 1998)
- ³¹ Ivoclar-Vivadent AG, Patent Exite®
- ³² D. H. Pashley, *J. Prosthet. Dent.*, **66**, 777 (1991)
- ³³ P. Spencer, T. J. Byerley, J. D. Eick, J. D. Witt, *Dent. Mater.*, **8**, 10 (1992)
- ³⁴ J. Eberlein, *Zahnärztl. Welt*, **93**, 972 (1984)
- ³⁵ R. Janda, H. Newesely, Zemente, Composite, Adhäsive und Kleber, in: *Fortschr. Zahnärztl. Proth. Werkstoffkd.* **3**, 393, Hanser Verlag, München
- ³⁶ H. W. R. Schäfer, *Quintessenz*, **32**, 1 (1982)
- ³⁷ M. Federlin, B. Thonemann, G. Schmalz, Inserts - megafillers in composite restorations: a literature review, *Clinical Oral Investigations*, Volume 4, Issue 1, S. 1-8 (2000)
- ³⁸ R. Labella, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, G. Vanherle, Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives, *Dental Materials*, **15** (1999), S. 128-137)
- ³⁹ K. Frisch: Ring-Opening Polymerization, M. Dekker, New York (1969)
- ⁴⁰ W. J. Bailey, R. L. Sun, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **13**(1), 281 (1972)
- ⁴¹ J. E. Klee, F. Neidhart, H.-J. Flammersheim, R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 517 (1998)
- ⁴² N. Moszner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 621 (1996)
- ⁴³ M. P. Pantel, M. Braden, K. W. M. Davy, Polymerization shrinkage of methacrylate esters, *Biomaterials*, **8**, 53-56 (1978)
- ⁴⁴ C. A. Guymon, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **30**, 1594 (1997)
- ⁴⁵ C. A. Guymon, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **30**, 5271 (1997)
- ⁴⁶ G. Draheim, Diss., GH Wuppertal (05.02.1997)
- ⁴⁷ Ivoclar AG, Schaan Lichtenstein, *De Patent* 195 25 941 C2 (1999)
- ⁴⁸ D. Hölter, H. Frey, R. Mühlhaupt, J. E. Klee, *Adv. Mater.* **10** (11), 864 (1998)
- ⁴⁹ H. Ralph Rawls, V. T. Wellinghoff, B. K. Norling, S. H. Leamon, N. F. Swynnerton, S. T. Wellinghoff, *The American Chemical Society Symposium on Dental Materials and*

- Composites*, Las Vegas, NV (1997)
- ⁵⁰ BASF Aktiengesellschaft, *EU Patent* EP 0 749 466 B1 (1997)
- ⁵¹ R. A. M. Hikmet, D. J. Broer, *Polymer*, **32**, No. 9, 1627 (1991)
- ⁵² D. J. Broer, G. N. Mol, *Makromol. Chem.*, **192**, 59-74 (1991)
- ⁵³ C. Bollen, H. Frey, R. Mühlhaupt, *J. Polym. Sci. A*, **33**, 587 (1995)
- ⁵⁴ N. Moszner, T. Völkel, U. K. Fischer, V. Rheinberger, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, No. 1, S. 33-35 (1998)
- ⁵⁵ A. A. Al-Doaiss, E. Klemm, D. Stadermann, N. Moszner, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, No. 2, S. 270-275 (2001)
- ⁵⁶ J. E. Klee, F. Neidhart, H.-J. Flammersheim, R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 517 (1998)
- ⁵⁷ N. Moszner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 621 (1996)
- ⁵⁸ A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
- ⁵⁹ Rafael L. Bowen, *Polymerizable Cyclodextrin Derivates*, *US Patent* 5,792,821 (1998)
- ⁶⁰ Rafael L. Bowen, *Polymerizable Cyclodextrin Derivates*; *US Patent* 5,910,551 (1999)
- ⁶¹ R. L. Bowen, *Polymer Preprints*, 38(2), 98-99 (1997)
- ⁶² A. Tiba, B. M. Culbertson, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A36(4)**, 489-506 (1999)
- ⁶³ F. Reinitzer, *Sitzungsber. d. Wien. Ak.*, **94(2)**, 719 und **97(1)**, 167 (1888)
- ⁶⁴ Friedel, „Les États Mésomorphes de la Matière“; Klassifizierung in nematische, smektische und cholesterische Phasen (1922)
- ⁶⁵ D. Demus, L. Richter, "Textures of Liquid Crystals", 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, New York (1978)
- ⁶⁶ R. Steinsträßer, L. Pohl, *Angew. Chem.*, **85** (16), 706 (1973)
- ⁶⁷ J. Billard, *C. R. Acad. Sci. Ser.*, **2**, 299 (1984)
- ⁶⁸ D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1593-1601 (2000)
- ⁶⁹ G. Pelzl, S. Dielöe, S. Weissflog, *Adv. Mater.* (Recent review), **11**, S. 707 (1999)
- ⁷⁰ T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6(7)**, 1231 (1996)
- ⁷¹ F. D. Saeva, *Makromol. Chem. Suppl.*, **5**, 58 (1981)
- ⁷² E. Perplies, H. Ringsdorf, *J. H. Wendorf, Makromol. Chem.*, **175(2)**, 553-61 (1974)
- ⁷³ D. J. Broer, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.*, **190(1)**, 19-30 (1989)
- ⁷⁴ G. Barclay, C. K. Ober, K. Papathomas, D. Wang, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 356-60 (1990)

- ⁷⁵ H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorf, *Makromol. Chem.*, **179**, 273 (1978)
- ⁷⁶ C. P. Jariwala, L. J. Mathias, *Macromolecules*, **26** (19), 5129-36 (1993)
- ⁷⁷ Spectramat der Firma Ivoclar ($\lambda_{\max 1} = 405 \text{ nm}$; $\lambda_{\max 2} = 445 \text{ nm}$)
- ⁷⁸ Handbelichtungsgerät Heliolux DLX für den Zahnarzt (Wellenlänge = 400-500 nm; Lichtintensität = 700 mW/cm²)
- ⁷⁹ M. Braden, R. L. Clarke, J. Nicholson, S. Parker; *Polymeric dental materials*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1997)
- ⁸⁰ H. G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1. Chemische Strukturen und Synthesen*, WILEY-VCH, **5. Auflage** (1999)
- ⁸¹ W. Kullmann; *Atlas der Zahnerhaltung mit Glas-Ionomer-Zementen und Komposit-Kunststoffen*. Hanser Verlag, München (1990)
- ⁸² J. Lub, J. H. van der Veen, W. ten Hoeve, LC diacrylates derived from cyclohexane unites; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **115**, 321-328 (1996)
- ⁸³ K. Geibel, A. Hammerschmidt, F. Strohmer, *Adv. Mater.*, **5**(No. 2), 107-109 (1993)
- ⁸⁴ C.-S. Hsu, H.-L. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**(21), 3929-3935 (1999)
- ⁸⁵ L.-C. Chien, M. N. Boyden, A. J. Walz, C. M. Citano, *ACS Symp. Ser.*, **632**(Liquid-Crystalline Polymer Systems), 182-189 (1996)
- ⁸⁶ Kooperation mit der Firma Ivoclar Vivadent AG in Lichtenstein
- ⁸⁷ Mündliche Mitteilung von Prof. N. Moszner (Ivoclar Vivadent AG in Lichtenstein)
- ⁸⁸ R. Steinsträsser, *Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.*, **27**, 774-779 (1972)
- ⁸⁹ *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1251-1275 (1985)
- ⁹⁰ Hulse, *Polyphenols in Cereals and Legumes*, Ottawa: Int. Res. Centre (1980)
- ⁹¹ L. Bravo, Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance., *Nutr. Rev.*, **56**, 317 - 333 (1998).
- ⁹² H.F. Stich, M.P. Rosin, Naturally occurring phenolics as antimutagenic and anticarcinogenic agents., *Adv. Exp. Med. Biol.*, **177**, 1 - 29 (1984)
- ⁹³ *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, **20. Auflage**, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg / Leibzig (1996)
- ⁹⁴ H. Uyama, I. Kaneko, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 393 (1992)
- ⁹⁵ J. S. Dordick, M. A. Marletta, A. M. Klibanov, *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 31 (1987)
- ⁹⁶ H. Uyama, H. Kurioka, I. Kaneko, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1994)
- ⁹⁷ J. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Berlin, New York, de Gruyter, (1995)
- ⁹⁸ B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clrendon,

- Oxford (1989)
- ⁹⁹ T. Poulos, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **4**, 484 (1993)
- ¹⁰⁰ M. Reihmann, Dipl., Gutenberg Universität Mainz (1998)
- ¹⁰¹ A. Tiba, B. M. Culbertson, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A36(4)**, 489-506 (1999)
- ¹⁰² M. Reihmann, Diss.-Arbeit, Mainz im AK Ritter (2002)
- ¹⁰³ Dewar et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- ¹⁰⁴ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH (4.) **18**, 215ff
- ¹⁰⁵ R. L. Bowen, *US Patent* 5 910 551 (1999)
- ¹⁰⁶ R. L. Bowen, *US Patent* 5 792 821 (1998)
- ¹⁰⁷ J. Storsberg, Diss., Universität Mainz (Juli 2001)
- ¹⁰⁸ Szejtle, Ref. 109, S. 332; Nickon;
- ¹⁰⁹ Silversmith, *The Name Game*; Pergamon: Elmsford, NY, S. 235
- ¹¹⁰ G. C. Eliades, A. A. Caputo, G. J. Vougiouklakis, *Dent. Mater.*, **1**, 170 (1985)
- ¹¹¹ Fraunhofergesellschaft **1994**, DE-Patent 4303570A1, 122:216757CA.
- ¹¹² H.-J. Schneider, F. Hackert, V. Rüdiger, *Chem. Rev.*, **98**, 1755-1785 (1998)
- ¹¹³ B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo, A. Vigevani, *Tetrahedron*, **24**, 803-821 (1968)
- ¹¹⁴ Domininghaus, *Die Kunststoffe u. ihre Eigenschaften*, Düsseldorf: VDI, S. 285–304 (1988)
- ¹¹⁵ *Kunststoffe*, **79**, 923ff. (1989).
- ¹¹⁶ *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, **20. Auflage**, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg / Leipzig (1996)