

**Polymergebundene Nitronen:
Synthese, Photochemie und Materialeigenschaften**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von
Michael Heinenberg
geboren in Bad Kreuznach

Mainz, im Januar 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von

Oktober 1998

bis

Dezember 2001

am Institut für Organische Chemie

der

Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

unter

der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. Ritter

angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nitrone	1
1.1.1	Synthese von Nitronen	3
1.1.1.1	Herstellung von Nitronen durch Kondensation von Aldehyden und <i>N</i> -Hydroxylaminen	3
1.1.1.2	Nitrone aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methyl- bzw. Methylenkomponenten	3
1.1.1.3	Nitrone aus Oximen und Alkylierungsmitteln	4
1.1.1.4	Synthese von Nitronen durch Dehydrierung von <i>N,N</i> -disubstituierten Hydroxylaminen	5
1.1.2	Reaktionen von Nitronen	5
1.1.2.1	Additionsreaktionen an Nitrone	6
1.1.2.2	Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen von Nitronen	6
1.1.3	Photochemisches Verhalten von Nitronen	7
1.2	Polymere Nitrone	7
1.2.1	Polymere Nitrone durch Polymerisation von Aldehyden oder Nitronen	8
1.2.2	Polymere Nitrone über <i>HRP</i>-katalysierte Polyrekombination von Phenolen	9
1.2.3	Polymere Nitrone unter Verwendung von methyliertem β-Cyclodextrin (me-β-CD)	10
1.2.3.1	Chemie und Eigenschaften der Cyclodextrine	11
1.2.3.2	Cyclodextrine in der Polymerchemie	14
1.3	Gradientenwerkstoffe und optische Datenspeicher	16
1.4	Aufgabenstellung	17

2	Allgemeiner Teil	18
2.1	Molekülstruktur und kristalline Ordnung von Benzaldehydphenylnitron	18
2.2	Thermische Stabilität von Diphenylnitron	21
2.3	4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron	24
2.4	Untersuchungen zur 1,3-dipolaren Cycloaddition von Nitronen an Methacrylsäureester	29
2.5	Photochemie des Benzaldehydphenylnitrons und des Benzaldehydmethylnitrons	32
2.6	Alkylhydroxylamine zur polymeranalogen Umsetzung von Polyaldehyden zu Polynitronen	36
2.7	Polymere von 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropylnitron	38
2.8	Heckreaktionen zu polymerisierbaren Aldehyden	42
2.8.1	Polymere von 4-Vinylbenzaldehydisopropylnitron	44
2.8.2	Polymere von 3-Vinylbenzaldehydisopropylnitron	49
2.8.3	Polymere von 2-Vinylbenzaldehydisopropylnitron	51
2.8.4	Polymere von 2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron	52
2.8.5	Polymerisation von Vinylnaphthaldehyd	57
2.9	Enzymatische Polymerisation von 4-Hydroxybenzaldehydmethylnitron mit <i>HRP</i>	58
2.10	Schutzgruppenchemie für Aldehyde	65
2.11	Nitronhaltige Polyethersulfone	66
2.12	Ringöffnung von Oxaziridinen zu Nitronen	69

2.13	Dimethyliertes β-Cyclodextrin bei der Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd	71
2.13.1	Herstellung und Struktur des <i>p</i> -Vinylbenzaldehyd-me- β -CD-Komplexes	72
2.13.2	Homo- und Copolymerisation der <i>p</i> -Vinylbenzaldehyd-me- β -CD-Komplexe	77
2.14	Wellenleitermodenspektroskopie	84
2.14.1	Wellenleitermodenspektroskopie des Poly(4-vinylbenzaldehydisopropylnitrons) (29)	86
2.14.2	Wellenleitermodenspektroskopie des Poly(3-vinylbenzaldehydisopropylnitrons) (38)	88
3	Zusammenfassung und Ausblick	91
4	Experimenteller Teil	97
4.1	Herstellung von Benzaldehydphenylnitron (3)	99
4.2	Herstellung von 4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron (7)	101
4.3	1,3-Dipolare Cycloaddition von Benzaldehydphenylnitron (3) und MMA (10)	103
4.4	Synthese von Benzaldehydmethylnitron (14)	104
4.5	Polymere (23) aus 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropylnitron	105
4.6	Polymere durch Heckreaktionen mit Ethen	108
4.6.1	Polymere (29, 33) aus 4-Vinylbenzaldehydisopropylnitron	109
4.6.2	Polymere (38) aus 3-Vinylbenzaldehydisopropylnitron	113
4.6.3	Synthese von 2-Vinylbenzaldehyd (41a)	115
4.6.4	Polymere (46) aus 2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron (44)	117

4.6.4.1	Synthese von Salicylaldehydisopropylnitron (49)	119
4.6.5	Polymerisation von Vinylnaphthaldehyd (52)	120
4.7	HRP-katalysierte Polymerisation von 4-Hydroxybenzaldehyd-methylnitron (53)	122
4.8	Anbindung von 4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehydphenyl-nitron (61) an Polyethersulfone	125
4.9	Me-β-CD (69) bei der Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd	129
4.9.1	Komplexierung der Monomere	129
4.9.2	Polymerisation der Monomere zu den Polymeren (73-80)	130
4.9.2.1	Polymerisation des 4-Vinylbenzaldehyd-CD-Komplexes (70) in Wasser	130
4.9.2.2	Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd (27) in Benzol	131
4.9.2.3	Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd (27) suspendiert in Wasser	132
4.9.2.4	Polymerisation von Styrol in wässrigem Medium	132
4.9.2.5	Zulaufpolymerisation von Monomer 27 zu Polymer 81	133
4.10	Bestrahlung der Nitronhaltigen Polymere (29, 33, 38, 46, 54) und der niedermolekularen Verbindungen (3, 14, 49)	133
5	Literaturverzeichnis	134

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemein

Å	Angström (10^{-10} m)
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitroil)
aliph.	aliphatisch
ar	aromatisch
CD	Cyclodextrin
DC	Dünnschichtchromatographie
subst.	substituiert
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
d. Th.	der Theorie
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
EI-MS	Elektronenstossionisations-Massenspektrometrie
et al.	et alii
EtOH	Ethanol
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrometrie
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie
g	gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
<i>HRP</i>	<i>Horse Radish Peroxidase</i>
$h \cdot \nu$	Bestrahlung mit Licht der Energie $h \cdot \nu$
Hz	Hertz
IR	Infrarot Spektroskopie
l	Liter
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
me- β -CD	statistisch methyliertes technisches β -Cyclodextrin

MeOH	Methanol
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	10^{-3} mol
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
mp	Schmelzpunkt
Mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
μ [D]	Dipolmoment [Debye]
μ l	10^{-6} l
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
nm	10^{-9} m
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i>
PD	Polydispersität
PE	Petrolether (40 – 70°C)
<i>p</i>	<i>para</i>
R_f	Retentionsfaktor
RI	Brechzahl, Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
Sdp.	Siedepunkt
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
Vol.%	Volumenprozent

NMR-Spektroskopie

ar	Aryl
br	breit
d	Doublett
dd	Doublett vom Doublett
dt	Doublett vom Triplett

gem	geminal
h	Heptett
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
MHz	Megahertz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
quin	Quintett
ROESY	Rotating Frame Nuclear Overhauser Spectroscopy
s	Singulett
t	Triplet
vic	vicinal
δ	chemische Verschiebung

Schwingungsspektroskopie

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
v	sehr
w	schwach
δ	Deformationsschwingung
v	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Wellenleitermodenspektroskopie

N_{ij}	effektiver Brechungsindex aller Moden
n_c	Brechungsindex des Wellenleiter umgebenden Mediums (hier Luft)
TE (s), TM (p)	Polarisationsrichtungen des Laserstrahles
λ	Wellenlänge
Λ	Gitterkonstante
m	Brechungsordnung

1 Einleitung¹

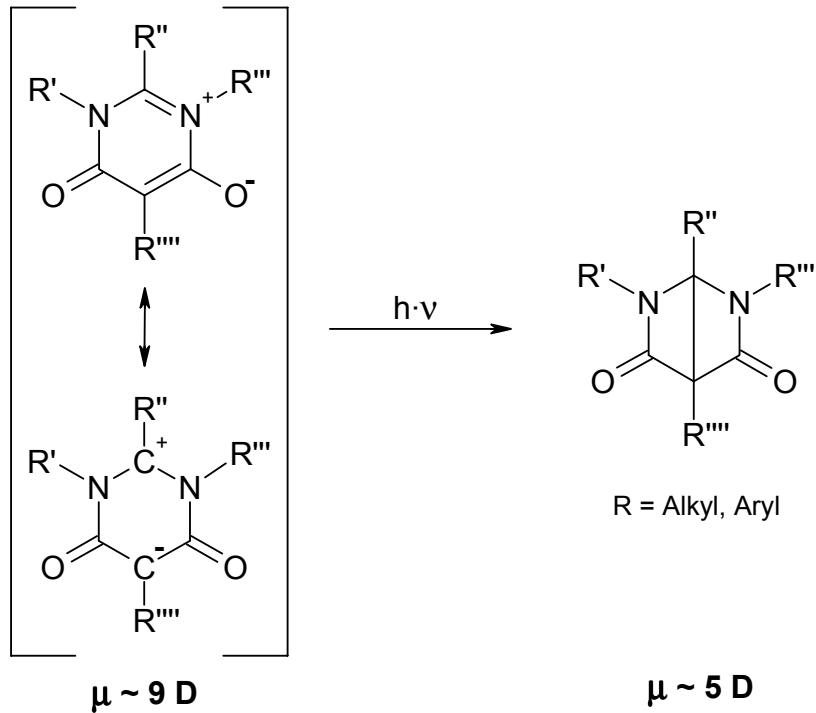
In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach Datenspeichern und ihrer Speicherkapazität immer größer geworden², da immer mehr Daten, in immer kürzerer Zeit verarbeitet werden müssen, wozu neue Speichermaterialien notwendig sind. In vielen Fällen dienen dazu polymere schaltbare Materialien. Es gibt zwei Möglichkeiten photoreaktive Materialien herzustellen. Es können niedermolekulare photosensitive Verbindungen im Polymer eingelagert werden oder die photoreaktive Gruppe direkt kovalent an das Polymer in die Haupt- oder Seitenkette angebunden werden. Letzteres stellt eine bessere Alternative dar, da auf diese Weise eine molekular disperse Verteilung der Chromophore möglich wird.

Im allgemeinen werden Daten durch Änderung des Brechungsindex oder der Schichtdicke aufgezeichnet. Bei vielen Kompakt-Disks geschieht dies noch durch Schichtdickenänderung. Hingegen besteht bei polaren, evtl. sogar geladenen Verbindungen die Möglichkeit, durch eine chemische Reaktion sie in eine weniger geladene Spezies zu überführen, die dann ein geringeres Dipolmoment und damit auch einen geringeren Brechungsindex hat. Beispielsweise bei Mesoionen^{3,4,5} wird durch Bestrahlung aus einer relativ planaren teilgeladenen Struktur eine weniger polare dachförmige Struktur des Bis- β -lactams (Schema 1). Es konnte hier eine Erniedrigung des Brechungsindex sowie eine Zunahme der Filmdicke beobachtet werden⁶. Für polymergebundene Nitrone, die photosensibel sind, sollte auch ähnliches gelten.

1.1 Nitrone

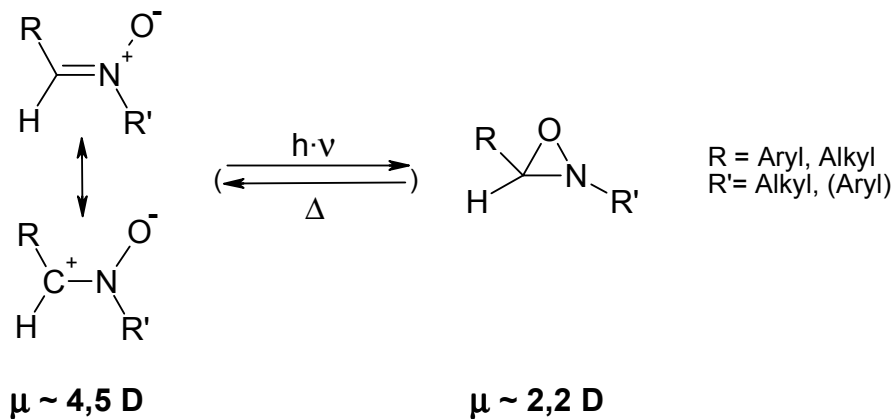
Schon seit Ende der Zwanziger Jahre sind Nitrone bekannt und entwickelten sich seitdem zu einem beachtlichen Synthesegebiet. Nach dem Zweiten Weltkrieg richtete sich das Interesse vor allem auf die Photoreaktivität und die 1,3-dipolaren Cycloadditionen⁷. Nitrone sind zwar gut erforscht, aber über polymergebundene Nitrone war bisher nichts bekannt.

Basierend auf früheren und noch laufenden Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe^{3,4,5}, die sich mit photosensiblen Polymeren befassen, lag es daher nahe, auch Nitrone in Polymere einzubauen und deren Eigenschaften zu untersuchen.



Schema 1 : Photochemische induzierte intramolekulare Zyklisierung von Mesoionen zu Bis- β -lactamen und deren Dipolcharakter gemäß PM3-Rechnung⁸

Mesionen sind wie die Nitrone stark 1,4-dipolare Verbindungen und reagieren unter Bestrahlung zu Bis- β -lactamen. Auch Nitrone sollten ihren Brechungsindex durch Bestrahlung stark ändern, da aus einer teilgeladenen Spezies ein weniger polarer Oxaziridinring hervorgeht. Semiempirisch berechnete Dipolmomente⁸ für die Nitrone bestätigen dies genauso wie für die Mesoionen (Schema 2 und Schema 1). Deshalb sollten die Nitrone auch ein Kandidat für die Herstellung photosensibler Polymere sein.



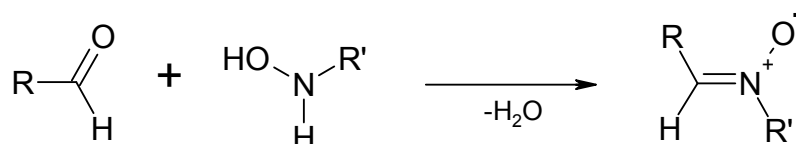
Schema 2 : Photochemie und Dipolcharakter von Nitronen

1.1.1 Synthese von Nitronen

In der Literatur sind mehrere Synthesemöglichkeiten zur Herstellung verschiedener Nitronen aufgezeigt. Im Hinblick auf die Einfachheit und Ausbeuten sind nur Kondensationsreaktion besonders hervorzuheben. Solche Reaktionen lassen sich auch im Sinne von polymeranalogen Reaktionen durchführen. In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Methoden gegenübergestellt und diskutiert.

1.1.1.1 Herstellung von Nitronen durch Kondensation von Aldehyden und *N*-Hydroxylaminen¹

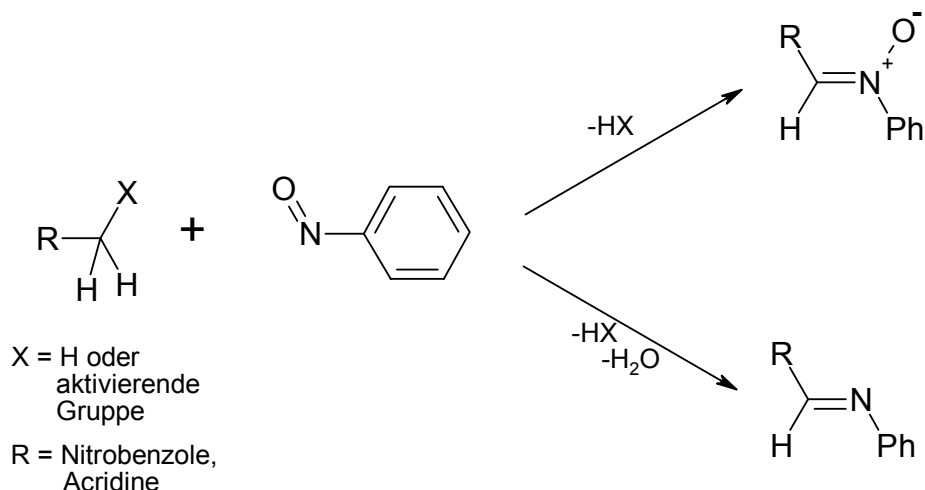
Die Reaktion von Aldehyden und *N*-substituierten Hydroxylaminen verläuft im allgemeinen glatt und in sehr guten bzw. nahezu quantitativen Ausbeuten zu den Nitronen (Schema 3). Benzaldehydeabkömmlinge reagieren mit Hydroxylaminen in organischer Lösung bereits bei Raumtemperatur. Bei weniger reaktiven Aldehyden ist Erwärmen oder sogar eine azeotrope Destillation notwendig, um das gebildete Wasser zu entfernen. Oft können die Hydrochloride der Hydroxylamine eingesetzt und die Reaktion in Ethanol unter Zusatz von schwachen Basen (Hydrogencarbonate, Acetate) durchgeführt werden. Bei der Verwendung von Ketonen anstelle der Aldehyde verläuft die Reaktion nicht mehr so glatt. Um überhaupt eine Reaktion zu erzwingen, muss im allgemeinen mehrere Stunden erhitzt werden.



Schema 3 : Kondensation von Aldehyden mit *N*-Hydroxylaminen zu Nitronen

1.1.1.2 Nitrone aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methyl- bzw. Methylenkomponenten⁹

Aromatische Nitrosoverbindungen vermögen, ähnlich wie aromatische Aldehyde Kondensationsreaktionen mit aktivierten C-H-Gruppierungen einzugehen. In einem Überschuss an Nitrosoverbindung, die gleichzeitig als Dehydrierungsmittel wirkt, wird die aktivierte Methyl- oder Methylenkomponente zum Nitron umgesetzt. Jedoch tritt als Nebenreaktion die Dehydratisierung zum Anil auf und es wird ein Produktgemisch erhalten.



Schema 4 : Reaktion von aktivierten Methyl(en)komponenten mit Nitrobenzol zu Nitronen

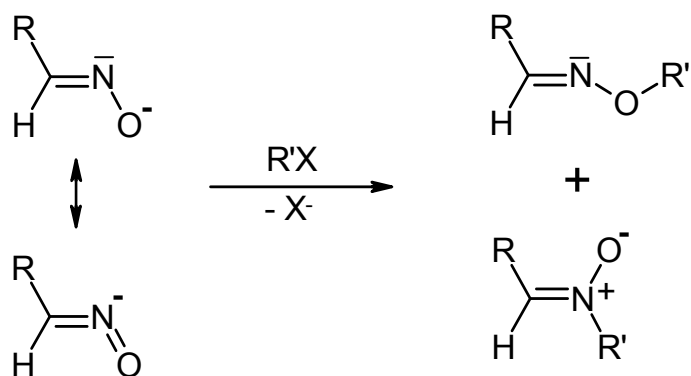
In geringen Mengen muß eine Base wie Natriumcarbonat oder Piperidin zugesetzt werden, um den Wasserstoff an der C-H-aciden Komponente zu aktivieren. Im allgemeinen gelingt die Reaktion bei Raumtemperatur oder gelindem Erwärmen. Die Ausbeuten liegen hier, auch wegen der Nebenreaktionen meist unter 65%. Bei längerem Erhitzen im basischen Medium beginnt eine basenkatalysierte Umlagerung des Nitrons zum isomeren Säureamid.

Daneben gibt es noch Reaktionen von spezielleren Methyl- und Methylenkomponenten, die wegen ihrer geringen Ausbeuten und bedingten Anwendung unerwähnt bleiben¹. Es lässt sich jedoch allgemein feststellen, dass die unter 1.1.1.1 beschriebene Kondensation einfacher und in besseren Ausbeuten abläuft.

1.1.1.3 Nitrone aus Oximen und Alkylierungsmitteln¹⁰

Deprotonierte Oxime sind ambidente Nucleophile, deren Alkylierung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten führt. Es können daher bei der Alkylierung ein *O*-Alkyloxim oder das Nitron entstehen.

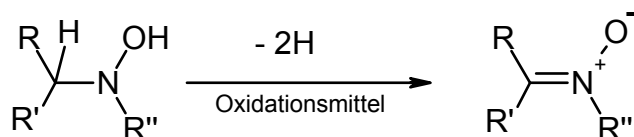
Das *O*-Alkyloxim entsteht bevorzugt unter $\text{S}_{\text{N}}1$ -Bedingungen, das Nitron aber eher unter $\text{S}_{\text{N}}2$ -Bedingungen. Die Härte des Alkylierungsmittels und die Art des Lösemittels haben entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung. Die Trennung gestaltet sich oft schwierig. Der Rest R des Oxims kann aliphatisch oder aromatisch sein. Aufgrund der zwei entstehenden Produkte sind die Ausbeuten an Nitron oft sehr gering.



Schema 5 : Reaktion von Oximen mit Alkylierungsmitteln zu Nitronen

1.1.1.4 Synthese von Nitronen durch Dehydrierung von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen¹¹

N,N-disubstituierte Hydroxylamine lassen sich in vielen Fällen glatt zu Nitronen dehydrieren. Die Auswahl des geeigneten Oxidationsmittels richtet sich hauptsächlich nach der Empfindlichkeit der Nitrone. Besonders ist dabei die Säurelabilität der Nitrone zu berücksichtigen. Als Oxidationsmittel kommen in Frage: Wasserstoffperoxid in Eisessig, tert.-Butylhydroperoxid, HgO in org. Phase, PbO₂ oder Nitrosobenzol (vergleiche 1.1.1.2). Die Reaktionen werden bei etwa 60°C durchgeführt und erreichen allesamt Ausbeuten um 80%.



Schema 6 : Nitrone durch Dehydrierung von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen

1.1.2 Reaktionen von Nitronen

Bei den Nitronen handelt es sich um eine sehr reaktive 1,3-dipolare Spezies, was sich im folgenden bei der Vielzahl der Reaktionen zeigen wird.

1.1.2.1 Additionsreaktionen an Nitronen¹

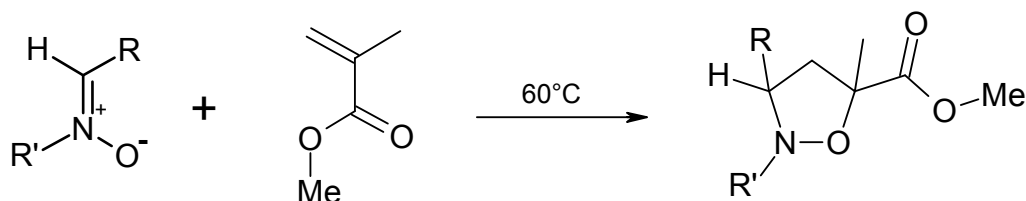
Elektrophile Reagenzien sind dazu befähigt sich nucleophil an den Nitron-Sauerstoff zu addieren. Dazu kommen Säuren und Alkylierungsmittel in Betracht, wobei mitunter stabile Salze der Nitrone entstehen.



Schema 7 : Eigenschaften des Nitronsauerstoffs als nukleophile Komponente

Außerdem können Nitrone auch als carbonylanaloge Verbindungen aufgefasst werden, so dass C-H-acide Verbindungen sich in form einer Aldolreaktion an die Doppelbindung der Nitronfunktion addieren oder durch eine Grignard-Reagenz angegriffen werden können.

Eine wichtige, auch sehr gut von *Huisgen* et al erforschte Reaktion ist die 1,3-dipolare Cycloaddition an geeignete Doppelbindungssysteme^{7,12}. Die Reaktion von Nitronen an Ethylenederivate verläuft bei etwa 60°C und in sehr guten Ausbeuten und ist durchaus als Konkurrenzreaktion zur radikalischen Polymerisation bei etwa 70°C zu sehen. Dabei entstehen Tetrahydro-1,2-oxazole.



Schema 8 : 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen und Methylmethacrylat

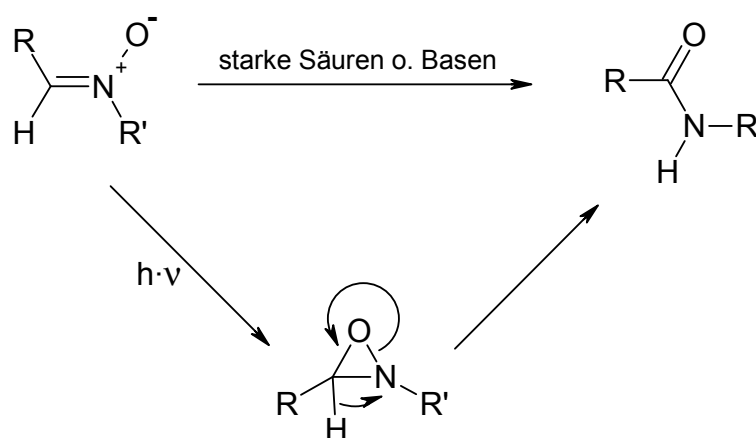
1.1.2.2 Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen von Nitronen¹

Dass Nitrone gegenüber Bestrahlung zur Bildung des Oxaziridin-Dreiringes neigen, ist bekannt und soll näher in Kapitel 1.1.3 beschrieben werden. Die Stabilität der Nitrone gegenüber Säuren und Basen ist sehr gering, weshalb bei schwach saurem oder basischem pH-Wert Hydrolyse zum Aldehyd und dem *N*-Hydroxylamin stattfindet. Hierbei handelt es sich um die Umkehrreaktion zur Kondensation (Kapitel 1.1.1.1, Schema 3). Neben der

Hydrolyse kann auch im stark basischen Medium eine Umlagerung zum isomeren Säureamid erfolgen (Schema 9). Auch neigen Nitrone bei erhöhten Temperaturen leicht zur Zersetzung.

1.1.3 Photochemisches Verhalten von Nitronen^{13,14,15}

Die Lichtempfindlichkeit vieler Nitrone beruht primär auf ihrer photochemischen Isomerisierung zu Oxaziridinen (Isonitronen). Die Reste R und R' haben großen Einfluss auf die Stabilität der Dreiringe.



Schema 9 : Verhalten von Nitronen gegenüber Bestrahlung und Säuren oder Basen

Folgereaktion können zu Umlagerungs- und Spaltreaktionen führen. Ein zu langes Bestrahlen führt zu einer Weiterreaktion des Oxaziridins zum isomeren Säureamid. Aber es ist in der Literatur^{13,14} bekannt, dass neben unumgesetztem Nitron auch noch Formanilide und Säureamide durch Umlagerung (Schema 9) und Aldehyd durch Hydrolyse (Schema 3) nachgewiesen werden können.

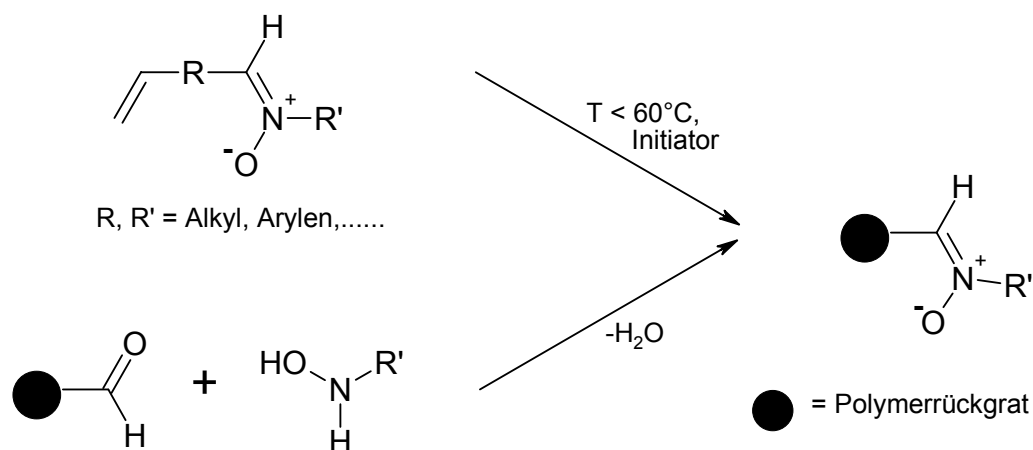
1.2 Polymere Nitrone

Über radikalisch polymerisierbare Nitrone, die (Meth)acrylgruppen oder Styrolfunktionen enthalten, ist in der Literatur noch nichts bekannt. Die Bedingungen wie Temperatur und Lösemittel müssen jedoch dabei so gewählt werden, dass die 1,3-dipolare Cycloaddition an die freien Doppelbindungen (vergl. 1.2.1) keine merkliche Konkurrenz zur radikalischen Polymerisation von (meth)acryl- oder styrolmodifizierten Nitronen werden kann. Strukturell ähneln die Nitrone einigen Inhibitoren, jedoch ist darüber noch nichts

bekannt¹. Ionische Polymerisationsarten scheiden aus, da diese durch Säuren oder Basen gestartet werden, die Nitronen spalten können oder Umlagerungen hervorrufen (vergl. 1.1.2.2). Polykondensationen kommen wegen der Abspaltung von Säuren oder Basen und hohen Temperaturen auch nicht in Frage. Demnach könnten lediglich die folgenden Reaktionswege zu den Polynitronen in Frage kommen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

1.2.1 Polymere Nitronen durch Polymerisation von Aldehyden oder Nitronen

Es gibt folglich zwei geeignete Wege polymere Nitronen herzustellen. Das Monomer wird bis zur Aldehydstufe synthetisiert und im letzten Schritt durch Kondensation mit einem Hydroxylamin (siehe 1.1.1.1) zum Nitron umgesetzt. Im folgenden zeigt, dass eine radikalische Polymerisation nicht möglich ist, da die Nitronen inhibieren oder die 1,3-dipolare Cycloaddition schneller ist als die Polymerisation (vergl. 1.1.2.1 und 2.3). Sollte hier kein Ausweg gefunden werden, so muss die Syntheseroute dahingehend geändert werden, dass nicht das Nitron sondern der Aldehyd als Precursor des Nitrons polymerisiert wird und anschließend polymeranalog zum photosensitiven Polymer umgesetzt wird (vergleiche auch 1.1.1.1).



Schema 10 : Verschiedene Synthesewege zu polymeren Nitronen

Jedoch ergeben sich dabei auch Probleme. Das H-Atom der Aldehydgruppe hat eine hohe Überträgertendenz bei der freien radikalischen Polymerisation, was zu einem relativ geringen Polymerisationsgrad führen kann. Für die Herstellung von Filmen oder Beschichtungsmaterialien sind solche relativ niederen Molekulargewichte jedoch erwünscht.

1.2.2 Polymere Nitronen über *HRP*-katalysierte Polyrekombination von Phenolen

Das Enzym *Horse Radish Peroxidase* (*HRP*, Abbildung 1) eignet sich in Kombination mit Wasserstoffperoxid zur Herstellung von Polyphenolen und Polyanilinen schon bei Raumtemperatur ohne Verwendung von giftigem Formaldehyd^{16,17}. Im Verlauf der oxidativen Phenolpolymerisation in Gegenwart von *HRP* werden Phenoxyradikale gebildet, die bevorzugt in *ortho*- oder *para*-Position rekombinieren. Diese Dimere wachsen dann weiter zu Oligomeren, ohne dass hohe Molekulargewichte erreicht werden¹⁸. Diese Polyrekombinationen werden im allgemeinen in Mischungen aus Dioxan und Wasser durchgeführt. Durch Zusatz eines Puffers (pH = 7) arbeitet das Enzym optimal. Je höher der Anteil an organischem co-Solvent ist, desto geringer ist die Effektivität der *HRP*¹⁹. Es muss aber ein gewisser Anteil an organischem Lösemittel vorhanden sein, da die Phenole schlecht in Wasser löslich sind und es so nur zu geringen Polymerisationsgraden käme.

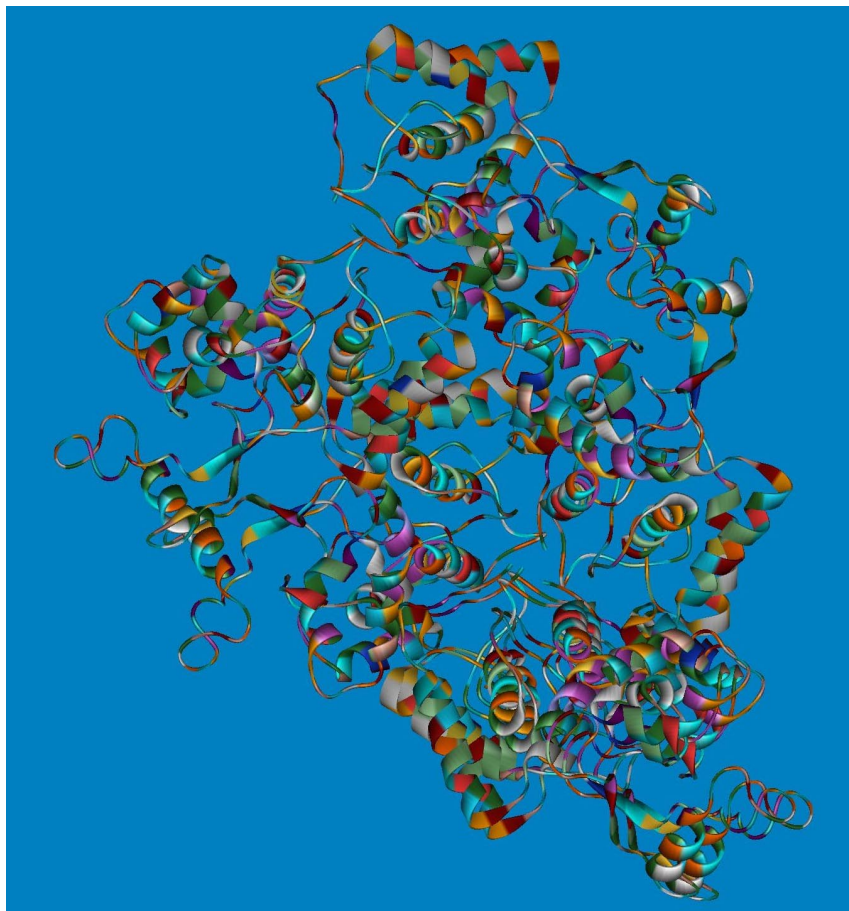
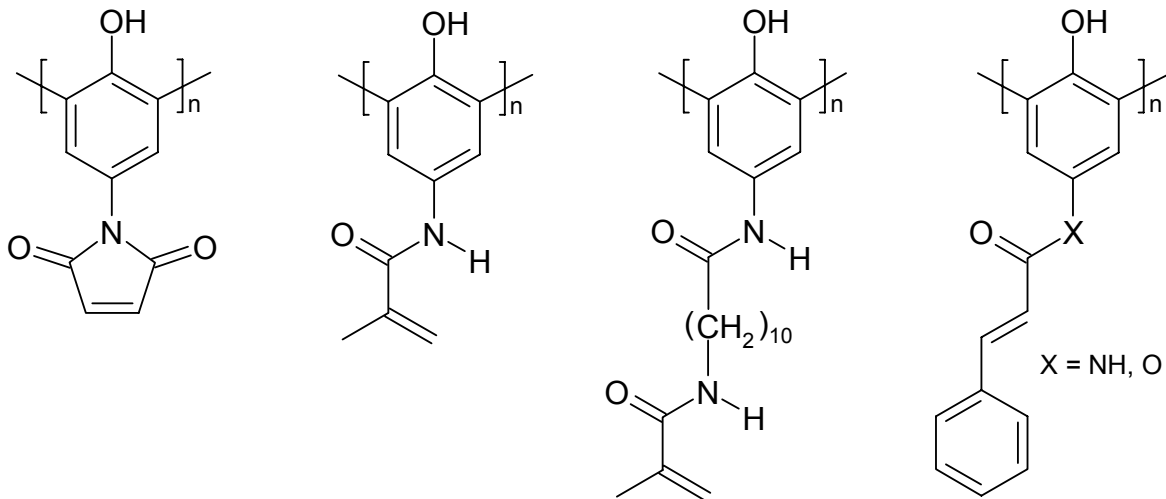


Abbildung 1 : Struktur des Enzyms Horseradish Peroxidase

Es wurde gezeigt, dass die enzymatische Polymerisation von Zimtsäure-, Maleinimid- und Methacrylsäurederivaten in Gegenwart von *HRP* abläuft, ohne dass die entsprechenden Doppelbindungen angegriffen werden (siehe Schema 11)^{20,21}.



Schema 11 : Polyphenole mit freien polymerisierbaren Doppelbindungen

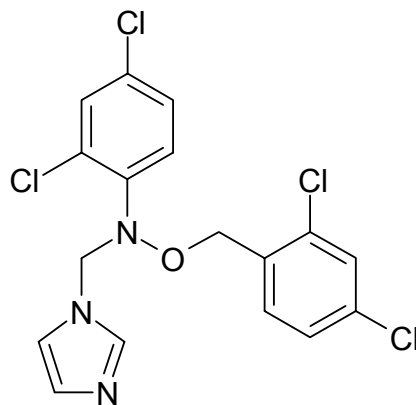
Eine weitere Vernetzung der Polymere auf radikalischem oder photochemischem Wege ist möglich. Somit ergibt sich auch nach dem vorher erwähnitem, auch das Problem der 1,3-dipolaren Cycloaddition nicht und es scheint eine sehr elegante Methode zu sein, um nitronhaltige Polyphenole herzustellen, die durch die hohe Polarität der Nitrongruppe auch besser Wasserlöslichkeiten haben könnten. Dies ist mit ein Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.2.3 Polymere Nitrone unter Verwendung von methyliertem β -Cyclodextrin (me- β -CD)

Beim 1891 von *Villiers* durchgeführten enzymatischen Abbau von Stärke fielen zum Teil kristalline Produkte aus, die zwar isoliert, aber erst 13 Jahre später von *Schardinger* identifiziert werden konnten. Er nannte sie Cyclodextrine. Diesen nun schon lang bekannten zyklischen Oligoglukosen kommen in der Chemie immer größere Bedeutung und auch Anwendungsbereiche zu, die im folgenden näher erläutert werden.

1.2.3.1 Chemie und Eigenschaften der Cyclodextrine

So dienen die polymergebundene Cyclodextrine in der Lebensmittelchemie oder der Analytik als Säulenmaterial zur Enantiomerentrennung²². In der organischen Chemie wird das Eigenschaftsprofil und damit das Anwendungsgebiet der Cyclodextrine (CDs) durch Derivatisierung der Hydroxygruppen erweitert. Alkylierungen haben z. B. starken Einfluss auf die Wasserlöslichkeit der CDs. Ein weiteres Anwendungsfeld ergibt sich aus der Fähigkeit der Cyclodextrine, mit kleineren Molekülen wasserlösliche Wirt-Gast-Verbindungen zu bilden.



Myconazol

Im Bereich der pharmazeutischen Chemie können Cyclodextrine geeignete wasserunlösliche Wirkstoffe in wasserlösliche und damit therapeutisch wirksame Formen überführen. So wird z. B. Miconazol, ein Antimykotikum mit einer geringen Wasserlöslichkeit von unter 1 µg/ml mit physiologisch unbedenklichem CD komplexiert, um parenterale Wirkstoffformulierungen von über 10 mg/ml herstellen zu können. CD steht in großen Mengen zur Verfügung, da es auf einfacher und billiger Weise durch enzymatische Umwandlung von Stärke hergestellt wird. Es ist nicht toxisch, weil im menschlichen Körper daraus wieder Glukose gebildet wird.

Eine derartige Fähigkeit des CDs zur Komplexbildung lässt sich mit der chemischen Struktur der Cyclodextrine erklären. Die zyklisch α -1,4-verknüpften Glukoseeinheiten ordnen sich im Molekül derart an, dass ein hydrophober Innenraum und ein hydrophiler Außenraum resultiert (Abbildung 2). Bei der schon erwähnten enzymatischen Umwandlung von Stärke entstehen dabei Ringe mit sechs bis zwölf Glukoseeinheiten. Bevorzugt sind aber Ringgrößen von 6, 7 oder 8 D-Glukoseeinheiten (α -, β -, γ CD). Als Hauptprodukt erhält man das β -Cyclodextrin (siehe Abbildung 2)²³, welches einem Kegelstumpf (Torus) mit annähernd

C_n -Symmetrie ähnelt. Am engeren Ende sind die primären OH-Gruppen (gebunden an C-6) lokalisiert und an der entgegengesetzten breiteren Öffnung die primären OH-Gruppen (gebunden an C-2 und C-3). Aufgrund der Unterschiedlichen Anzahl der Hydroxygruppen an den schmaleren und engeren Öffnungen des CD-Torus resultiert ein Dipol entlang der C_n -Achse.

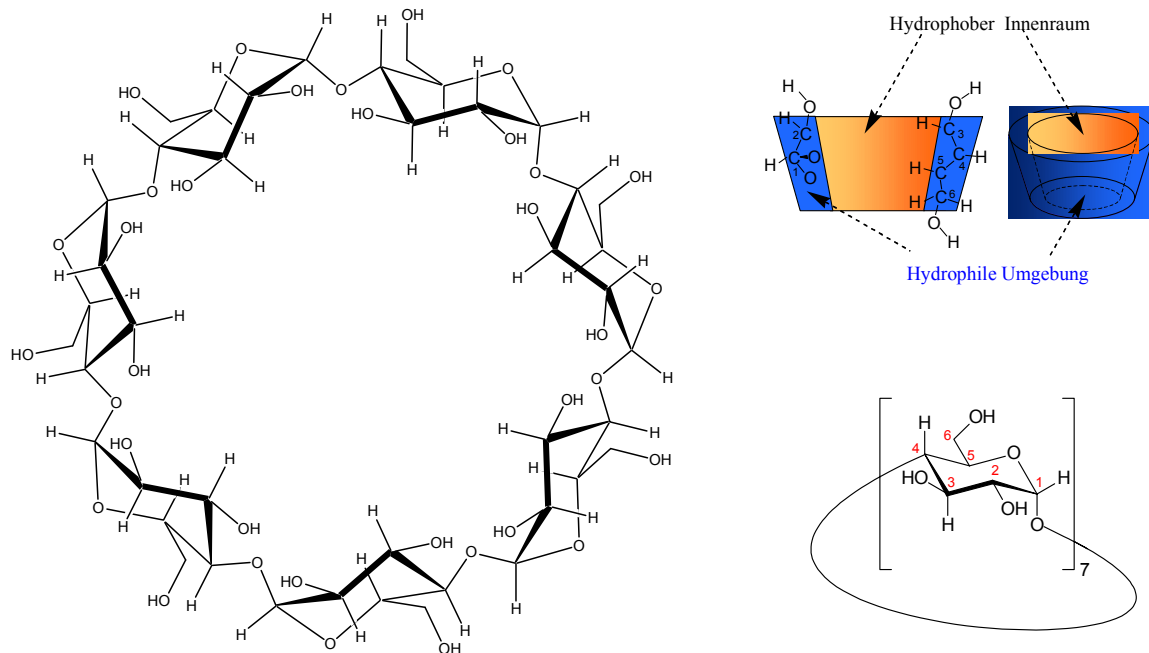


Abbildung 2 : Molekulare und dreidimensionale Struktur des β -Cyclodextrins

Aufgrund der OH-Gruppen kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die im Falle des β -CD bedingt durch die Torusgröße besonders zahlreich und stark sind. Vor allem wechselwirken die Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 stark miteinander. Diese Wechselwirkung ist beim α -CD durch das Verdrehen einer Glukoseeinheit und beim γ -CD durch die größere Ringgröße und daraus resultierende größere Flexibilität des Ringss abgeschwächt. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen haben großen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit (Tabelle 1)²⁴.

Die Torushöhe ist bei allen Cyclodextrinen mit 7,9 Å gleich. Die Durchmesser der Innenbereiche hängen naturgemäß von der Zahl der Glukoseeinheiten ab und außerdem ob man sich am kleineren oder größeren Ende des Torus befindet. Während die CDs bei basischen pH-Wert stabil sind, erfolgt bei pH-Werten kleiner 3 hydrolytischer Abbau zu

Glukose wie auch enzymatisch mit Amyloglucosidase. Einige wichtige Eigenschaften der CDs sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 : Charakteristische Eigenschaften der Cyclodextrine

	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Zahl der Glukoseeinheiten	6	7	8
Molekulargewicht [g/mol]	972	1135	1297
Löslichkeit in Wasser [g/l] bei 25°C	145	18,5	232
Innendurchmesser [Å]	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Durchmesser der äußeren Peripherie [Å]	14,6 ±0,4	15,4 ±0,4	17,5 ±0,5
Hydrolyse durch Amylase	kaum	langsam	schnell

Um das β -CD wasserlöslicher oder das CD allgemein löslicher zu machen, müssen die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden, was zum Beispiel durch Methylierung oder Hydroxypropylierung erreicht werden kann²⁵. Im Falle des β -Cyclodextrins können demnach 14 sekundäre und 7 primäre Hydroxygruppen methyliert werden. Eine gezielte Modifizierung gestaltet sich schwierig, weshalb im allgemeinen nur statistisch methyliert wird. Durch die Uneinheitlichkeit der Methylierung, was einer gestörten Ordnung der Wasserstoffbrückenbindungen im Cyclodextrin entspricht, erfolgt eine bessere Wasserlöslichkeit (> 30 g/l) als bei einheitlicher Methylierung. Die *O*-Methylierung erfolgt im allgemeinen in 2 und 6 Position, kann aber auch in 2 und 3 oder 3 und 6 Position stattfinden. Daneben können noch unmethylierte, monomethylierte oder selten vollständig methylierte Glukoseeinheiten vorliegen, was sich im Methylierungsgrad von etwa 1,8 zeigt.

Durch die erhöhte Wasserlöslichkeit des methylierten β -Cyclodextrins ist es nun besser möglich hydrophobe Moleküle in Wasser zu komplexieren. Die Stabilität der Einschlussverbindung ist durch das Zusammenwirken von van-der-Waals-Kräften und hydrophoben Wechselwirkungen geprägt. Hinzukommen noch sterische Effekte und Wasserstoffbrückenbindungen²⁶. In Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen komplexierter und freier Form des Gastes. Dieses ist neben der Konzentration von Wirt bzw.

Gast in der Lösung, der Größe des Gastes auch von thermodynamischen Faktoren, vor allem der Entropie abhängig^{25,27}. Abbildung 3 zeigt schematisch den Einschluss von Toluol mit CD. Liegt keine Einschlussverbindung vor, so befinden sich Wassermoleküle im Innern des Torus. Die Wechselwirkung des unpolaren Innern mit den polaren Wassermolekülen ist energetisch ungünstig, so dass diese leicht durch weniger polare Moleküle substituiert werden können. Die treibende Kraft für die Komplexbildung von z. B. Toluol ist der Austausch der Wassermoleküle gegen den Aromaten, die aufgrund der schlechten Wechselwirkungen im Innern des Cyclodextrins eine im Vergleich zu Toluol hohe Enthalpie besitzen²⁵. Im Mittel werden sieben Wassermoleküle durch ein Gastmolekül ersetzt. Neben den erwähnten enthalpischen Effekten spielen auch entropische Effekte bei der Komplexbildung eine Rolle, da die „Unordnung“ im System zunimmt.

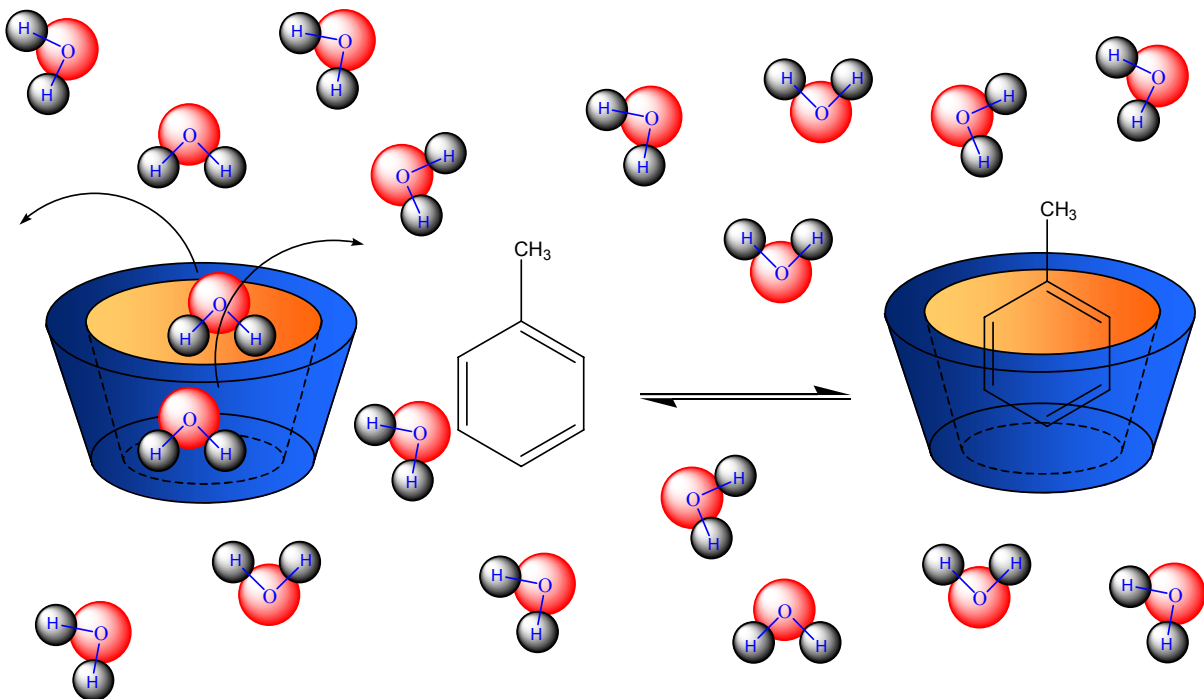


Abbildung 3 : Schematische Darstellung der Komplexbildung von Toluol mit Cyclodextrin

1.2.3.2 Cyclodextrine in der Polymerchemie

Die Verwendung der Cyclodextrine in der Polymerchemie ist mit Arbeiten von *Harada*, *Ritter* und *Wenz* verbunden, vor allem durch die Herstellung von Haupt- und Seitenkettenpolyrotaxanen^{28,29,30,31}. Zunehmend wird die Anwendung der Cyclodextrine bei der freien radikalischen Polymerisation hydrophober Monomere in homogener wässriger Phase

untersucht^{32,33,34}, was auch durch eine steigende Zahl an Patenten und Publikationen auf diesem Gebiet dokumentiert wird. Des Weiteren wurde neuerdings der Einfluss von Cyclodextrin auf die Copolymerisation und deren Kinetik untersucht^{35,36,37}. Auch ist es mit Cyclodextrinen möglich sonst vollkommen wasserunlösliche Monomere mit wasserlöslichen zu copolymerisieren³⁸. Während das unlösliche Polymer normalerweise ausfällt, bleibt das vom Monomer abgefädelt Cyclodextrin wegen seiner hohen Wasserlöslichkeit fast vollständig in der wässrigen Phase zurück und kann zur weiteren Komplexierung genutzt werden. Abbildung 4 zeigt schematisch die Komplexierung, des hydrophoben Monomers mit Cyclodextrin sowie die anschließende Polymerisation in Wasser.

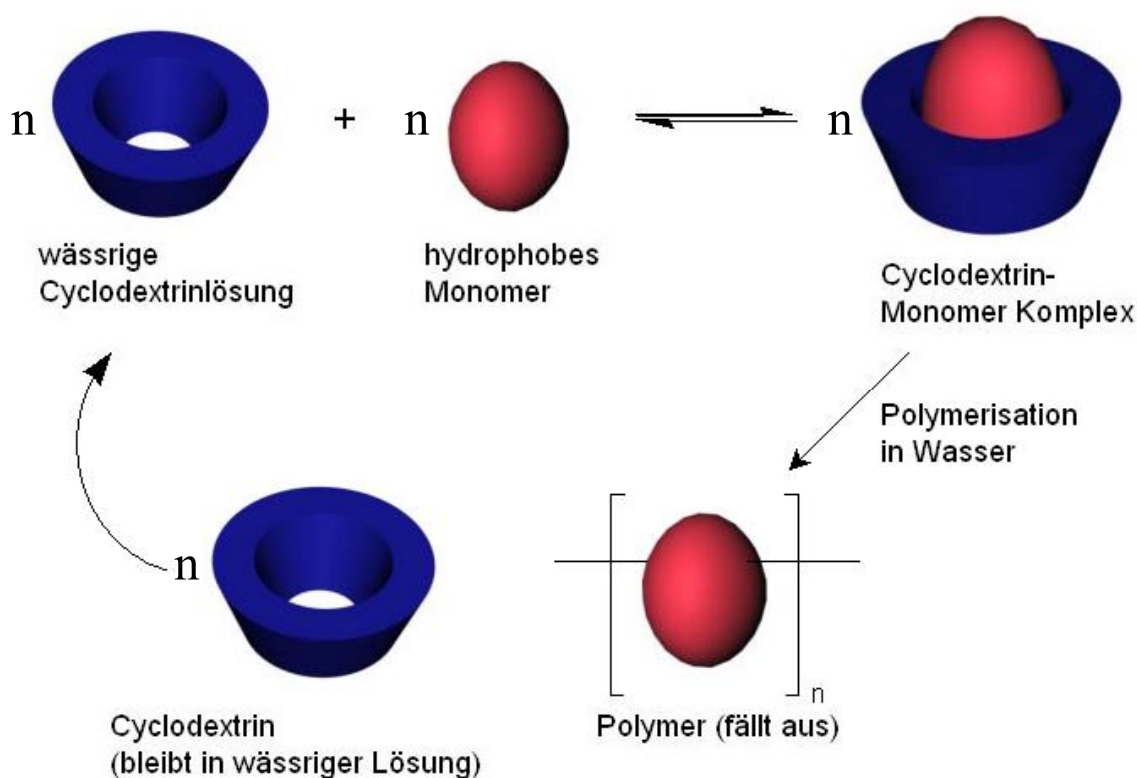


Abbildung 4 : Schematische Darstellung der Komplexierung und der Polymerisation eines hydrophoben Monomers in Wasser

Der komplexierte Aldehyde bzw. das Nitron könnte auf diese Weise umweltschonend, da ohne organische Lösemittel polymerisiert werden. Das Problem der 1,3-dipolaren Cycloaddition kann im Falle des Wirt-Gast-Komplexes wohl nicht stattfinden, da die entsprechende Funktion unter Umständen durch das Cyclodextrin geschützt und so den Reaktionen nicht zugänglich ist. Für den Fall des polymeranalogen Syntheseweges (vergl.

Schema 10) könnte auch die Carbonylfunktion durch das CD eingekapselt werden, was sich dann an einem steigendem Molekulargewicht bemerkbar machen würde.

1.3 Gradientenwerkstoffe und optische Datenspeicher^{39,40}

Das Interesse der vorliegenden Arbeit ist auf die Entwicklung von photosensitiven Materialien gerichtet, die Nitrone enthalten. Eigenschaftsänderungen durch Bestrahlung können dazu genutzt werden, Gradientenwerkstoffe herzustellen. Dies sind Materialien, deren Brechungsindices sich ortsabhängig ändern. Beispielsweise ist ein zylindrischer Körper eines Gradientenwerkstoffes dadurch gekennzeichnet, dass der Brechungsindex kontinuierlich vom Mantel bis zur Mitte hin ab- oder zunimmt. Es stellt sich nun die Frage nach Anwendungen bzw. Herstellungen solcher Stoffe. Der oben beschriebene Zylinder könnte als optische Glasfaser benutzt werden. Die im Handel erhältlichen SiO₂-Glasfasern sind so aufgebaut, dass sie im Inneren einen kleinen und der Mantel einen großen Brechungsindex haben. Lichtstrahlen im Inneren der Glasfaser können nicht mehr seitlich aus der Glasfaser austreten. So können Daten über sehr lange Strecken übertragen werden. Die Verwendung von Polymeren für solche Glasfasern erscheint gegenüber SiO₂ eine gute Alternative, da Kunststoffe leichter und trotzdem mechanisch sehr stabil sind.

Folien mit Eigenschaften einer Linse, die außen das Licht stärker bricht als innen, können nach einem Diffusionsverfahren^{39,40} hergestellt werden. Bei Gradientenwerkstoffen aus photosensiblen Polymeren wie polymeren Nitronen könnte es durch ortsabhängige Bestrahlung z.B. durch einen Laser möglich sein, Flachlinsen herzustellen. Dies ist weniger arbeitsaufwendig als bei den oben beschriebenen Verfahren. Neben der Nutzung als Gradientenwerkstoff können Verwendungen als Photoplatten oder als sonstige photosensible Systeme in Betracht gezogen werden, die auf Brechungsindex oder Dickenänderung basieren. Diese Parameter können sehr leicht über Wellenleitermodenspektroskopie bestimmt werden. Dazu wird über ein optisches Gitter ein Laserstrahl in den nitronhaltigen Polymerfilm eingekoppelt. Durch die verschiedenen Wege, die das Licht im Film zurücklegt, kann der effektive Brechungsindex und die Dicke bestimmt werden. Auf diese Weise ist es leicht möglich Änderungen am Polymer(film) während des Bestrahlens zu untersuchen (siehe Abschnitt 2.14 Wellenleitermodenspektroskopie).

1.4 Aufgabenstellung

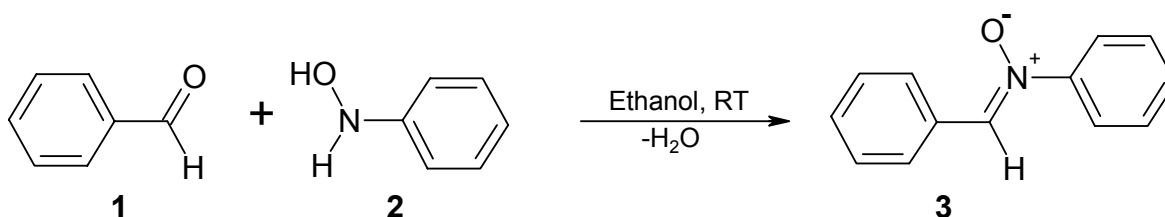
Im Detail ergaben sich aus den vorausgegangenen Ausführungen folgende Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit:

- 1.) Synthese geeigneter Modellsubstanzen für Röntgenstrukturanalyse und den Vergleich der Photochemie mit dem polymeren Nitronen
- 2.) Herstellung (meth)acryl und styrolmodifizierter Nitrone und (meth)acryl und styrolmodifizierter Aldehyde als Precursor für Nitrone
- 3.) Synthese von nitronhaltigen Polyphenolen durch *HRP*-katalysierte Polyrekombination
- 4.) UV-spektroskopische Untersuchungen auf Photoempfindlichkeit der nitronhaltigen Polymere, Einflüsse von Substituenten und Lösemittel
- 5.) Untersuchung der Polymere mittels GPC und DSC
- 6.) Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens von Cyclodextrin komplexierten Aldehyd- und Nitronmonomeren und deren Eigenschaften
- 7.) Untersuchungen zur Thermostabilität von Nitronen und Oxaziridinen
- 8.) Untersuchungen der nitronhaltigen Polymerfilme durch Wellenleitermodenspektroskopie zur Überprüfung der Anwendbarkeit als optische Datenspeicher

2 Allgemeiner Teil

2.1 Molekülstruktur und kristalline Ordnung von Benzaldehydphenylnitron

Für die Synthese der photoempfindlichen Polymeren war es notwendig, grundlegende Informationen über Konformation, Struktur und Bindungsverhältnisse der Nitronkomponente im festen Zustand zu haben. Dazu wurde aus Benzaldehyd (1) und Phenylhydroxylamin (2)⁴¹ das Benzaldehydphenylnitron (3) als Modellverbindung synthetisiert.



Aus Diethylether wurden Einkristalle gezüchtet und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Abbildung 5 zeigt, dass die Phenylringe trans zueinander stehen.

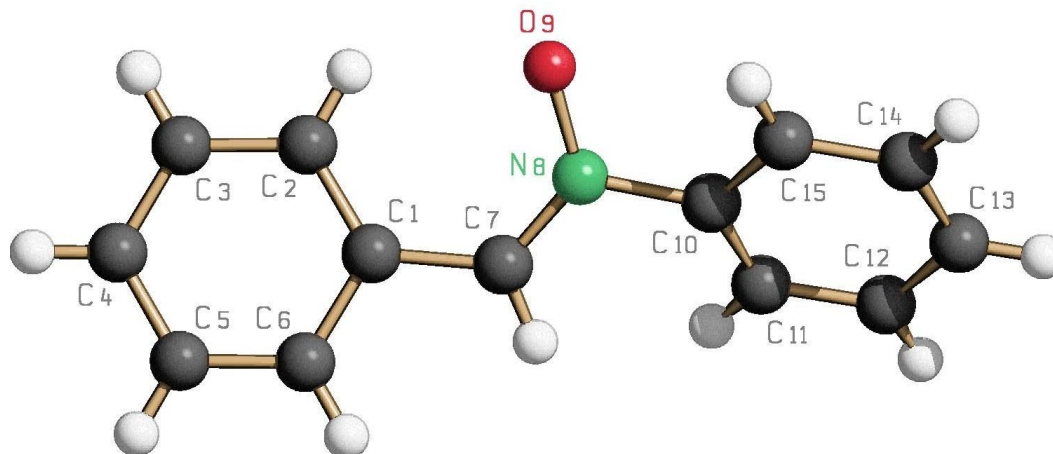


Abbildung 5 : Konformation des Diphenylnitrons (3) erhalten durch Röntgenstrukturanalyse

Es handelt sich um eine monokline Elementarzelle, die ein Volumen von 1030,1 Å³ hat. Die Aufsicht auf die Fläche der Elementarzelle, die durch b und c gegeben ist (Abbildung 6), zeigt, dass die Elementarzelle vier Benzaldehydphenylnitronmoleküle enthält. Jeweils zwei sind bezüglich der Nitrongruppe parallel ausgerichtet, wobei alternierend einmal der Sauerstoff der Nitrongruppe aus der bc-Ebene heraus und einmal hineinragt. Dies ist durch

die Abstoßung der Partialladungen, vor allem am Sauerstoff zu erklären. Eine gleichsinnige Orientierung der Dipole hätte eine größere Abstoßung zur Folge. Die anderen Benzaldehydphenylnitronmoleküle sind annähernd senkrecht zu den im Zentrum der Elementarzelle liegenden Moleküle angeordnet und deren Sauerstoffe ragen ebenfalls alternierend aus der Blattebene heraus bzw. hinein.

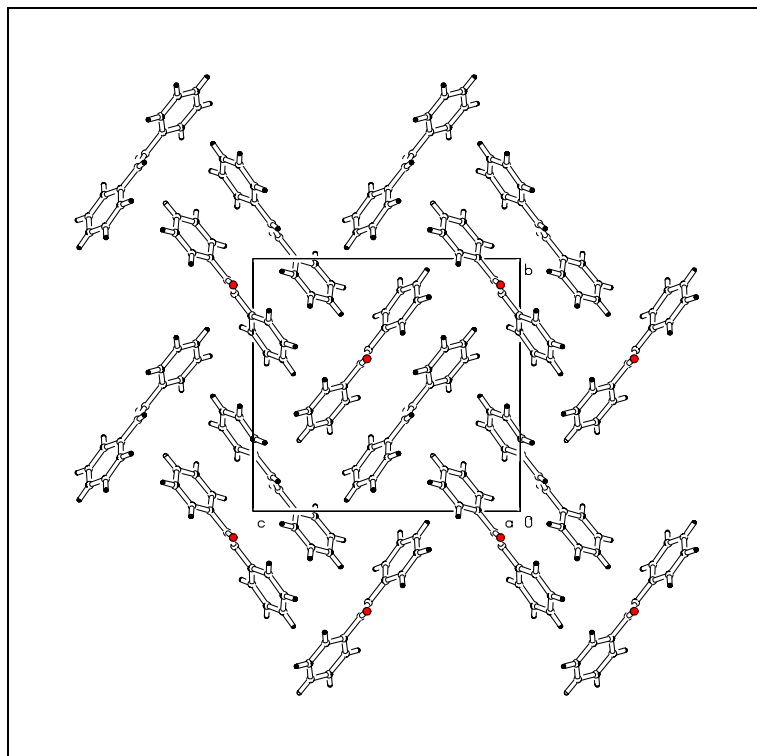


Abbildung 6 : Aufsicht auf die bc-Ebene der Elementarzelle

Bei den anderen Ansichten (ab- und ac-Ebene) sind die Anordnungen der Benzaldehydphenylnitronmoleküle so kompliziert und schlecht erkennbar, so dass auf eine Abbildung verzichtet wird.

Des weiteren sollten die Ergebnisse der Geometrieoptimierung⁸ auf dem semiempirischen PM3-Niveau mit den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen werden.

Tabelle 2 : Vergleich der Bindungslängen aus semiempirischer Geometrieoptimierung (PM3) und der Röntgenstrukturanalyse von **3** (vergl. Abbildung 5)

Bindung	C1-C7	C7=N8	N8-O9	N8-C10
Röntgen [Å]	1,448	1,300	1,293	1,463
PM3 [Å]	1,457	1,334	1,242	1,491
Abweichung [%]	0,6	2,6	4,1	1,9

In Tabelle 2 ist zu sehen, dass die berechneten Bindungslängen (für ein Molekül im Vakuum) sehr gut mit denen durch die Röntgenstrukturanalyse im Kristall gelieferten Werten übereinstimmen. Zu den größten Abweichungen kommt es bei den Bindungen des Stickstoffs. Die semiempirische Berechnung liefert eine kürzere Bindungslänge zwischen Stickstoff und Sauerstoff und eine längere zwischen C7 und dem Stickstoff, d.h. die N-O-Bindung sollte demnach einen stärkeren Doppelbindungscharakter haben als die C=N-Bindung. Dies ist nicht der Fall. Das Bindungssystem über C7-N-O zeigt fast gleiche Bindungslängen. Es bleibt festzustellen, dass das PM3-Niveau wohl Probleme mit der Elektronenverteilung bzw. Partialladungen am Stickstoff und Sauerstoff haben wird, und deshalb die gelieferten Daten für diesen Bereich größere Abweichungen haben.

Tabelle 3 : Vergleich der Bindungswinkel aus der Geometrieoptimierung (PM3) und der Röntgenstrukturanalyse von **3** (vergl. Abbildung 5)

Winkel	(C1,C7,N8)	(C7,N8,O9)	(C7,N8,C10)	(O9,N8,C10)
Röntgen	125,9°	124,5°	119,5°	116,0°
PM3	126,7°	127,3°	115,0°	117,0°
Abweichung [%]	0,6	2,2	3,9	0,9

Die Bindungswinkel weichen im Bereich der C=N-Bindung wiederum stärker von den durch die Röntgenstruktur gelieferten Daten ab. Die Torsionswinkel zeigen natürlich eine größere Abweichung, da sich die Fehler über vier Atome aufsummieren.

Tabelle 4 : Vergleich der Torsionswinkel aus der Geometrieoptimierung (PM3) und der Röntgenstrukturanalyse von **3** (vergl. Abbildung 5)

Torsionswinkel	(C6,C1,C7,N8)	(C1,C7,N8,O9)	(C1,C7,N8,C10)	(C7,N8,C10,C11)	Phenylringe
Röntgen	-163,6°	3,7°	-179,7°	36,6°	52,0°
PM3	-155,3°	1,5°	-179,4°	51,7°	76,4°
Abweichung [%]	5,3	148,0	0,2	41,5	47,0

Abschließend bleibt festzustellen, dass die Geometrieoptimierung (PM3) trotz einiger Abweichungen recht gute Übereinstimmungen der Bindungslängen und -winkeln liefert. Bei den Torsionswinkeln summieren sich die Fehler über vier Atome, weshalb diese Werte recht hoch sind. Jedoch sollte man beachten, dass die Geometrieoptimierung von einem in Vakuum befindlichen Molekül ausgeht. Bei der Röntgenstrukturanalyse liegt das Molekül nicht einzeln, sondern im Kristallverbund vor und erfährt noch Einflüsse durch die benachbarten Moleküle auf die Bindungslängen und -winkel. Diese Wechselwirkungen sind an der polaren Nitrongruppe am größten, bei den eher unpolaren Molekülgruppen haben sie weniger Auswirkungen.

2.2 Thermische Stabilität von Diphenylnitron

Bei Nitronen handelt es sich um thermisch instabile Verbindungen. Je nach den Resten an der Nitrongruppe spalten sie Sauerstoff ab oder hydrolysieren zu Aldehyden. Aliphatisch substituierte Nitrone sind verhältnismäßig instabil und zerfallen schon unter 100°C. Um die halb oder voll aromatischen Nitrone auf ihre Stabilität hin zu untersuchen, wurden IR-Spektren (KBr) des Benzaldehydphenylnitrons (**3**) im Vakuum bei Temperaturen im Bereich von 32 bis 200°C aufgenommen und auf die Entstehung von Reaktionsprodukten untersucht. In Abbildung 7 ist eindeutig die N-O-Streckschwingung bei 1190 cm⁻¹ zu erkennen. Diese Bande muss abnehmen, wenn sich das Nitron zu zersetzen beginnt. Um eine semiquantitative Aussage über das Nitron zu erhalten, wurde auf die beiden Aromaten-Banden bei 770 cm⁻¹ und bei 690 cm⁻¹ normiert. Diese zwei Banden, die sich den monosubstituierten Aromaten zuordnen lassen, sollten sich bei Reaktionen an der Nitronfunktion praktisch nicht ändern. Abbildung 8 zeigt, dass bei 1700 cm⁻¹ eine neue Bande entstanden ist.

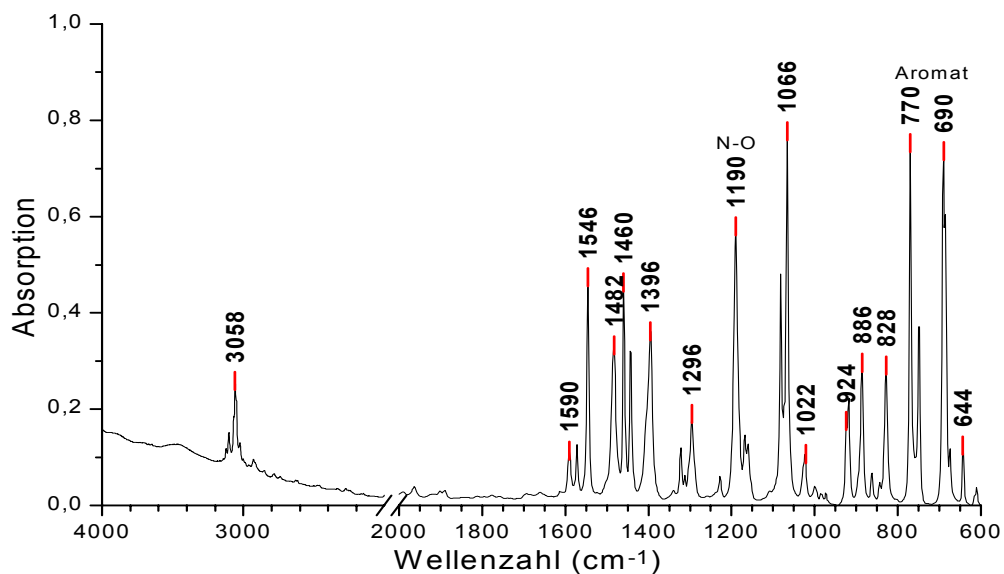


Abbildung 7 : FT-IR-Spektrum von Benzaldehydphenylnitron (**3**) bei 32°C

Tabelle 5 : Thermische Untersuchung des Benzaldehydphenylnitrons (**3**) mittels IR-Spektroskopie

Temperatur [°C]	normiert auf Bande bei 770 cm ⁻¹		normiert auf Bande bei 690cm ⁻¹	
	Imin-Bande bei 1700 cm ⁻¹	Nitron-Bande bei 1190 cm ⁻¹	Imin-Bande bei 1700 cm ⁻¹	Nitron-Bande bei 1190 cm ⁻¹
32		0,769		0,784
40		0,806		0,751
60		0,807		0,758
90		0,773		0,739
100		0,741		0,728
120		0,729		0,726
130	0,047	0,726	0,044	0,683
150	0,094	0,711	0,074	0,558
180	0,133	0,576	0,115	0,501
200	0,271	0,571	0,236	0,497

Die Messungen wurden so vorgenommen, dass nach dem Hochheizen mit einer Aufheizrate von 0,5 °C/min, die Probe 10 Minuten bei der Temperatur gehalten wurde, bevor die Messung gestartet wurde. Die Normierung auf beide Aromatenbanden ist sinnvoll und gibt auch nahezu das gleiche Ergebnis wieder. Jedoch ist die Normierung auf die Bande bei 770 cm⁻¹ problematisch, da sich bei steigender Temperatur die Bande direkt daneben nur noch als Schulter des Signals bei 770 cm⁻¹ bemerkbar macht. An den relativen Intensitäten der IR-Banden in Tabelle 5 ist zu sehen, dass die Bande der N-O-Streckschwingung bei 1190 cm⁻¹ bis etwa 100°C relativ konstant bleibt, d.h. keine Zersetzung auftritt und dann ab 120°C stark abnimmt, wobei von dieser Temperatur an die Band bei 1700 cm⁻¹ stark zunimmt.

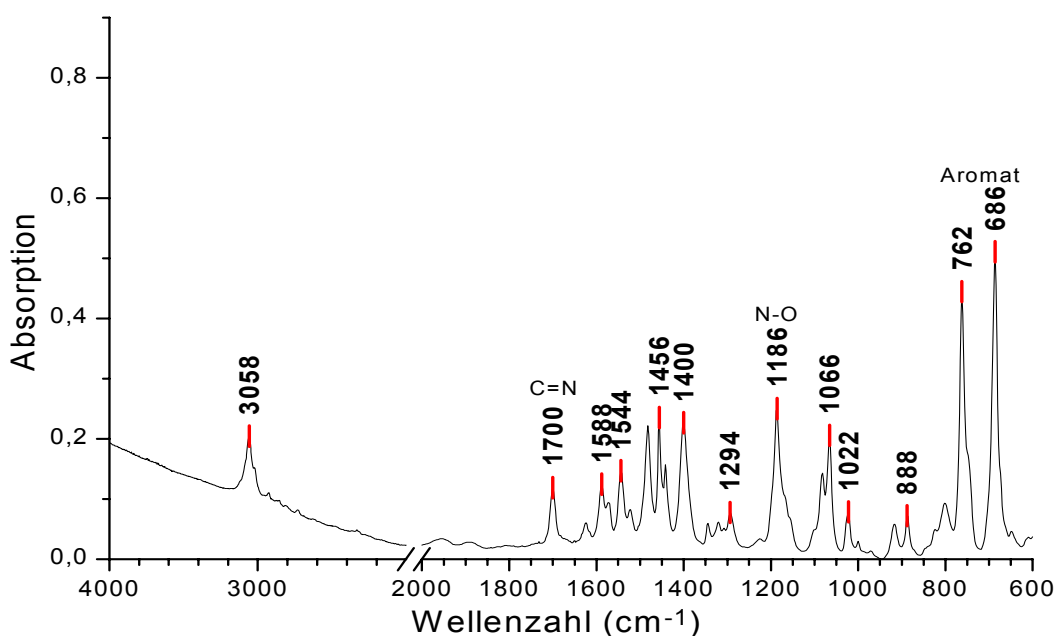
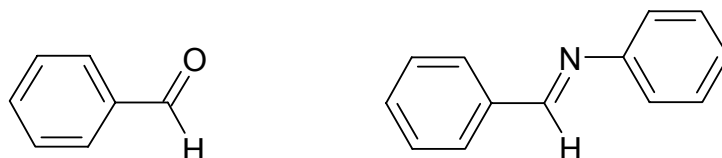


Abbildung 8 : FT-IR-Spektrum von Benzaldehydphenylnitron bei 200°C

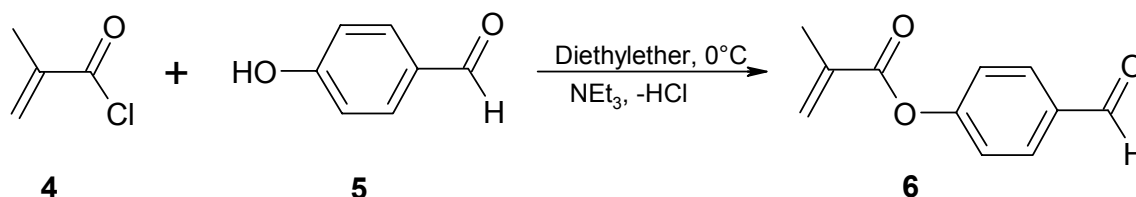
Dies lässt sich durch zwei Reaktionen erklären: Zuerst ist eine thermisch induzierte Hydrolyse möglich, wobei wieder Benzaldehyd und *N*-Phenylhydroxylamin entsteht (vergl. Schema 3). Dafür müsste aber Wasser anwesend sein, was im IR nicht nachzuweisen ist. Benzaldehyde würden ein Signal im Bereich von 1690 bis 1710 cm⁻¹ zeigen. Außerdem könnten aber auch Imine¹ durch Sauerstoffabspaltung entstanden sein, deren Signale meist etwas unter 1700 cm⁻¹ liegen. Über den Verbleib des Sauerstoffs können bisher keine Angabe gemacht werden.



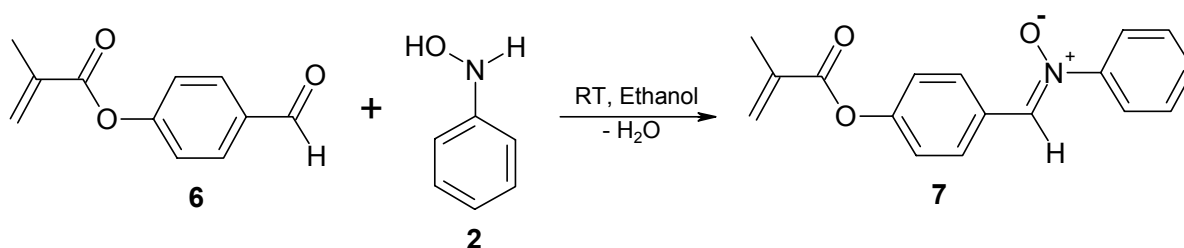
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Nitron (**3**) bis ca. 120°C thermostabil ist und bei höheren Temperaturen Sauerstoff abspaltet oder unter Umständen durch noch vorhandenes Kristallwasser zum Aldehyd hydrolysiert.

2.3 4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron

Um polymerisierbare Nitronderivate herzustellen, wurden Methacrylsäurechlorid (**4**) und Hydroxybenzaldehyd (**5**) in Diethylether mit Triethylamin als Base umgesetzt.



Der entstandene 4-(Methacryloyloxy)benzaldehyd (**6**) wurde bislang nicht in reiner Form isoliert. Es waren auch nach zweimaliger Säulenchromatographie noch Verunreinigungen durch Methacrylsäureanhydrid im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 9, bei 6,21 ppm und 1,98 ppm zusätzliche Signale und bei 5,79 ppm eine zu große Intensität) zu erkennen.



Das Anhydrid stört jedoch bei der Umsetzung zum Nitron nicht und war danach nicht mehr nachzuweisen, da es vom Nitron abgetrennt werden konnte. Die Umsetzung zum 4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron (**7**) aus **6** und Phenylhydroxylamin (**2**) wurde in Ethanol als Lösemittel vorgenommen.

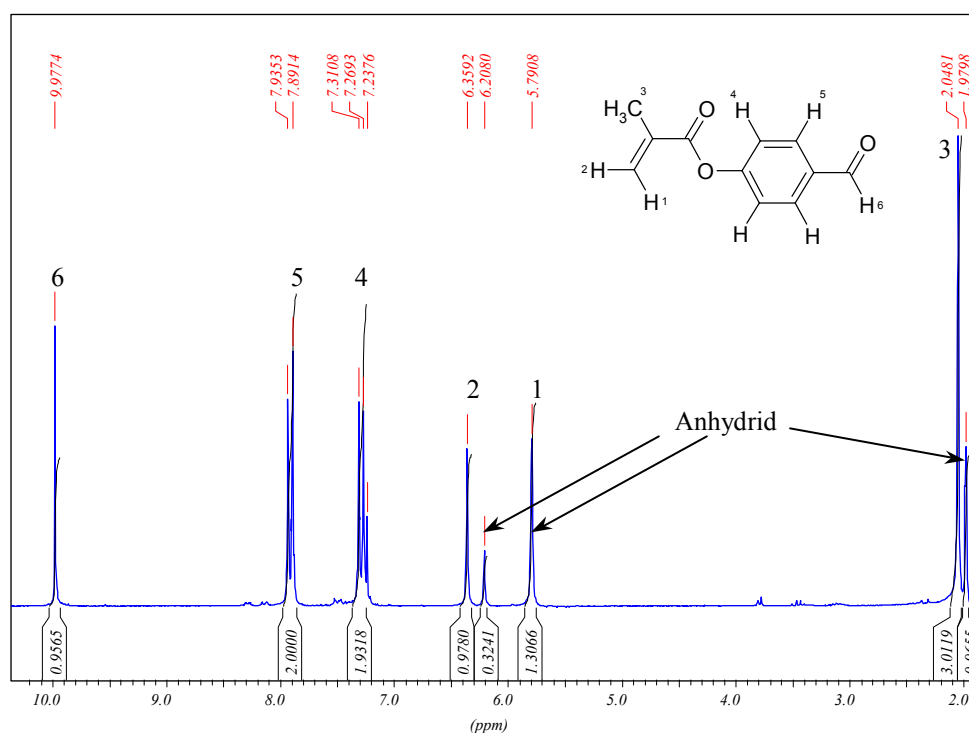


Abbildung 9 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-(Methacryloyloxy)benzaldehyd (6)

Der Vergleich von Abbildung 9 mit Abbildung 10 zeigt, dass der Aldehyd-Peak bei 9,98 ppm durch die Umsetzung fast vollständig verschwunden ist. Die olefinischen Protonen sowie die Methylgruppe des Methacrylestes erfahren praktisch keine Verschiebung. Die beiden aromatischen Protonen, die dem Methacrylrest zugewandt sind, verschieben sich geringfügig nach tieferem Feld von 7,29 ppm zu 7,24 ppm. Die signifikanteste Verschiebung erfahren die aromatischen, der Nitrongruppe zugewandten Protonen, die um 0,47 ppm zu niedrigerem Feld verschoben werden. Des weiteren erscheint das Proton der Nitrongruppe nicht mehr im Carbonylbereich (~ 10 ppm), sondern bei 7,91 ppm. Das Phenylhydroxylamin zeigt noch die Multipletts bei 7,75 ppm und bei 7,46. Da bei der Umsetzung das Nitron ausfällt, bleibt das Methacrylsäureanhydrid in Lösung und wird so vom Produkt abgetrennt.

Versuche zur radikalischen Homopolymerisation des Nitrons (7) in DMF ($\sim 12\%$ ige Lösung) mit AIBN als Initiator bei 70°C sowie zur Copolymerisation mit MMA gelangen nicht. Es fiel zwar ein Produkt nach 7h Erwärmen und Eintropfen der Lösung in Methanol aus, jedoch zeigte das Dünnschichtchromatogramm keine Polymerfraktion an. Die isolierten Produkte wurden zunächst durch FD-Massenspektren charakterisiert und zeigten Signale bei Molmassen, denen 1,3-Cycloaddukte (8) aus den polymerisierbaren Nitronen mit den

olefinischen Doppelbindungen zugeordnet werden können. Bei dem Copolymerisationsansatz war die endständige Nitrongruppe noch teilweise mit MMA verkappt (Formel 9).

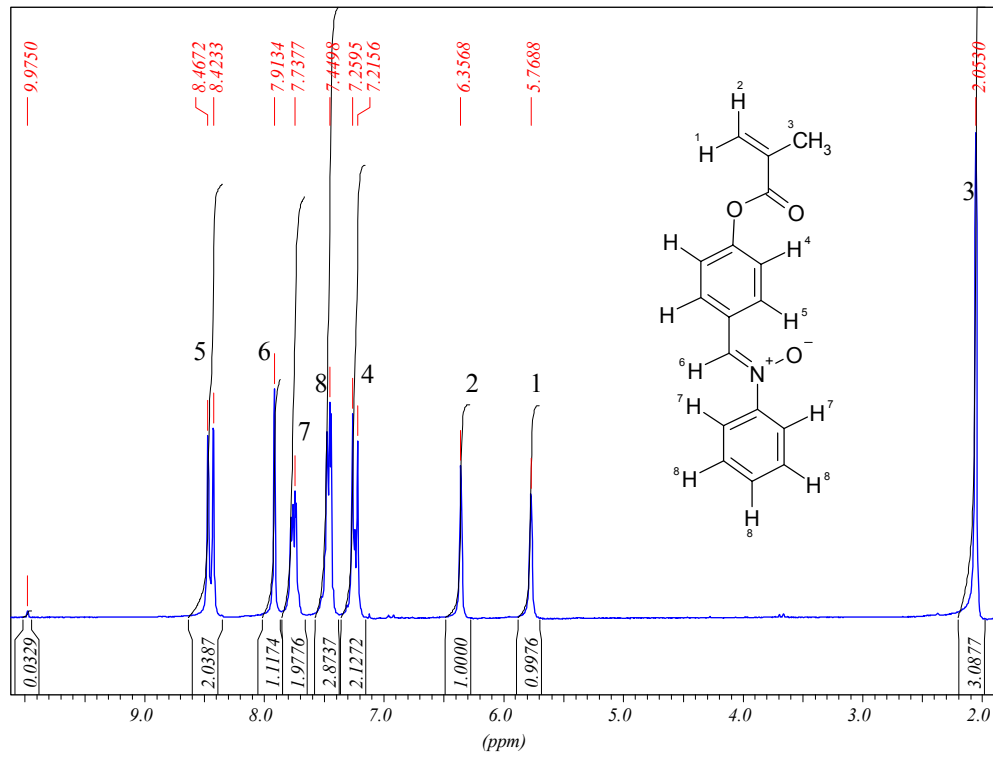
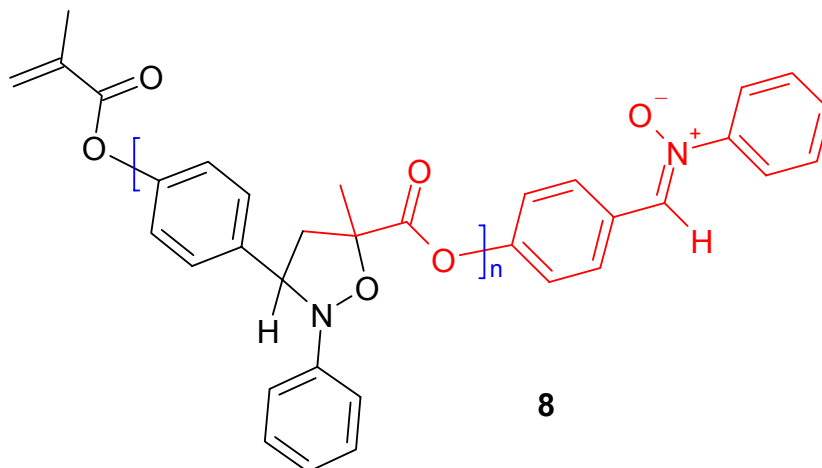


Abbildung 10 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron (7)

Das Nitron (7) hat eine Molmasse von 281 g/mol. In den Spektrum des „Homopolymers“ sind folgende Molmassen zu erkennen: Die intensivsten Banden sind die Di-, Tri- und Tetramere (8).

Tabelle 6 : Molmassen starker Intensität des Homopolymer-FD-Massenspektrums

Molmasse [g/mol]	562, 563, 564	843, 844, 845	1124, 1125, 1126
Anteil [%]	47,0	12,5	1,2
n	1 (Dimer)	2 (Trimer)	3 (Tetramer)



Die Existenz höherer Oligomere konnte massenspektrometrisch noch nicht nachgewiesen werden. Auch beim Versuch der Copolymerisation des Nitrons (7) mit MMA konnten keine Polymethacrylate erhalten werden, sondern nur die 1,3-Cycloadditionsprodukte der Nitrone mit den olefinischen Doppelbindungen (vergl. Tabelle 7).

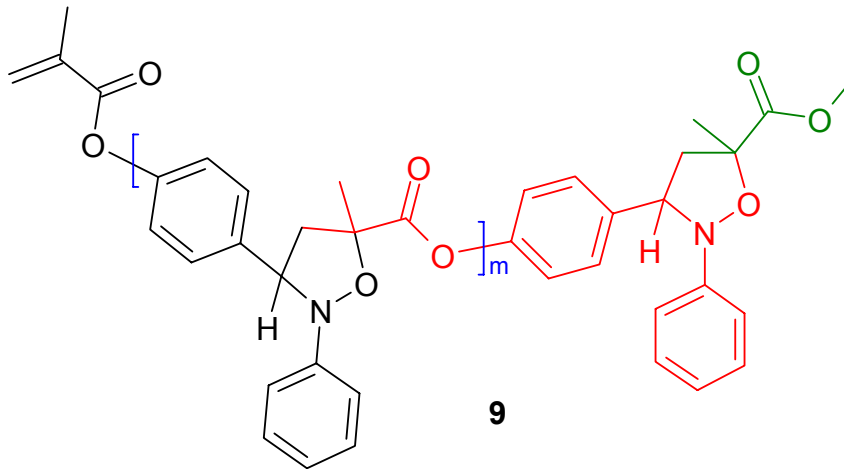
Tabelle 7 : Molmassen starker Intensität des Copolymer-FD-Massenspektrums

Molmasse [g/mol]	381, 382, 384	562, 563, 564	662, 663, 664	943, 944, 945
Anteil [%]	24,20	21,50	34,40	4,20
m	0	2xNitron	1	2

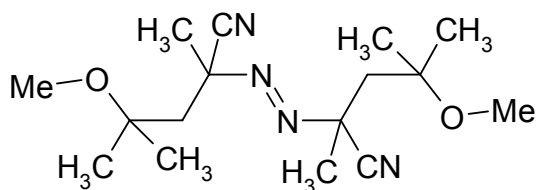
Hier sieht man, dass neben dem Cycloaddukt (8, n=1) aus zwei Nitronmonomeren auch Verbindungen (9) aus einem, zwei oder drei Nitronmonomeren, die mit MMA (M=100 g/mol) verkappt waren (M=381 g/mol (n=0), M=662 g/mol (n=1), M=943 g/mol (n=2)) und damit nicht mehr zur Weiterreaktion befähigt war, entstanden sind.

Hieran ist zu erkennen, dass die 1,3-dipolare Cycloaddition der Nitronmonomere trotz Initiator die Hauptreaktion ist und keine radikalische Polymerisation stattfindet. Die Spektren des „Homopolymeransatzes“ und des Tetrahydro-1,2-oxazolins (Abbildung 12 in 2.4) sind sehr ähnlich. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums des „Homopolymeransatzes“ ist zu erkennen, wenn man auf das Methinproton des Fünfringes normiert, dass noch ca. 15 Mol% freie, unreaktierte Doppelbindungen des Methacrylatrestes vorhanden sind. So sollte das Zahlenmittel der Kettenlänge der Cycloadditionsprodukte mindestens $P_n = 1 : 0,15 = 6,7$ sein. Die Cycloadditionsprodukte mit den hohen Molmassen (>Tetramere) sind

massenspektrometrisch wohl nicht zu beobachten, sollten aber nach der eben durchgeführten Berechnung vorliegen.



Auch die Durchführung der freien radikalischen Polymerisation bei niedrigen Temperaturen unter Verwendung geeigneter Initiatoren wie V70 der Firma Wako führte nicht zum Polymeren, obwohl die Cycloaddition durch die geringe Temperatur nicht stattfand.



$T_{1/2}$ (40°C) = 120 min

$T_{1/2}$ (50°C) = 40 min

$T_{1/2}$ (60°C) = 10 min

löslich in Benzol, n-Hexan,
Methanol

V70 : 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

Somit scheint der Weg Nitrongruppen enthaltende Methacrylverbindungen direkt zu polymerisieren verschlossen. Es muss wohl auf die polymeranaloge Reaktion, d.h. Polymerisation von Aldehyden und anschließender Umsetzung mit substituierten Hydroxylaminen zu den polymeren Nitronen zurückgegriffen werden, die den Hauptteil dieser Arbeit ausmachen.

2.4 Untersuchungen zur 1,3-dipolaren Cycloaddition von Nitronen an Methacrylsäureester

Anhand der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen (Abbildung 11) sollte bei Annäherung der Doppelbindung des MMAs an die Nitrongruppe nur ein Tetrahydro-1,2-oxazolins (**11**) entstehen.

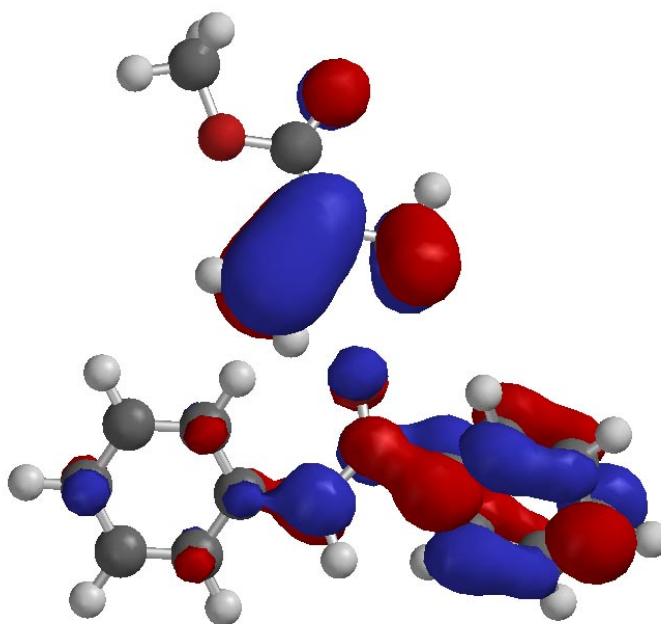
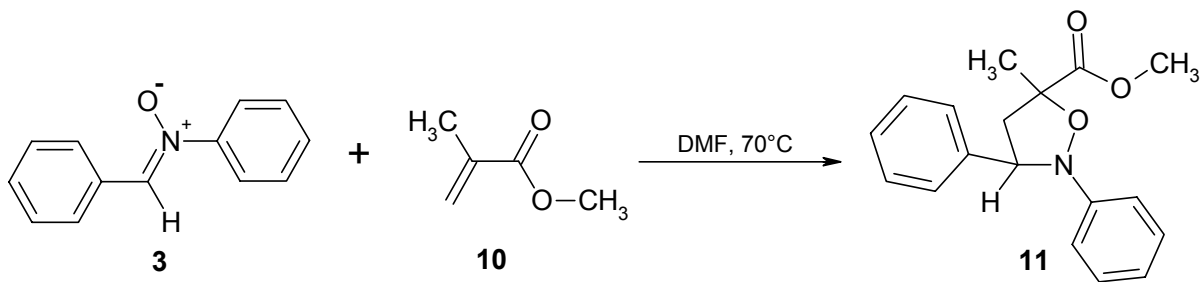


Abbildung 11 : Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen dem HOMO des MMAs (**10**, oben) und dem LUMO des Benzaldehydphenylnitrons (**3**, unten)

Hier ist zu erkennen, dass die Grenzorbitalkoeffizienten an der Doppelbindung des MMAs keinen Vorzeichenwechsel haben und der Koeffizient an der Methylengruppe am größten ist. Betrachtet man das LUMO des Nitrons, so zeigt sich, dass zwischen dem C-Atom der Nitrongruppe und dem Sauerstoff der Nitrongruppe auch keine Vorzeichenwechsel der Koeffizienten vorliegt. Durch die Größe der Koeffizienten wird die Regioselektivität bestimmt.

Um die Kinetik der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diphenylnitron (**3**) an MMA zu untersuchen, wurde zunächst eine Mischung aus **3** und dem mehr als 6-fachen Überschuss an MMA in DMF-d₇ als interner Standard für die NMR-Messung zur Reaktion gebracht (vergl. 4.3).



Der Ablauf der Reaktion bei 70°C wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Da es sich hier, wie bereits diskutiert, um eine orbitalkontrollierte Reaktion handelt, sollte nur das Produkt (**11**) entstehen, bei dem die Sauerstoffdichte am größten ist. Dies ist auch mit NMR-Daten zu belegen (Abbildung 12). Würde das nicht erwartete Isomer entstehen, so würde sowohl die C-H-Gruppe, sowie die CH_2 -Gruppe als Singulett zu sehen sein, was aber nicht der Fall ist.

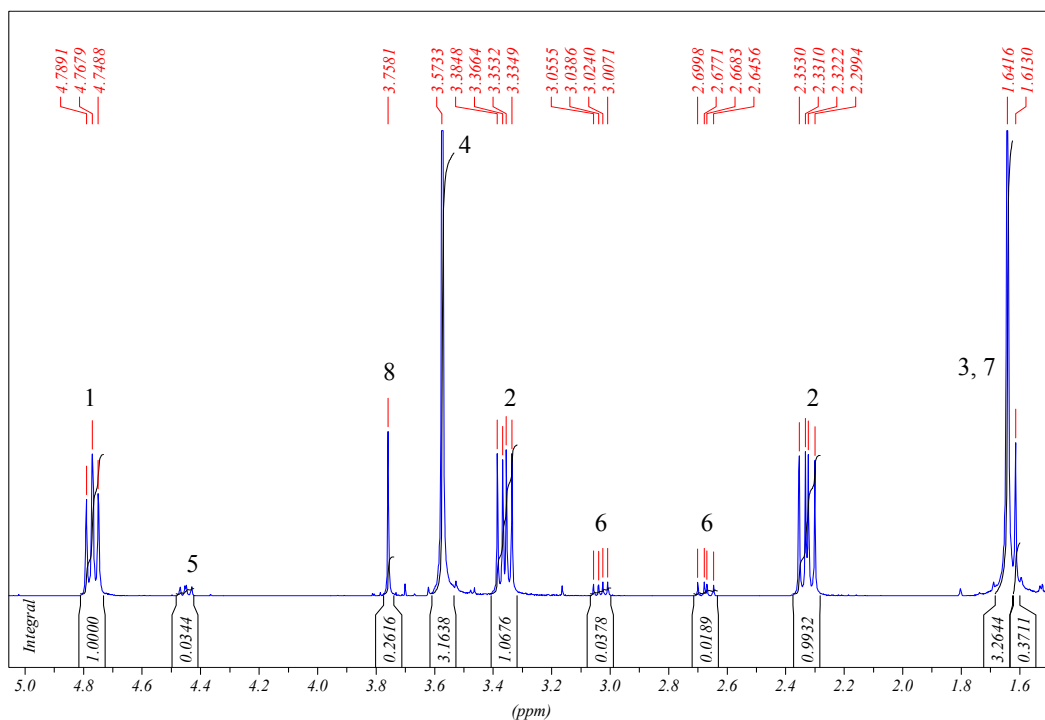
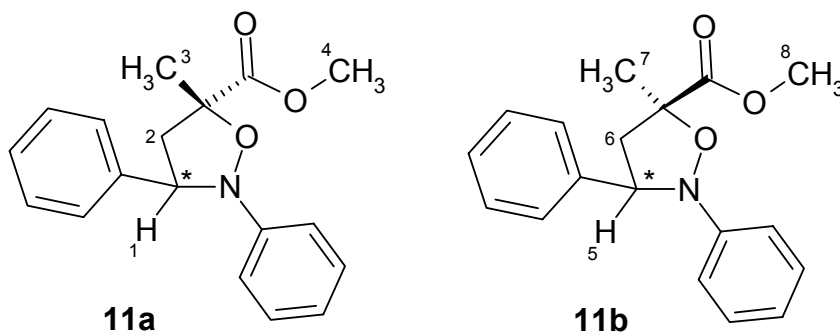


Abbildung 12 : $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Cycloadditionsproduktes (**11**)

Jedoch ist den Spektren zu entnehmen, dass zwei Diastereomere etwa im Verhältnis 93 : 7 entstehen, die sich in der Stellung der Methyl- und der Carboxygruppe unterscheiden. Welche Signale dem Hauptprodukt und welche dem Nebenprodukt zuzuordnen sind, konnte bisher nicht eindeutig festgelegt werden. Die Verbindungen **11a** und **11b** enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Demnach sollte es 4 Stereoisomere geben. Da das Nitron (**3**) in der *trans*-Konformation vorliegt und die Cycloaddition konzertiert abläuft, entsteht nur ein Diastereomerenpaar, das sich in der Anordnung der Methyl- bzw. Carboxygruppe unterscheidet. Das Methin-Kohlenstoffatom bleibt aber trotzdem noch chiral. Stellt man sich die Doppelbindung, die Bindung zum Methyl- und Carboxyrest in eine Ebene liegend vor, welche sich dem 1,3-Dipol nähert, so kann die Methylgruppe in der Ebene nach vorne oder nach hinten gerichtet sein. Das ergibt die beiden Diastereomere.

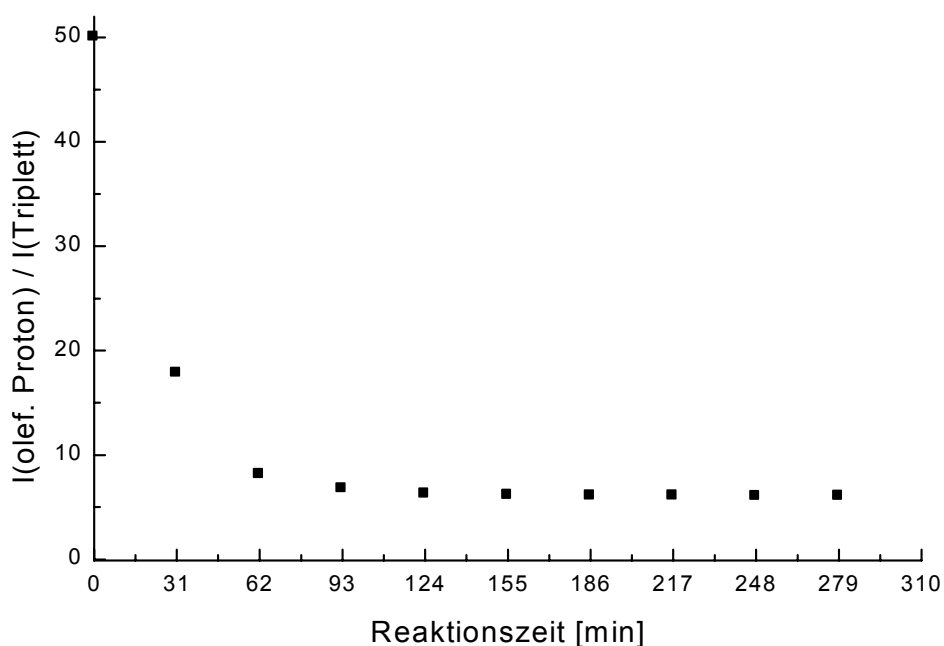


Abbildung 13 : Kinetikmessung zur 1,3-dipolaren Cycloaddition von MMA (**10**) an das Nitron (**3**)

In Abbildung 13 ist die Intensität des Signals eines olefinischen Protons des MMA (wurde als Lösemittel und damit im ~6-fachen Überschuss eingesetzt) zur Intensität des Triplettsignals bei 4,77 ppm (vergl. Abbildung 12) des entstehenden Tetrahydro-1,2-oxazolins (**11**) ins Verhältnis gesetzt und gegen die Zeit aufgetragen. Ab etwa 60 Minuten ändert sich dieses Signalverhältnis kaum noch und nach ca. 90 Minuten überhaupt nicht mehr, da offensichtlich die Cycloaddition unter diesen Bedingungen abgeschlossen ist. Die

Cycloadditionen sind stark vom Lösemittel abhängig, so dass dadurch Reaktivität und Reaktionszeit beeinflusst werden können. Nähere Untersuchungen sind hierzu nicht durchgeführt worden.

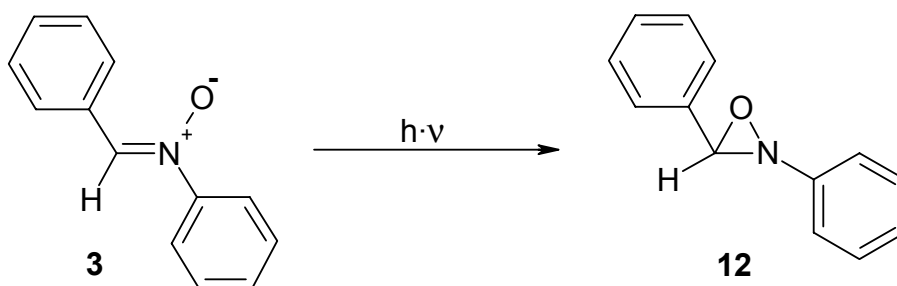
2.5 Photochemie des Benzaldehydphenylnitrons und des Benzaldehydmethylnitrons

Um einen Einblick in die Photochemie der Nitrone zu bekommen, wurde das hergestellte Diphenylnitron (**3**) als Modellverbindung herangezogen und zuerst der Einfluss des Lösemittels auf die Lage der Nitronbande untersucht (Solvatochromie-Effekt).

Tabelle 8 : UV-Absorption des Diphenylnitrons (**3**) in verschiedenen Lösemitteln

Lösemittel	Ethanol	Chloroform	Acetonitril	Dichlormethan
λ_{\max} [nm]	314,6	317,4	317,8	318,6

Der Solvatochromieeffekt ist gemäß Tabelle 8 nicht sehr ausgeprägt. Es lässt sich aber erkennen, dass beim Übergang vom protischen zum aprotischen Lösemittel, die Energie zur Anregung des Nitrons abnimmt, da die Wellenlänge λ_{\max} zunimmt. Innerhalb der Gruppe der aprotischen Lösemittel steigt die Wellenzahl zum unpolaren an. Folglich sollte die Zyklisierung in Dichlormethan etwas schneller als in Ethanol verlaufen.



Eine Lösung des Diphenylnitrons in Dichlormethan wurde unter Verwendung eines Pyrexfilters bestrahlt. Diese intramolekulare Zyklisierungsreaktion kann nur photochemisch erfolgen, was Abbildung 14 zeigt. Das HOMO (highest occupied molecular orbital) des Diphenylnitrons hat am Nitronkohlenstoff und am Sauerstoff einen Vorzeichenwechsel, so dass eine Knotenebene vorhanden und damit keine bindende Überlappung möglich ist. Wird

jedoch bestrahlt, und ein Elektron durch Energieaufnahme vom HOMO ins LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) gehoben, so ist zwischen dem Nitronkohlenstoff und dem Sauerstoff ein gleiches Vorzeichen, und somit eine bindende Überlappung der mit einem Elektron besetzten Orbitale möglich.

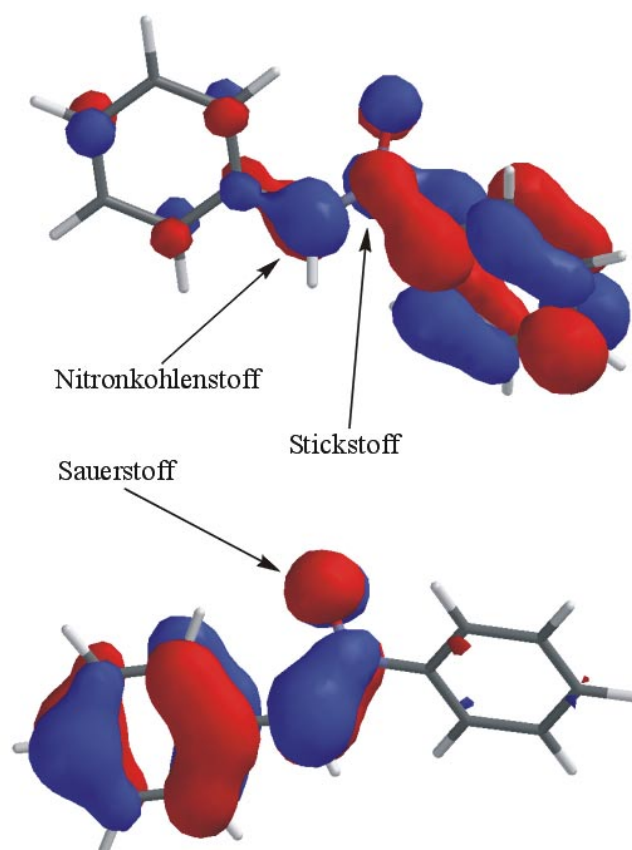
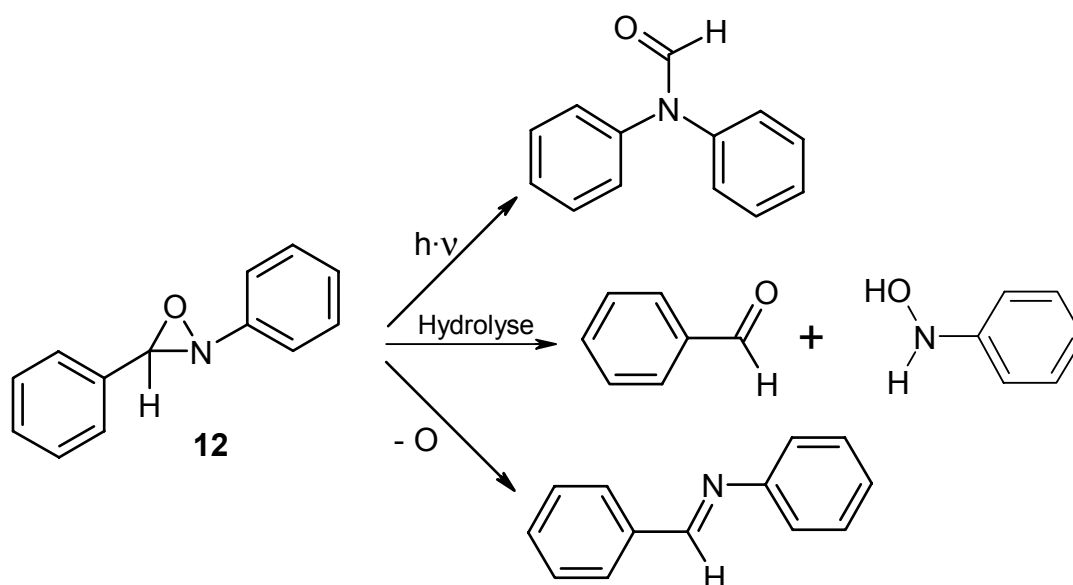


Abbildung 14 : Grenzorbitale des Diphenylnitrons (**3**): LUMO (oben), HOMO (unten)

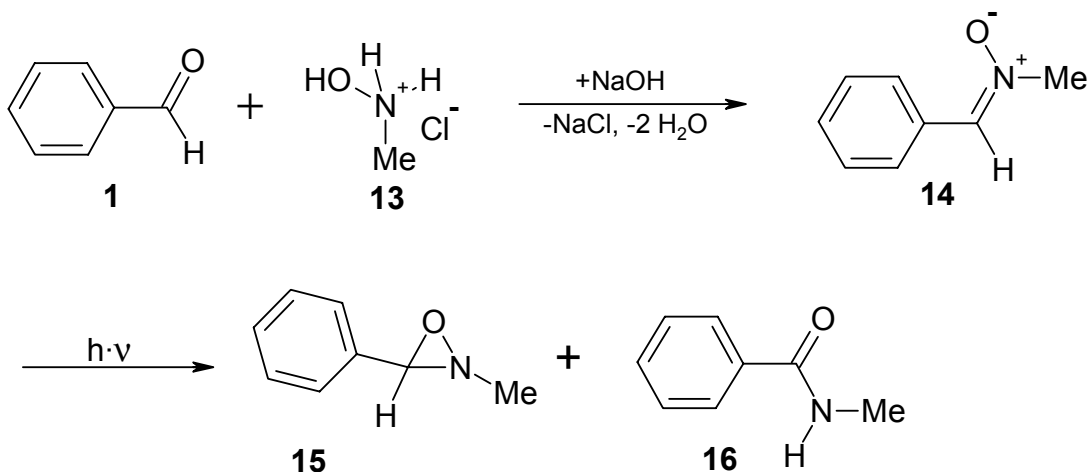
Die Zyklisierungsreaktion sollte durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zu verfolgen sein, da der Peak des Nitron H-Atoms bei 7,89 ppm (CDCl_3) verschwinden und eine neuer Peak des Oxaziridin-H-Atoms bei $\sim 4,6$ ppm entstehen müsste. Dieser wurde aber im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nicht gefunden, was darauf schließen lässt, dass das entstandene Oxaziridin (**12**) unter den bisher angewendeten Bedingungen offensichtlich sehr instabil ist. Als Hydrolyseprodukt konnte Benzaldehyd nachgewiesen werden. Die Sauerstoffabspaltung vom Nitron zum *C,N*-Diphenylimin, die auch thermisch zu erreichen ist, war festzustellen. Die Umlagerungsreaktion zum *N,N*-Diphenylformaldehyd, die eigentlich einer Basenkatalyse bedarf, konnte anhand eines entsprechenden Signals im $^1\text{H-NMR}$ bei 8,45 ppm (CDCl_3)

ebenfalls nachgewiesen werden. Der Benzaldehyd zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) ein charakteristisches Carbonyl-H-Signal bei 10,01 ppm und das Formamid-Derivat ein charakteristisches Carbonyl-H-Signal bei 8,65 ppm. In der Literatur wird beschrieben, dass die Diphenylnitronderivate im Gegensatz zu den Dialkylderivaten thermisch und auch in Gegenwart von Säuren und Laugen beständiger sind¹. Andererseits sind die Diphenyloxaziridine sehr instabil und zerfallen in die oben genannten Produkte, so dass bisher das Oxaziridin noch nicht nachgewiesen werden konnte. Während der Zeit des Bestrahlens (< 5 min) und der anschließenden Isolierung des Produktgemisches (30 min) muss demnach alles Oxaziridin (**12**) zerfallen sein. Jedoch war die Zusammensetzung des entstandenen Produktgemisches vom Lösemittel abhängig.



Deshalb sollte versucht werden, aliphatische Hydroxylaminkomponenten mit den Benzaldehydderivaten zu kondensieren, um eine saubere Zyklisierungsreaktion zu gewährleisten.

Um einen aliphatischen Rest an die Nitrongruppe einzuführen, von dem bessere photochemische Eigenschaften erwartet wurden, wurde Benzaldehyd in wässriger Natronlauge mit *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid zu einer Modellverbindung umgesetzt.



Die Bestrahlung von 30 mg des Benzaldehydmethylnitrons (**14**) in einem Reaktor führte hier nur zu zwei Produkten Phenyl-*N*-methyloxaziridin (**15**) und *N*-Methylbenzoesäureamid (**16**). Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 15) sind die charakteristischen Signale der beiden entstandenen Bestrahlungsprodukte **15a** und **b** zu erkennen.

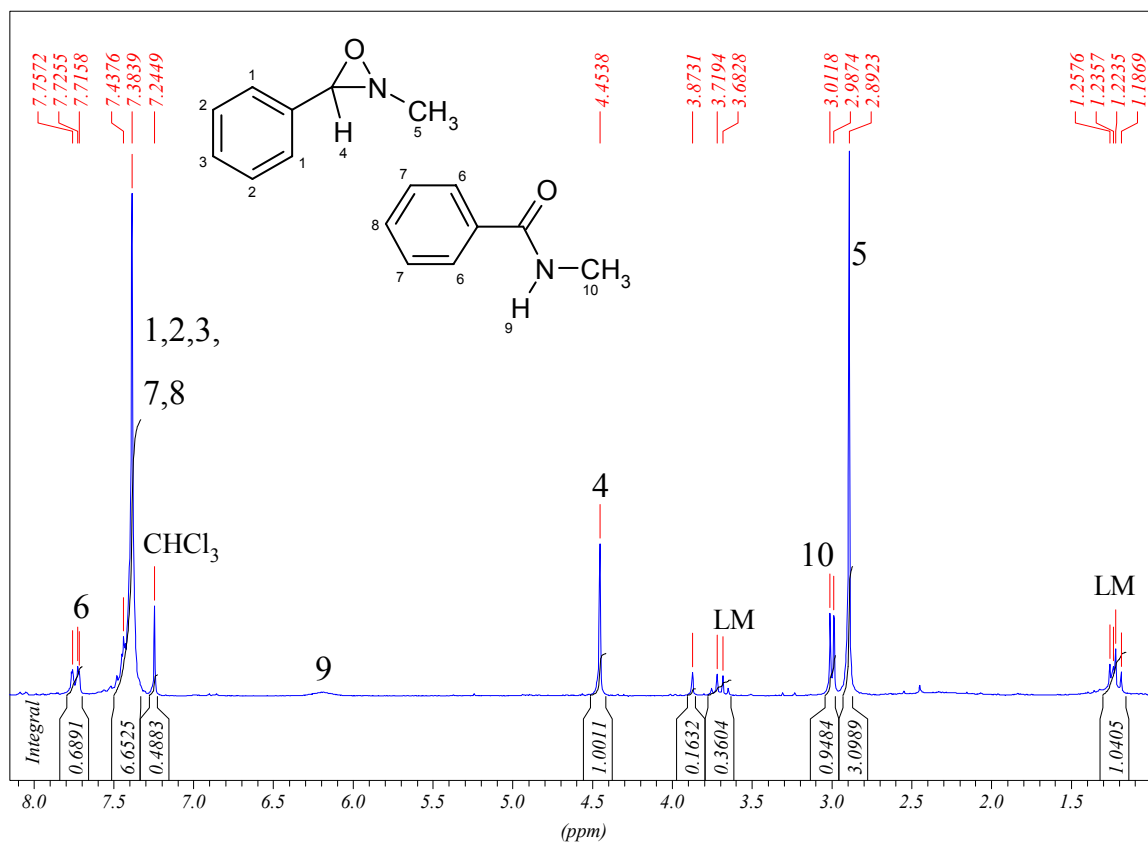


Abbildung 15 : $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Nitrons **14** nach 80 s Bestrahlung zu **15** und **16**

Die Signale 4 und 5 bei 4,45 bzw. 2,89 ppm sind den Wasserstoffen der Methingruppe und der Methylgruppe des Oxaziridins zuzuordnen. In Aromatenbereich sind die Signale des Phenylringes (1-3) als Multiplett zu erkennen. Die mit LM bezeichneten Signale gehören zum Lösemittel Ethanol, das während der Bestrahlung verwendet wurde. Des Weiteren sind die Signale 6 und 10 den *ortho* Protonen des *N*-Methylbenzamid und der entsprechenden Methylgruppe zuzuordnen. Als sehr intensitätsschwaches Signal bei etwa 6,2 ppm macht sich das Aminproton bemerkbar, welches im allgemeinen in CDCl₃ schlecht zu lokalisieren ist.

Tabelle 9 zeigt die Mengenanteile der zwei Bestrahlungsprodukte. Je kürzer die Bestrahlungszeit, desto mehr Oxaziridin (**15**) ist vorhanden, da bei zu langer Bestrahlungszeit die Umlagerung zum Benzamid initiiert wird (vergl. 1.1.3). Es empfiehlt sich daher nicht zu lange zu bestrahlen, da sich sonst das Gleichgewicht zum nicht gewünschten Benzamid verschiebt.

Tabelle 9 : Zusammensetzung der Bestrahlungsprodukte von Benzaldehydmethylnitron (**14**)

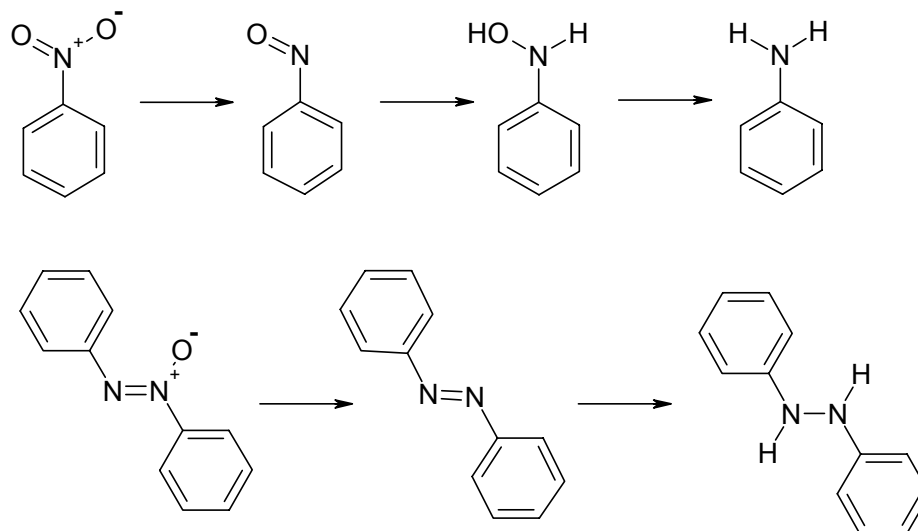
Bestrahlungsdauer [s]	60	80	120
Oxaziridin (15) [%]	88	75	45
Benzamid (16) [%]	12	25	55

Die Bestrahlung von *N*-Alkylnitronen führt bei weiterer Optimierung der Reaktionsbedingungen zu einer sauberen Zyklisierung. Da, wie erwähnt, eine Polymerisation der polymerisierbaren Nitronen nicht möglich ist, müssen die polymergebundenen Nitronen durch polymeranaloge Kondensationsreaktionen der polymeren Aldehyde hergestellt werden. Dabei sollte von Grundkörper der Aryl-*N*-alkylnitronen ausgegangen werden, da diese sich praktisch quantitativ aus den entsprechenden Benzaldehyden herstellen lassen und ein hoher Anteil an Nitrongruppen resultiert.

2.6 Alkylhydroxylamine zur polymeranalogen Umsetzung von Polyaldehyden zu Polynitronen

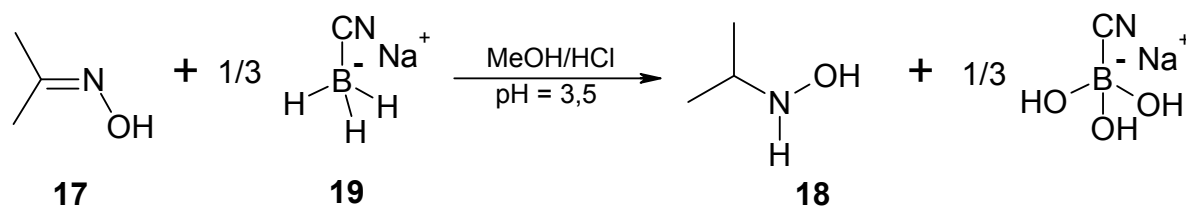
Bei den substituierten Hydroxylaminen handelt es um Verbindungen, die kommerziell kaum zu erwerben sind. Die Methyl- und Ethylhydroxylamine sind aufgrund ihrer Stabilität nur als

Salze zu beziehen, was eine Anwendung in einer polymeranalogen Reaktion nur sehr schwer und umständlich möglich macht. Höhere aliphatische Verbindungen dieser Art sind nicht erhältlich.



Schema 12 : Zwischen- und Nebenprodukte bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zink

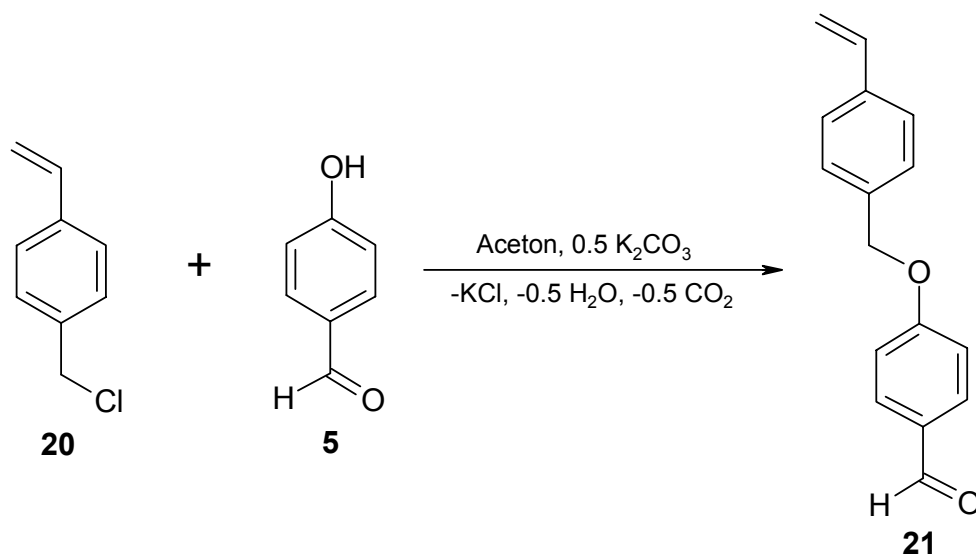
Die Herstellung von Phenylhydroxylamin⁴¹ aus Nitrobenzol und Zink gelingt nur in einem bestimmten pH-Bereich. Wird dieses Fenster verlassen, so entstehen eine Vielzahl von Nebenprodukten. Auch andere Reduktionsmittel führen zu einem diffusen Reaktionsgemisch (Schema 12). So können aus Nitrobenzol die Produkte Nitrosobenzol, das gewünschte Phenylhydroxylamin oder auch Anilin entstehen. Durch Kondensation von Nitrosobenzol mit Anilin entsteht Azobenzol und Reduktionsprodukte, welche schwer zu trennen sind. Für die aliphatischen Nitroverbindungen und deren Reduktion gilt das gleiche. Der Versuch, aus *p*-Dinitrobenzol unter gleichen Bedingungen das 1,4-Dihydroxylaminophenylen herzustellen, scheiterte aus oben genannten Gründen. Jedoch können durch verschiedene Liganden am reduzierenden Reagenz dessen Reaktivität und damit das Reduktionsvermögen beeinflusst werden. So kann z. B. einfach aus Acetonoxim (**17**) und NaBCNH₃ (**19**) bei pH = 3,5 in methanolischer HCl-Lösung *N*-Isopropylhydroxylamin⁴² (**18**) hergestellt werden.



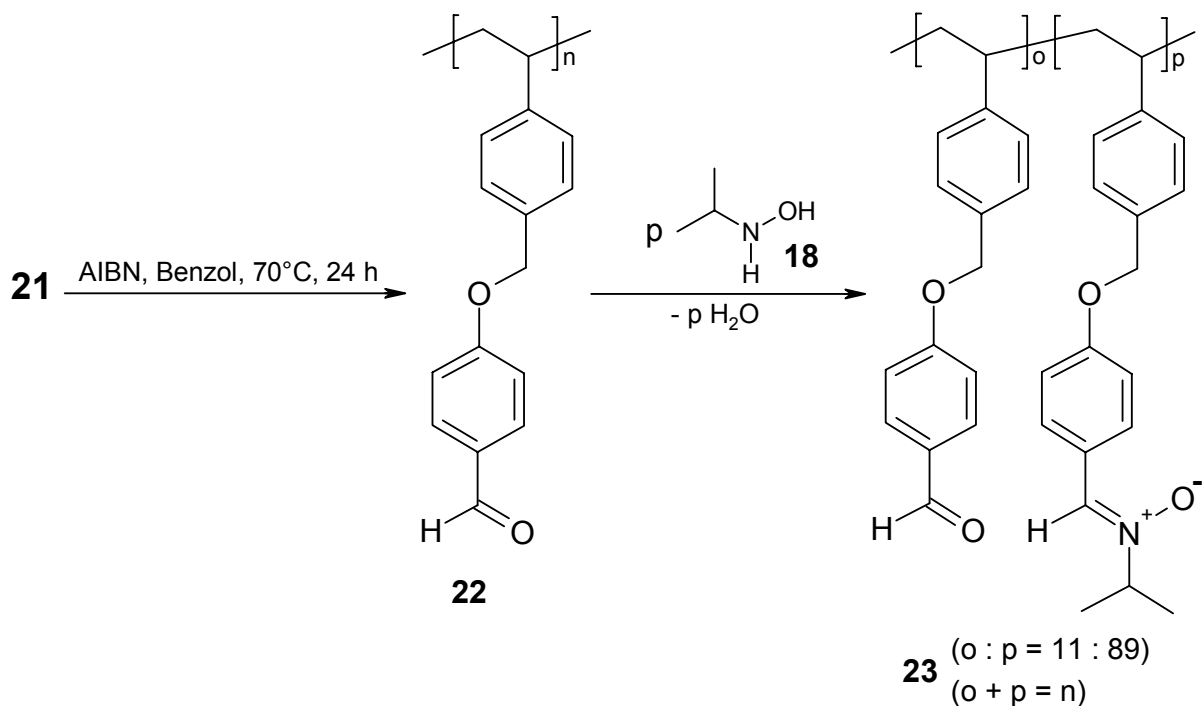
Hierbei handelt es sich um eine Reaktion, die nur zum gewünschten Isopropylhydroxylamin führt. Dies ist das erste aliphatische Hydroxylamin, das auch in reiner Form und nicht nur als Hydrochlorid stabil ist wie die entsprechende Methyl- und Ethylverbindung. Die Ausweitung dieser Reaktion auf andere aliphatische Oxime oder das Acetylaceton-dioxim führte bisher nicht zum Erfolg oder nur zu Produkten mit sehr geringen Ausbeuten. Deshalb wird im folgenden nur das *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid oder das *N*-Isopropylhydroxylamin verwendet.

2.7 Polymere von 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropyl-nitron

Um die in den vorherigen Abschnitten 2.1 - 2.6 skizzierten Randbedingungen zu berücksichtigen, wurde zunächst ein polymerisierbarer Aldehyd synthetisiert. Dazu wurde *p*-Vinylbenzylchlorid (**20**) in basischem Medium mit *p*-Hydroxybenzaldehyd (**5**) zum 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd (**21**) umgesetzt. Die Ausbeute betrug aufgrund der schlechten Abgangstendenz des Chlorides in Aceton nur etwa 60%. Durch Halogenaustausch mit Jod, dürfte sie sich steigern lassen.



Der styrolmodifizierte Benzaldehyd (**21**) wurde mit AIBN in Benzol polymerisiert. Benzol empfiehlt als Lösungsmittel für die Polymerisation, wenn es auf eine geringe Überträgerkonstante ankommt, die hier sogar zehnfach geringer ist als die von Toluol. Weil Aldehyde aber selbst starke Überträger sind, muss ein Lösungsmittel, wie z. B. Benzol benutzt werden, welches diesen Übertragungseffekt nicht noch verstärkt.



Die Polydispersität des Aldehyden liegt bei 2,3 und das zahlenmittlere Molgewicht bei etwa 12000 g/mol. Aber in Anbetracht der potentiellen Verwendung des Polymeren als photooptisch schaltbares Material ist es von Vorteil, wenn die Molgewichte relativ gering sind. Der Glasübergang von 74°C gewährleistet ein Polymer, welches dann bei nicht allzu hohen Temperaturen gut verarbeitet werden kann.

Der Polyaldehyd (**22**) wurde mit dem dreifachen Überschuss an Isopropylhydroxylamin (**18**) in Chloroform zum Poly{4-[(4-vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropylnitron-co-4-[(4-vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd} (**23**) umgesetzt. Der Umsatz lag aber nur bei etwa 90 %, obwohl die Kondensationsreaktionen oft quantitativ ablaufen. Das Molgewicht des Polymeren (**23**) hat entsprechend nach der Kondensationsreaktion auf ca. 16000 g/mol zugenommen. Es gibt drei Möglichkeiten den Umsatz durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zu berechnen: Das Signal des Aldehydprotons bei 9,78 ppm gibt den noch verbleibenden Rest an Aldehydfunktionen an. Die Intensität ist aber so gering, dass es zu größeren Fehlern kommen kann. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Intensität des Methinwasserstoffsignals bei 4,85 ppm zu einem bei der Reaktion sich nicht ändernden Signal ins Verhältnis zu setzen. Als drittes kommen noch die aromatischen Protonen in Frage. Die Signale der Protonen ortho zur Aldehydfunktion erfahren einen signifikanten Shift von 7,71 zu 8,16 ppm zu tieferem Feld, wobei das Signal des Protons an der Nitrongruppe in den Bereich von 7,7 ppm fällt. Daran lässt sich einfach und genau der Umsatz bestimmen (siehe Abbildung 16).

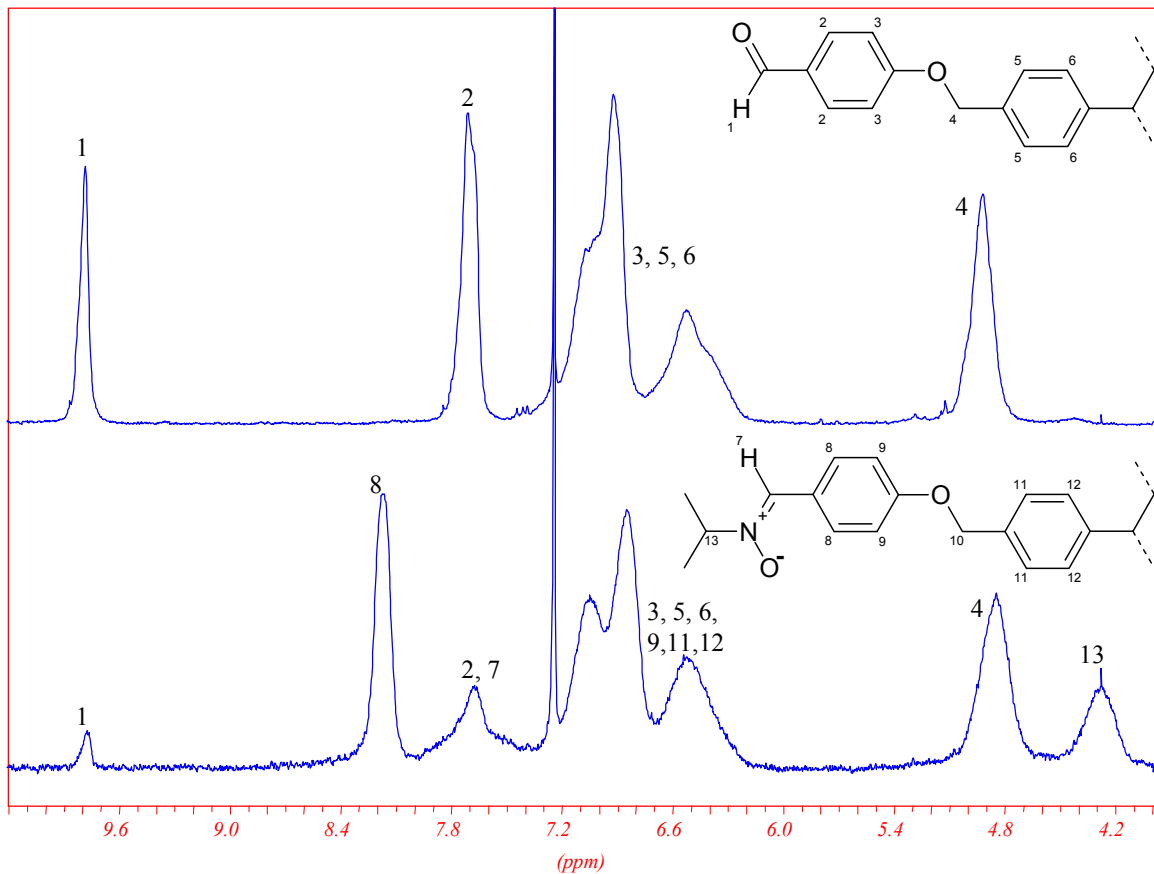
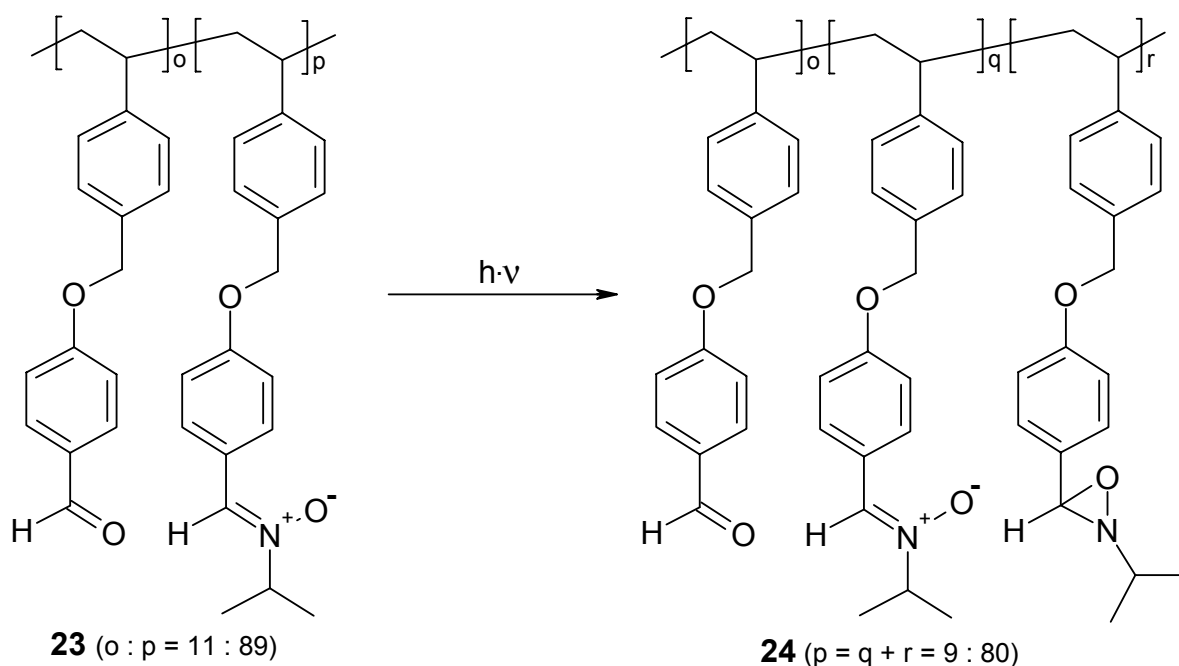


Abbildung 16 : Vergleich der ¹H-NMR Spektren des Polyaldehyds **22** und des Polynitrons **23**

Ein Glasübergang konnte im Bereich von -20°C bis 230°C nicht nachgewiesen werden, weil wohl durch die höhere Polarität der Verbindung, der T_g stark angehoben wird. Ab 170°C wurde jedoch Zersetzung beobachtet, was auf die thermische Instabilität der Nitronen zurückzuführen ist (vergleiche auch Abschnitt 2.2).

Die Bestrahlung von 55 mg des Polynitrons **23** führt in etwa $2,5 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung, in Dichlormethan mit relativ gutem Umsatz von 90 % zum Polyoxaziridin (**24**). Die Bestrahlungszeit wurde so gewählt, dass die Nitronbande bei 306 nm nicht vollkommen abgebaut wurde, um die unerwünschte Umlagerung zum Benzamidderivat weitgehend zu unterbinden. Aus diesem Grunde war noch ein Anteil von weniger als 10 Mol% an Nitronfunktionen nachzuweisen.



Bei den Zyklisierungen ist festzustellen, dass zu Beginn der Bestrahlung der Abbau der Nitronbande nicht sehr ausgeprägt ist. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Lampe während ihrer Einlaufphase von etwa 15 Sekunden noch nicht ihre volle Leistung abgibt. Somit findet die Zyklisierungsreaktion zum Oxaziridin in etwa 30 Sekunden statt. Im Vergleich zu Mesoionen^{3,4,5,6} sind Nitrone demnach bei der Zyklisierung sehr viel schneller.

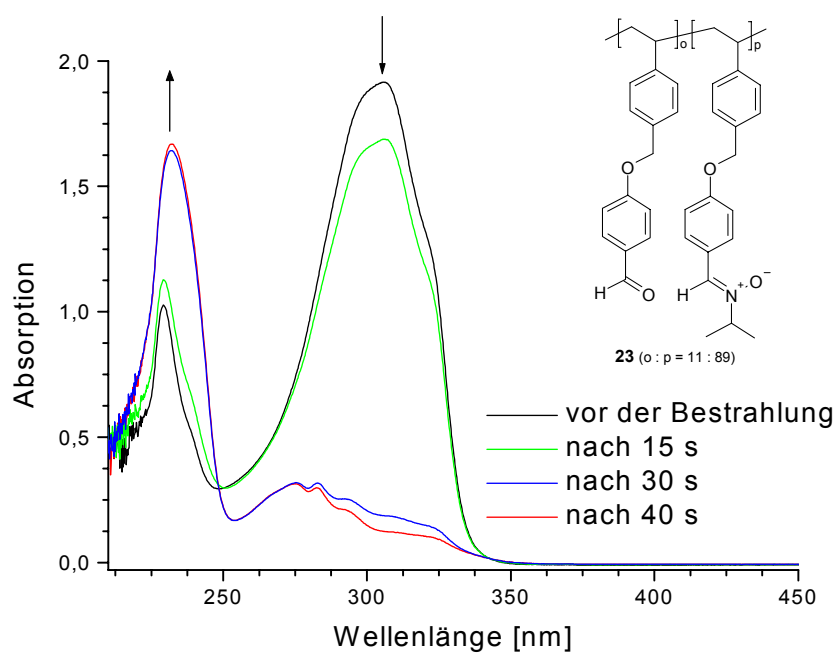


Abbildung 17 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **23** während der Bestrahlung

2.8 Heckreaktionen⁴³ zu polymerisierbaren Aldehyden

Der polymerisierbare Aldehyd (**22**) bzw. das entsprechende Nitron (**23**) waren durch den Benzyloxy-Spacer noch relativ flexibel. Wenn es gelänge, die Nitrongruppe nah an ein starres Polymerrückgrat anzubauen, so sollten die Effekte beim Bestrahlen am größten sein, da die höher konzentrierte Nitronfunktion durch die geringe Zahl der Freiheitsgrade nicht ausweichen kann und sich so Effekte nivellieren können. Da das Styrolgerüst relativ starr ist, sollte die Nitrongruppe direkt daran fixiert werden. Dies geht leicht, wenn man von einem Brombenzaldehydderivat ausgeht und dieses im Sinne einer Heck-Reaktion mit Ethen zum Styrolcarbaldehyd-Derivat umsetzt. Der Funktionsweise des Palladiums bei der Heck-Reaktion wird in Abbildung 18 gezeigt. Es können praktisch alle Verbindungen RX verwendet werden, die sich oxidativ addieren lassen. Bei der Verwendung von Arylbromiden (R = Aryl, X = Br) bedarf es den Zusatz von Liganden. Am besten geeignet sind sterisch anspruchsvolle Liganden wie Tri-*o*-tolylphosphin, die nicht quartärnieren können.

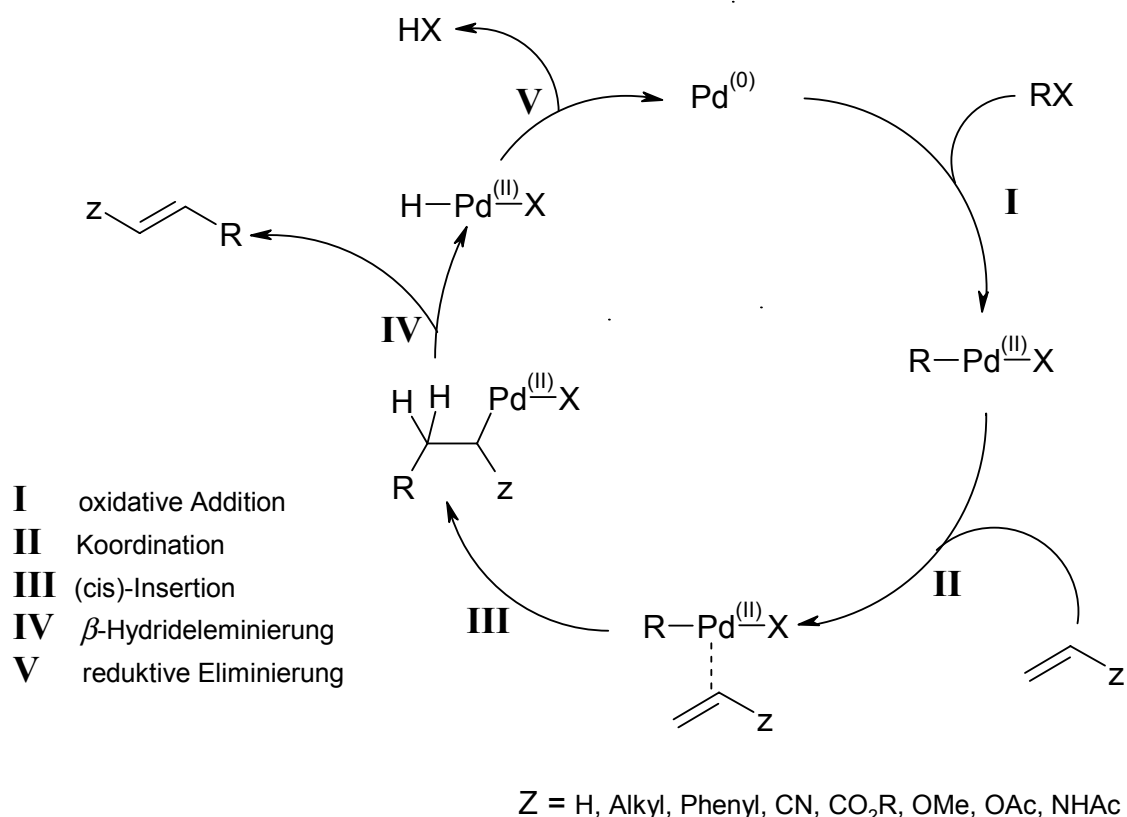
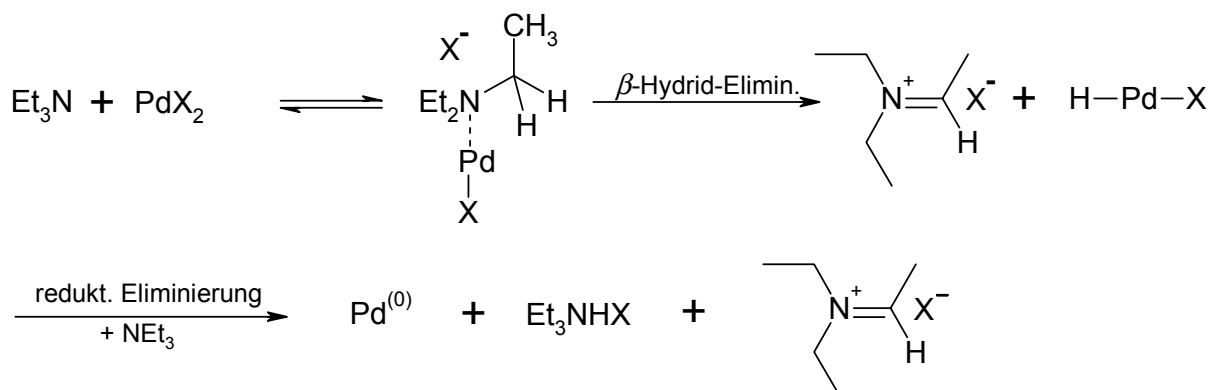


Abbildung 18 : Katalysezyklus des Palladiumacetats bei der Heckreaktion⁴⁴

Nach der oxidativen Addition, bei der sich das Palladium in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung einschleibt, wird das Olefin als Ligand an das Palladium koordiniert. Die anschließende Insertion des Olefins führt zu einer neuen Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung, die jedoch nicht sonderlich stabil ist und durch die schnell eintretende β -Hydrid-Eliminierung wieder zerstört wird. Das Palladium(0) wird durch reduktive Eliminierung von HX, welches mit der tertiären Base abgefangen wird, wieder regeneriert und muss deshalb nur katalytisch zugesetzt werden.

Wie im Katalysezyklus zu sehen ist, wird die Heckreaktion durch Palladium(0) katalysiert, welches aber meist in der Reaktion aus Pd(II) generiert wird. Hierzu dient das zugegebene tertiäre Amin. Oft wird Triethylamin als Ligand verwendet, wobei es zu einer β -Hydrid-Eliminierung am Ethylrest desamins kommt. Die entstandene Pd-Spezies wird dann durch reduktive Eliminierung in das gewünschte Pd(0) überführt (siehe Schema 13). Bei dem Anion X handelt es sich meist um das Acetat oder das Halogenid.

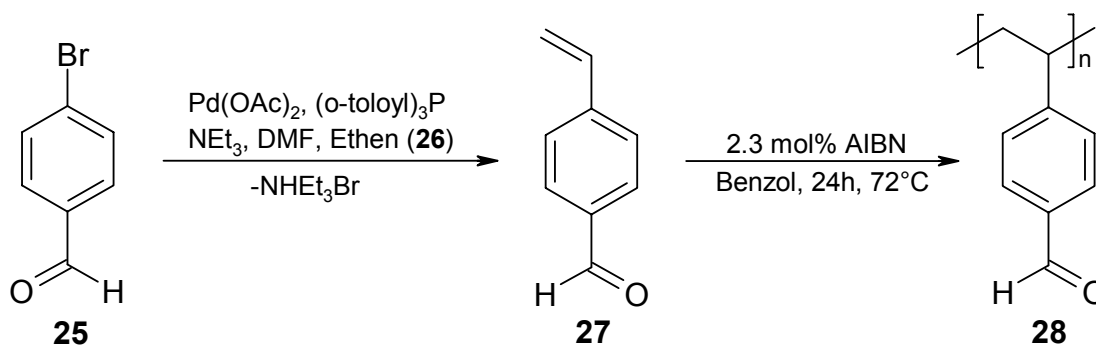


Schema 13 : Regenerierung von Palladium(0) aus Palladium(II)acetat⁴⁴

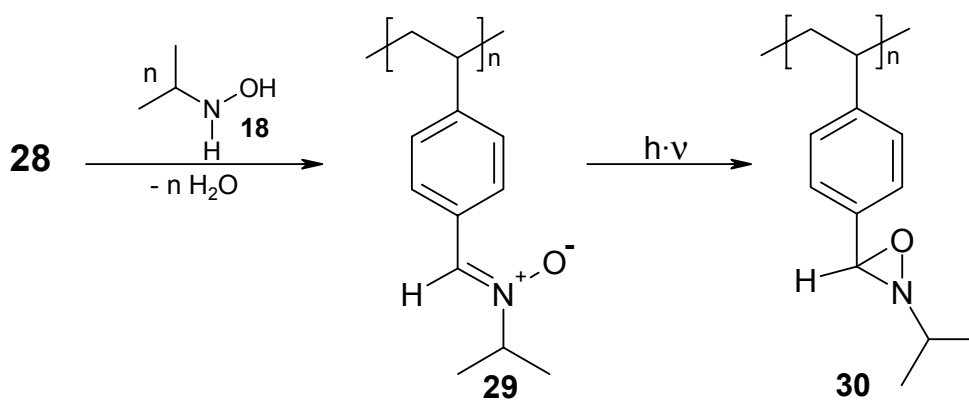
Im folgenden wurde die Heckreaktion mit verschiedenen Brombenzaldehyden durchgeführt. Dies führte zu dem Problem, dass sich bei der Aufarbeitung weder das noch verbleibende Edukt noch das resultierende Produkt durch Säulenchromatographie oder Destillation abtrennen ließen. Aber durch die Polymerisation konnten die geringen Mengen Bromverbindung ohne größere Probleme vom Polymerprodukt abgetrennt werden.

2.8.1 Polymere von 4-Vinylbenzaldehydisopropylnitron

Durch Anwendung der Heck-Reaktion wurde aus *p*-Brombenzaldehyd (**25**) und Ethen (**26**) in etwa 70 %iger Ausbeute *p*-Vinylbenzaldehyd (**27**) hergestellt.



Bei der Polymerisation unter den gewählten Bedingungen (2,3 mol% AIBN, 24 h bei 72°C) konnte das Polymer (**28**) rein isoliert werden. Der Brombenzaldehyd (**25**) verblieb beim Fällen in Diethylether oder Methanol in der organischen Phase und konnte so sehr einfach vom Polymer abgetrennt werden. Das Polymere zeigte ein Molekulargewicht (M_n und M_w) von etwa 6000 g/mol und eine äußerst geringe Polydispersität von etwa 1,1. Einen Glasübergang oder einen Schmelzpunkt konnte durch DSC-Messungen von -20 bis 230°C nicht nachgewiesen werden, da das Polymerrückgrat durch die Styrolstruktur eine hohe Steifigkeit besitzt.



Die polymeranaloge Umsetzung zum Polynitron (**29**) in Chloroform verläuft quantitativ. Im $^1\text{H-NMR}$ sowie im IR-Spektrum konnten keine restlichen Aldehydsignale mehr nachgewiesen werden. In Abbildung 19 sind die IR-Spektren von **28** und **29** gegenübergestellt. Die Aldehydbande bei 1702 cm^{-1} ist verschwunden. Bei 1641 cm^{-1} taucht eine kleine Bande auf, die der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Signale der Methyl- und Methylengruppen zwischen 2900 und 3000 cm^{-1} und die Bande bei 1452 nehmen an Intensität

stark zu. Das Signal bei 1214 cm^{-1} , das durch die C-O-Valenzschwingung hervorgerufen wird, ist verschwunden und bei 1312 cm^{-1} ist die Bande der C-N-Valenzschwingung zu sehen. Das intensivste Signal im Spektrum von **29** ist die N-O-Streckschwingung bei 1148 cm^{-1} , welche am charakteristischsten für Nitrone ist, da die C=N-Valenzschwingung nur sehr intensitäts-schwach ist.

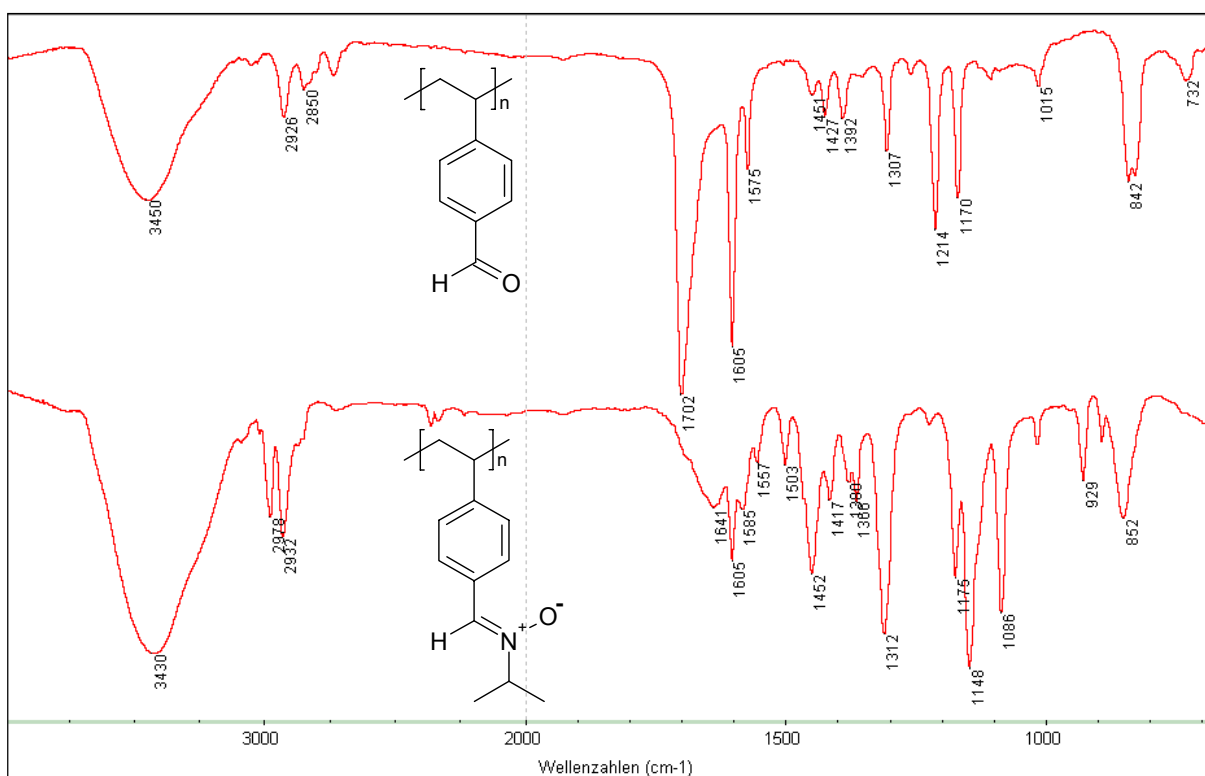


Abbildung 19 : Vergleich der IR-Spektren des Polyaldehyds (**28**) und des Polynitrons (**29**)

Die Bestrahlung des Polynitrons (**29**) verlief in 45 Sekunden glatt zum Polyoxaziridin (**30**), was Abbildung 20 zeigt. Im IR-Spektrum und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten keine Nitronsignale detektiert werden sowie auch keine weiteren Umlagerungsprodukte. Im Vergleich zur Zyklisierung von **23** zu **24** liegt der Ringschluss von **29** zu **30** in der gleichen Größenordnung. Eine genauere Zyklisierungskinetik konnte aufgrund der schnellen Reaktion und der hohen Leistung von 700 Watt der Bestrahlungslampe nicht aufgenommen werden.

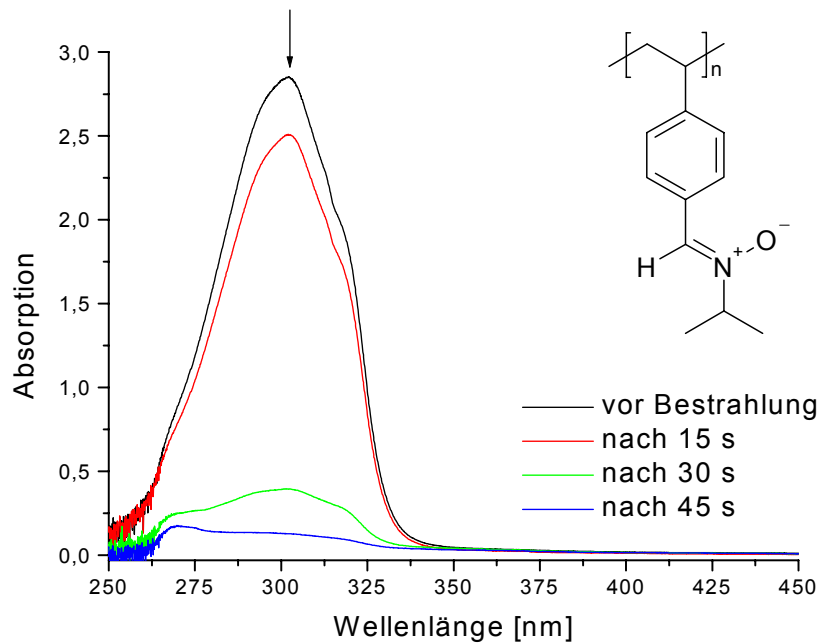
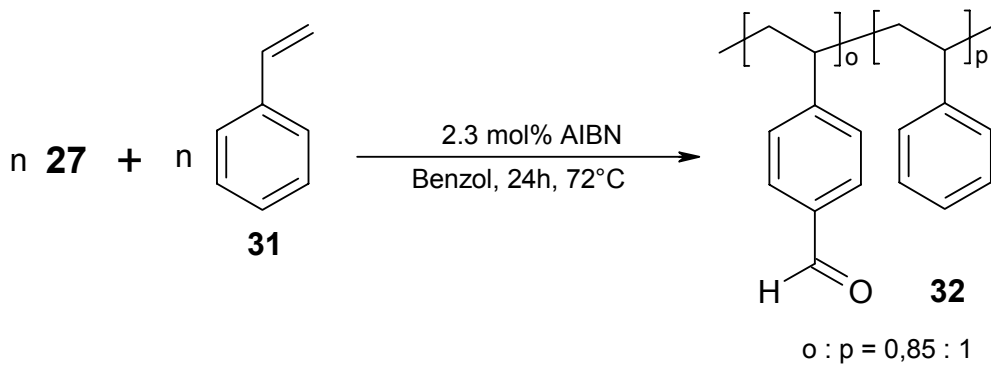


Abbildung 20 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **29** während der Bestrahlung

Neben dem Homopolymer wurde aus dem Aldehyd (**27**) auch ein Copolymer (**32**) mit Styrol (**31**) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Reaktion zu Polymer **28** synthetisiert.

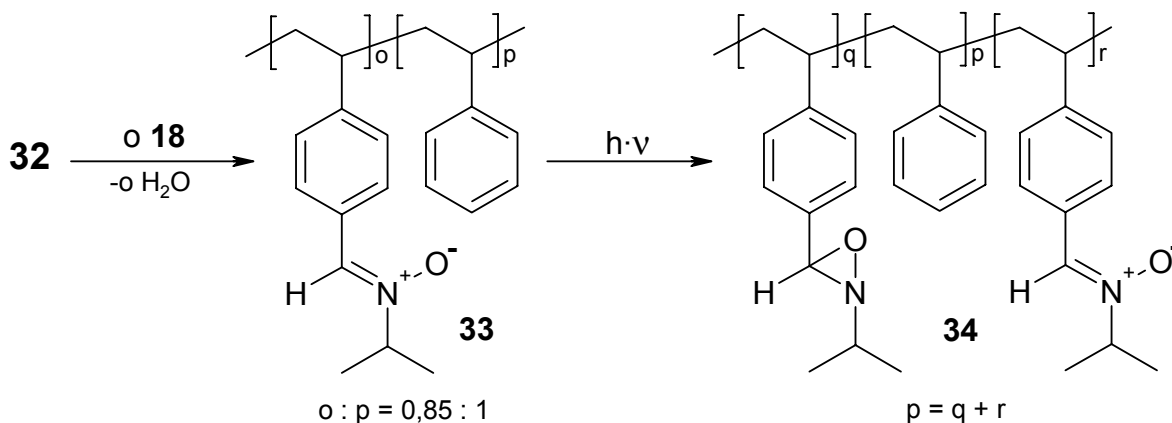


Bei einer Polymerisationszeit von 24 Stunden liegt bei hohem Umsatz das Einbauverhältnis von Styrol zu Styrolcarbaldehyd erwartungsgemäß nahe 1 : 1, d. h. es wurde praktisch so eingebaut, wie es in der benzolischen Lösung vorlag. Bei sehr geringen Umsätzen zeigt sich aber, dass Vinylbenzaldehyd aufgrund der hohen Reaktivität doch bevorzugt einbaut (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10 : Einbauverhältnis von Styrol (**31**) und Aldehyd (**27**) bei verschiedenen Umsätzen

Umsatz	Einbauverhältnis Styrol : Aldehyd
5	20 : 80
79	45 : 55

Die Carbonylfunktion bei **27** mit ihrem -M-Effekt hat im Gegensatz zum unmodifizierten Styrol eine große Auswirkung auf die Radikalstabilität und die elektronischen Strukturen bei der freien radikalischen Polymerisation (vergleiche Q,e-Schema⁴⁵). Die Vinylbenzaldehydradikale sind stabiler und bauen bevorzugt ins Copolymer ein. Die Molgewichte des Copolymeren (**32**) lagen unter sonst gleichen Bedingungen etwas höher als bei der Homopolymerisation (**28**) und die Polydispersität ist leicht angestiegen. Dies ist durch die geringere Konzentration an Aldehyd bei der Copolymerisation zu deuten. Durch den ungleichen Einbau der beiden Monomere steigt die Polydispersität an. Im Gegensatz zum Homopolymer (**28**), bei dem bis 230°C kein Glasübergang festgestellt wurde, zeigt die DSC-Kurve beim Copolymeren (**32**) einen Glasübergang bei 110°C, was auf den Einbau des Styrols zurückzuführen ist.



Die polymeranaloge Umsetzung des Copolymeren (**32**) mit Isopropylhydroxylamin (**18**) zum Polynitron (**33**) verlief vollständig. In Tabelle 11 sind die Molgewichte des Nitrons aufgeführt. Auch sie zeigen die Gewichtszunahme der Kondensationsreaktion zum Polynitron (**33**). Die Differenzen im Molgewicht entsprechen ziemlich genau den zu erwartenden und theoretisch berechneten Werten.

Tabelle 11 : Molekulargewichte und Polydispersität des Copolymeren (**32**) und des daraus erhaltenen Polynitrons (**33**)

	UV-Signal (32)	RI-Signal (32)	UV-Signal (33)	RI-Signal (33)
M_n [g/mol]	14900	15600	16300	18800
M_w [g/mol]	25000	20200	25100	26500
PD	1,68	1,3	1.54	1.40

Der Verlauf der Zyklisierung durch Bestrahlung ist in Abbildung 21 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass noch geringe Mengen an Nitron vorhanden sind, da die Nitronbande bei 302 nm nach 30 Sekunden noch nicht vollständig abgebaut wurde.

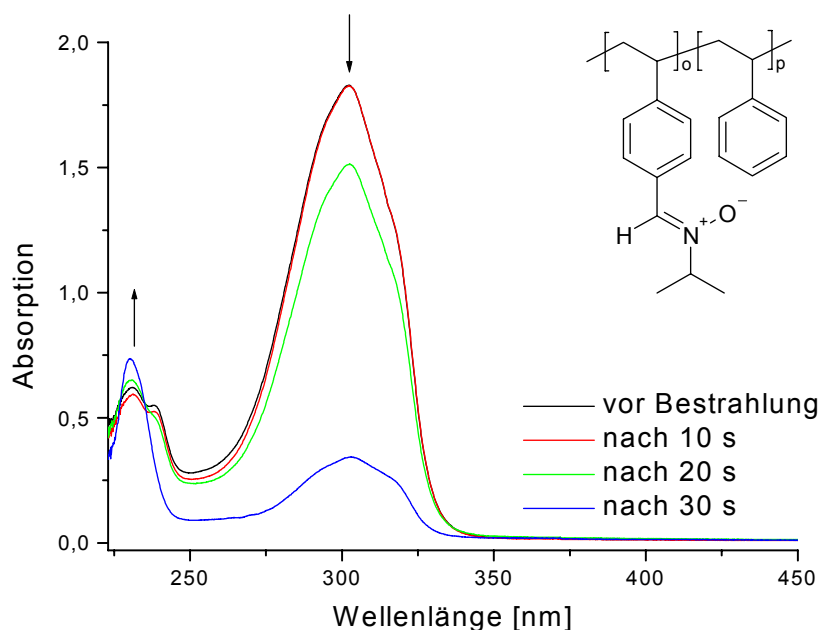


Abbildung 21 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **33** während der Bestrahlung

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 22) zeigt, dass noch etwa 20 % der Nitronverbindung nach dem Bestrahlen vorhanden sind und damit die Zyklisierung zu 80 % erfolgte. Längere Bestrahlungszeiten von weiteren 30 Sekunden führten aber nur zu Zersetzungsprodukten. Die optimale Bestrahlungszeit für dieses System muss damit unter einer Minute liegen.

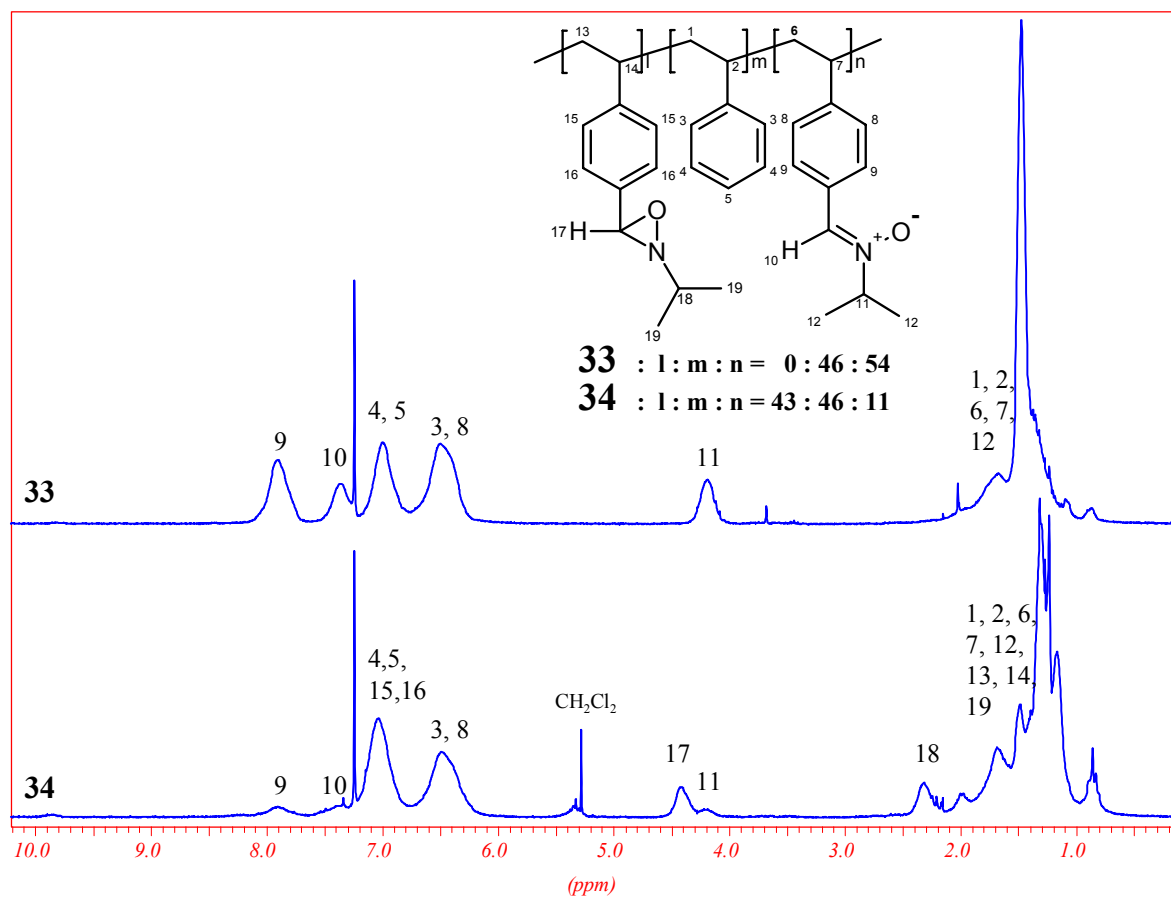


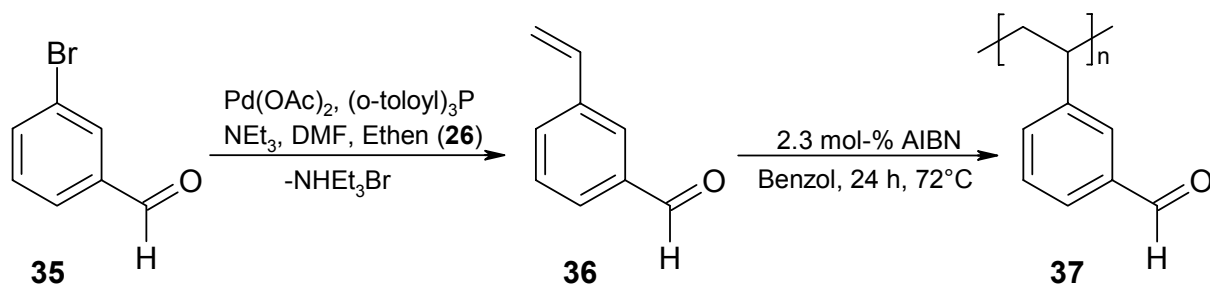
Abbildung 22 : Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Polynitrons (**33**) und des Polyoxaziridins (**34**)

Den Umsatz der Zyklisierung kann leicht NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Die Signale 9 (aromatische Protonen *ortho* zur Nitrongruppe), 10 (carbonylanaloges Proton der Nitrongruppe) und das Methinproton des Isopropylrestes verlieren bei der UV-Bestrahlung an Intensität bzw. verschwinden. Nach der Zyklisierung erscheint das Proton 9 als Signal 17 bei 4,4 ppm. Das Methinsignal 11 shiftet zu höherem Feld bei 2,3 ppm als Signal 18. Das Aromatensignal bei 7,1 ppm gewinnt durch die Protonen 16 an Intensität. Alle anderen Signale erfahren keine signifikanten Verschiebungen, so dass sie sich durch die Breite der Peaks kaum ändern.

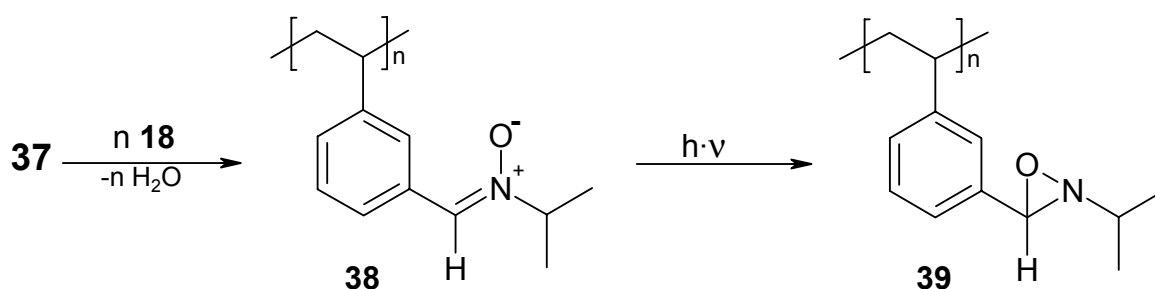
2.8.2 Polymere von 3-Vinylbenzaldehydisopropylnitron

Wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben wurde analog aus *m*-Brombenzaldehyd (**35**) mit Ethen (**26**) 3-Vinylbenzaldehyd (**36**) hergestellt, wobei aber nur eine Ausbeute von ca. 55 % erreicht wurde. Dies lässt sich auf die Wechselwirkungen des Palladiumkomplexes mit der

Aldehydfunktion zurückführen, der bei dem *meta*-Produkt näher an der Aldehydfunktion ist als bei dem *para*-Produkt.



Die Polymerisation von **36** unter den bekannten Bedingungen (2,3 mol% AIBN, 24 h bei 72°C) lieferte das entsprechende Polymer (**37**) in reiner Form und 70%iger Ausbeute. Aufgrund der abgeknickten und nicht linearen Struktur des Polymeren zeigt die DSC-Messung im Gegensatz zum *para*-substituierten Polymer ein Glasübergang bei nur 108°C. Die Molekulargewichte liegen jedoch höher als beim Poly(4-vinylbenzaldehyd): Das zahlenmittlere Molgewicht (M_n) liegt bei 12500 g/mol, das gewichtsmittlere (M_w) bei 42000 g/mol und damit die Polydispersität bei 3,45. Die polymeranaloge Umsetzung von **37** zum Nitron (**38**) verlief wie in fast allen Fällen quantitativ.



Die GPC-Messungen zeigten, dass die Polydispersität von **38** sich nur geringfügig auf 3,53 erhöht hat. Dies ist ein Indiz für einen vollständigen Umsatz ist, weil sonst die Uneinheitlichkeit viel größer werden müsste.

Die UV-Bestrahlung des Polynitrons (**38**) führte mit praktisch vollständigem Umsatz zum entsprechenden Polyoxaziridin (**39**), da im $^1\text{H-NMR}$ - sowie im IR-Spektrum keine Nitronsignale zu detektieren sind. Der Abbau der Nitronbande ist in Abbildung 23 dargestellt und zeigt wie auch Abbildung 17, dass zu Beginn der Bestrahlung keine Zyklisierung stattfindet.

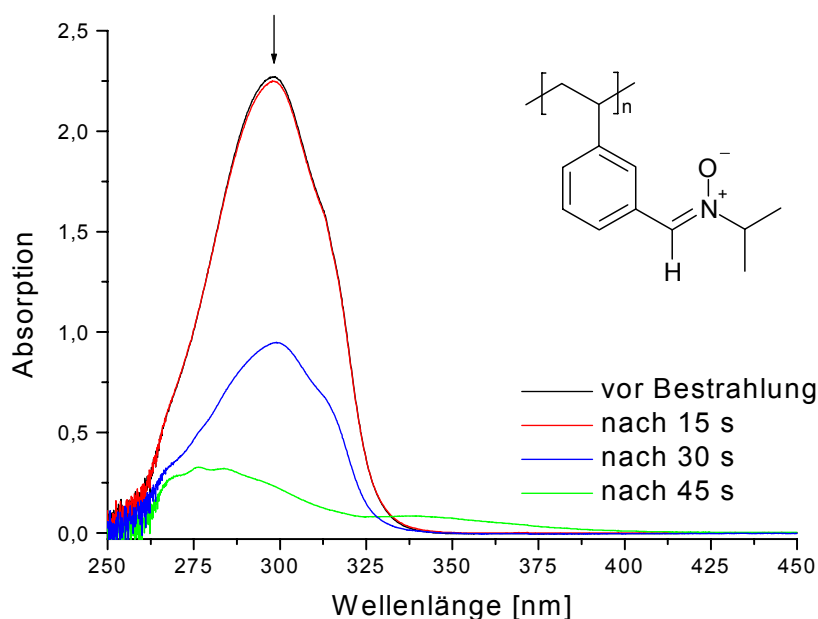


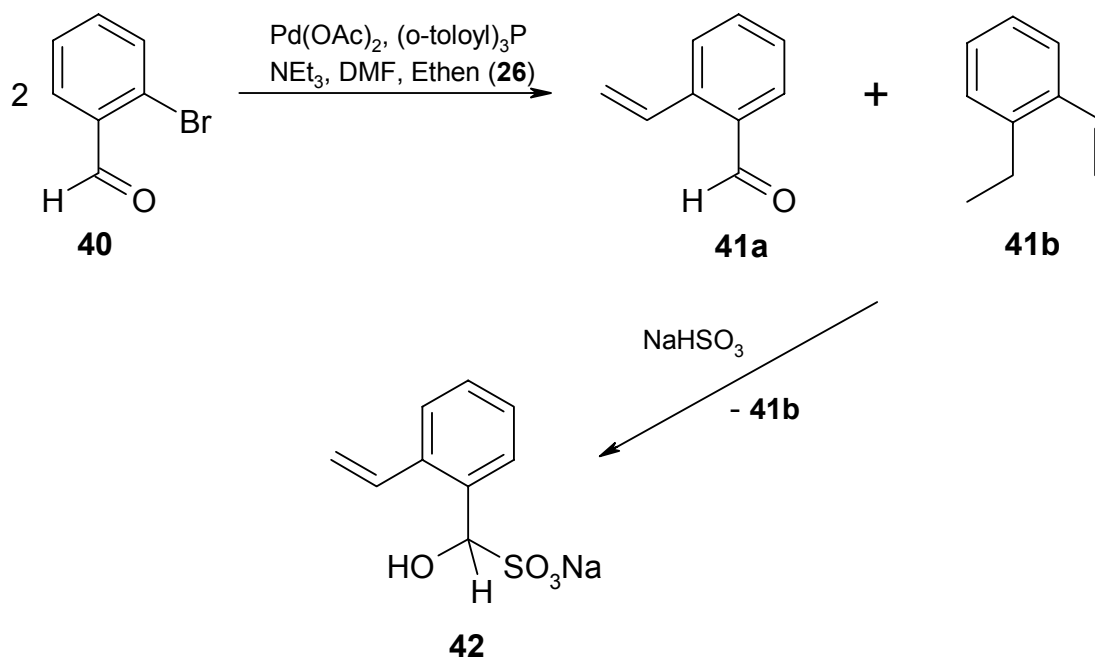
Abbildung 23 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **38** während der Bestrahlung

2.8.3 Polymere von 2-Vinylbenzaldehydisopropylnitron

Die Heckreaktion von *o*-Brombenzaldehyd (**40**) führte nicht nur zum gewünschten polymerisierbaren Aldehyd (**41a**). Stattdessen wurde eine Mischung aus 45 % 2-Vinylbenzaldehyd (**41a**) und 55 % 2-Ethylstyrol (**41b**) erhalten. Die Trennung der beiden Substanzen stellte sich als schwierig heraus, wobei ohnehin noch geringe Mengen an 2-Brombenzaldehyd vorhanden waren. Säulenchromatographie führte zu einer Anreicherung des 2-Vinylbenzaldehyds durch Abtrennung von geringen Mengen an 2-Ethylstyrol. Destillativ konnte auch keine Trennung erreicht werden. Anhand des FD-Massenspektrums und mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums konnte die Substanzmischung erst identifiziert werden: Ersteres zeigt ein sehr intensitätsstarkes Signal bei 132 g/mol und zwei schwache Signale bei 157 und 185 g/mol. Letztere sind Brombenzol und dem Edukt (**40**) zuzuordnen. Die beiden Verbindungen (**41a** und **41b**) zeigen die gleiche Molmasse von 132 g/mol.

Gemäß dem Mechanismus der Heck-Reaktion (Abschnitt 2.8) könnte auch eine Abspaltung von Kohlenmonoxid katalysiert werden. Es bildet sich der Palladiumkomplex durch oxidative Addition, der dann Ethylen anlagert. Durch die benachbarte Lage des Broms zum Aldehyden tritt das Palladium in Wechselwirkung mit der Carbonylfunktion. Das Kohlenmonoxid wird demnach aus der Aldehydfunktion eliminiert, wobei das koordinierte Ethylen insertiert wird.

Es findet praktisch ein Ligandenaustausch am Palladium statt. Durch nochmalige Koordination von Ethen wird nun die eigentliche Heckreaktion vollzogen, was zu dem 2-Ethylstyrol (**41b**) führt. Diese Nebenreaktion ist nur bei der *ortho*-Verbindung möglich, da es dort die räumlichen Verhältnisse zulassen, dass das stark im Unterschuss eingesetzte Palladium gleich zwei Reaktionen katalysiert.

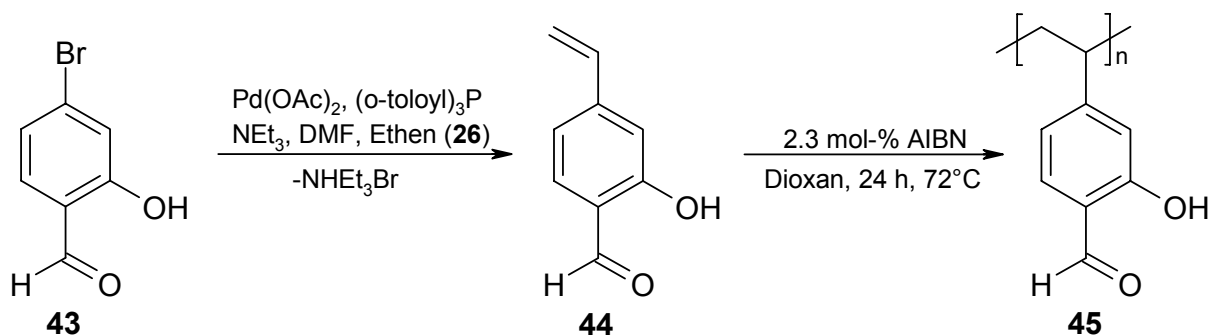


Der Versuch, den 2-Vinylbenzaldehyd (**41a**) mit NaHSO_3 als Bisulfitaddukt (**42**) auszuschütteln⁴⁶ gelang zwar, aber die anschließende Zersetzung des Adduktes mit 2N Schwefelsäure misslang. Die radikalische Polymerisation von **42** in Wasser führte zu einem diffusen Gemisch, das bisher nicht getrennt werden konnte. Demzufolge gelang bisher die Synthese eines polymeren Nitrons auf Basis des 2-Vinylbenzaldehyds nicht.

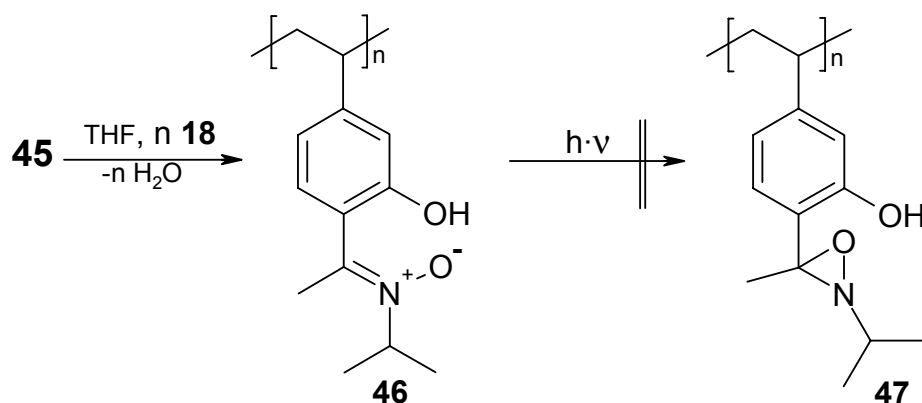
2.8.4 Polymere von 2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron

Da die Heck-Reaktion für funktionelle Gruppen nicht so anfällig sein sollte⁴⁴, wurde versucht 2-Hydroxy-4-brombenzaldehyd (**43**) mit Ethen (**26**) zum 2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehyd (**45**) umzusetzen. Die Hydroxygruppe scheint doch diese Reaktion zu stören, da die Ausbeute unter den Standardbedingungen mit ca. 50 % niedriger liegt als bei der Herstellung von 4-Vinylbenzaldehyd (**27**) und 3-Vinylbenzaldehyd (**36**). Die anschließende Polymerisation in Dioxan, Benzol vermochte das Monomere nicht zu lösen, unter den gewählten Standardbedingungen ergab in einer Ausbeute von 60 % den Polyaldehyd (**45**). Die

Ausbeuten lagen damit etwas niedriger als bei den Polymeren **28** und **37** mit 75 % bzw. 70 %. Der Inhibitoreffekt der den Phenolen konnte hier überraschenderweise nicht festgestellt werden, denn die Molekulargewichte lagen mit einer Polydispersität von 4,0 und einem gewichtsmittleren Molgewicht von $M_w = 34000$ g/mol im Vergleich zu den sonst synthetisierten Polyaldehyden **28** und **37** relativ hoch. Im Gegensatz zu den anderen polymeren Aldehyden konnte in der DSC-Kurve ab ca. 200°C Zersetzung beobachtet werden.



Die Umsetzung von **45** mit Isopropylhydroxylamin (**18**) zum polymeren Nitron (**46**) in THF verlief quantitativ, was durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren nachgewiesen wurde.



Die Bestrahlung des in THF gelösten Nitrons (**46**) führte nicht nur zu einem Abbau der Nitronbande bei 343 nm, sondern zu einem Abbau aller Banden (286 nm, 343 nm) im UV-Spektrum. Die UV-Banden nehmen im gleichem Verhältnis ab und längeres Bestrahlen über 80 Sekunden hinaus führt kaum noch zu einem Intensitätsverlust, was in Abbildung 24 zu sehen ist. Da Tetrahydrofuran aber erst ab 260 nm für UV-Licht durchlässig ist, wurde nur ein Ausschnitt des UV-Spektrums abgebildet. Es hat den Anschein, dass Poly(2-hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (**46**) sich durch UV-Bestrahlung nicht zum entsprechenden Polyoxaziridin zyklisieren lässt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der bestrahlten Substanz (**47**) zeigte die Polymersignale kaum noch und das Spektrum war von relativ scharfen Signalen überlagert, die wohl niedermolekularen Verbindungen zuzuordnen sind. Das

Dünnschichtchromatogramm zeigte auch eine Vielzahl von Verbindungen. Somit wurde das Polymer durch UV-Bestrahlung abgebaut, nachdem keine Zyklisierung erfolgt ist.

Da der einzige Unterschied zwischen den schon synthetisierten polymeren Nitronen (**23**, **29**, **33**, **38**) und **46** die Hydroxygruppe ist, muss diese funktionelle Gruppe für das Verhalten bei UV-Bestrahlung verantwortlich sein. Es besteht die Möglichkeit, dass sich das relative acide Proton des Phenols an die Nitrongruppe anlagert bzw. Wasserstoffbrückenbindungen bildet, so dass der 1,3-Dipol stabilisiert wird und somit kein UV-induzierter Ringschluss mehr stattfinden kann.

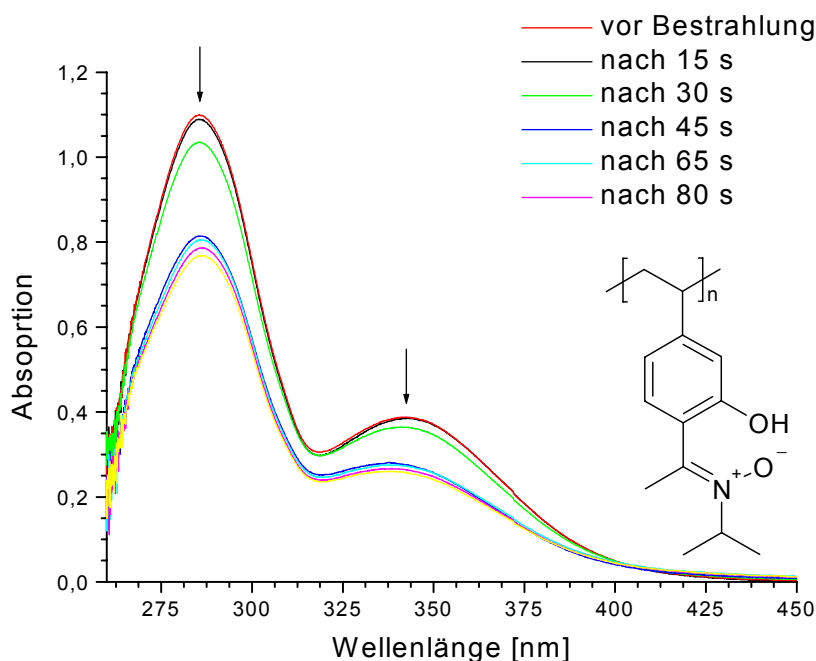
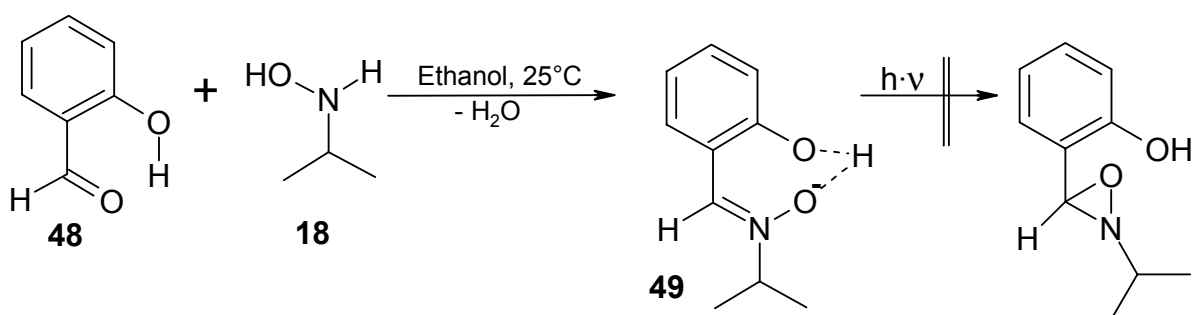


Abbildung 24 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **46** während der Bestrahlung

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine niedermolekulare Modellsubstanz hergestellt. Aus Salicylaldehyd (**48**) und Isopropylhydroxylamin (**18**) wurde bei Raumtemperatur in Ethanol als Lösemittel das Salicylaldehydisopropylnitron (**49**) synthetisiert.



Die UV-Bestrahlung von **49** in THF lieferte das gleiche Ergebnis wie die Bestrahlung des Polynitrons **46**. Die Banden bei 283 nm und 332 nm zeigen zwar einen Intensitätsverlust, aber die Abnahme zeigt das gleiche Verhältnis und im Bereich bei 250 nm entsteht keine neue Bande (Abbildung 25), so dass keine Zyklisierung stattgefunden hat.

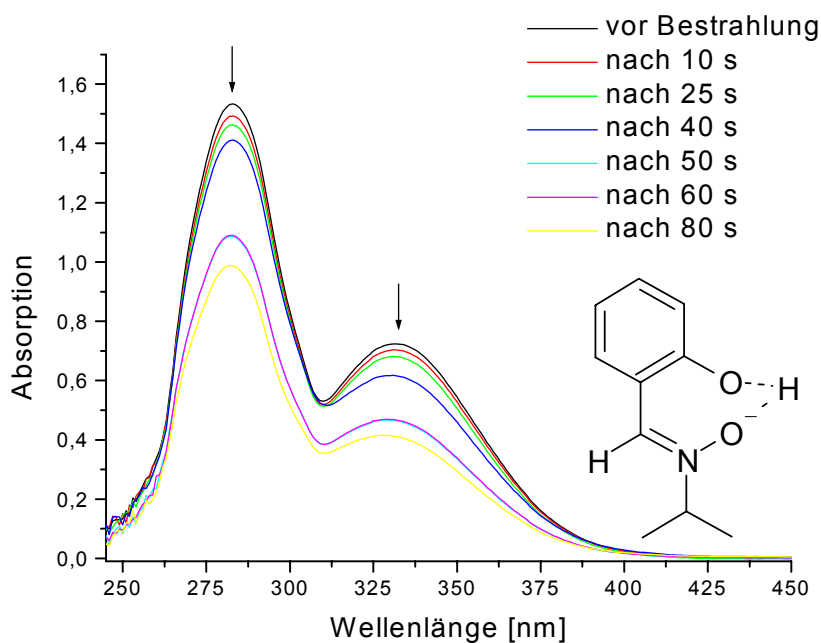
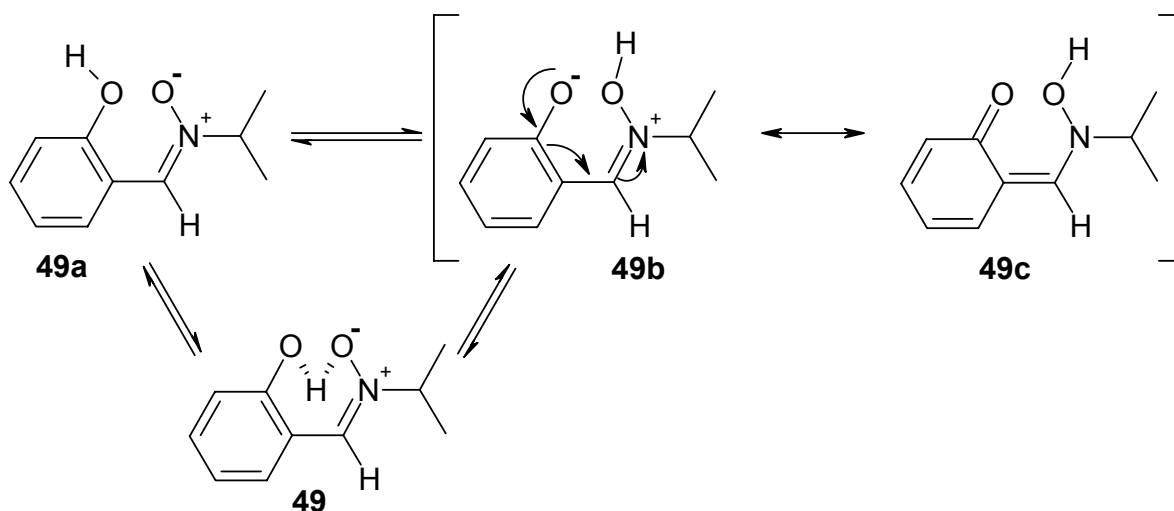


Abbildung 25 : Änderung der UV-Absorption des Nitrons **49** während der Bestrahlung

Im Schema 14 sind die möglichen mesomeren bzw. tautomeren Grenzstrukturen des Salicylaldehydisopropylnitrons (**49**) dargestellt.



Schema 14 : Grenzstrukturen des Salicylaldehydisopropylnitron (**49**)

Im IR-Spektrum von **49** ist keine Ketobande bei ca. 1700 cm^{-1} zu erkennen, wie es die mesomere Form **49c** andeutet. Des weiteren liegt bei 1152 cm^{-1} die N-O-Streckschwingung und es sind noch aromatische Signale über 3000 cm^{-1} vorhanden, weshalb die Struktur **49c** damit völlig ausscheidet. Ein Unterschied zwischen Struktur **49a** bzw. **49b** kann anhand des Infrarotspektrums nicht gemacht werden. Das NMR-Spektrum von **49** (Abbildung 26) lässt sich nur mit Struktur **49a** vereinbaren, denn in **49b** sollte das Proton 5 und 6 durch die Zerstörung des 1,3-Dipoles erheblich zu höherem Feld wandern. Eindeutig ist jedoch ein Proton der Phenolgruppe bei $12,61\text{ ppm}$ zu detektieren, was auf eine hohe Acidität schließen lässt. Deshalb ist das Proton sehr mobil, was eine Anlagerung an die Nitrongruppe möglich machen sollte. Jedoch erscheint die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die wahre Struktur von **49** irgendwo zwischen den tautomeren Formen **49a** und **49b** liegen sollte.

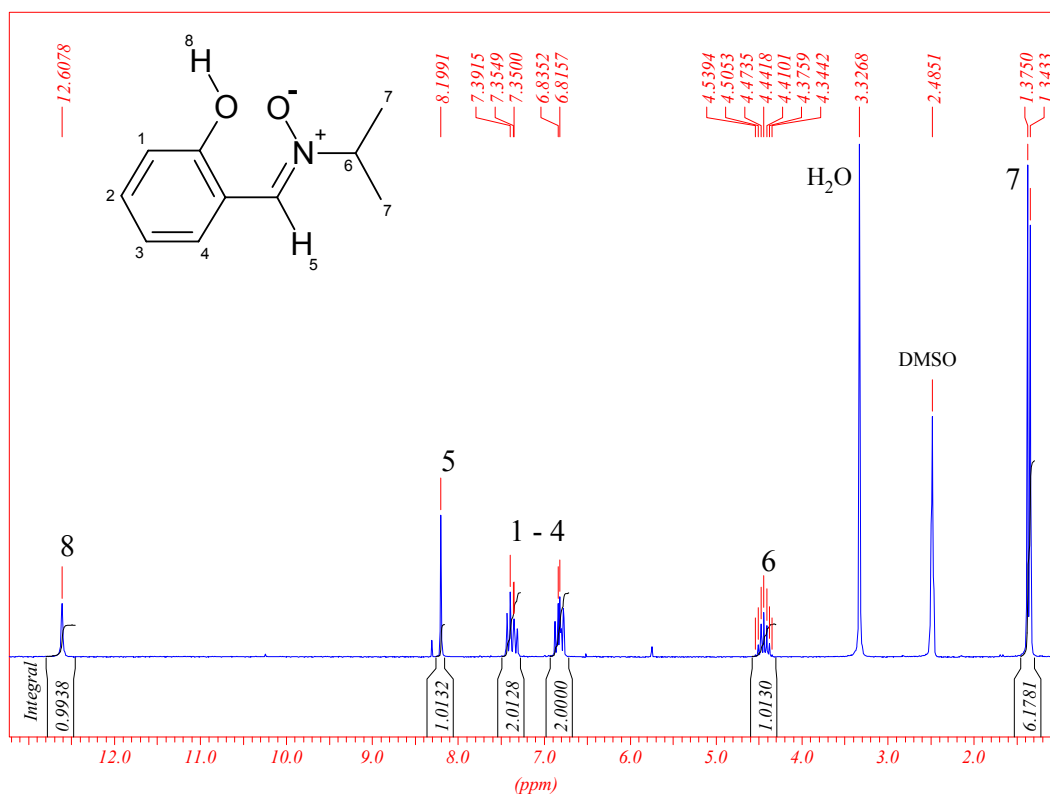


Abbildung 26 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Modellsubstanz Salicylaldehydisopropylnitron (**49**)

Die Röntgenstrukturanalyse von **49** (Abbildung 27) deutet ebenfalls auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Der Winkel zwischen den beiden Sauerstoffen liegt in dem Größenbereich von 140° , die für eine Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung optimal sind. Auch liegen die Sauerstoffe auf der gleichen Seite, so dass es überhaupt zu Wechselwirkungen kommen kann.

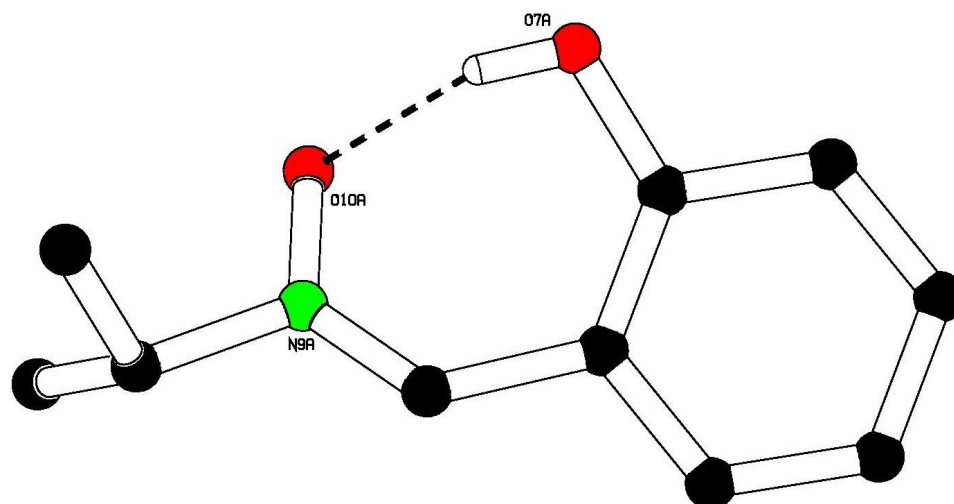
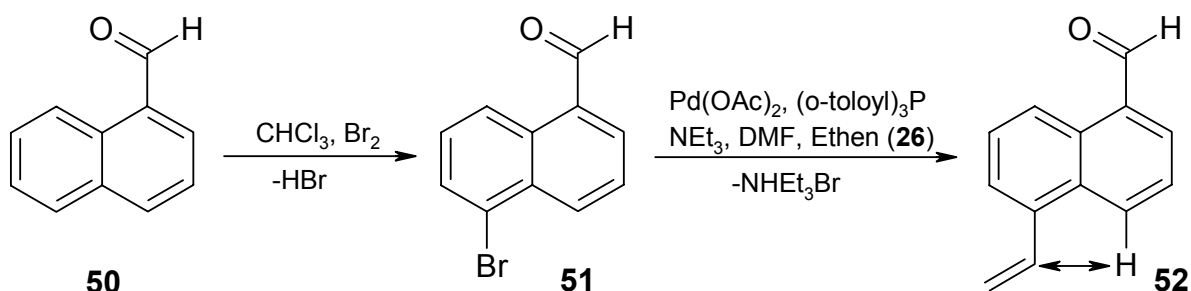


Abbildung 27 : Röntgenstrukturanalyse des Salicylaldehydisopropylnitrons (**49**)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es viele Gründe gibt, die auf die Protonierung der Nitrongruppe hinweisen, jedoch kann sie nicht vollständig bewiesen werden. Demnach ist mit dem Polynitron (**46**) kein Ringschluss zum Polyoxaziridin (**47**) möglich. Jedoch ist eine Zyklisierung der entsprechenden Verbindung, die die Hydroxygruppe in *para*-Position trägt möglich was in Abschnitt 2.9 gezeigt wird.

2.8.5 Polymerisation von Vinylnaphthaldehyd

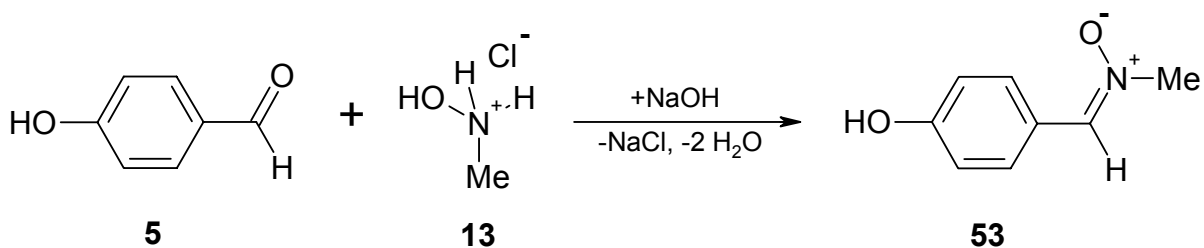
Es wurde versucht, aus einem Naphthaldehyd einen entsprechenden polymerisierbaren Vinylnaphthaldehyden herzustellen. Dazu wurde α -Naphthaldehyd (**50**) in Chloroform mit Brom umgesetzt, wobei nach Ausschütteln mit NaHSO_3 -Lösung und anschließender Zersetzung mit Soda der reine 5-Brom-1-naphthaldehyd⁴⁷ (**51**) erhalten wurde. Eine Bromierung der anderen Positionen findet unter diesen Bedingungen nicht statt. Als einzige bedeutende Nebenreaktion ist die Bildung von 5-Bromnaphthoesäure zu nennen. Unter den vorher beschriebenen Bedingungen wurde der Aldehyd (**51**) mit Ethen (**26**) in einer Heck-Reaktion zum 5-Vinyl-1-naphthaldehyd (**52**) umgesetzt.



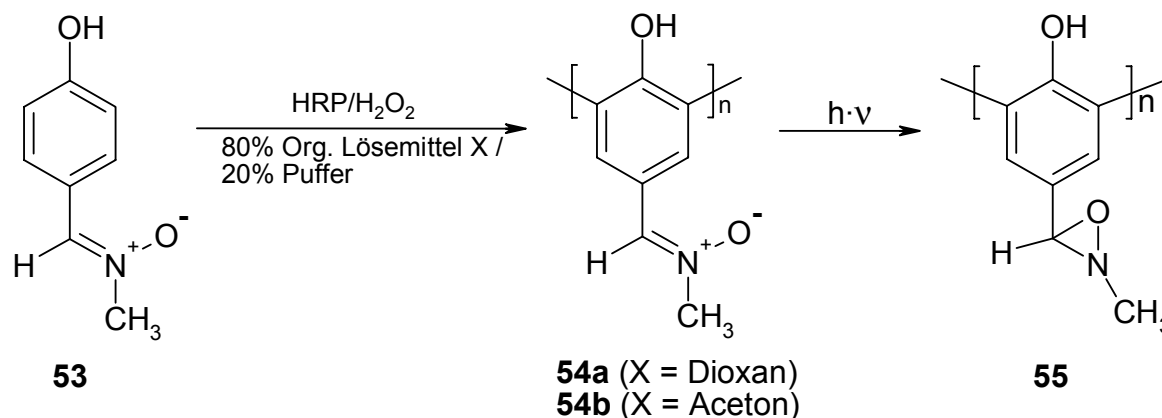
Die anschließenden Versuche der Homopolymerisation unter den üblichen Bedingungen (2,3 mol% AIBN, 24 h bei 72°C) gelang nicht. Auch bei Verwendung von anderen Initiatoren wie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Dibenzoylperoxid und Variieren der Temperatur konnte bislang kein Polymer erhalten werden. Versuche zur Copolymerisation von **52** mit Standardmonomeren sind bislang noch nicht durchgeführt worden. Offensichtlich sind sterische Effekt bei 5-Vinyl-1-naphthaldehyd für die geringe Neigung zur Homopolymerisation verantwortlich.

2.9 Enzymatische Polymerisation von 4-Hydroxybenzaldehyd-methylnitron mit *HRP*

Die enzymatische oxidative Polymerisation von Phenolen mit *Horse Radish Peroxidase* (*HRP*) erfreut sich in der letzten Zeit großem Forschungsinteresse, da es mit diesem System möglich ist, Polykondensate von verschiedenen Phenolderivaten herzustellen, ohne Formaldehyd zu benutzen. *Reihmann* und *Ritter* gelang es Phenole mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen in dem System *HRP*/ H_2O_2 enzymatisch zu polymerisieren, ohne dass diese polymerisierbaren Gruppen angegriffen wurden²⁰. Da Nitron offensichtlich als Radikalinhibitoren wirken und die *HRP*-Polymerisation schon bei Raumtemperatur abläuft, sollte es auf diesem enzymatischen Wege möglich sein, Polynitron direkt herzustellen, ohne dass der polymeranalogue Weg eingeschlagen werden musste und ohne dass eine 1,3-dipolare Cycloaddition stattfindet (vergleiche 1.2.2).



Aus *p*-Hydroxybenzaldehyd (**5**) und Methylhydroxylamin Hydrochlorid (**13**) wurde in ersten Versuchen das entsprechende *p*-Hydroxybenzaldehydmethylnitron (**53**) hergestellt. Die oxidative Polymerisation von **53** zum Oligophenol (**54**) wurde in einer Mischung aus wasserlöslichem organischem Lösemittel (80 Vol.%) und Phosphatpuffer (20 Vol.%) durchgeführt. Dazu wurde die *HRP* in der Monomer Lösung vorgelegt und fünf Stunden lang alle 15 Minuten 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugetropft.



Es wurde festgestellt, dass das Polyphenol **54** länger in Lösung bleibt als gewöhnlich^{20,21}. Auch lagen die Molgewichte von **54** (Tabelle 12) höher als bei den in der Literatur bekannten Polyphenolen mit acylierten Alkoholen oder Amin in *para* Position^{20,21}, die in der Größenordnung von 2000 bis maximal 6000 g/mol lagen. Diese relativ hohen Werte sind auf die relativ polare Nitrongruppe zurückzuführen, welche die Polymerkette länger, d.h. bis zu höheren Molmassen in der wässrigen organischen Lösung hält. Dadurch ist die Polymerisationszeit verlängert, bevor das Polymer ausfällt.

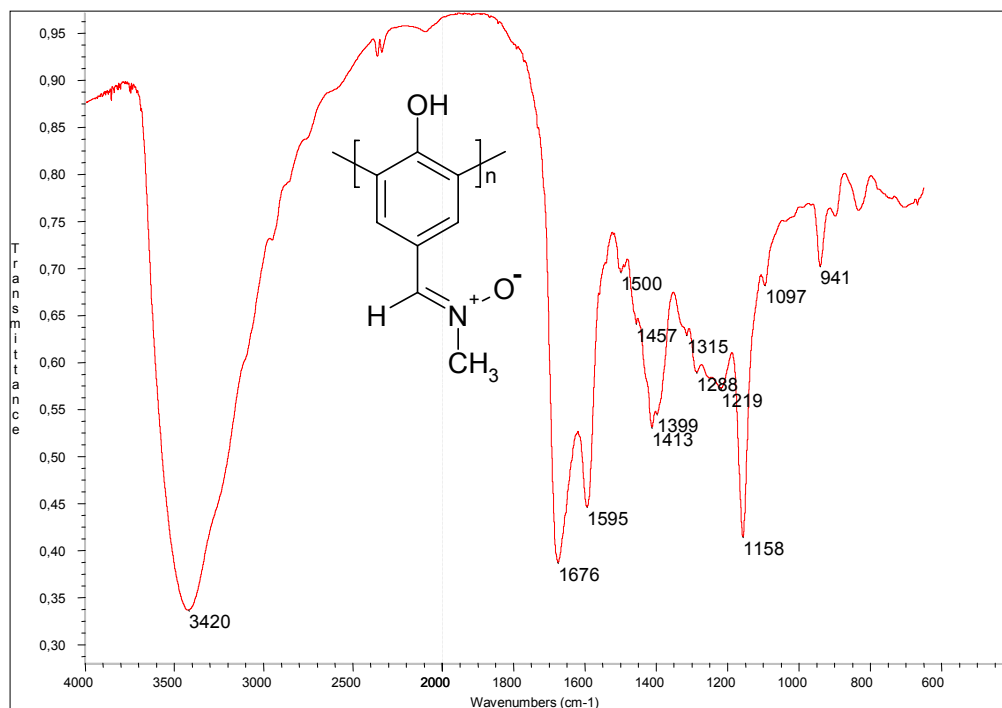
Auch waren die Molgewichte des Oligophenols (**54**) bei Verwendung von Aceton/Wasser als Polymerisationsmedium leicht höher als bei der Polymerisation in Dioxan/Wasser. Durch die höhere Polarität des Acetons wird das Polymer offensichtlich besser und länger gelöst, so dass das Molgewicht leicht ansteigt. Andererseits sind die Polydispersitäten des Polymers **54b** (Aceton/Wasser) im Vergleich zum Polymer **54a** (Dioxan/Wasser) sehr groß.

Tabelle 12 : Vergleich der Molgewichte der Polyphenole **54a** und **54b**

Reaktionsmedium	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Polydispersität PD
1,4-Dioxane / Wasser	1600	8150	5,1
Aceton / Wasser	750	9200	12,2

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **54** zeigt ein relativ scharfes Signal bei 133,5 ppm für die Nitrongruppe und das Signal der Methylgruppe erscheint bei 53,4 ppm. Die aromatischen Signale des Phenolrückgrates sind sehr breit, das es sich um ein sehr steifes Polymer handelt, dass die Signale stark verbreitert. Die Kohlenstoffe in *meta*-Position zum Phenol zeigen breite Signale bei 128,8 ppm. Neue Signale im Bereich um 135 ppm deuten an, dass die enzymatische Polymerisation zu *ortho-ortho*-Verknüpfungen führt.

Auch konnten im IR-Spektrum des Polyphenols **54** keine zusätzlichen Banden um 1100 cm⁻¹ gefunden werden, die auf phenoxyverknüpfte Phenole hindeuten (Abbildung 28). Diese oft beschriebene Nebenreaktion fand hier nicht statt und die Verknüpfungen gehen ausschließlich über die Phenyleneinheiten.

**Abbildung 28** : IR-Spektrum des Polyphenols **54**

Das Signal bei 1158 cm^{-1} ist eindeutig der N-O-Streckschwingung zuzuordnen, was zeigt, dass die Polymerisation in Anwesenheit einer Nitrongruppe stattfand. Mit dieser Polymerisationsmethode ist es offenbar möglich, auf oxidativ-radikalischem Wege ein polymeres Nitron zu erhalten, ohne dass das Nitron als Inhibitor wirkt. Die entstehenden Phenoxyradikale sind sehr gut stabilisiert und reagieren bevorzugt durch Rekombination untereinander zu Dimeren und dann entsprechend weiter zu Oligomeren, ohne dass die Nitrongruppe dabei stört. Jedoch ist in Abbildung 28 auch ein intensitätsstarkes Signal bei 1676 cm^{-1} zu erkennen, was dem Benzaldehydderivat, entstanden durch partielle Hydrolyse der Nitronfunktion von **54**, zuzuschreiben ist. Dies ist durch die bekannte Säure- und Basenlabilität der Nitrone¹ zu erklären. Durch Abschätzungen und Vergleich der N-O-Streckschwingung und der Aldehydbande lässt sich sagen, dass etwa ein Fünftel der Nitrongruppe abreagiert hat.

In Tabelle 13 sind die berechneten und gefundenen Werte der verschiedenen Elementaranalysen zusammengestellt. Für ein hypothetisches Nitronpolymer mit einem P_n von 100 ergeben sich gegenüber dem Monomer geringe Veränderungen, da pro Monomer zwei Wasserstoffe durch die Polymerisation abstrahiert werden. Dadurch wird der prozentuale Anteil der übrigen Elemente größer, wobei der Wasserstoffgehalt abnimmt. Wenn man davon ausgeht, dass das Polymer hygroskopisch ist, ergeben sich relativ hohe Fehlervarianzen für die einzelnen Werte. Vergleicht man aber den erhaltenen Wert für Stickstoff mit den berechneten, so kann ein Hydrolysegrad von etwa 15 % bestimmt werden.

Tabelle 13 : Elementaranalysen der Mono- und Polymere der enzymatischen Polymerisation

	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
berechnet				
Monomer (53)	63,6	5,96	9,27	21,2
Polymer (n = 100)	64,4	4,70	9,40	21,5
Aldehyde (7)	68,8	4,92	0	26,2
Polymer ^{a)}	66,2	5,5	5,1	23,2
gefunden				
Polymer (54)	62,2	4,43	8,17	25,2

^{a)} Berechnet für 50 %ige Hydrolyse der Nitrongruppen

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Polynitron **54** mit ESI-TOF untersucht. Dazu wurde die in DMF gelöste Probe (10 ng/ μ l) in den Methanoleluenten verdünnt. Es wurden die nicht hydrolysierten Nitrongruppen sowie die Aldehydgruppen detektiert. Natürlich kann bei der Probenvorbereitung und während der Messung noch weitere Hydrolyse stattgefunden haben.

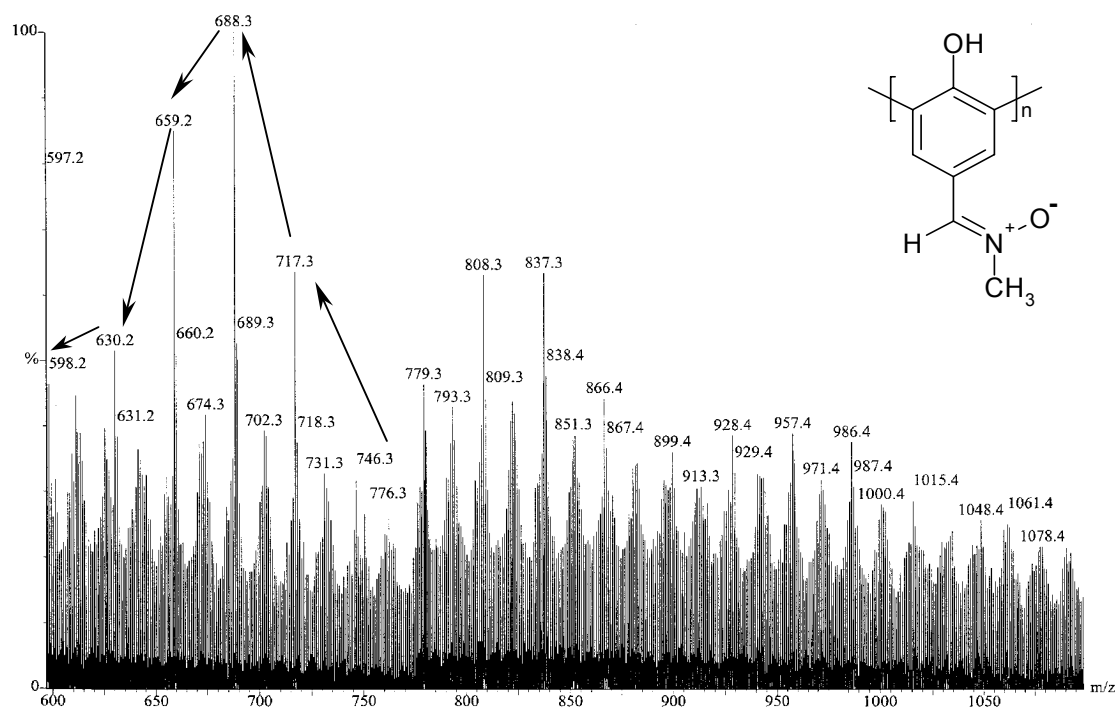


Abbildung 29 : Ausschnitt aus dem ESI-TOF-Spektrum des Polyphenols **54**

In dem Ausschnitt des ESI-TOFs von $m/z = 600$ bis 1100 g/mol (Abbildung 29) sind die in Tabelle 14 erwarteten Molmassen zu sehen, jedoch auch die zu erwartenden Hydrolyseprodukte. Für das Pentamer sind die einzelnen Signale den Hydrolyseprodukten zugeordnet, die immer ein Unterschied von 29 g/mol zeigen. Da jedoch die Signale der reinen Nitrone sehr intensitätsschwach sind, ist zu vermuten, dass das Polynitron **54** bei der Probenpräparation bzw. während der Messung noch weiter hydrolysiert ist.

Tabelle 14 : Molmassen des Polyphenols **54** für verschiedene P_n

P_n	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Heptamer
m/z (berechnet) [g/mol]	598,7	747,9	897,1	1046,3
m/z (gefunden) [g/mol]	598,2	746,3	899,4	1048,4

Das UV-Spektrum von **54** (Abbildung 30) zeigt sehr breite Banden, da durch die Phenylverbrückung eine über einen weiteren Bereich konjugiertes Aromatensystem entsteht. Neben dem Maximum der Nitronbande bei 304 nm müsste auch noch eine Aldehydbande (4-Hydroxybenzaldehyd: $\lambda = 290$ nm) bei etwas geringerer Wellenlänge erscheinen. Aber da als einziges Lösemittel zum Bestrahlen DMF wegen der schlechten Löslichkeit der Polyphenole in Frage kommt, welches erst ab 270 nm für UV-Licht durchlässig ist, ist unter 250 nm keine neue Bande zu erkennen. Jedoch lässt sich eine Abnahme der Intensität beim Bestrahlen auf die Nitronbande und eine Verschiebung des Maximums zu geringeren Wellenlängen feststellen. Aus oben genannten Gründen kann die Intensität aber nicht vollständig abnehmen. Eine geringe Zunahme der Intensität bei 240 nm ist zu beobachten, was auf die Entstehung der entsprechenden Polyoxaziridinen (**55**) zurückzuführen ist. Ein Beweis der Polyoxaziridinstruktur (**55**) ist durch NMR-Spektroskopie aber nicht möglich, da die Signale aufgrund des starren Polymerrückgrates sehr breit sind. Jedoch ist im IR-Spektrum die erwartete Abnahme der N-O-Streckschwingung zu erkennen.

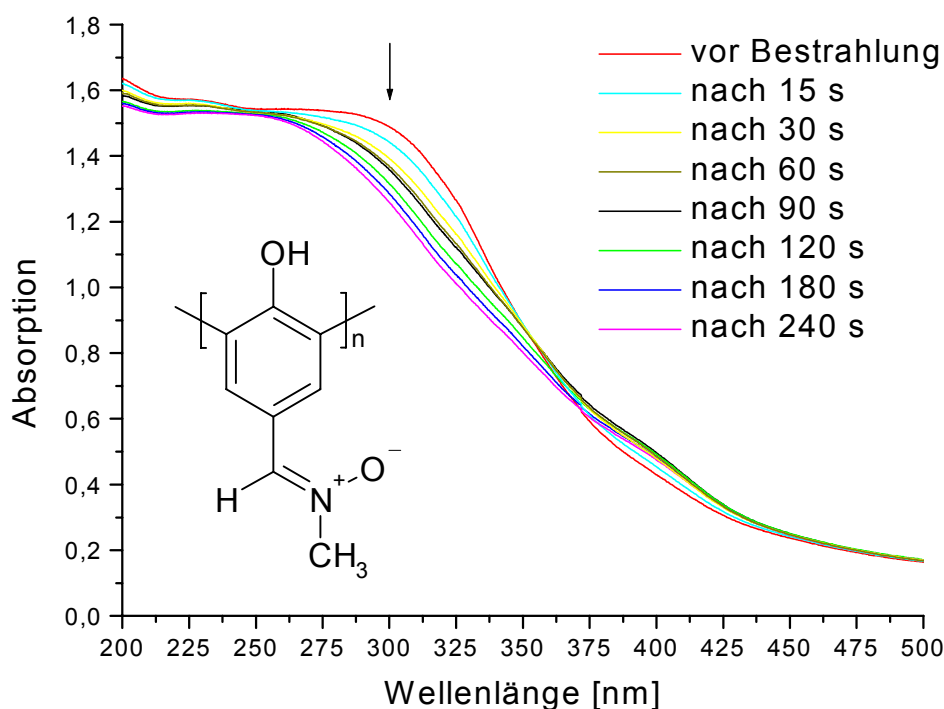
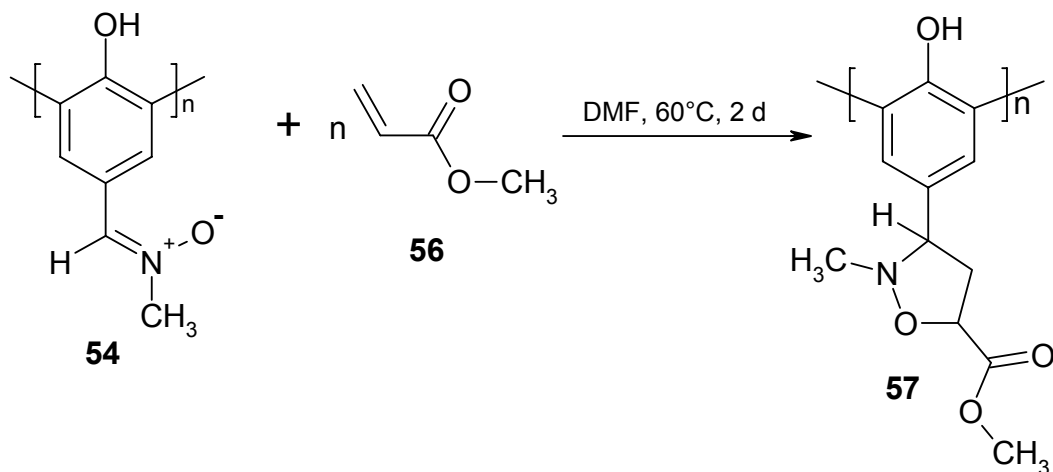


Abbildung 30 : Änderung der UV-Absorption des Polynitrons **54** während der Bestrahlung

Im Gegensatz zum Poly{2-hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron} (**46**) konnte aber beim enzymatisch polymerisierten Poly{4-hydroxybenzaldehydmethylnitron} (**54**) ein UV-

iduzierter Ringschluss zum entsprechenden Oxaziridin (**55**) beobachtet werden. Damit scheint der 1,3-Dipol bei **54** noch reaktiv zu sein.



Dass der 1,3-Dipol erwartungsgemäß durch die OH-Gruppe in *para*-Position nicht gestört wird, zeigt die 1,3-dipolare Cycloaddition des Polynitrons **54** mit Methylacrylat (**56**) zum entsprechenden Cycloadditionsprodukt (**57**). Folglich muss nicht die O-H-Acidität der phenolischen OH-Gruppe sondern deren Position am Ring für die nicht stattfindende Zyklisierung des Poly{2-hydroxy-4-vinylbenzaldehydeisopropylidene} (**46**) zum Polyoxaziridin verantwortlich sein. Des weiteren ist es bei dem enzymatisch erhaltenen Polynitron (**54**) möglich, dass es eine helikale Struktur einnimmt, was die aciden Protonen in einer Art Käfig bindet, welche die Photoreaktion dann nicht stören können.

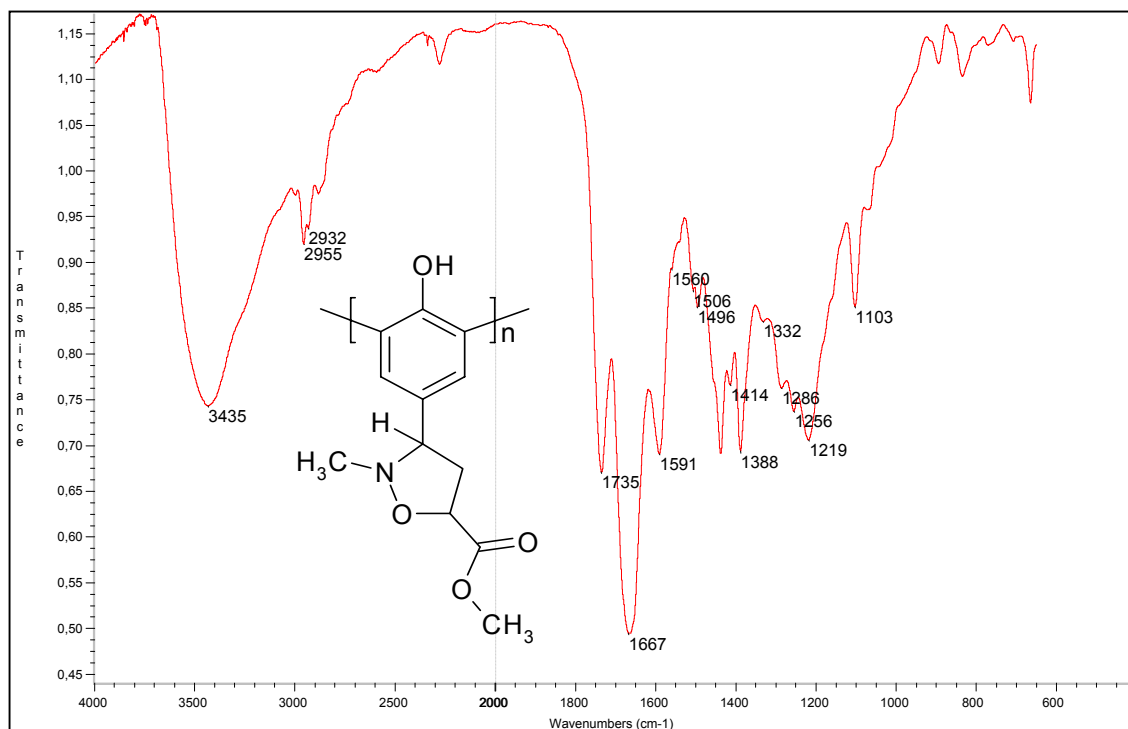
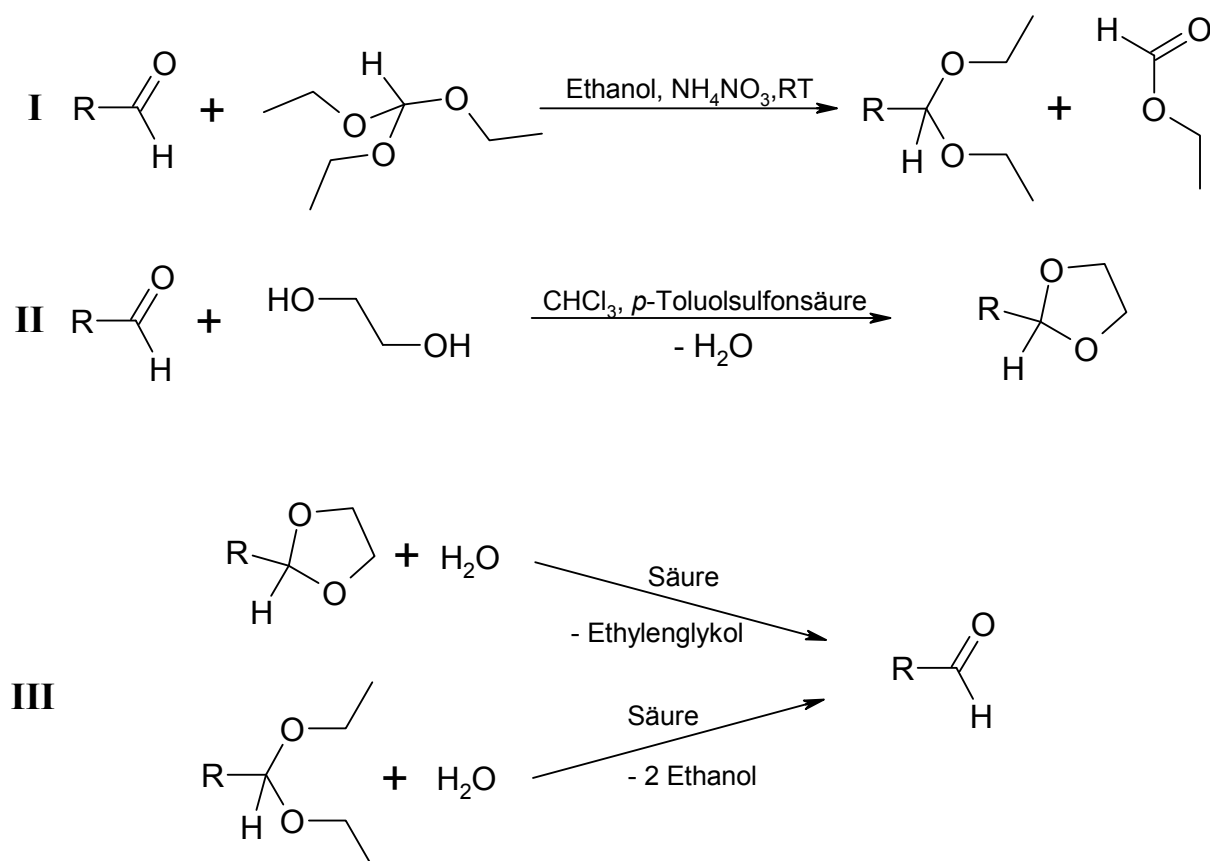


Abbildung 31 : IR-Spektrum des Cycloadditionsproduktes aus **54** und Methylacrylat (**56**)

Durch Vergleich der IR-Spektren (Abbildung 28 und Abbildung 31) ist eindeutig zu sehen, dass die N-O-Streckschwingung bei 1158 cm^{-1} nach der Cycloaddition nicht mehr vorhanden ist und bei 1735 cm^{-1} die Esterbande des Poly(tetrahydrooxazolins) (**57**) erscheint, womit die Existenz und Funktionsfähigkeit des 1,3-Dipols im Polynitron (**54**) bewiesen wäre.

2.10 Schutzgruppenchemie für Aldehyde⁴⁸

Nachdem es gelang, Nitrone enzymatisch mit HRP zu polymerisieren, sollte nun versucht werden, die Molgewichte der Polyaldehyde noch etwas zu steigern. Dazu könnte die Aldehydfunktion als Vollacetal geschützt und anschließend die Polymerisation durchgeführt werden. Nach der Spaltung des Vollacetals sollte dann die Kondensationsreaktion zum Polynitron stattfinden.



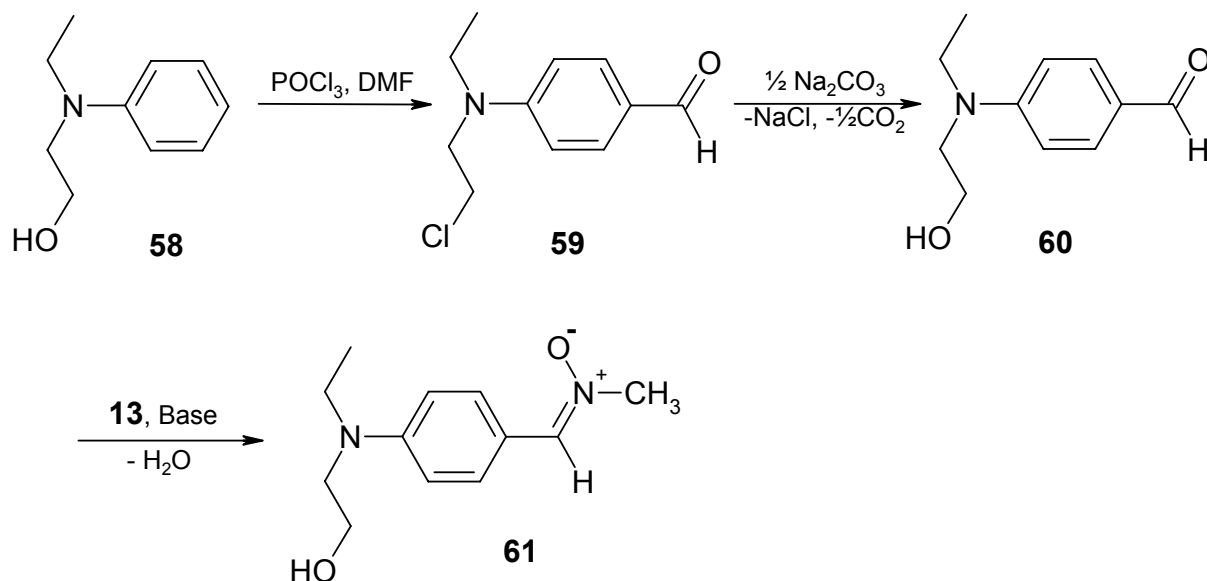
Schema 15 : Acetale als Schutzgruppen für Aldehyde und deren Spaltung

Verschiedene Verfahrensweisen zur Bildung des Vollacetals sind in Schema 15 zusammengestellt: Im ersten Fall (**I**) wurde der polymerisierbare Aldehyd mit Orthoameisensäuretriethylester und Ammoniumnitrat in absolutem Ethanol umgesetzt. Die Ausbeuten lagen allesamt um 70 %. Beim Kochen des Aldehyds mit Ethylenglykol mit katalytischen Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider in Chloroform (**II**) fand häufig schon Polymerisation statt, weshalb die Ausbeuten nicht gesteigert werden konnten. Als Aldehyde dienten der *p*-Vinylbenzaldehyd (**31**) und der *m*-Vinylbenzaldehyd (**36**). Die radikalische Polymerisation unter den üblichen Bedingungen lieferte auch ein Polymer, welches aber nicht wieder vollständig hydrolysiert werden konnte (**III**). Versuche mit verschiedenen Säuren brachten keine Erfolge, was nicht zuletzt durch schlechte Löslichkeit der Säuren in einem Lösemittel, das die Polymeren löst, zu erklären ist. Eine Umsetzung mit Isopropylhydroxylamin zum polymeren Nitron hätte dann eine Mischung verschiedener funktioneller Gruppen (Acetal, Aldehyd, Nitron) zur Folge gehabt. Aus diesen Gründen wurden weiterhin ungeschützte Aldehyde verwendet, die nur relativ niedrige Molgewichte liefern.

2.11 Nitronhaltige Polyethersulfone

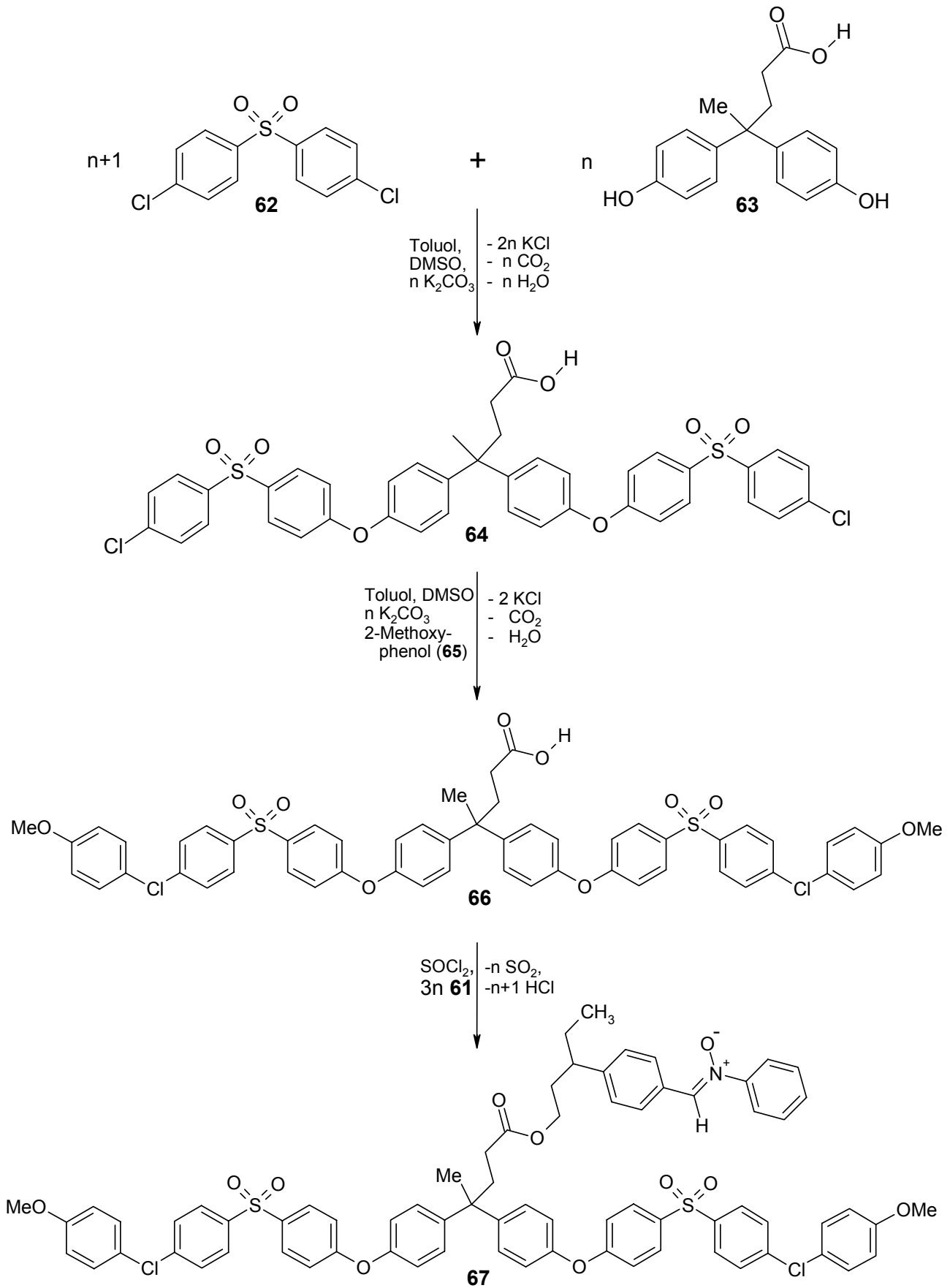
Aus Vorarbeiten von *Ritter et al* ist bekannt, dass Polyethersulfone sehr gute filmbildende Eigenschaften haben⁴⁹. Um entsprechendes photosensitives Material mit Nitrongruppen zu nutzen, ist diese Eigenschaft von Vorteil. Deshalb wurde versucht, eine Nitronfunktion an Polyethersulfone kovalent anzubinden.

In erster Stufe wurde aus *N,N*-Hydroxyethylethylanilin (**58**) durch eine Vilsmeier-Reaktion mit POCl₃ und DMF den 4-(Hydroxyethylethylamino)benzaldehyd (**60**) hergestellt. Die Anwesenheit des sauren Katalysators POCl₃ führte jedoch zu einer nukleophilen Substitution der Alkoholgruppe durch Chlor, woraus Verbindung **59** resultiert. Diese konnte durch Kochen in wässriger alkalischer Lösung ins den gewünschten 4-(Hydroxyethylethylamino)benzaldehyd (**60**) überführt werden.



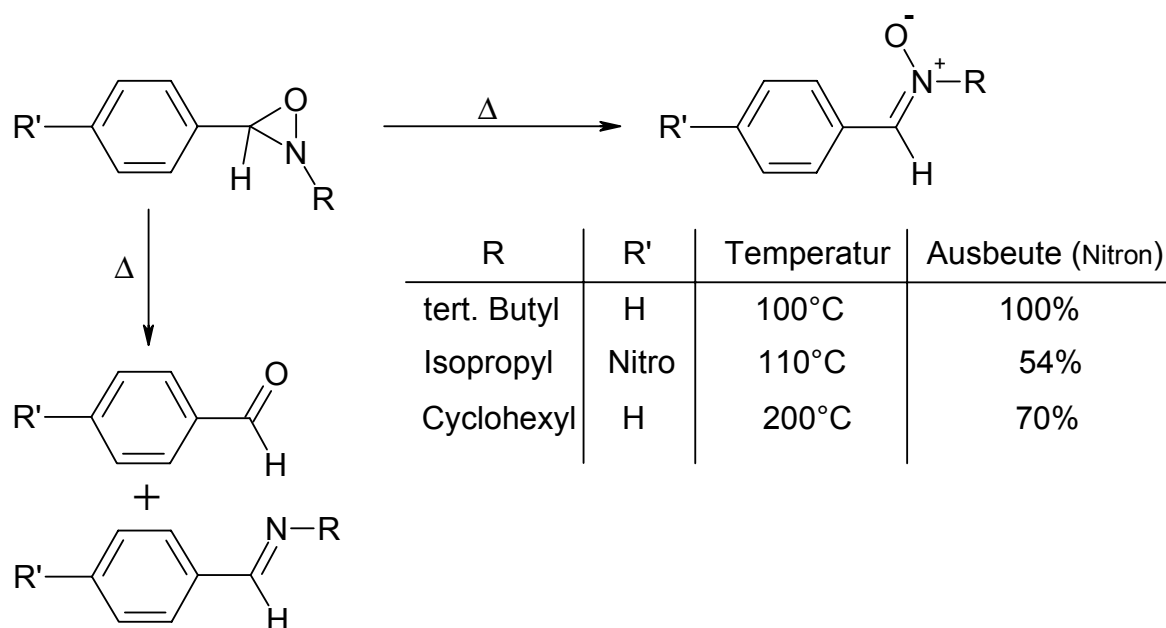
Der Aldehyd (**60**) wurde unter basischen Bedingungen mit *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid (**13**) zum 4-(Hydroxyethylethylamino)benzaldhydimethylnitron (**61**) kondensiert. Durch die Anwesenheit der OH-Gruppe sollte eine Anbindung an das Polyethersulfon (**66**) durch Veresterung möglich sein.

Die Polyethersulfone (**64**) mit einem mittleren *n* von 7 wurden, wie in der Literatur⁴⁹ von *Ritter* et al beschrieben, mit praktisch den gleichen Eigenschaften und Molgewichten hergestellt. Dazu wurde 4,4-Bis(hydroxyphenyl)pentansäure (**63**) in DMSO und Toluol mit einem Überschuss an K_2CO_3 deprotoniert und das entstandene Wasser azeotrop mit Toluol abdestilliert. Durch Zugabe von Bis(4-chlorphenyl)sulfon (**62**) wurde dann die Polykondensation gestartet. Nach der Aufarbeitung des Polyethersulfones (**64**) mit den störenden Chlorendgruppen wurden diese in analoger Weise wie bei der vorher beschriebenen Herstellung mit Methoxyphenol (**65**) zum carbonsäurehaltigen Polyethersulfone (**66**) verkappt. Die Umwandlung der freien Säure mit Thionylchlorid sollte eine Anknüpfung des funktionalisierten Nitrons (**61**) durch Veresterung möglich machen. Um bei der Reaktion entstehende Salzsäure zu binden, wurde ein Überschuss an säurelabilem Nitron eingesetzt. Es konnte jedoch im $^1\text{H-NMR}$ - und im IR-Spektrum praktisch keine Anbindung des Nitrons festgestellt werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keinem anderen Ergebnis. Hydrolyseprodukte wie Benzaldehydderivate konnten auch am Polyethersulfon gebunden nicht detektiert werden, weshalb wohl keine Anbindung und damit auch keine Hydrolyse stattfand. Das Säurechlorid musste entstanden sein, da im IR-Spektrum eine Säurechloridbande bei 1750 cm^{-1} und keine ausgeprägte Säurebande zu detektieren war.



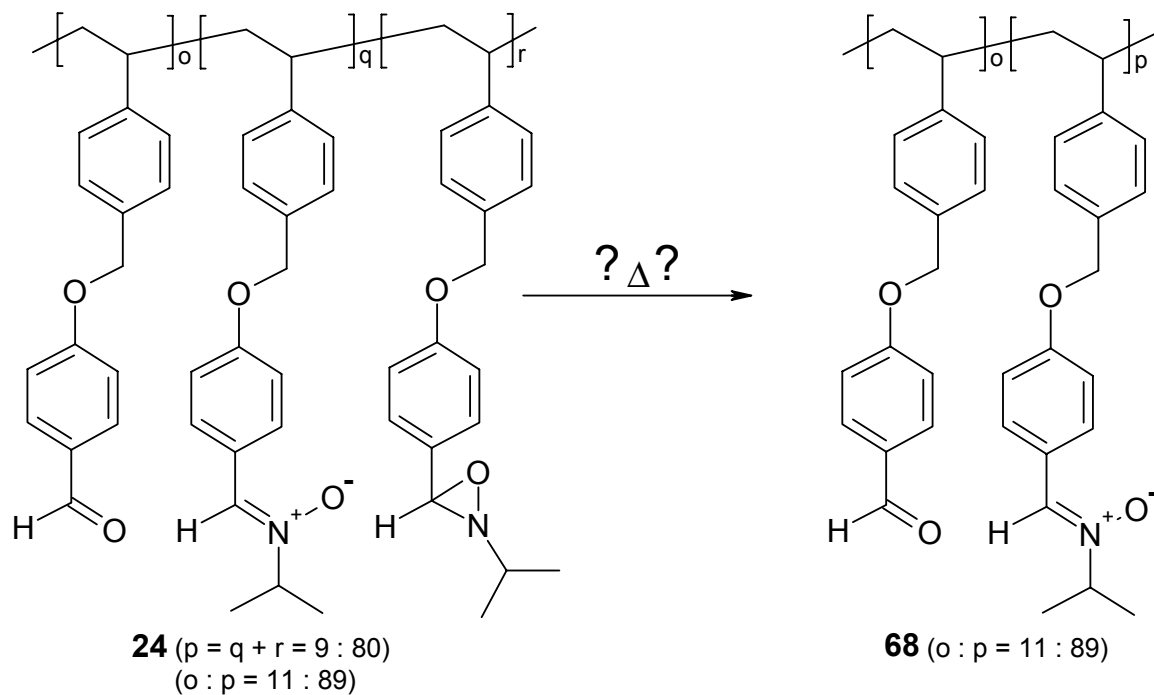
2.12 Ringöffnung von Oxaziridinen zu Nitronen

In der Literatur ist bekannt¹, dass einige spezielle niedermolekulare Oxaziridine sich durch thermische Energiezufuhr wieder zum Nitron öffnen lassen (Schema 16). Jedoch finden Nebenreaktionen wie Zersetzung des Nitrons zum entsprechenden Aldehyd bzw. Keton oder zum Anil statt (vergleiche auch Abschnitt 2.2).



Schema 16 : Thermische Ringöffnung von Oxaziridinen und deren Nebenreaktionen

Bei einem potentiellen Einsatzgebiet der Polynitronen als Beschichtungsmaterial wäre es natürlich von Interesse, wenn die Zyklisierung thermisch reversibel wäre. So könnten nicht nur beschreibbare CDs, sondern auch wiederbeschreibbare CDs aus den Polynitronen hergestellt werden. Dazu müsste jedoch die Ausbeute praktisch quantitativ sein, da sonst die daraus hergestellten Kompakt-Disks schnell altern und Datenverluste aufweisen. Die in Schema 16 aufgeführten Reaktionen laufen meist in relativ hoch siedenden Lösemitteln oder in Substanz ab. Bei polymeren Nitronen ist es jedoch schwer geeignete Lösemittel zu finden, weil sie entweder zu niedrig siedend oder das relativ polare Polymere nicht lösen. Deshalb käme nur DMF (Sdp.: 153°C) oder DMSO (Sdp.: 189°C) in Frage, wobei letzteres bei dieser Temperatur schon zu Nebenreaktionen neigt. Aus diesen Gründen wurde die Reversibilität in Substanz in Form eines Kaliumbromidpresslinges des zyklisierten Nitrons **24** (aus Abschnitt 2.7) überprüft.



Da die Zersetzung des niedermolekularen Benzaldehydphenylnitrons bei etwa 130°C beginnt (vergl. Abschnitt 2.2) und die der polymeren Nitronen ab etwa 175°C (vergl. DSC-Messungen im experimentellen Teil), wurde zuerst zwei Stunden auf 100°C, danach vier Stunden bei 120°C und dann nochmals zwei Stunden bei 150°C temperiert. In Abbildung 32 sind die IR-Spektren des Polyoxaziridins vor und nach der thermischen Behandlung abgebildet.

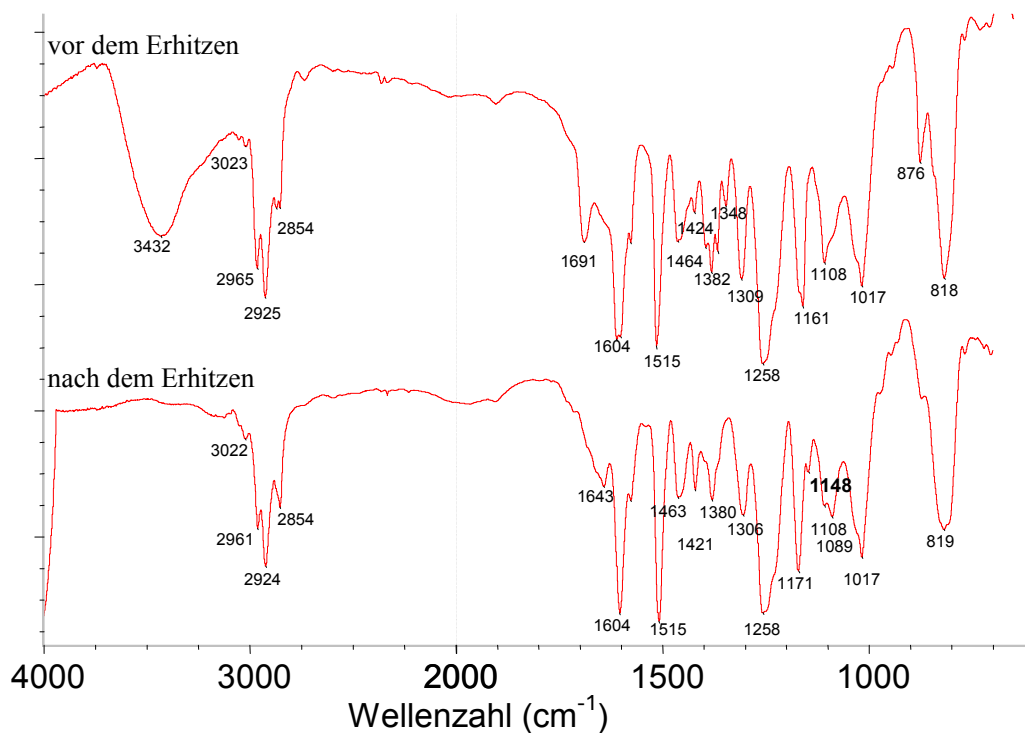


Abbildung 32 : Verhalten des Polyoxaziridines (**24**) bei achtstündigem Erhitzen (100–150°C)

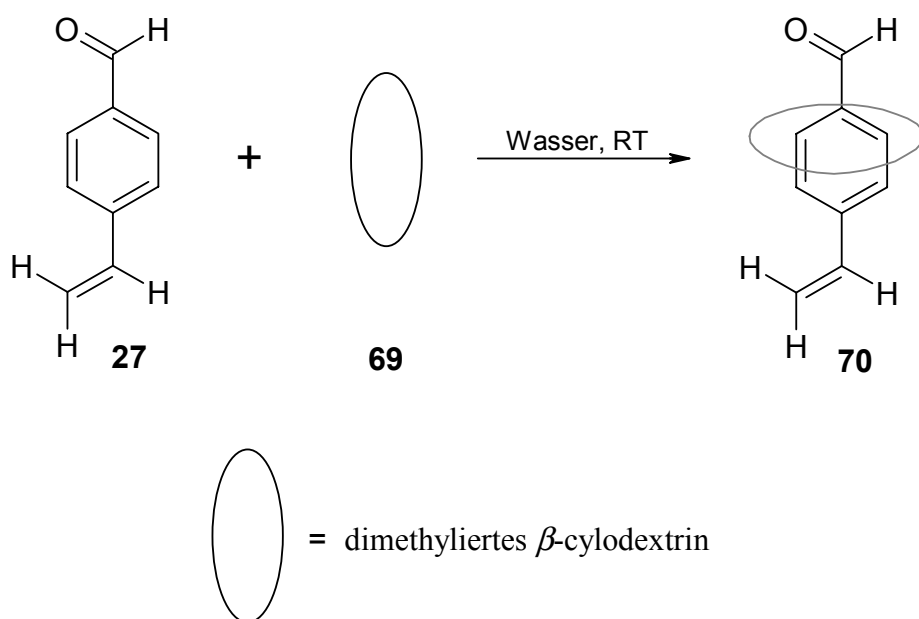
Da die Nitrone doch recht hygroskopisch sind und auch das KBr trotz sorgfältigem Trocknen noch Wasser enthalten kann, ist vor dem Erwärmen die OH-Bande bei 3432 cm^{-1} zu beobachten. Die Nitronbande, die vorher bei 1148 cm^{-1} lag ist nicht mehr zu sehen. Die kleine Bande der noch vorhandenen Aldehydfunktionen liegt bei 1692 cm^{-1} . Nachdem Erhitzen ist die Bande des Wassers verschwunden. Die beiden Spektren unterscheiden sich kaum. Es fällt nur auf, dass geringfügig Nitron entstanden sein muss, was das sonst so intensive Signal der N-O-Streckschwingung bei 1148 cm^{-1} zeigt. Die Aldehydbande ist verschwunden bzw. nur noch als Schulter zu erkennen, was auf Oxidationsprozesse der Carbonylfunktion bei höherer Temperatur hindeutet. Bei 1643 cm^{-1} ist eine neue Bande zu erkennen, die sich schon vor dem Erhitzen als Schulter andeutet. Sie ist der -C=N- Valenzschwingung zuzuordnen. Da das Signal beim Erhitzen intensiver wird, muss wohl das entsprechende Azomethin entstanden sein (siehe Schema 16). Dies sollte auch zu Veränderungen an den Signalen der an den Stickstoff gebundenen Isopropylgruppe führen, was sich im Bereich von 1350 bis 1480 cm^{-1} zeigt. Das neue Signal im Aromatenbereich bei 876 cm^{-1} kann nicht näher zugeordnet werden. Jedoch lässt sich eindeutig feststellen, dass nach acht Stunden praktisch keine Ringöffnung zum Polynitron (**68**) stattgefunden hat. Falls überhaupt eine Reaktion stattfand, dann die Sauerstoffabspaltung zum entsprechenden polymeren Azomethin. Eine thermische Hydrolyse zum polymeren Aldehyden kann durch die IR-Spektroskopie auch ausgeschlossen werden. Unter den gewählten Bedingungen ist keine Reversibilität zu beobachten und es scheint, als ob nur spezielle Oxaziridine in der Lage sind, thermisch den Dreiring zu öffnen.

2.13 Dimethyliertes β -Cyclodextrin bei der Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd

Da die Molekulargewichte bei der radikalischen Polymerisation von Aldehydderivaten immer relativ klein sind, was auf die hohe Übertragungsneigung des Carbonylwasserstoffs zurückzuführen ist, lag es nahe, die Aldehyde als Cyclodextrinkomplexe zu polymerisieren. Unter Umständen könnte das Cyclodextrin als Schutzgruppe die Tendenz des Übertragens verringern. Außerdem ist bekannt, dass Polymerisationen mit Cyclodextrin in Wasser meist höhere Molgewichte liefern^{32,33,35,36,37} als im organischem Medium, da es sich um eine Fällungspolymerisation handelt.

2.13.1 Herstellung und Struktur des *p*-Vinylbenzaldehyd-me- β -CD-Komplexes

Der durch eine Heck-Reaktion hergestellte *p*-Vinylbenzaldehyd (**27**) wurde in einer etwa 35 %igen methylierten β -Cyclodextrinlösung, welche die 1,1-fache molare Menge an benötigtem CD enthält, für etwa zehn Minuten gerührt. Es wurde ein geringer Überschuss an me- β -CD verwendet, da das CD immer geringe Spuren an Wasser enthält und noch geringe Mengen an Edukt *p*-Brombenzaldehyd enthalten sind.



Nach fünfzehnminütigem Rühren wurde die vorher leicht trübe Suspension klar, was auf die Entstehung des Wirt-Gast-Komplexes hinweist. Untersuchungen mittels Dünnschichtchromatographie in Methanol gaben Aufschluss über die Bildung des Komplexes. Der 4-Vinylbenzaldehyd (**27**) zeigt einen R_F -Wert von 0,82, das me- β -CD (**69**) einen von 0,64 und der Wirt-Gast-Komplex (**70**) einen R_F -Wert von 0,43, wobei beim Komplex weder der unkomplexierte Aldehyd noch das freie Cyclodextrin zu detektieren sind. Dies zeigt, dass in kürzester Zeit ein stabiler Wirt-Gast-Komplex entsteht, welcher sogar bei der Dünnschichtchromatographie nicht vom Gast abfädelt.

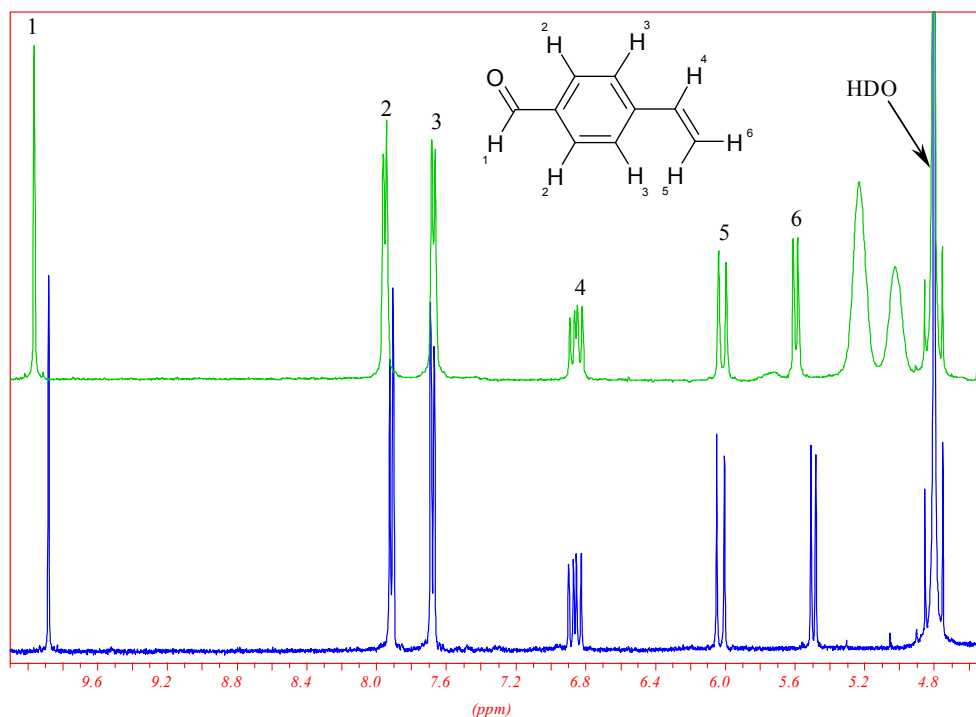
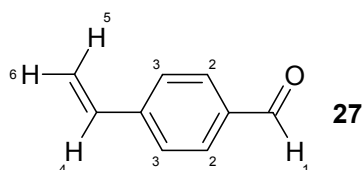


Abbildung 33 : Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des komplexierten (**70**, grün) und des unkomplexierten Benzaldehyds (**27**, blau) in D_2O

In Abbildung 33 sind die ^1H -NMR-Spektren des Benzaldehyds (**27**) und des Wirt-Gast-Komplexes (**70**) in D_2O gegenübergestellt. Die Wasserstoffe 1, 2 und 6 erfahren relativ große Veränderungen, während 3, 4 und 5 kaum beeinflusst werden. Die genauen Werte sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15 : Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von **27** und dem CD-Komplex (**70**)



Wasserstoff Nr.	1	2	3	4	5	6
Shift von 27 [ppm]	9,877	7,911	7,675	6,858	6,024	5,490
Shift von 70 [ppm]	9,957	7,945	7,666	6,849	6,009	5,589
Differenz [ppm]	-0,080	-0,034	0,009	0,009	0,015	-0,099

Eine verdünnte D₂O-Lösung des schlecht löslichen *p*-Vinylbenzaldehyds wurde auf folgende Art hergestellt: 30 mg des Aldehyds wurden in 0,75 ml D₂O suspendiert und eine halbe Stunde gerührt. Nur der in Lösung gegangene Anteil des Aldehyds wurde bei verlängerter Messzeit und Pulsdauer gemessen.

Betrachtet man die Struktur des 4-Vinylbenzaldehyds, so kann man mit Hilfe der bekannten Bindungslängen abschätzen, wie groß die räumliche Ausdehnung ist. Die Länge des Moleküls von der Carbonylfunktion bis zum olefinischen *trans*-Proton liegt etwa bei 8,5 Å und der Durchmesser des aromatischen Ringes bei 4,5 Å. Diese Werte konnten auch durch semiempirische Berechnungen mit PC Spartan Pro⁸ bestätigt werden. Vergleicht man dies mit den bekannten Dimensionen des *me*-β-CD (**69**) mit einer Torushöhe von etwa 7,9 Å und einem Innendurchmesser von 6,0 bis 6,5 Å, so sollte der Gast fast vollständig Platz im Wirt haben und auch aufgrund der Größe gut darin beweglich sein. Die negativen Differenzen der Verschiebungen von Wasserstoff 1 und 2 sind durch Wechselwirkungen, die Elektronendichte verringern, zu erklären. Da der Innenraum des CDs hydrophob und die Aldehydfunktion doch relativ polar ist, sind diese Wechselwirkungen nicht sehr gut und es erscheint auch aufgrund der Größe des Gastes wahrscheinlicher, dass die Aldehydfunktion durch das schmalere Ende hindurch in die wässrige Phase reicht. Durch Wasserstoffbrückenbindungen wird dann die Elektronendichte an der Carbonylfunktion erniedrigt, was sich auch noch auf die *ortho*-ständigen aromatischen Protonen auswirkt. Aufgrund der Lage der Aldehydfunktion sollte das restliche Monomer vollständig im Käfig des *me*-β-CDs verschwinden, wodurch ein Angriff eines hydrophilen Initiators erschwert wird und die Polymerisation verlangsamt oder verzögert werden sollte. Die Wasserstoffe 3-5 zeigen nur geringe Wechselwirkungen mit dem CD, was auf den großen Durchmesser des CDs zurückzuführen ist. Nur der Wasserstoff 6 zeigt eine signifikante negative Differenz, die durch Wechselwirkungen mit den Sauerstoffen des Cyclodextrins, wie z. B. mit dem 2-Methoxy-Sauerstoff zu erklären ist.

Durch ROESY-Messungen können ¹H-NMR-Spektren zweidimensional korreliert werden, wodurch insbesondere Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül über den Raum in Lösung erfasst werdenen⁵⁰, was nähere Informationen über die genaue Struktur des Wirt-Gast-Komplexes geben kann. Dazu wurde ein 2D-ROESY-Spektrum (600 MHz, D₂O) mit reinem methyliertem β-CD aufgenommen, weil beim statistisch methylierten β-CD durch die verschiedenen Methylierungspositionen und dem unzureichenden Methylierungsgrad keine genaue Signalzuordnung möglich ist.

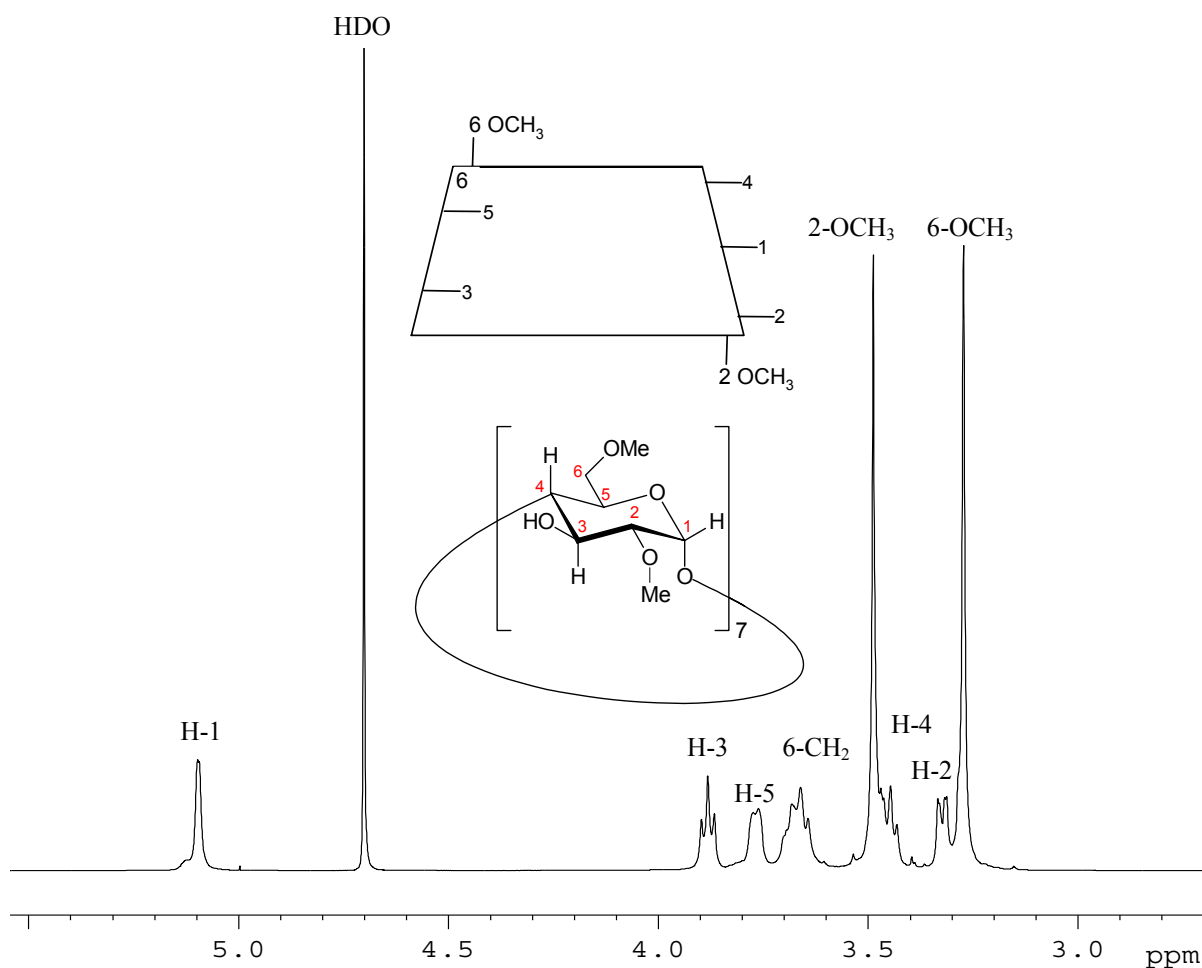


Abbildung 34 : ¹H-NMR-Spektrum des reinem dimethyliertem β -Cyclodextrins und die Lage der Wasserstoffe und der Methoxygruppen im Torus

In Abbildung 34 wurden die Signale dem CD zugeordnet und es ist zu sehen, dass die Wasserstoffe am Kohlenstoff 3 und 5 in das Innere des Torus zeigen, die am Kohlenstoff 1, 2 und 4 nach außen. Die Methoxygruppen an Position 2 bzw. 6 zeigen jeweils senkrecht zur Thorusöffnung nach unten bzw. oben, wobei die Methylengruppe sich zwischen Position 5 und 6-OCH₃ befindet und die Wasserstoffe nach innen und nach außen zeigen. In Abbildung 35 ist der wichtige Ausschnitt des zweidimensionalen ROESY-Spektrums gezeigt, welcher näheren Aufschluss über die Wechselwirkungen des Gastes mit dem Wirt gibt. Da die Lage der einzelnen Protonen des methylierten β -Cyclodextrins konzentrationsabhängig und auch vom Gast abhängig sind, liegen im zweidimensionalen Spektrum (Abbildung 35) die Signale des Protons von Position 5 und der Methylengruppen an Position 6 nicht mehr getrennt voneinander vor, dafür lassen sich aber die Protonen an Position 2 und 4 getrennt voneinander betrachten.

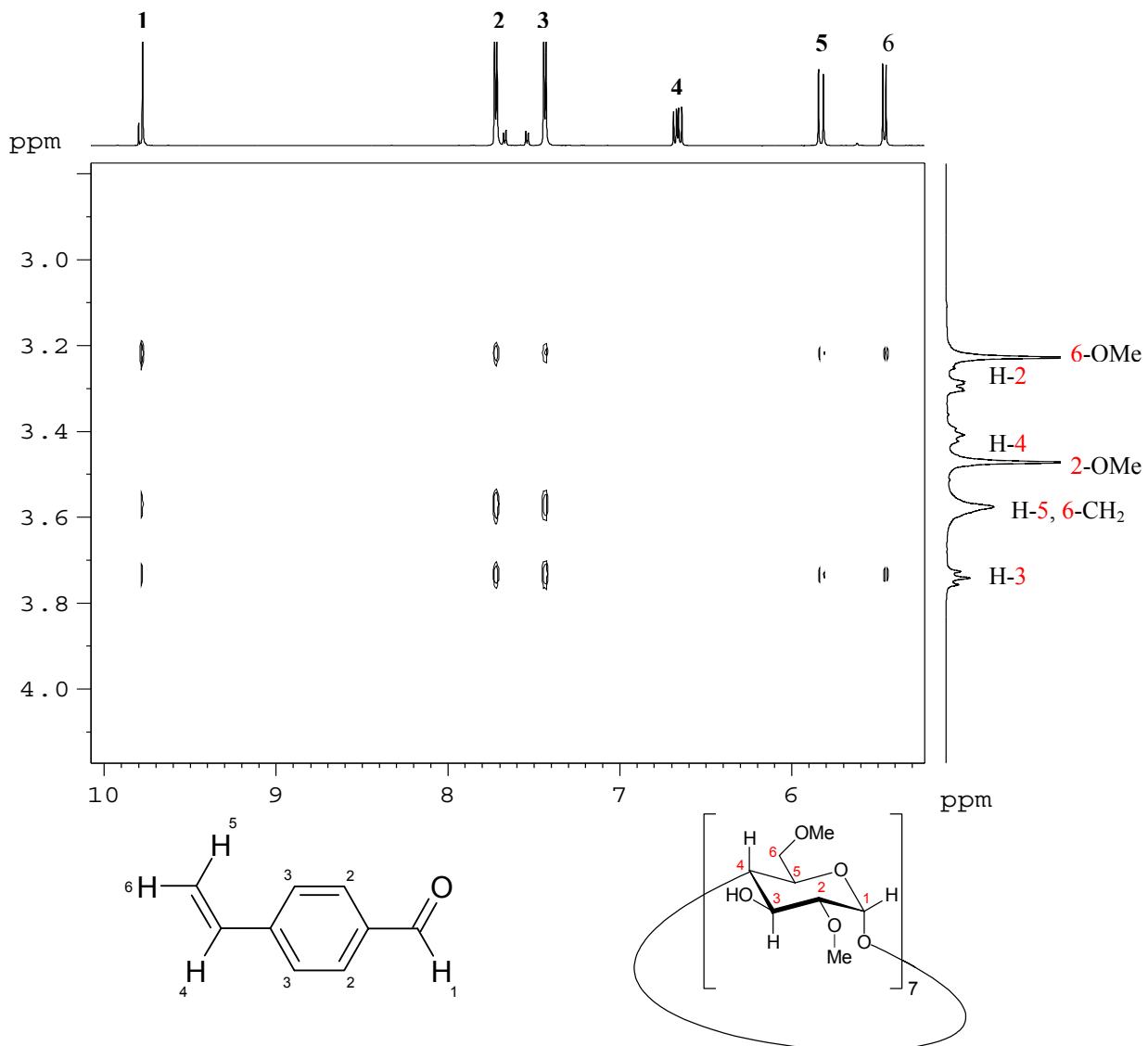


Abbildung 35 : 2D-ROESY-Spektrum des Wirt-Gast-Komplexes (**70**)

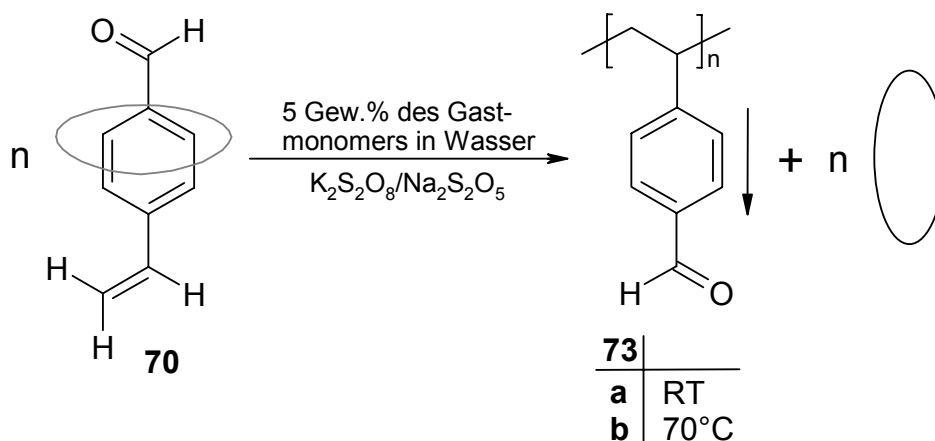
In oben gezeigtem Spektrum sind die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast wiedergegeben. Die nach außen stehenden Protonen 2 und 4 zeigen keinerlei Signale mit dem Gast wie auch die 2-OCH₃-Gruppe, die in die wässrige Phase ragt. Wasserstoff 3 wechselwirkt am stärksten mit den aromatischen Wasserstoffen *meta* zur Carbonylfunktion und etwas schwächer mit den *ortho*-ständigen. Mit der Aldehydfunktion und dem zum Aromat *cis*-ständigen olefinischen Proton findet kaum Wechselwirkung statt, während die mit dem zum Aromaten *trans*-ständigen olefinischen Proton wieder stärker ist. Dadurch dass der *trans*-Wasserstoff mit Position 3 des CD ein stärkeres Signal ergibt als mit dem *cis*-Wasserstoff, scheint der 4-Vinylbenzaldehyd und vor allem die Vinylgruppe sehr tief im Torus verschwunden zu sein. Das Doublett vom Doublett (dd) des olefinischen Protons zeigt keine Wechselwirkung. Dies ist auch leicht einzusehen, da dieser Wasserstoff sich praktisch auf der Rotationsachse inmitten des CDs befindet und dadurch die mittleren Abstände zu den

Wasserstoffen 3 und 5 zu groß sind. Die starke Wechselwirkung des Wasserstoffes 5 mit den Aromaten ist plausibel, auch die etwas schwächere mit dem Aldehyden. Jedoch ist verwunderlich, dass der 6-OCH₃-Gruppe neben der starken Wechselwirkung mit der Aldehydfunktion und den aromatischen Protonen auch noch Wechselwirkungen mit den beiden Doublets der olefinischen Protonen zeigt. Diese Wechselwirkung ist bisher noch nicht geklärt. Um mögliche vorhandene Aggregate in Form einer Polyrotaxanstruktur zur Erklärung heranzuziehen, müssten noch weitere Untersuchungen, wie z. B. Lichtstreuung durchgeführt werden.

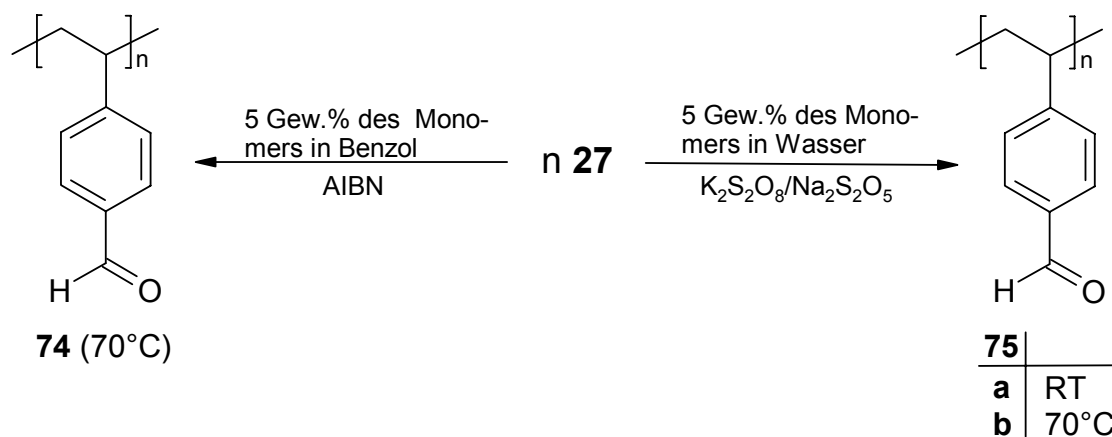
Jedoch ist hier zu erkennen, dass der Gast und damit die polymerisierbare Vinylgruppe sehr tief im Wirt sitzen sollte und damit sehr schlecht anzugreifen ist. Um dies zu überprüfen wurden verschiedene Homo- und Copolymerisationen durchgeführt.

2.13.2 Homo- und Copolymerisation der *p*-Vinylbenzaldehyd-me- β -CD-Komplexe

Die Polymerisation des Wirt-Gast-Komplexes (**70**) sollte sich von der Polymerisation des unkomplexierten *p*-Vinylbenzaldehyds (**27**) in Wasser und Benzol unterscheiden. Deshalb wurde der Komplex **70** in wässrigem Medium und zum Vergleich der unkomplexierte *p*-Vinylbenzaldehyd in Wasser und in Benzol polymerisiert, wobei der Gehalt an Monomerem etwa fünf Prozent bezogen auf die Lösemittelmenge betrug, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Bei den Polymerisationen mit Cyclodextrin wurde eine Lösung verwendet, die zwischen 35 und 40 Gew.-%ig war. Die Polymerisationszeit betrug bei allen Synthesen zwei Stunden und die Polymerisationen wurden immer mit 2,3 - 2,4 Mol% Initiator gestartet.



In Tabelle 16 sind die Polymerisationsbedingungen, die Ausbeuten und die GPC-Daten der verschiedenen Polymere zusammengestellt. Die Ausbeuten der Polymere **73a** und **73b**, die aus den CD-Komplexen erhalten wurden, waren relativ niedrig. Das unterstützt die Annahme, dass die räumliche Struktur, die Möglichkeit der Initiator- oder Kettenradikale mit der tief im Cyclodextrinkäfig liegenden Doppelbindung zu reagieren, vermindert. Bei höherer Temperatur wird der Gast im *me*- β -CD mobiler, was zu einer geringeren sterischen Abschirmung der polymerisierbaren Gruppe führt und deshalb zu einem größeren Umsatz.



Die Molekulargewichte der Polymere **73a** und **73b** sind höher als die des Polymeren aus benzolischer Lösung (**74**), wahrscheinlich aus dem Grunde, dass das Ausfallen der Polymerketten aus der Lösung die Tendenz der Kettenabbruchreaktionen in der wässrigen Phase verringert und dass die Aldehydfunktion durch den Cyclodextrin-Wirt (**69**) an Übertragungsreaktionen gehindert wird. Die Polymerisation des unkomplexierten Monomers (**27**) in Wasser zu den Polymeren **75a** und **75b** unter gleichen experimentellen Bedingungen führt zu einem höheren Umsatz und zu einem leicht höheren Molekulargewicht im Vergleich zu den aus dem komplexierten Monomeren (**70**) erhaltenen Polymeren (**73**). Dies zeigt die Fähigkeit des Cyclodextrins als räumliche Schutzgruppe für das Monomere zu wirken, was zu einer Verzögerungs- oder Verlangsamungseffekt bei der Polymerisationsreaktion führt.

Um den Einfluss der Aldehydfunktion auf das Polymerisationsverhalten des *p*-Vinylbenzaldehyds abzuschätzen, wurde Kontrollexperimente mit unkomplexiertem (**71**) und komplexiertem (**72**) Styrol gemacht. Überraschenderweise führte die Polymerisation von dispergiertem unkomplexiertem Styrol in Wasser bei Raumtemperatur zu einem Polymeren (**77**) mit sehr geringer Ausbeute und einer multimodalen GPC-Kurve. Im Gegensatz dazu waren die GPC-Kurven der aus dem unkomplexiertem *p*-Vinylbenzaldehyd erhaltenen Polymeren (**75**) beide monomodal (siehe Tabelle 16). Dagegen führte die Polymerisation des Styrol-*me*- β -CD-Komplex (**72**) in Wasser bei Raumtemperatur oder höherer Temperatur zu

viel besseren Ausbeuten und adäquaten Molekulargewichten mit monomodaler Verteilung im Vergleich zu den Experimenten mit dem unkomplexiertem dispergierten Styrol (Tabelle 16).

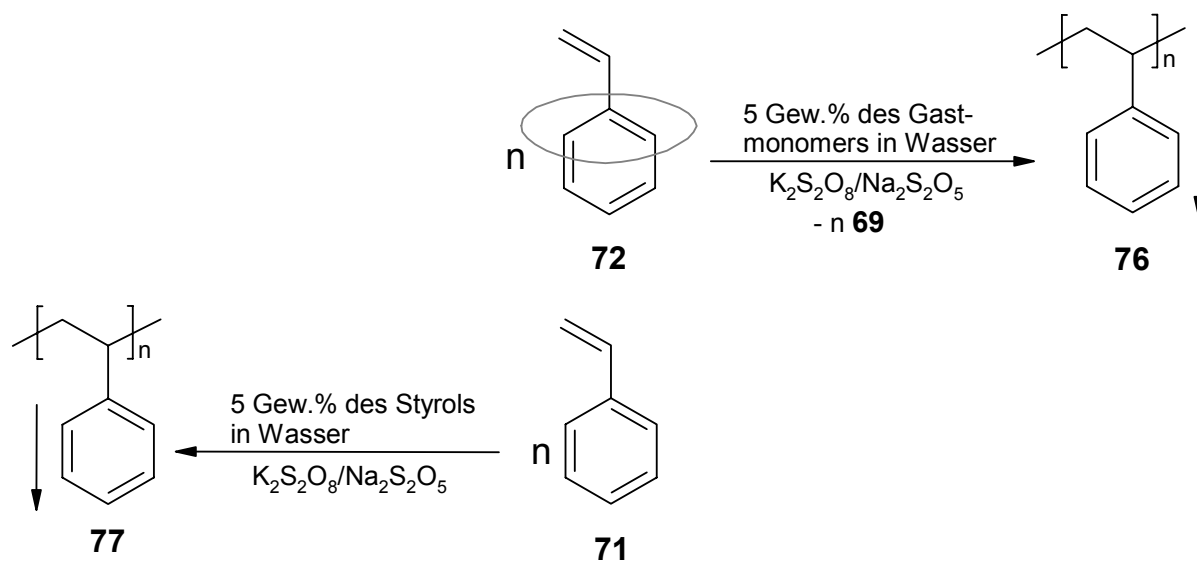


Tabelle 16 : Polymerisationsbedingungen, Ausbeuten und GPC-Daten der Homopolymere 73 - 77

Polymer ^{a)}	Polymerisations-temperatur	M_w [g/mol]	PD	Ausbeute [%]
73a ^{c)}	RT	300000	9	30
73b ^{c)}	70°C	280000	20	50
74 ^{d)}	70°C	20000	3	50
75a ^{e)}	RT	380000	6	88
75b ^{e)}	70°C	280000	4	70
76 ^{c)}	RT	65000	5	55
77 ^{e)}	RT	75000-400000 ^{b)}	b)	< 10

^{a)} Initiator: $K_2S_2O_8 / Na_2S_2O_5$, im Falle von 74: AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril))

^{b)} Die GPC-Kurven zeigen eine multimodale Verteilung, M_w and die PD können nicht angegeben werden.

^{c)} komplexiert aus wässriger Lösung

^{d)} unkomplexiert aus benzolischer Lösung

^{e)} unkomplexiert aus wässriger Lösung

Den Beginn der Polymerisation ist makroskopisch sichtbar, weil die optisch klare Lösung des Komplexes oder die relativ transparente Suspension des unkomplexierten Monomers im Wasser durch das ausfallende Polymer trübe wird. So ist bei der Polymerisation des Styrols (Abbildung 36) zu beobachten, dass die Polymerisation des Styrol-me- β -CD-Komplexes (72) schon nach 5 Minuten begonnen hat, während die wässrige Styrolsuspension erst nach 90 - 150 Minuten leicht trübe wird. Hier wirkt das Cyclodextrin auf die Polymerisation beschleunigend.

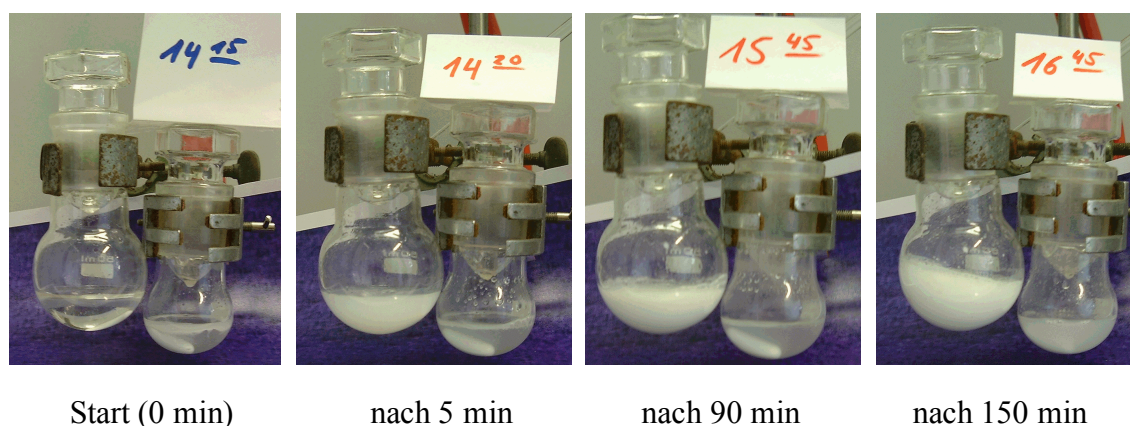


Abbildung 36 : Polymerisation des komplexierten Styrol (72, links) und des unkomplexierten Styrols in Wasser (71, rechts)

Im Gegensatz dazu ist der Komplex des 4-Vinylbenzaldehyds (70) gegenüber der radikalischen Polymerisation bei Raumtemperatur sehr stabil, da erst nach etwa 60 Minuten eine merkliche Trübung eintritt. Der unkomplexierte Benzaldehyd (27) in Wasser reagiert aber schon nach 10 Minuten. Damit ist hier die Polymerisation des komplexierten Monomers fast um eine Stunde stark verzögert (Abbildung 37).

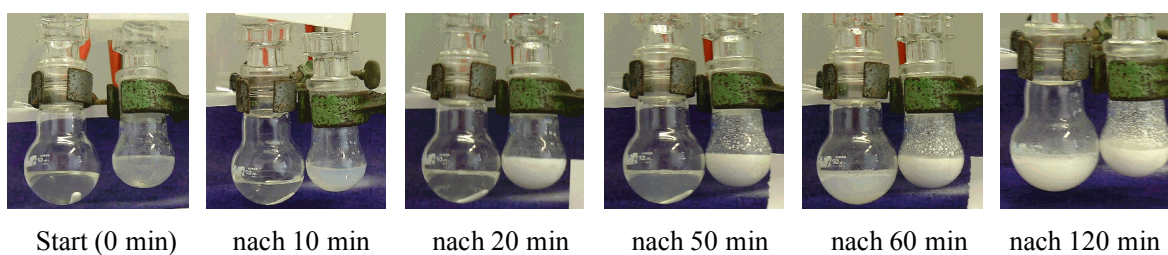
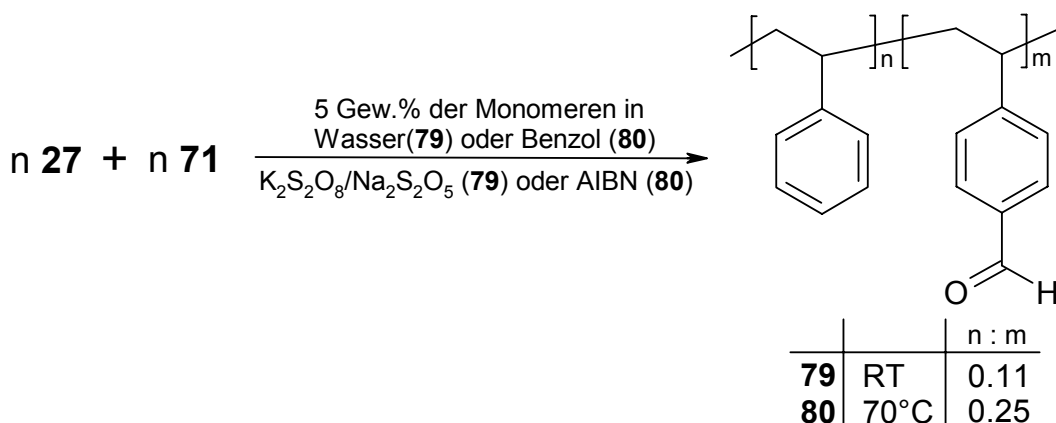
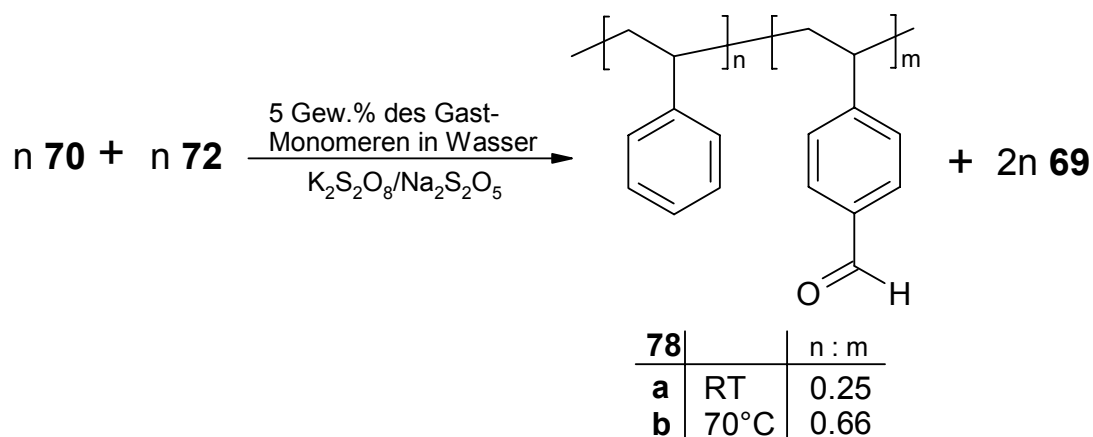


Abbildung 37 : Polymerisation des komplexierten 4-Vinylbenzaldehydes (70, links) und des unkomplexierten 4-Vinylbenzaldehydes in Wasser (27, rechts)

Hiermit wird auch die in Abschnitt 2.13.1 vermutete Struktur des 4-Vinylbenzaldehyd-me- β -CD-Komplexes bestätigt, da die Polymerisation des Komplexes so stark verzögert und die Ausbeute der Polymerisation so gering ist. Des weiteren schien es interessant, das Verhalten des Komplexes (**70**) bei der Copolymerisation mit Styrol (**71**) zu untersuchen.



Das Copolymer (**80**) aus der benzolischen Lösung mit AIBN als Initiator zeigt ein molares Einbauverhältnis des Styrols zu 4-Vinylbenzaldehyd von 1:4 und eine Ausbeute von etwa 5 % nach zwei Stunden Polymerisationszeit. Dies zeigt, dass ein bevorzugter Einbau des Aldehyds, verursacht durch eine höhere Reaktivität, stattfindet. Eine Copolymerisation der molaren 1:1-Mischungen der Wirt-Gast-Komplexe des 4-Vinylbenzaldehyds (**70**) und des Styrols (**72**) in Wasser bei Raumtemperatur zu Polymer **78a** zeigt auch eine höhere Reaktivität des *p*-Vinylbenzaldehyds im Vergleich zum Styrol. Es wird ein höherer Umsatz und damit eine höhere Ausbeute von etwa 20 % unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen beobachtet. Bei höherer Temperatur steigt die Ausbeute auf 60 % an und das Einbauverhältnis der Monomere ändert sich für Polymer **78b**, vielleicht durch den hohen Umsatz zugunsten des Styrols auf etwa 2:3. Unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur wurde das Copolymer (**79**) aus den unkomplexierten Monomeren **27** und **71** in Wasser mit

einer Ausbeute von etwa 50 %, die höher ist als die des entsprechenden CD-Polymerisation (**78a**), und einem molaren Einbau des Styrol von 10 % in das Polymere. Diese Beobachtung geht mit der schlechten Wasserlöslichkeit des Styrols einher. Zusammenfassend lässt sich auch hier feststellen, dass bei der Copolymerisation der Verzögerungs- und Verlangsamungseffekt des *me*- β -CD bei dem Benzaldehydmonomer zu beobachten ist. Z. B. ist der Gehalt an *p*-Vinylbenzaldehyd in den Copolymeren höher, wenn die Monomere nicht komplexiert sind (siehe Tabelle 17). Wie oben schon erwähnt, scheint der *p*-Vinylbenzaldehyd aufgrund seiner polaren elektronischen Struktur und der Stabilität der entstehenden Radikale im allgemeinen reaktiver als das Styrol zu sein⁴⁵.

Tabelle 17 : Ausbeuten und GPC-Daten der aus äquimolaren Monomermischungen erhaltenen Copolymeren **78 – 80** nach zwei Stunden Reaktionszeit

Polymer ^{a)}	Temperatur	n : m ^{b)}	M _w [g/mol]	PD	Ausbeute [%]
78a ^{c)}	RT	1 : 4	250000	4	20
78b ^{c)}	70°C	2 : 3	110000	6	60
79 ^{d)}	RT	1 : 9	400000	5	50
80 ^{d)}	70°C	1 : 4	25000	1.7	5

^{a)} Initiator: K₂S₂O₈ / Na₂S₂O₅, im Falle von **80**: AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril))

^{b)} Einbauverhältnis der Monomere berechnet durch die ¹H-NMR-Spektren

^{c)} aus komplexierten Monomeren im wässrigen Medium

^{d)} aus unkomplexierten Monomeren in wässrigem Medium

^{e)} aus unkomplexierten Monomeren in benzolischer Lösung

Außerdem wurden einige von den erhaltenen Homopolymeren mit dem Elektronenmikroskop untersucht (Abbildung 38), um die Unterschiede in den Polydispersitäten (siehe Tabelle 16) zu erklären. Das Polymer **81** wurde durch Zulaufpolymerisation erhalten, d. h. das Aldehyd-Monomer (**27**) wurde zu einer Initiatorlösung mit 10 Gew.% *me*- β -CD bezogen auf die gesamte Monomermenge langsam zugegeben. Überraschenderweise zeigten die TEM-Bilder eine breite Teilchenverteilung und eine raue, stark zerklüftete Oberfläche des Polymeren **81**, das aus dem komplexierten Monomer erhalten wurde. Die Polymerkügelchen sind im allgemeinen viel größer als die von Polymer **75**, welche aus dem unkomplexierten Monomer (**27**) in Wasser erhalten wurden und eine enge Größenverteilung von etwa 75±5 nm haben. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass die in analoger Weise hergestellte Polystyrol-

kügelchen eine sehr enge Teilchengrößeverteilung aufweisen⁵¹. Dieses Verhalten lässt sich erklären. Im Falle des unpolaren Styrols beschleunigt das me- β -CD die Polymerisation in Wasser (siehe Abbildung 36). Es kann davon ausgegangen werden, dass das Styrol wegen seiner schlechten Wasserlöslichkeit nur als CD-Komplex sehr homogen polymerisiert. Die Polymerisation des polareren komplexierten 4-Vinylbenzaldehyds ist, wie schon erwähnt, durch das me- β -CD verzögert. Deshalb startet die Polymerisation gleichzeitig mit dem unkomplexierten, im Wasser gelösten Monomerenanteil und parallel dazu, aber um einiges langsamer der CD-Komplex des 4-Vinylbenzaldehyds. Deshalb gibt es im Falle der unter CD-Komplexierung erhaltenen Poly(4-vinylbenzaldehyde) (**73** und **78**) zwei Wachstumsmechanismen, die zu einer bimodalen GPC-Kurve und damit zu einer höheren Polydispersität führen, während die Polymerisation des unkomplexierten 4-Vinylbenzaldehyds in Wasser offensichtlich nur nach einem Wachstumsmechanismus abläuft. Dies führt zu einer monomodalen Verteilung und damit zu kleineren Polydispersitäten für die Polymere (**75**) (Tabelle 16).

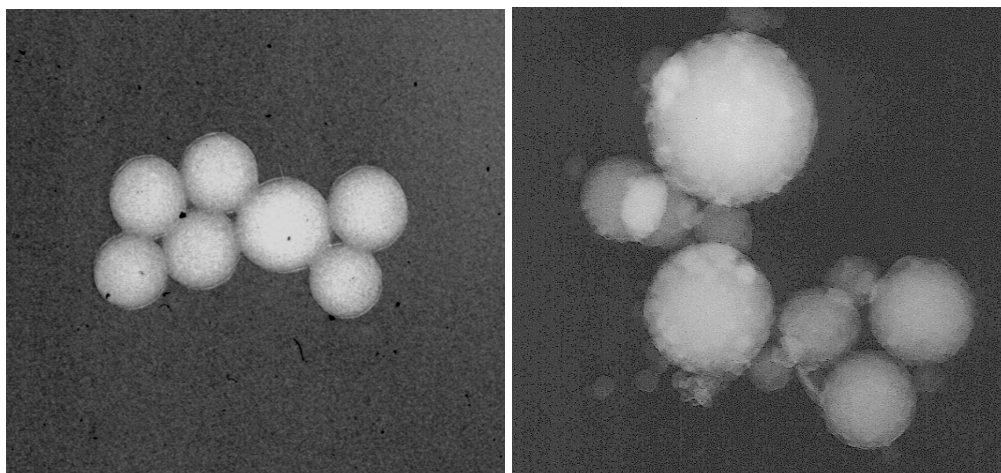


Abbildung 38 : TEM-Messungen der Homopolymere **75** und **81** des 4-Vinylbenzaldehyds

Bei Verwendung des doppelten der benötigten Menge an Cyclodextrin wird auch der höher molekularere Peak in der GPC-Kurve abgeschwächt, was zeigt, dass eine größere Konzentration an komplexierten Monomeren vorliegt und weniger gelöstes freies Monomer in der wässrigen Phase parallel polymerisiert.

2.14 Wellenleitermodenspektroskopie

Wie schon erwähnt, sollte beim photochemisch induzierten Ringschluss aus den polaren Nitronen das entsprechend relativ unpolare Oxaziridin entstehen. Aufgrund der geringeren Polarität des dreigliedrigen Ringes sollte sich auch der Brechungsindex ändern, wobei der Volumenanspruch wegen der ähnlichen Struktur der beiden Photoisomere sich kaum ändern sollte. Die Wellenleitermodenspektroskopie stellt eine hervorragende Methode dar, gleichzeitig anhand von Polymerfilmen den Brechungsindex und die Schichtdicke dieser Filme zu bestimmen. Damit kann überprüft werden, ob das Nitron enthaltende Material auch als Datenspeicher geeignet ist. Die Kopplung des Strahles in den Wellenleiter (Polymerfilm) gelingt entweder durch aufgesetzte Prismen oder durch ein in den Quarzglassträger geätztes, optisches Gitter. Das Gitter hat im Vergleich zum Prisma einige Vorteile: Es ermöglicht die Konstruktion eines Sensors für insitu-Anwendungen, da hier die Oberfläche des Wellenleiters nicht mit Glas bedeckt wird, es hat keinerlei Mindestansprüche bezüglich des Brechungsindexes des Prismas und es belastet den Wellenleiter nicht mechanisch, was sonst bei Prismenkopplung leicht passieren kann. Um eine Totalreflektion im Wellenleiter zu gewährleisten, muss der Brechungsindex des Trägers kleiner sein als der des Wellenleiters. Für Quarzglas muss also der zu untersuchende Polymerfilm einen Brechungsindex größer 1,457 haben.

Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 39 schematisch dargestellt: der Wellenleiter bzw. der Gitterkoppler wird auf einem Goniometer befestigt und der einkoppelnde Laserstrahl (He-Ne-Laser: $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) wird durch Drehen des Goniometers unter verschiedenen, möglichen Resonanzwinkeln in Form von Wellenleitermoden in den Wellenleiter eingekoppelt. Unter diesen Winkeln findet keine Reflexion statt. Für die Wellenleitermodenspektroskopie ist es notwendig, dass die Filme möglichst glatt und homogen sind, da sich sonst die zur Auswertung verwendeten Gleichungen nicht gelten. Außerdem wird für die Filme nicht von einem Gradientenprofil z. B. bezüglich einer Anisotropie ausgegangen. Das Wellenleitermodenspektrum wird dadurch erhalten, dass die Intensität der auskoppelnden Wellenleitermode am Ende des Wellenleiters in Abhängigkeit des Einfallswinkels des in das Gitter einkoppelnden Laserstrahls in s- (TE) oder p- (TM) polarisierter Richtung gemessen wird⁵². Gleichzeitig ist es möglich, die zu untersuchende Probe zu bestrahlen. Beim Resonanzwinkel einer geführten Mode erreicht die einkoppelnde und damit auch die auskoppelnde Intensität ihr Maximum.

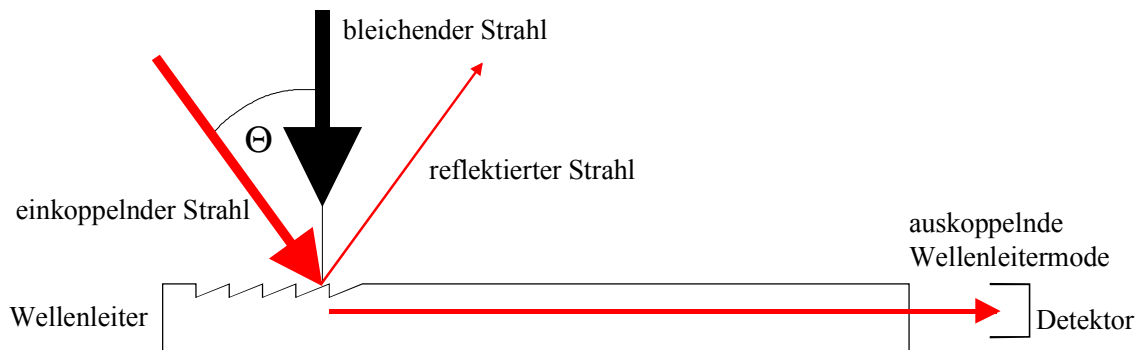


Abbildung 39 : Apparatur zur Wellenleitermodenspektroskopie mit gleichzeitiger Bestrahlung der Probe

Aus den Einkoppelwinkeln Θ kann mit den aus dem Messsystem bekannten Größen wie der Wellenlänge λ des Lasers, dem Brechungsindex n_c des Wellenleiter umgebenden Mediums ($n_c(\text{Luft}) = 1$), der Beugungsordnung m und der Gitterkonstanten Λ der **effektive Brechungsindex** N_{ij} aller Moden nach Gleichung 1 berechnet werden

$$N_{ij} = n_c \cdot \sin\Theta + m \cdot \lambda/\Lambda \quad (1)$$

Aus diesen effektiven Brechungsindices kann nun unter Verwendung des Brechungsindex von Quarzglas ($n = 1,457$) und der oben genannten Größen durch ein iteratives Verfahren der Brechungsindex der Probe und deren Schichtdicke bestimmt werden. Dazu müssen mindestens zwei Moden in den Wellenleiter einkoppeln, da sonst keine gleichzeitige Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex möglich ist. Bei mehr als zwei Moden ist das iterative System überbestimmt und es kann durch die möglichen, verschiedenen Variationen eine Standardabweichung angegeben werden. Der Gesamtfehler ist größer und muss auch die Fehler der benutzten Konstanten berücksichtigen.

Im idealen Falle propagieren die geführten Moden im Wellenleiter dissipationsfrei, was zu einem scharfen, exakt zu bestimmenden Resonanzwinkel und damit zu einem exakten effektiven Brechungsindex führen sollte. Im Wellenleiter kommt es aber zu Strahlungsverlusten (Dämpfungen), die durch Absorption, Streuung an Unreinheiten, Fehlstellen und Brechungsindexinhomogenitäten im Material sowie durch Oberflächenrauigkeiten hervorgerufen werden. Alle diese Faktoren führen zu einer endlichen Halbwertsbreite der Wellenleitermodenresonanz, die nicht in Form eines Fehlers angegeben werden kann. Es ist jedoch festzustellen, dass die Moden höherer Ordnung und die

TM-Moden im allgemeinen eine höhere Halbwertsbreite haben als die niedriger Ordnung bzw. die TE-Moden. Dies ist anschaulich zu verstehen, wenn man Abbildung 40 zu Hilfe nimmt. Die 0. Mode koppelt unter einem großen Winkel in den Wellenleiter ein und legt dabei im Wellenleiter einen gewissen Weg zurück bis sie austritt. Die nächste Mode ($m=1$, „Oberton“ zur 0. Mode) koppelt unter einem kleineren Winkel ein und legt damit mehr Weg im Wellenleiter zurück als die 0. Mode. Damit ist es nachvollziehbar, dass Rauigkeiten und Fehlstellen hier einen größeren Einfluss haben. Da die elektrischen Felder in TM-Moden senkrecht zum Wellenleiter schwingen, machen sich dort Inhomogenitäten eher bemerkbar als bei TE-Moden.

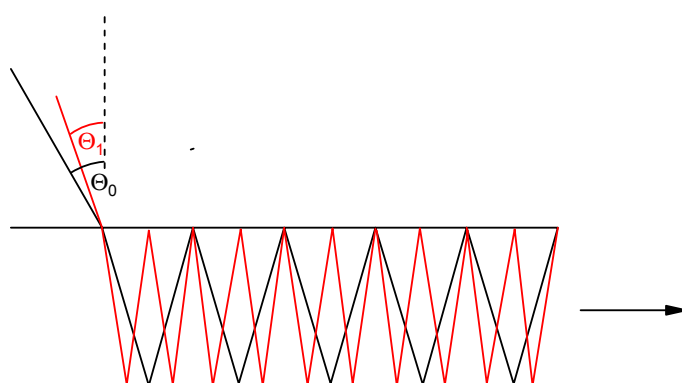


Abbildung 40 : Verlauf verschiedener geführter Moden im Wellenleiter

Mit dieser Methode wurden im Folgenden zwei Nitronhaltige Polymere, das Poly(4-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (29) und Poly(3-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (38) untersucht.

2.14.1 Wellenleitermodenspektroskopie des Poly(4-vinylbenzaldehydisopropylnitrons) (29)

Aus einer etwa 10 Gew.%igen Lösung des nitronhaltigen Polymers (29) in DMF wurde bei 600 U/min ein optisch transparenter Film auf einem Substrat mit optischem Gitter durch Schleuderbeschichtung präpariert, welcher dann mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie untersucht wurde. Gleichzeitig wurde der Film mit einer unfokussierten, unpolarisierten 100W Quecksilberkurzbogenlampe unter Verwendung eines Kantenfilters ($\lambda = 300 \text{ nm}$) belichtet. In Abbildung 41 sind die Koppelwinkel des Wellenleiters für p-polarisiertes Laserlicht gezeigt. Die breite Mode bei etwa 25° ist der Substratmode des Quarzträgers zuzuschreiben und erfährt keine Änderung bei der Bestrahlung. Die

Verschiebung der Koppelwinkel um mehr als 2° zu kleineren Winkel deutet darauf hin, dass der Wellenleiter während des Belichtens entweder dünner geworden ist oder sein Brechungsindex verkleinert wurde.

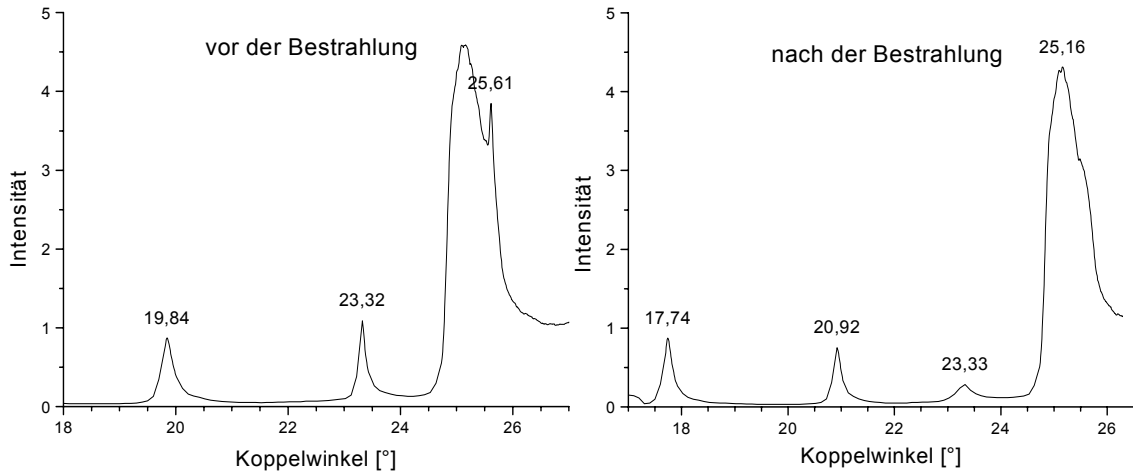


Abbildung 41 : Wellenleitermodenspektren in p-Polarisation vor und nach der Bestrahlung

Unter Verwendung von Gleichung 1 können hieraus die effektiven Brechungsindizes für die beiden Polarisationen vor und nach der Bestrahlung bestimmt werden (Tabelle 18).

Tabelle 18 : Brechungsindizes und Dicke der Polymerfilme vor und nach der Bestrahlung

	vor der Bestrahlung		nach der Bestrahlung	
	polarisiertes Licht		polarisiertes Licht	
	TE (s)	TM (p)	TE (s)	TM (p)
Brechungsindex	1,6023±0.0004	1,6067±0.0008	1,5451±0.002	1,5500±0.002
Dicke [nm]	1426 ± 7	1447 ± 14	1405 ± 28	1417 ± 47

Hier ist zu erkennen, dass sowohl für s- als auch für p-polarisiertes Laserlicht der Brechungsindex um etwa 0,05 abnimmt, wobei die Schichtdicke im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert bleibt. Die Fehler, die in Tabelle 18 angegeben sind, sind die Standardabweichungen aus dem iterativen Verfahren. Der gesamte Fehler dieser Werte liegt bei 0,003. Zwischen den Brechungsindizes, die aus s- bzw. p-polarisiertem Licht erhalten wurden, sind Unterschiede von etwa 5/1000 festzustellen. Dieser Wert ist geringfügig höher

als der absolute Fehler und legt die Interpretation nahe, dass im Film geringe Brechungsindexanisotropien vorherrschen, die in der Herstellung des Filmes durch Schleuderbeschichtung begründet liegen könnten. Ein Tempern oberhalb der Glasübergangstemperatur zur Homogenisierung und Beseitigung von Vorzugsorientierungen war nicht möglich, da kein Glasübergang unterhalb des Zersetzungspunktes des polymeren Nitrons gefunden wurde.

Die Konstanz der Filmdicke zeigt, dass der Raumbedarf der Nitrongruppe sich kaum von dem des Oxaziridins unterscheidet. Da sich das Volumen kaum ändert, sollte die Reaktion relativ schnell verlaufen. Deshalb wurde eine unfokussierte Lampe zur Bestrahlung verwendet. In Abbildung 42 ist der zeitliche Verlauf der TE_1 -Mode während des Bestrahleins wiedergegeben. Es zeigte sich, dass die Zyklisierungsreaktion nach einer Stunde beendet ist, da sich ab diesem Zeitpunkt keine weitere Verschiebung des Koppelwinkels erkennen lässt. Damit sind die Nitrone im Vergleich zu den Mesoionen^{4,5,6} sehr schnell, was sich auch im nächsten Abschnitt 2.14.2 zeigt.

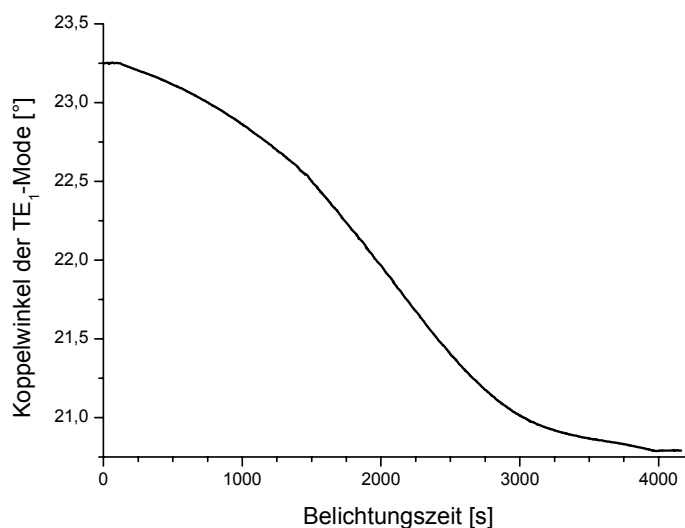


Abbildung 42 : Änderung des Kopplungswinkels der TE_1 -Wellenleitermode während der Bestrahlung des Polynitrons (**29**)

2.14.2 Wellenleitermodenspektroskopie des Poly(3-vinylbenzaldehydisopropylnitrons) (**38**)

Die Filmpräparation durch Spincoaten einer DMF-Lösung von Poly(3-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (**38**) war nicht möglich, da keine glatten, transparenten Filme erhalten wurden. Außer NMP (*N*-Methylpyrrolidon) zeigten keine der gewöhnlichen Lösemittel die Fähigkeit, dieses Polymer so gut zu lösen, dass die Lösung zu transparenten Filmen führte.

Hochsiedende Lösemittel lassen sich nicht immer vollständig aus dem Polymeren entfernen. Deshalb wurde auf eine Mischung von gleichen Volumenteilen DMF und NMP zurückgegriffen. In Abbildung 43 sind wiederum die Koppelwinkel vor und nach der Bestrahlung gegenübergestellt, aus denen der Brechungsindex und die Schichtdicke des nitronhaltigen Polymeren bestimmt werden.

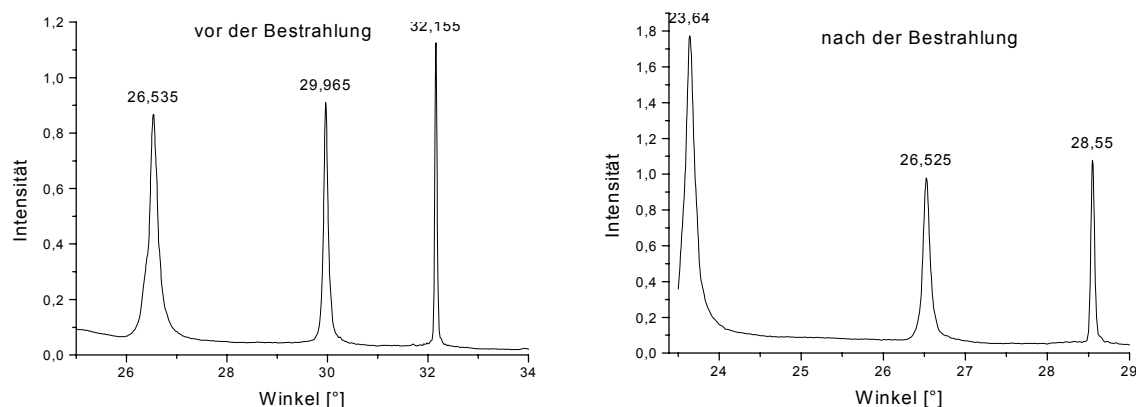


Abbildung 43 : Wellenleitermodenspektren in s-Polarisation vor und nach der Bestrahlung

Die Brechungsindizes (Tabelle 19) zeigen die gleichen Effekte wie die in 2.14.1 beschriebene *para*-Verbindung. Hier zeigt sich, dass die unterschiedliche Substitution am Aromaten und damit das leicht veränderte Polymerrückgrat keine entscheidende Rolle für die Photochemie hat. Die etwas höheren Brechungsindizes im Vergleich zu Tabelle 18 liegen noch im absoluten Fehlerbereich. Auch scheint die Güte des Lösemittels keinen allzu großen Einfluss auf Filmstärke zu haben.

Tabelle 19 : Brechungsindizes und Dicke der Polymerfilme vor und nach der Bestrahlung

	vor der Bestrahlung		nach der Bestrahlung	
	polarisiertes Licht		polarisiertes Licht	
	TE (s)	TM (p)	TE (s)	TM (p)
Brechungsindex	1,6014±0.0006	1,6064±0.0006	1,5466±0.0009	1,5507±0.0011
Dicke [nm]	1474 ± 11	1470 ± 10	1488 ± 17	1482 ± 19

Ein Verfolgen der Kinetik, wie in Abbildung 42 gezeigt, wurde nicht durchgeführt. Bei Verwendung der gleichen wie im vorigen Abschnitt benutzten, aber diesmal fokussierten Bogenlampe ist die Bleichkinetik nach ca. **zwei** Minuten abgeschlossen.

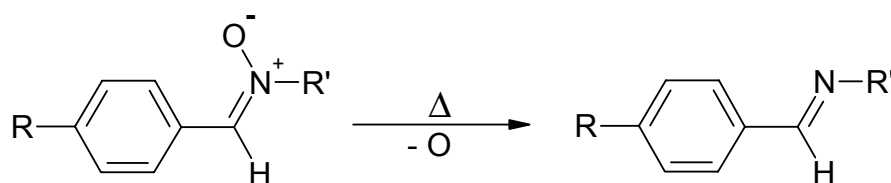
In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass die Koppelwinkel eine kleine Halbwertsbreite haben. Dies zeigt im Vergleich zu Abbildung 41, dass die TE-Moden generell schärfer sind als die TM-Moden. Außerdem werden die Halbwertsbreiten von der 0. zur 2. Mode immer größer, was durch die immer stärker ins Gewicht fallenden Dämpfungen (vergl. 2.14) verursacht wird. Jedoch muss es sich hier um einen äußerst glatten und homogen Polymerfilm handeln, was durch die guten Lösungseigenschaften des NMPs zu erklären ist.

Die Wellenleitermodenspektroskopie eignet sich sehr gut, um die nitronhaltigen Polymerfilme zu untersuchen. Die signifikanten Änderungen der Brechungsindices von mehr als drei Prozent und die geringe Filmdickenänderung sollten für eine Verwendung als Datenspeicher oder als lithographische Druckplatte potentiell interessant sein.

3 Zusammenfassung und Ausblick

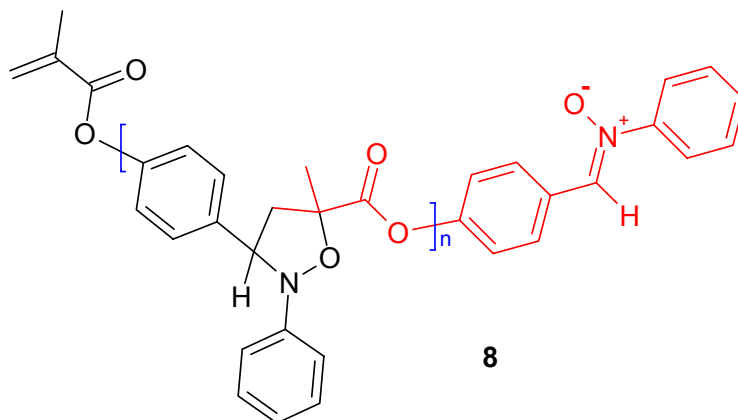
In der vorliegenden Arbeit wurden Synthesen und photochemischen Eigenschaften polymergebundener Nitronen untersucht. Ziel war die Herstellung neuer Polymere, welche die Nitrongruppe in der Haupt- oder Seitenkette enthalten, um sie gegebenenfalls als photoreaktive Materialien z. B. für Druckplatten, Gradientenwerkstoffe oder optische Datenspeicher verwenden zu können.

Dazu war es interessant, die thermische Stabilität der Nitronen zu untersuchen. Das als Modellverbindung verwendete Benzaldehydphenylnitron (**3**) zeigt ab etwa 130°C Abbaureaktionen zum *N*-Phenylbenzylimin. Die entsprechenden Polymere neigen erst ab etwa 175°C zur Zersetzung, was durch DSC-Messungen bestimmt wurde.

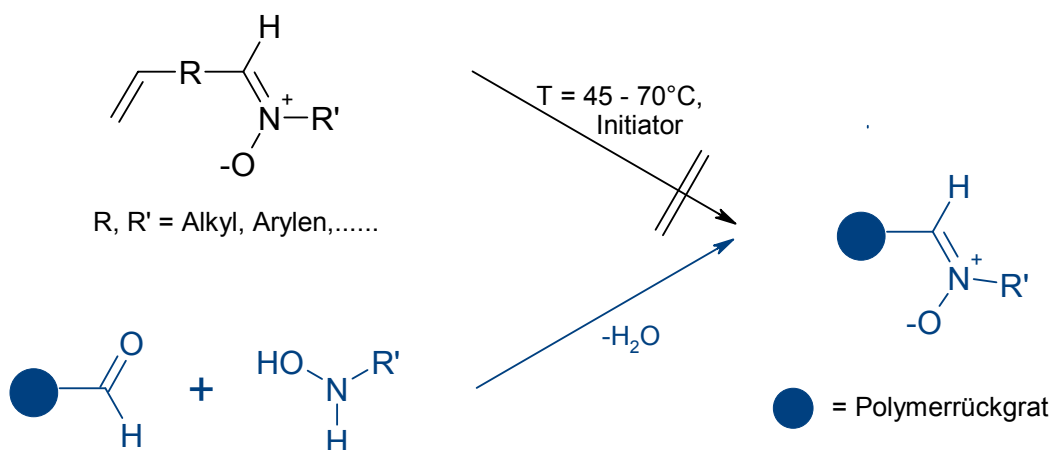


Diphenylnitron: R = H, R' = Phenyl
 Polymer: R = Polymerrückgrat,
 R' = Isopropyl oder Methyl

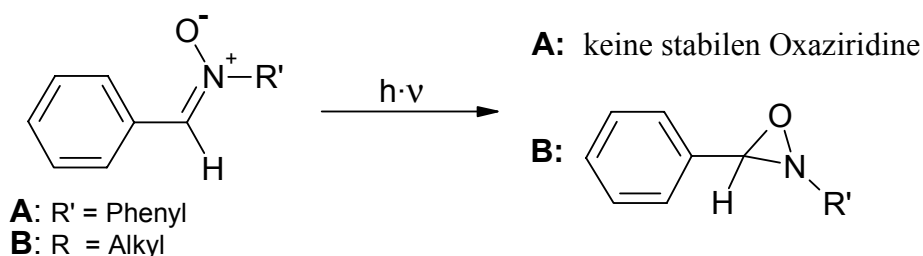
Als erstes an eine polymerisierbare Gruppe gebundenes Nitron wurde das **4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron (7)** synthetisiert und mit AIBN bei 70°C zur Reaktion gebracht. Jedoch konnte unter den gewählten Bedingungen kein Polymer erhalten werden. Es stellte sich heraus, dass durch intermolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition der Nitrongruppen mit den Doppelbindungen der Methacrylgruppe Oligotetrahydro-1,2-oxazolinderivate (**8**) erhalten wurden, die maximal 10 Wiederholungseinheiten aufwiesen. Auch bei der Copolymerisation von **7** mit MMA konnte diese Cycloaddition beobachtet werden, wobei hier zum Teil die endständige freie Nitrongruppe mit MMA verkappt war.



Bei dieser Polymerisation war die Cycloaddition offensichtlich erheblich schneller als die erwartete radikalische Polymerisation. Die Verwendung eines geeigneten Initiators, der unter 50°C die Polymerisation startet, sollte die oberhalb dieser Temperatur stattfindende 1,3-dipolare Cycloaddition verhindern. Jedoch war unter diesen Bedingungen auch keine Polymerisation festzustellen. So bleibt der Weg, Nitronmonomere direkt zu polymerisieren verschlossen, und es muss von den polymeren Aldehyden ausgegangen werden, die sich durch polymeranaloge Reaktion mit Hydroxylaminen zu den polymeren Nitronen umsetzen lassen.

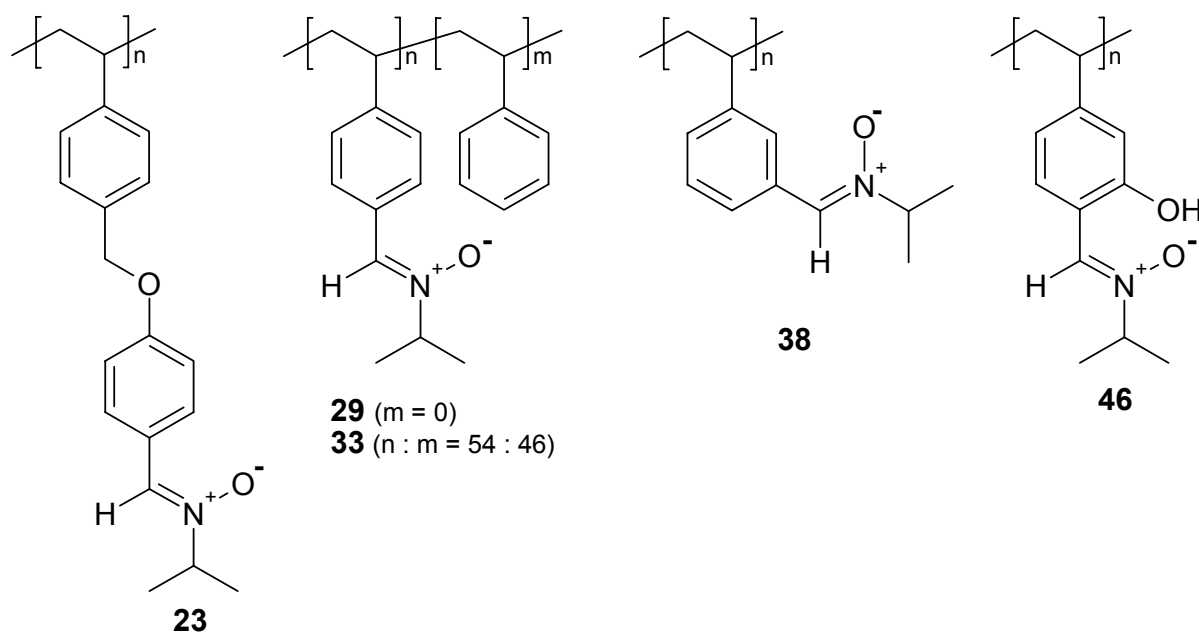


Auch zeigte sich, dass die Benzaldehydphenylnitron-Derivate nicht sauber zu Oxaziridinen zyklisierten, da nur Zersetzungsprodukte gefunden werden. Für die Verwendung der polymeregebundenen Nitronen als optische Datenspeicher ist es aber wichtig, möglichst einheitliche Produkte zu erhalten. Deshalb muss von aliphatischen *N*-Hydroxylaminen wie *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid (**13**) und Isopropylhydroxylamin (**18**) ausgegangen werden, da diese relativ schnell und in hohen Ausbeuten zum gewünschten dreigliedrigen Ring zyklisieren.

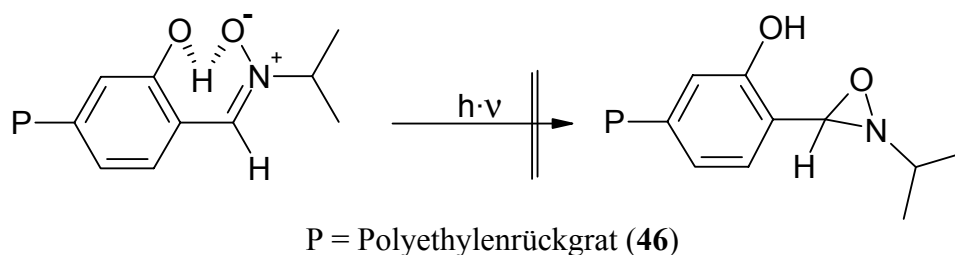


Die polymeranalogen Umsetzungen der Polyaldehyde (**22**, **28**, **32**, **37**, **45**) zu den Polynitronen (**23**, **29**, **33**, **38**, **46**) erfolgten nahezu quantitativ. Dies führt in unerwarteter Weise zu einheitlichen und damit leichter zu charakterisierenden Polymeren. Die entsprechenden Aldehydmonomere (**27**, **36**, **44**) wurden durch Heckreaktion der

Brombenzaldehyde (**25**, **35**, **43**) mit Ethen (**26**) hergestellt und anschließend auf radikalischem Wege (AIBN, 70°C, 24 h) polymerisiert.



Die Bestrahlung der einzelnen nitronhaltigen Polymere (**23**, **29**, **33**, **38**) führte mit einer hohen Zyklisierungsgeschwindigkeit und recht selektiv zu den entsprechenden Polyoxaziridinen (**24**, **30**, **34**, **39**). Mit der benutzten 700W-Lampe war die Zyklisierung von $3 \cdot 10^{-4}$ mol der Nitronverbindungen im entsprechenden Lösemittel praktisch nach 30 Sekunden abgeschlossen. Diese Schnelligkeit macht die Nitrone als Datenträger interessant. Ein zu langes Belichten der Proben führte aber zu Nebenreaktionen und Zersetzungen. Als eine der Nebenreaktionen tritt die photochemisch induzierte Umlagerung zum entsprechenden Säureamid hervor.

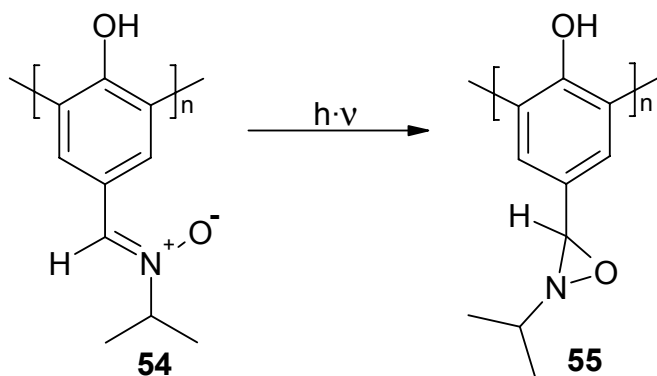


Das phenolische Nitronpolymer (**46**) zeigte aber keinen Abbau der Nitronbande im UV-Vis-Spektrum, sondern nur einen geringen gleichmäßigen Abbau der vorhandenen zwei Banden. Bei den dabei erhaltenen Bestrahlungsprodukten handelte es sich daher überwiegend um das eingesetzte Nitron und um nicht näher identifizierte niedermolekulare Verbindungen. Um diesem Phänomen nachzugehen, wurde das niedermolekulare Salicylaldehydisopropylnitron (**49**) synthetisiert, welches das gleiche Verhalten wie Polymer (**46**) zeigte. Da aber bekannt

ist, dass das *p*-Hydroxybenzaldehydmethylnitron (**54**) zyklisiert, muss die direkt zur Nitrongruppe benachbarten Hydroxygruppe dafür verantwortlich sein. Diese Vermutung wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **49** gestützt, die andeutet, dass der 1,3-Dipol durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird und daher keine Zyklisierung stattfindet.

Die IR-Spektroskopie zeigte, dass eine thermische Ringöffnung (bis 150°C) des polymeren Oxaziridins (**24**) zum entsprechenden Nitron nicht möglich ist. Somit scheint die Möglichkeit, mit den synthetisierten polymeren Nitronen (**23**) ein reversibel schaltbares polymeres Nitron herzustellen, nicht gelungen zu sein, obwohl in der Literatur¹ die Ringöffnung einzelner spezieller niedermolekularer Verbindungen möglich ist.

Eine enzymatische Polymerisation mittels *HRP*/ H_2O_2 des *p*-Hydroxybenzaldehydmethylnitrons (**53**) lieferte das entsprechenden Polyphenol. Die Polymere zeigten aufgrund der polaren Nitrongruppe höhere Molgewichte als bei vorher synthetisierten Polyphenolen aus unpolaren Monomeren. Somit gelang es zum ersten Mal ein Nitron oxidativ zu polymerisieren, obwohl eine partielle Hydrolyse zum entsprechenden Aldehyd auftrat. Im Gegensatz zu (**46**) gelingt hier aber die Zyklisierung zum Oxaziridin (**55**) unter Belichtung.

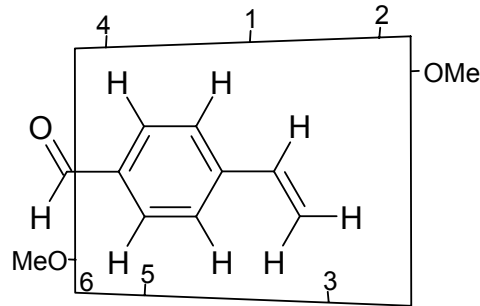


Mittels Wellenleitermodenspektroskopie der polymergebundenen Nitrone (**29**, **38**) konnte festgestellt werden, dass die nitronhaltigen Polymerfilme beim Bestrahlen eine Änderung des Brechungsindex von etwa 1,60 zu 1,55 erfahren. Die Filmdicke ändert sich beim Bestrahlen kaum, da die Nitrongruppen fast den gleichen Platzanspruch haben wie die Oxaziridinfunktionen. Dies erleichtert die Zyklisierung erheblich. Bei der Verwendung von TE- bzw. TM-polarisiertem Licht sind geringe Unterschiede im Brechungsindex zu erkennen, weshalb eine kleine Anisotropie im Film vorliegt, die wohl durch den Prozess des Spincoatens verursacht wurde.

Um die Übertragungstendenz des Carbonylwasserstoffs bei der Polymerisation des Aldehyd enthaltenden Monomeren zu reduzieren, wurde versucht, das *me*- β -CD (**69**) als mechanische Abschirmung, d. h. quasi als Schutzgruppe einzusetzen. Dabei zeigten sich interessante

Effekte. Die Molekulargewichte des in Wasser polymerisierten 4-Vinylbenzaldehyd-Komplexes (**70**) waren höher als die des entsprechend polymerisierten unkomplexierten Monomers in benzolischer Lösung. Dagegen zeigten die Polymerisationen des reinen 4-Vinylbenzaldehyds (**27**), suspendiert in Wasser, einen noch geringfügig höheren Polymerisationsgrad. Außerdem fiel bei Raumtemperatur auf, dass die Polymerisation des Komplexes erst nach etwa einer Stunde merklich begann, während das Polymer des unkomplexierten Aldehyds in Wasser schon nach 15 Minuten optisch sichtbar war. Damit geht einher, dass die Ausbeuten des polymerisierten Komplexes (**73a**) um mehr als die Hälfte geringer waren als die der Suspension (**75a**). Bei höheren Temperaturen (70°C) sanken die Molekulargewichte der Polymere und die Ausbeuten stiegen (**73b**, **75b**). Hier zeigte sich auch, dass der Cyclodextrinmantel auf die Polymerisation verzögernd wirkt und die Überträgertendenz der Carbonylwasserstoffs verringert. Allerdings sind die Fällungspolymerisation in Wasser (**73**, **75**) und die Polymerisation in Benzol (**74**) nicht direkt damit zu vergleichen. Im Gegensatz dazu ist eine Polymerisation (**77**) von in Wasser suspendiertem Styrol nicht möglich. Auch belegt die Copolymerisation des 4-Vinylbenzaldehyds und des Styrols diesen Verzögerungseffekt. Aus elektronischen Gründen wird der Aldehyd stärker eingebaut, aber bei erhöhter Temperatur zeigte sich eine höhere Reaktivität des Styrols bei der Copolymerisation, was die höhere Stabilität und geringere Reaktivität des Aldehydkomplexes beweist. Die Umsätze sind, wie vorher in reinem Wasser, höher (**79**) als im organischem Lösemittel.

Durch TEM-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei der Suspensionspolymerisation in Wasser ein Polymer mit einem relativ engverteilten Kugeldurchmesser entsteht, während bei der Polymerisation des Komplexes eine sehr breite Verteilung resultierte. Dies deutet auf zwei Polymerisationsprozesse hin: Zum einen die Polymerisation des geringfügig gelösten Monomeranteils in Wasser und zum anderen die Polymerisation des Komplexes in Wasser. Das Styrol zeigt aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit praktisch den umgekehrten Effekt und polymerisiert nur als Komplex gleichmäßig. Die verzögernde Wirkung des CDs auf die Polymerisation des Vinylaldehydkomplexes korreliert mit den Ergebnissen der zweidimensionalen $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Diese Messung zeigt, dass die Doppelbindung des Monomers vorzugsweise tief im Torus verborgen liegt und deshalb für die bei der Polymerisation entstehenden Radikale schwer zugänglich ist.



Das Cyclodextrin ist nicht nur in der Lage, hydrophobe Monomere wasserlöslich zu machen und damit in Wasser als Lösemittel zu polymerisieren, sondern hat auch die Möglichkeit, Polymerisationen bei Raumtemperatur zu verzögern bzw. zu unterbinden. Eine Erhöhung der Temperatur nivelliert dies, so dass das CD auch als thermischer Stabilisator wirkt.

Die polymergebundenen Nitronen scheinen potentiell für optische Datenmedien aufgrund ihrer Schnelligkeit und der guten Ausbeuten bei der Herstellung geeignet zu sein. Auch sind die Änderungen im Brechungsindex beim Bestrahlen sehr groß. Jedoch müssten die Absorptionsbanden der Nitrongruppen durch geeignete Substituenten so variiert werden, dass die Nutzung eines Halbleiterlasers anstatt einer Quecksilberlampe möglich ist. Außerdem gibt es in neuster Zeit Bestrebungen, photoreaktive Verbindungen herzustellen, deren Absorptionsmaxima unter 250 nm liegen. Darin liegt eine noch zu bewältigende Herausforderung, um diese Verbindungsklasse als Träger für Datenspeicherung praktisch zu nutzen.

4 Experimenteller Teil

Arbeitsgeräte, Trennverfahren, Meßmethoden

Die verwendeten **Lösemittel** wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die **Chemikalien** käuflich von Acros, Aldrich oder Fluka erworben und ohne weitere Reinigung zur Reaktion verwandt. Die *Horse Radish Peroxidase* (816 U/mg) wurde von BIOChemika bezogen.

Die käuflich zu erwerbenden Monomere wurden vor der Polymerisation durch Destillation im Vakuum vom Stabilisator befreit. Die verwendeten technischen Cyclodextrine wurden von Wacker Chemie GmbH, Burghausen bezogen. Bei me- β -CD handelt es sich um ein technisches Produkt mit einem Methylierungsgrad von 1,8 vor allem in 2 und 6 Position pro Glucoseeinheit. Für NMR-Experimente wurde reines Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin von Cyclolab R&D Lab. Ltd., Budapest, Ungarn verwendet.

DMF-d₇ (99,5 Atom-% Deuterium), Chloroform-d₁ (99,8 Atom-% Deuterium), DMSO-d₆ (99,8 Atom-% Deuterium) und Deuteriumoxid (99,9 Atom-% Deuterium) wurden von der Firma Deutero, Kastellaun bezogen. Es wurde stets entmineralisiertes Wasser verwendet.

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

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Folien der Firma Merck eingesetzt (Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium oder Kunststoff) und für Säulenchromatographie Kieselgel z.A. der Firma Baker, durchschnittliche Partikelgröße 40 μ m.

Zur Bestimmung der **Schmelzpunkte** wurde ein Mettler Toledo FP 62 Schmelzpunktgerät der Mettler Toledo GmbH verwendet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die **200 MHz ¹H-NMR-** sowie die **50,3 MHz ¹³C-Spektren** wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker AC 200, die **400 MHz ¹H-NMR-** und **100,6 MHz ¹³C-Spektren** wurden an einem FT-Spektrometer vom Typ Bruker AM 400 und die zweidimensionalen Spektren an einem Spektrometer vom Typ Bruker DRX 600 (**600 MHz**) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung beziehen sich auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels als internen Standard.

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

Die **FT-IR-Spektren** wurden mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs FT-IR-5SXB der Firma Nicolet aufgezeichnet. Die Kalibrierung der Wellenzahlskala erfolgte mit einem HeNe-Laser. Im Falle des Diamants als Substrat wurde eine ATR-Einheit der Firma LOT, Darmstadt verwendet.

Die **GPC-Messungen** wurden bei 25°C (THF, CHCl₃) bzw. 75°C (DMF mit 0,1 Gew.% LiBr) an einer GPC-Anlage der Firma PSS, Mainz mit der firmeneigenen Software PSS-WinGPC (Version 6.1) mit THF, Chloroform und DMF realisiert. Die Kalibrierung erfolgte dabei unter Verwendung von Polystyrolstandards (PSS) mit einem Molekulargewichtsbereich zwischen 374 und 1000000 D. Es wurden Fließraten von 1 ml/min eingestellt. 150 µl von 0,25 Gew.% Polymerlösungen wurden im Falle von THF und Chloroform auf die Säulenkombination PSS-SDV 5 mm, 10³ Å, 8 x 50 mm als Vorsäule und einem Set bestehend aus PSS-SDV 5 mm, 8 x 300 µm mit 100, 1000 und 10⁴ Å Porosität als analytische Säulen gegeben. Bei den Messungen in DMF wurde eine Hema-Säulenkombination der Partikelgröße 10 µm verwendet, mit Porositäten von 40 Å als Vorsäule und 40, 100 und 3000 Å als Hauptsäulen. Die Detektion erfolgte mit Hilfe eine TSP-UV-Detektors UV 2000 und eines modifizierten Differentialrefraktometers der Firma Knauer bzw. einem Shodex RI 71 gegen Toluol als internen Standard.

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

Die **Massenspektren** wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität mit einem Massenspektrometer des Typs Varian MAT CH7A mit 70eV Ionisierungsenergie (EI) oder einem Finnigan MAT95 mit einer Emitterheizrate von 10mA/min (FD) aufgenommen.

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

Die **UV-Spektren**, auch während der Bestrahlung wurden an einem Nicolet UV540 UV-VIS-Spektrometer aufgenommen.

Die **TEM-Aufnahmen** wurden mit einem Elektronenmikroskop Tecnai F30ST der Firma FEI gemacht.

Die **Heck-Reaktionen bei hohem Druck** wurden in einem Hochdruck-Laborautoklaven, Modell II mit einem Volumen von 200 ml der Firma Roth durchgeführt.

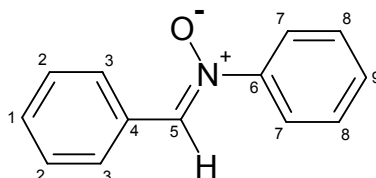
Die **Bestrahlungen** wurden in einem 700 ml Reaktor mit einer 700 W Quecksilbermitteldrucklampe TQ718Z4 von der Heraeus Noblelight GmbH unter Benutzung eines optischen Filters (Typ UB1: 300 nm) in etwa $2 - 3 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung durchgeführt.

Die **Wellenleitermodenspektroskopie** wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung mit einer selbst gebauten Apparatur durchgeführt (Set-up siehe Abbildung 39). Die Bestrahlung erfolgte mit einer HBO 100 W Quecksilber Kurzbogenlampe von Osram. Gitter mit einer Konstante von 1091,5 nm oder 597,7 nm wurden benutzt, um den Film zu spincoaten und den HeNe-Laser-Strahl ($\lambda = 632.8$ nm) in s (TE)- oder p (TM)-polarisierter Richtung in den Wellenleiter zu koppeln.

Die **Filme** wurden auf einem Delta 10 Spincoater der Firma BLE (600 U/min, höchste Beschleunigung) und anschließendem Trocknen im Vakuum hergestellt.

Das Phenylhydroxylamin⁴¹ (**2**) und das Isopropylhydroxylamin⁴² (**18**) wurden, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt

4.1 Herstellung von Benzaldehydphenylnitron (**3**)



Äquimolare Mengen (82,6 mmol) an Benzaldehyd (8,75 g) (**1**) und Phenylhydroxylamin⁴¹ (9,0 g) (**2**) wurden in 30 ml Ethanol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der entstandene feste Rückstand wurde mit Ethanol suspendiert und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,0 g (50 % d. Th.) farbloser Nadeln (**3**)

Schmelzpunkt: 112°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ [ppm]):

$\delta = 8,37$ (m, 2 H, H-3), $7,89$ (s, 1 H, H-5), $7,74$ (m, 2 H, H-7), $7,44$ (m, 6 H, H-1, H-2, H-8, H-9)

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 [ppm]):

$\delta = 134,7$ (1 C, C-5), 131,0, 130,7, 129,2, 129,1, 128,7 (12 C, C-1 – C-4, C-6 – C-9)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu} = 3105, 3060$, (ν , CH_{ar} , m), 1193 (N-O-Streckschwingung, s), 1486 (Ringschwingung, s), 772, 751, 692 (δ , CH, monosubst. Aromaten, s), weitere intensive Banden: 1548, 1461, 1398, 1084, 1069

FD-MS (Fragment, relative Intensität):

$m/z = 197$ (M^+ , 90,6 %), 198 (MH^+ , 8,0 %)

UV (CHCl_3 , Banden [nm]):

$\lambda = 241,6$ (Aromat), 259,5 (Schulter), 317,4 (Nitrongruppe)

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197,24) [%]

berechnet: C 79,17 H 5,62 N 7,10 (O) 8,11

gefunden : C 78,88 H 5,64 N 7,07 (O) 8,42

Außerdem lieferte die Röntgenstrukturanalyse von **3** aus Diethylether noch folgende Daten:

Gitterkonstanten: $a = 5,6419$ (6) Å $\alpha = 90^\circ$

$b = 13,1338$ (9) Å $\beta = 97,192$ (5)°

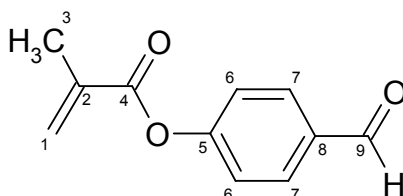
$c = 14,0119$ (17) Å $\gamma = 90^\circ$

Raumgruppe : P 2₁/c

Dichte ($\rho_{\text{Röntgen}}$): 1,272 g/cm^3

4.2 Herstellung von 4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenyl-nitron (7)

4-(Methacryloyloxy)benzaldehyd (6) ⁵³



4,9 g (0,04 mol) Hydroxybenzaldehyd (5) wurden in 150 ml Diethylether gelöst und 11,4 ml (0,082 mol) Triethylamin dazu gegeben. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt, wobei aus der Suspension eine klare Lösung wurde. 8,4 g (0,08 mol) Methacrylsäurechlorid (4) in 8 ml Diethylether wurden unter Rühren über einen Zeitraum von 40 Minuten langsam zugetropft. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wurde abgesaugt und über Nacht zum Nachfällen ins Gefrierfach gestellt. Nach dem erneuten Absaugen wurde das Lösemittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,0 g (90 % d. Th.) eines leicht gelben Feststoffes (6)

Schmelzpunkt: 17-18 °C

R_f (Methacrylsäureanhydrid, CHCl_3) = 0,53

R_f (6, CHCl_3) = 0,72

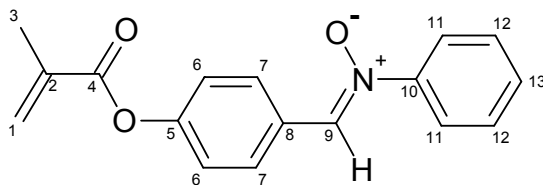
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 [ppm]):

δ = 9,97 (s, 1 H, H-9), 7,91 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-7), 7,29 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-6), 6,36 (s, 1 H, H-1), 5,79 (s, 1 H, H-1), 2,05 (s, 3 H, H-3)

Es war noch eine Verunreinigung (Methacrylsäureanhydrid) nachzuweisen, die durch Flashchromatographie (CHCl_3) nicht abgetrennt werden konnte und beim weiteren Umsatz nicht stört.

FD-MS (Fragment, relative Intensität):

m/z = 189,7 (M^+ , 3,5 %), 121,7 ($\text{M}^+ - \text{CO-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 35,8 %), 68,6 (Methacryloyl $^+$, 38,1 %)

4-(Methacryloyloxy)benzaldehydphenylnitron (7)

7 g (0,037 mol) Methacryloyloxybenzaldehyd (**6**) und 4,0 g (0,037 mol) Phenylhydroxylamin (**2**) wurden in ca. 50 ml Ethanol gelöst, wobei schon Produkt ausfällt und beim Stehen über Nacht wurde die Fällung vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,5 g (72 % d. Th.) eines weißen Pulvers (**7**)

Schmelzpunkt: 140°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ [ppm]):

δ = 8,44 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-7), 7,91 (s, 1 H, H-9), 7,82 (m, 2 H, H-11), 7,46 (m, 3 H, H-12, H-13), 7,24 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-6), 6,36 (s, 1 H, H-1), 5,77 (s, 1 H, H-1), 2,05 (s, 3 H, H-3)

IR (KBr [cm⁻¹]):

ν̄ = 3059 (v, CH_{ar}, m), 2930 (v, CH₃, m), 1732 (v, C=O, Ester, vs), 1598, 1502 (Ringschwingung, m), 1147 (N-O-Streckschwingung, s), 883 (δ, CH, 1,4-disubst. Aromaten, m), 763, 689 (δ, CH, monosubst. Aromaten, m), weitere intensive Banden: 1211, 1170, 1069

EI-MS (Fragment, relative Intensität)

m/z = 281 (M⁺, 7,1 %), 265 (M⁺ - O, 2,7 %), 77 (Phenyl⁺, 6,2 %), 69 (Methacryloyl⁺, 43,2 %)

UV (Chloroform, Banden [nm]):

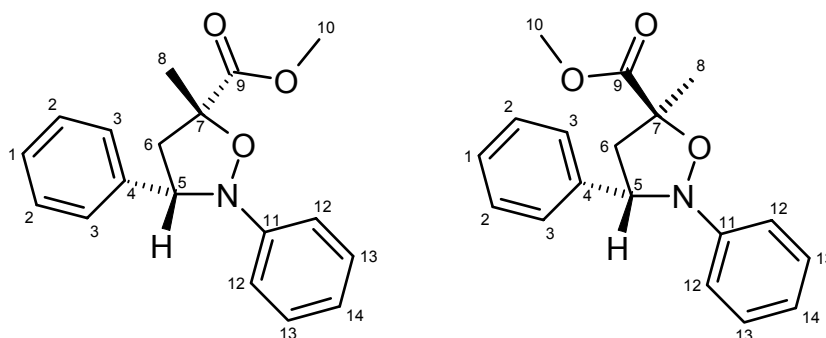
λ = 242,6 (Aromat), 325,1 (Nitrongruppe)

EA: C₁₇H₁₅NO₃·1,7 H₂O (311,91) [%]

berechnet: C 65,46 H 5,90 N 4,49 (O) 24,10

gefunden: C 65,67 H 5,53 N 4,30 (O) 24,50

4.3 1,3-Dipolare Cycloaddition von Benzaldehydphenylnitron (**3**) und MMA (**10**)⁷



0,68 g (3,4 mmol) Benzaldehydphenylnitron (**3**) und 2,8 ml MMA (**10**) wurden unter Stickstoff 24 h auf 70°C erhitzt und anschließend im Vakuum eingengt. Nach Umkristallisieren aus Methanol wurde 5-Methyl-2,3-diphenylisoxazolidin-5-carbonsäuremethylester als Isomerengemisch erhalten.

Ausbeute: 0,8 g (80 %) eines schwach ockerfarbenen Pulvers (**11**)

Schmelzpunkt: 64 - 70 °C (Schmelzbereich durch Diastereomere) (Lit.: 66 - 74°C)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ [ppm]):

δ = 7,45 (d, J = 7,3 Hz, 2 H, H-3), 7,35 (t, J = 7,3 Hz, 2 H, H-2), 7,27 (t, J = 7,3 Hz, 1 H, H-1), 7,15 (t, J = 8,0 Hz, 2 H, H-13), 6,93 (d, J = 8,0 Hz, 2 H, H-12), 6,86 (t, J = 8,0 Hz, 1 H, H-14), 4,77 (t, J = 8,1 Hz, 1 H, H-5), [4,45 (t, 0,04 H, H-5), 3,76 (s, 0,24 H, H-10)], 3,57 (s, 3 H, H-10), 3,36 (dd, J = 12,6 Hz, 1 H, H-6), [3,03 (dd, J = 12,6 Hz, 0,04 H, H-6), 2,67 (dd, J = 12,6 Hz, 0,04 H, H-6)], 2,33 (dd, J = 12,6 Hz, 1 H, H-6), 1,64 (s, 3 H, H-8), [2,61 (s, 0,24 H, H-8)]

Bei dieser Reaktion entstanden zwei Diastereomere (**11a** und **11b**), die sich in der Stellung der Methyl- und der Methoxygruppe unterscheiden im Verhältnis von etwa 93 : 7. Die Signale der Nebenkomponente sind in Klammern gesetzt.

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃ [ppm]):

δ = 167,6 (1 C, C-9), 115,0 – 152,0 (12 C, C1-C4, C11-C14), 83,9 (1 C, C-7), 70,0 (1 C, C-5), 52,3 (1 C, C-10), 49,9 (1 C, C-6), 22,5 (1 C, C-8)

IR (KBr [cm^{-1}]):

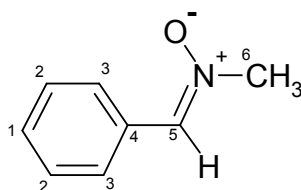
$\tilde{\nu}$ = 3065, 3033 (v, CH_{ar} , m), 2953, 2939 (v, C-H, CH_2 , CH_3 , m), 1752 (v, C=O, Ester, vs), 1596, 1489 (Ringschwingung, m), 756, 700, 695 (δ , CH, monosubst. Aromaten, m), weitere intensive Banden: 1191, 1120

EI-MS (Fragment, relative Intensität):

m/z = 297 (M^+ , 41,9 %), 196 (5,0 %), 180,0 (5,0%), 128,9 (5,6%), 90,9 (11,1%)

Für die kinetische Untersuchung der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diphenylnitron (**3**) und MMA, wurde eine Mischung aus 0,4 g (2 mmol) **3** und dem mehr als 6-fachen Überschuss an MMA (**10**, 1,25 g = 12,5 mmol) mit 0,7 ml DMF- d_7 als interner Standard für die NMR-Messung zur Reaktion gebracht.

4.4 Synthese von Benzaldehydmethylnitron (**14**)



Der Benzaldehyd (**1**) (1,6 g, 0,015 mol) wird in 9 ml einer 2N Natriumhydroxidlösung suspendiert und 1,25 g (0,015 mol) *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid (**13**) gelöst in 1,5 ml Wasser wurden langsam zugegeben. Nach zehnmütigem Rühren wird die Lösung vier Mal mit Chloroform extrahiert und dann das Lösemittel abgezogen, wobei das reine Nitron (**14**) ausfällt.

Ausbeute: 1,93 g (95 %) eines farblosen Pulvers (**14**)

Schmelzpunkt: 84°C (Lit.⁵⁴: 80°C)

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

δ = 8,22 (m, 2 H, H-3), 7,84 (s, 1 H, H-5), 7,42 (m, 3 H, H-1, H-2), 3,77 (s, 3 H, H-6)

^{13}C -NMR (50,3 MHz, DMSO- d_6 [ppm]):

$\delta = 133,7$ (1 C, C-5), 131,1 (1 C, C-4), 129,7 (1 C, C-1), 128,3 (2 C, C-3), 127,7 (2 C, C-2), 54,0 (1 C, C-6)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu} = 3069, 3058, 3014$ (v, CH_{ar} , m), 2944, 2932 (v, CH_3 , m), 1594 (Ringschwingung, m), 1494 (δ , CH_3 , m), 1164 (N-O-Streckschwingung), 754, 694 (δ , CH, monosubst. Aromat, m), weitere intensive Signale: 1470, 1445, 1420, 1403, 1180, 943, 846

UV (Acetonitril, Banden [nm]):

$\lambda = 295,3$ (Nitrongruppe)

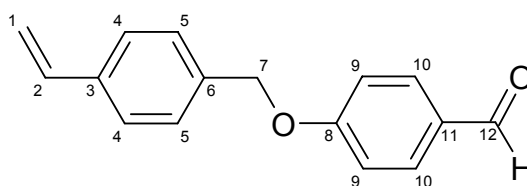
EA: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ (135,20) [%]

berechnet: C 71,01 H 6,71 N 10,36 (O) 11,84

gefunden: C 70,69 H 7,24 N 10,21 (O) 11,86

4.5 Polymere (23) aus 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropylnitron

4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd (21)⁵⁵



5,0 g (33 mmol) des *p*-Vinylbenzylchlorid (20), 4,0 g (33 mmol) Hydroxybenzaldehyd (5) und 7,5 g (54 mmol) K_2CO_3 wurden in 45 ml Aceton suspendiert und sieben Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abtrennen der anorganischen Salze wurde das Lösemittel entfernt und ein brauner zähflüssiger Brei erhalten. Säulenchromatographie in Chloroform/Petrolether (1/2, Vol.) lieferte nach Trocknen im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) das gewünschte Produkt in reiner Form.

Ausbeute: 3,4 g (44 % d. Th.) eines zähen, leicht ockerfarbenen Öles (21)

$R_f(\mathbf{21}, \text{CHCl}_3) = 0,59$

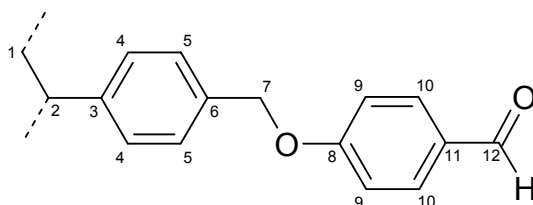
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 [ppm]):

δ = 9,87 (s, 1 H, H-12), 7,83 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-10), 7,39 (m, 4 H, H-4, H-5), 7,06 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-9), 6,75 (dd, J = 17,6 Hz, J = 11,2 Hz, 1 H, H-2), 5,77 (d, J = 17,6 Hz, 1 H, *trans* H-1), 5,27 (d, J = 11,2 Hz, 1 H, *cis* H-1), 5,12 (s, 2 H, H-7)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3060(v, CH_{ar} , m), 2912 (v, C-H, CH_2 , m), 1691 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1604, 1507 (Ringschwingung, m), 841 (δ , C-H; 1,4-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Banden: 1257, 1067, 762, 688

Poly{4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd} (22)



0,95 g (4mmol) des Monomers 4-[(4-Vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd **21** in 5 ml Benzol wurden mit AIBN (15 mg) 24 h lang bei 70°C polymerisiert. Der Poly{4-[(4-vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd} (**22**) wurde durch Ausfällen in Methanol gereinigt.

Ausbeute: 0,4 g (42 % d. Th.) eines weißen Pulvers

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

δ = 9,78 (br, 1 H, H-12), 7,71 (br, 2 H, H-10), 6,92 (br, 4 H, H-4, H-5), 6,53 (br, 2 H, H-9), 4,92 (br, 2 H, H-7), 2,50 – 1,00 (br, 3 H, H-1, H-2)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3052, 3024 (v, CH_{ar} , w), 2924 (v, C-H, CH_2 , m), 1691 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1602, 1509 (Ringschwingung, m), 876, 832 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1577, 1425, 1314, 1258, 1161, 1015

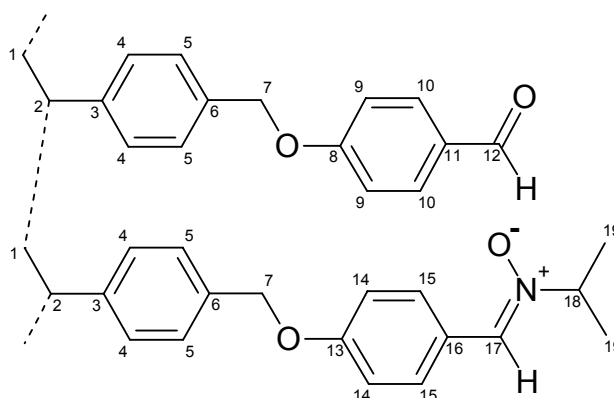
GPC (Polystyrolstandard, RI-Signal):

M_n = 11800 g/mol M_w = 17700 g/mol PD = 2,29

DSC (Heizrate: 10°C/min):

onset = 66°C; end = 82°C; T_g = 74°C

Poly{4-[(4-vinylbenzyl)oxy]benzaldehydisopropylnitron-co-4-[(4-vinylbenzyl)oxy]-benzaldehyd} (23)



0,31 g (1,3 mmol) Poly{4-[(4-vinylbenzyl)oxy]benzaldehyd} (**22**) und 0,3 g (4 mmol) Isopropylhydroxylamin (**18**) in 1,5 ml Chloroform wurden zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde in Diethylether gefällt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,35 g (mit 89 % Umsatz) des farblosen polymeren Nitrons (**23**)

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

δ = 9,78 (br, 0,11 H, H-12), 8,16 (br, 1,75 H, H-15), 7,66 (br, 0,89 H, H-17, 0,22 H, H-10), 6,94 (br, 4 H, H-4, H-5), 6,50 (br, 2 H, H-9, H-14), 4,82 (br, 2H, H-7), 4,41 (br, 0,89 H, H-18), 2,00 – 1,00 (m, 3 H, H-1, H-2, 5,5 H, H-19)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 2979, 2930, 2870 (v, C-H, CH_2 , m), 1602, 1506 (Ringschwingung, m), 1147 (N-O-Streckschwingung, s), 844 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1456, 1310, 1252, 1171, 1086, 1016

UV (Chloroform, Banden [nm]):

λ = 237 (Aromat), 306 (Nitrongruppe)

GPC (Polystyrolstandard):

$M_n = 16000 \text{ g/mol}$ $M_w = 32700 \text{ g/mol}$ $PD = 2,03$ (RI)

$M_n = 16000 \text{ g/mol}$ $M_w = 34300 \text{ g/mol}$ $PD = 2,15$ (UV)

DSC (Heizrate: 10°C/min):

$T_{\text{Zersetzung}} = 170^\circ\text{C}$

4.6 Polymere durch Heckreaktionen mit Ethen

Zuerst werden die Monomere in einem Hochdruckautoklaven hergestellt. Dazu wurde er mit 0,01 mol Brombenzaldehyd (**25**, **35**, **40**, **43**, **51**), 22 mg (0,1 mmol) Palladium(II)acetat, 60 mg Tri(*o*-toloyl)phosphin gelöst in 30 ml DMF und 9,1 g (0,09 mol) Triethylamin beladen. Die Lösung wurde für mindestens 15 Minuten mit Argon entgast und anschließend Ethen (**26**) bei 40 bar eingepresst. Der Autoklav wird 24 h auf 110°C erhitzt. Dann wird die Reaktionsmischung auf 120 ml Wasser gegeben und vier Mal mit Ethylacetat, die organische Phase zwei Mal mit Wasser und zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Die bräunliche leicht viskose Flüssigkeit wurde durch Destillation oder Chromatographie gereinigt. Trotz aller Bemühungen bleiben kleine Mengen der Edukte (kleiner 5 Mol%) zurück, was aber die folgenden Reaktionen nicht stört. Durch Polymerisation und anschließendes Fällern in organischen Lösemittel kann der gelöste Brombenzaldehyd gut vom Polymeren abgetrennt werden

Tabelle 20 : Arbeitsvorschrift zur Polymerisation der verschiedenen Vinylbenzaldehyde

Polymer X	Menge an Monomer Y	Lösemittel	AIBN (Initiator)
28	2,65 g (20 mmol) 27	10 ml Benzol	2,5 Mol%
32	15 mmol 27 / 15 mmol 31	20 ml Benzol	2,5 Mol%
37	0,6 g (4,4 mmol) 36	2,5 ml Benzol	2,3 Mol%
45	0,85 g (5,4 mmol) 44	4,5 ml Dioxan	2,3 Mol%

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation der Vinylbenzaldehyde (**27**, **36**, **41a**, **45**, **52**) zu den Homopolymeren (**28**, **37**, **45**) und Copolymeren (**32**) mit Styrol (**31**): In Anlehnung an Tabelle 20 wurden die Lösungen angesetzt, 20 Minuten mit Stickstoff begast und dann 24 Stunden lang bei 70°C polymerisiert. Das Polymer wurde in Diethylether gefällt.

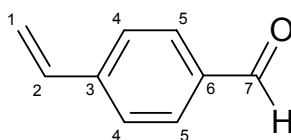
Tabelle 21 : Arbeitsvorschrift zur polymeranalogen Umsetzung der verschiedenen Polyaldehyde zu den polymeren Nitronen (**29**, **33**, **38**, **46**)

Nitron X	Molare Menge der Aldehydfunktionen im Polymer Y / Molare Menge an Isopropylhydroxylamin (18)	Lösemittel
29	2,6 mmol 28 / 8 mmol	3 ml CHCl ₃
33	8,5 mmol (= 2 g Polymer) 32 / 16 mmol	13 ml CHCl ₃
38	2 mmol 37 / 6,7 mmol	2 ml CHCl ₃
46	2,35 mmol 45 / 8,0 mmol	2,5 ml THF

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Polyaldehyde (**28**, **32**, **37**, **45**) zu den polymeren Nitronen (**29**, **33**, **38**, **46**): In Anlehnung an Tabelle 21 werden die Lösungen hergestellt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymere wurden in Diethylether gefällt.

4.6.1 Polymere (**29**, **33**) aus 4-Vinylbenzaldehydisopropylnitron

4-Vinylbenzaldehyd (**27**)

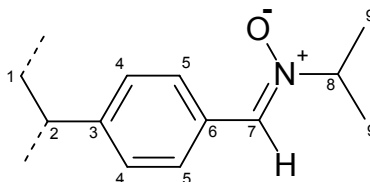


Ausbeute: 66 % d. Th. einer klaren Flüssigkeit (**27**)

DSC (Heizrate: 10°C/min):

keine Übergänge gefunden

Poly(4-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (**29**)



Umsatz: 100 %

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

δ = 7,97 (br, 2 H, H-5), 7,72 (br, 1 H, H-7), 6,55 (br, 2 H, H-4), 4,27 (br, 1 H, H-8), 2,5 – 1,0 (m, 6 H, H-9, 3 H, H-1, H-2)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 2978, 2932 (v, C-H, CH_2 , m), 1641 (v, C=N, w), 1605 (Ringschwingung, m), 1452 (δ , CH_3 , CH_2 , m), 1148 (N-O-Streckschwingung, s), 852 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1585, 1312, 1175, 1086, 929

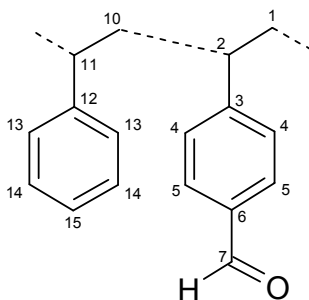
GPC (Polystyrolstandard, RI-Signal):

M_n = 16300 g/mol M_w = 150000 g/mol PD = 9,24

DSC (Heizrate: 10°C/min):

$T_{\text{Zersetzung}}$ = 190°C

Poly(4-vinylbenzaldehyd-co-styrol) (**32**)



Ausbeute: 79 % d. Th. eines weißen Pulvers (**32**)

(Styrol : *p*-Vinylbenzaldehyd = 0,85 : 1)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ [ppm]):

δ = 9,87 (br, 1 H, H-7), 7,49 (br, 2 H, H-5), 7,01 (br, 2,55 H, H-14, H-15), 6,51 (br, 2 H, H-4, 1,7 H, H-13), 2,5–1,0 (m, 5,6 H, H-1, H-2, H-10, H-11)

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu}$ = 3058, 3025 (v, CH_{ar}, w), 2924, 2849, 2827, 2733 (v, C-H, CH₂, m), 1704 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1605 (Ringschwingung, m), 1452 (δ , CH₂, m), 842 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), 763, 703 (δ , C-H, monosubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1575, 1306, 1213, 1169, 1015

GPC (Polystyrolstandard):

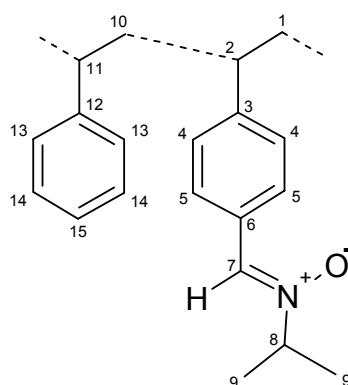
M_n = 15600 g/mol M_w = 20200 g/mol PD = 1,30 (RI)

M_n = 14900 g/mol M_w = 25000 g/mol PD = 1,68 (UV)

DSC (Heizrate: 10°C/min):

onset = 101°C; end = 119°C; T_g = 110°C

Poly(4-vinylbenzaldehydisopropylnitron-co-styrol) (33)



Umsatz: 100 %

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆ [ppm]):

δ = 7,90 (br, 2 H, H-5), 7,36 (br, 1 H, H-7), 6,99 (br, 2,55 H, H-14, H-15), 6,49 (br, 1,7 H, H-13, 2 H, H-4), 4,19 (br, 1 H, H-8), 2,5 – 1,0 (m, 11,6 H, H-9, H-1, H-2, H-10, H-11)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3024 (v, CH_{ar} , w), 2977, 2928 (v, C-H, CH_2 , m), 1635 (v, C=N, w), 1604 (Ringschwingung, m), 1452 (δ , CH_3 , CH_2 , m), 1149 (N-O-Streckschwingung, s), 849 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), 765, 703 (δ , C-H, monosubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1582, 1310, 1175, 1088

GPC (Polystyrolstandard):

$M_n = 18800 \text{ g/mol}$ $M_w = 26500 \text{ g/mol}$ PD = 1,40 (RI)

$M_n = 16300 \text{ g/mol}$ $M_w = 25100 \text{ g/mol}$ PD = 1,54 (UV)

UV (Methylenchlorid, Banden [nm]):

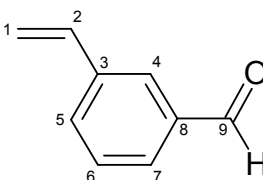
$\lambda = 302$ (Nitrongruppe)

DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$):

$T_{\text{Zersetzung}} = 195^\circ\text{C}$

4.6.2 Polymere (38) aus 3-Vinylbenzaldehydisopropylnitron

3-Vinylbenzaldehyd (36)



Ausbeute: 83 % d. Th. einer klaren Flüssigkeit

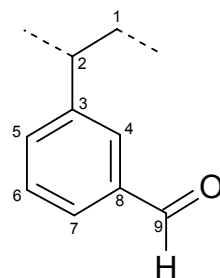
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO-d_6 [ppm]):

$\delta = 9,97$ (s, 1 H, H-9), 8,07 (t, $J = 1,7 \text{ Hz}$, 1 H, H-4), 7,91 (dd, $J = 7,8$, $J = 1,5 \text{ Hz}$, 2 H, H5, H-7), 7,57 (dt, $J = 7,8 \text{ Hz}$, $J = 2,4 \text{ Hz}$, 1 H, H-6), 6,77 (dd, $J = 17,6 \text{ Hz}$, $J = 10,7 \text{ Hz}$, 1 H, H-2), 5,79 (d, $J = 17,6 \text{ Hz}$, 1 H, *trans* H-1), 5,79 (d, $J = 10,7 \text{ Hz}$, 1 H, *cis* H-1)

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu}$ = 3061, 3011 (v, CH_{ar}, w), 2828, 2729 (v, C-H, CH₂, m), 1702 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1572 (Ringschwingung, m), 787, 673 (δ, C-H, 1,3-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1384, 1192, 991, 922

Poly(3-vinylbenzaldehyd) (37)



Ausbeute: 70 % d. Th. eines weißen Feststoffes (37)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ [ppm]):

δ = 9,76 (br, 1 H, H-9), 7,47 (br, 1 H, H-4), 7,02 (br, 2 H, H-5, H-7), 6,60 (br, 1 H, H-6), 2,5 - 1,0 (m, 3 H, H-1, H-2)

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu}$ = 3060, 3030, 3010 (v, CH_{ar}, w), 2925, 2848, 2814, 2728 (v, C-H, CH₂, m), 1699 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1601 (Ringschwingung, m), 1450 (δ, CH₂, m), 798, 698 (δ, C-H, 1,3-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1585, 1391, 1232, 1153

GPC (Polystyrolstandard):

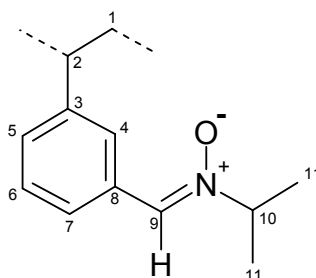
M_n = 12600 g/mol M_w = 43000 g/mol PD = 3,42 (RI)

M_n = 11800 g/mol M_w = 40800 g/mol PD = 3,45 (UV)

DSC (Heizrate: 10°C/min):

Onset = 103°C; end = 111°C; T_g = 109°C

Poly(3-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (38)



Umsatz: 100 %

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

δ = 8,22 (br, 1 H, H-9), 7,05 (br, 3 H, H-5, H-6, H-7), 6,54 (br, 1 H, H-4), 4,20 (br, 1 H, H-10), 2,5 – 1,0 (m, 9 H, H-1, H-2, H-11)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3424 (v, OH, br), 3072 (v, CH_{ar} , w), 2979, 2933, 2872 (v, C-H, CH_2 , m), 1635 (v, C=N, w), 1582 (Ringschwingung, m), 1452 (δ , CH_3 , CH_2 , m), 1146 (N-O-Streckschwingung, s), 808, 701 (δ , C-H, 1,3-disubst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1365, 1309, 895

UV (Methylenchlorid, Banden [nm]):

λ = 298 (Nitrongruppe)

GPC (Polystyrolstandard, RI-Signal):

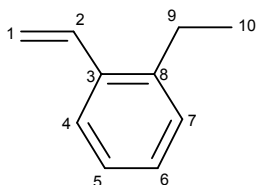
M_n = 13400 g/mol M_w = 47200 g/mol PD = 3,53

DSC (Heizrate: 10°C/min):

keine Übergänge gefunden

4.6.3 Synthese von 2-Vinylbenzaldehyd (41a)

Die Synthese führte nicht zu einem einheitlichen Produkt, sondern zu einer Mischung aus 2-Vinylbenzaldehyd (**41a**) und 2-Ethylstyrol (**41b**). Durch Säulenchromatographie mit Chloroform wurden geringe Mengen an 2-Ethylstyrol isoliert. Aber der 2-Vinylbenzaldehyd konnte nur angereichert und nicht rein isoliert werden.

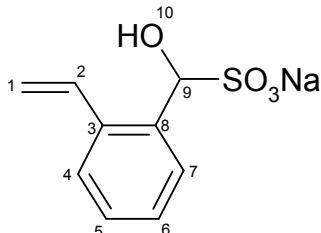
2-Ethylstyrol (41b)

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆ [ppm]):

δ = 7,50 (m, 1 H, H-4), 7,20 (m, 3 H, H-5 – H-7), 7,01 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 11$ Hz, 1 H, H-2), 5,66 (d, $J = 17,6$ Hz, 2H, *trans* H-1), 5,30 (d, $J = 11$ Hz, 3H, *cis* H-1), 2,72 (q, $J = 7,5$ Hz, 2 H, H-9), 1,21 (t, $J = 7,5$ Hz, 3 H, H-10)

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu}$ = 3086, 3063, 3015 (v, CH_{ar}, w), 2965, 2931, 2873, 2854 (v, CH₃, CH₂, C-H, m), 1625 (v, C=C, m), 1484, 1452 (δ , CH₃, CH₂, m), 753 (δ , C-H, 1,2-disubst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1123, 990, 912, 773

Bisulfitaddukt⁴⁶ (42) von 2-Vinylbenzaldehyd

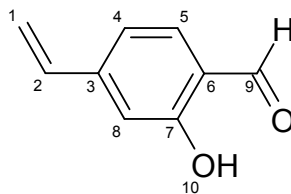
Um den 2-Vinylbenzaldehyd (**41a**) zu isolieren, wurde versucht ihn als Bisulfitaddukt von dem reinen Kohlenwasserstoff zu reinigen. Dazu wurde die Reaktionsmischung (**41**) in Diethylether gelöst und mit 40 %iger NaHSO₃-Lösung geschüttelt. Das abgeschiedene Bisulfidaddukt (**42**) wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließendes Erwärmen des Bisulfitadduktes in 2N Schwefelsäure und ausethern lieferte eine diffuse Reaktionsmischung, aber bisher nicht den reinen gewünschten Aldehyd.

¹H-NMR (200 MHz, D₂O [ppm]):

δ = 7,58-7,47 (m, 1 H, H-7, H-6), 7,30 (m, 3 H, H-5, H-4), 7,07 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 11$ Hz, 1 H, H-2), 5,78 (s, 1 H, H-9), 5,62 (d, $J = 17,6$ Hz, 2H, *trans* H-1), 5,31 (d, $J = 11$ Hz, 3H, *cis* H-1)

4.6.4 Polymere (46) aus 2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron (44)

2-Hydroxy-4-vinylbenzaldehyd (44)



Ausbeute: 54 % d. Th. eines gelblichen Pulvers (44)

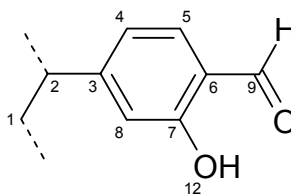
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6 [ppm]):

δ = 10,90 (br, 1H, H-10), 10,20 (s, 1 H, H-9), 7,65 (m, 2 H, H-5, H-8), 6,97 (d, J = 8,8 Hz, 1 H, H-4), 6,68 (dd, J = 17,6 Hz, J = 11,2 Hz, 1 H, H-2), 5,90 (d, J = 17,6 Hz, 2H, *trans* H-1), 5,43 (d, J = 11,2 Hz, 3H, *cis* H-1)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3377 (v, OH, br), 3090, 3066, 3043 (v, CH_{ar} , w), 2959, 2927, 2872 (v, C-H, CH_2 , m), 1663 (v, C=O, Aldehyd, vs), 893, 831, 768, 713 (δ , C-H, subst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1635, 1468, 1375, 1281, 1156

Poly(2-hydroxy-4-vinylbenzaldehyd) (45)



Ausbeute: 60 % d. Th. eines blass gelben Polymers 45

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

δ = 10,41 (br, 1 H, H-12), 9,97 (br, 1 H, H-9), 6,63 (br, 3 H, H-4, H-5, H-8), 2,5 – 1,0 (m, 3 H, H-1, H-2)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3442 (v, OH, br), 2925, 2852 (v, C-H, CH₂, m), 1658 (v, C=O, Aldehyd, vs), 1590 (Ringschwingung, m), 1485 (δ , CH₂, m), 835, 772 (δ , C-H, subst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1281, 1210, 1151

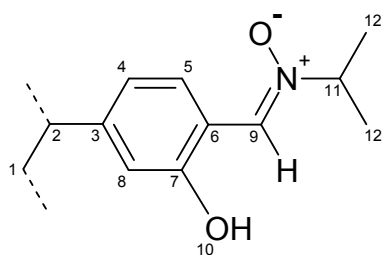
GPC (Polystyrolstandard):

M_n = 8000 g/mol M_w = 34700 g/mol PD = 4,32 (RI)
 M_n = 8400 g/mol M_w = 33500 g/mol PD = 4,00 (UV)

DSC (Heizrate: 10°C/min):

keine Übergänge sichtbar

Poly(2-hydroxy-4-vinylbenzaldehydisopropylnitron) (46)



Umsatz: 100 %

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆ [ppm]):

δ = 12,58 (br, 1 H, H-10), 6,63 (br, 1 H, H-9), 6,61 (br, 3 H, H4, H-5, H-8), 4,36 (br, 1 H, H-11), 2,5 – 1,0 (m, 9 H, H-1, H-2, H-12)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3439 (v, OH, br), 2981, 2925 (v, C-H, CH₂, m), 1589 (Ringschwingung, m), 1495 (δ , CH₃, CH₂, m), 830, 781 (δ , C-H, subst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1611, 1454, 1404, 1281, 1152, 1065

UV (Methylenchlorid, Banden [nm]):

λ = 285 (Aromat), 343 (Nitrongruppe)

UV (Acetonitril, Banden [nm]):

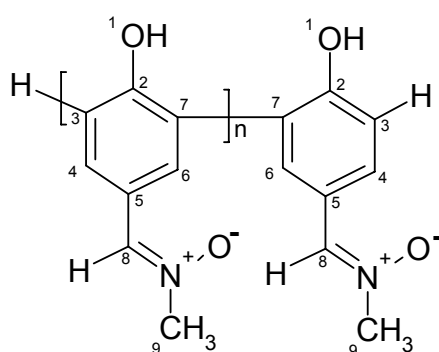
$\lambda = 297,3$ (Nitrongruppe, Aromat)

EA: C₈H₉NO₂ (151,2) [%]

berechnet: C 63,56 H 6,00 N 9,27 (O) 21,17

gefunden: C 63,37 H 6,05 N 8,92 (O) 21,66

Poly(4-hydroxybenzaldehydmethylnitron) (54)



Die mit Peroxidase katalysierte Reaktion wurde mit 0,1 M *p*-Hydroxybenzaldehydmethylnitron, einer äquimolaren Menge an H₂O₂ und 0,15 mg/ml HRP in einer Mischung aus 80 Vol.% organischem Lösemittel (**54a**: 1,4-Dioxan, **54b**: Aceton) und 20 Vol.% Phosphatpuffer (pH = 7) durchgeführt. H₂O₂ (30 %) wurde 20 Mal in 15 Minutenintervallen zugegeben. Die Polymere wurden nach 24 h Reaktionszeit durch Filtrieren erhalten und im Vakuum getrocknet.

Die ¹H-NMR-Spektren sind wegen der breiten Signale durch das starre Polymerrückgrat nicht interpretierbar und werden deshalb hier nicht angegeben, wie auch die Ausbeuten.

¹³C-NMR (50,3 MHz, DMSO-d₆ [ppm]):

$\delta = 158,3$ (C-2), 133,5 (C-8), 135 - 125 (br, C-7), 128,8 (C-4, C-6), 122,5 (C-5), 115,7 (C-3), 53,4 (C-9)

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu} = 3426$ (v, OH, br), 2931, 2877 (v, C-H, CH₃, m), 1676 (v, C=O, Aldehyd, m), 1593 (Ringschwingung, m), 1219 (v, C-O-, Phenol, m), 1158 (N-O-Streckschwingung), 830 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, s), weitere intensive Signale: 1412, 1331, 1290, 941

UV (DMF, Banden [nm]):

$\lambda = 304$ (Nitrongruppe)

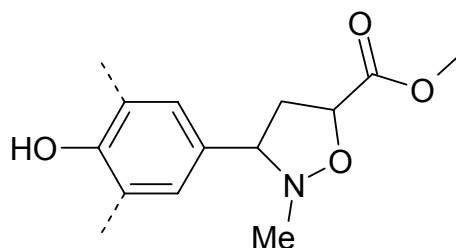
GPC (Polystyrolstandard, RI-Signal, **54a**):

$M_n = 1569$ g/mol $M_w = 8149$ g/mol PD = 5,2

GPC (Polystyrolstandard, RI-Signal, **54b**):

$M_n = 757$ g/mol $M_w = 9236$ g/mol PD = 12,2

Poly(2-methyl-3-(4-hydroxyphenyl)isoxazolidin-5-carbonsäuremethylester) (57)



150 mg (~1 mmol) des Polyphenols (**54b**) wird mit einem Überschuss an Acrylsäuremethylester (170 mg = 2 mmol, **56**) in DMF gelöst und zwei Tage auf 60°C erhitzt. Anschließendes Fällern in Methanol liefert das Cycloadditionsprodukt (**57**). Eine genaue Berechnung der Ausbeute und des Umsatzes ist nicht möglich, da der Grad der Hydrolyse von **54b** nicht bekannt ist! Jedoch ist der Umsatz praktisch 100 %, da keine Nitronbande mehr nachzuweisen ist.

Ausbeute: 178 mg (75 % d. Th.), nicht genau zu berechnen, da die genaue Zusammensetzung des Oligonitrons (**54**) nicht bekannt ist.

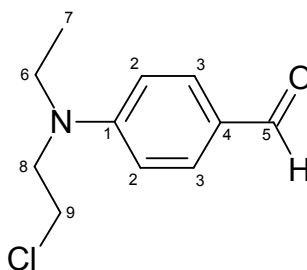
Umsatz: fast quantitativ

IR (KBr [cm⁻¹]):

$\tilde{\nu} = 3435$ (v, OH, br), 2955, 2932 (v, C-H, CH₂, CH₃, m), 1735 (v, C=O, Ester, m), 1667 (v, C=O, Aldehyd, m), 1591 (Ringschwingung, m), 1219 (v, C-O-, Phenol, m), 830 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, s), weitere intensive Signale: 1414, 1388, 1286, 1103

4.8 Anbindung von 4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehyd-phenylnitron (61) an Polyethersulfone

4-(2-Chlorethylethylamino)benzaldehyd (59)⁵⁶



Zu einer Mischung aus 33 g (0,2 mol) *N*-Hydroxyethyl-*N*-ethylanilin (**58**) in 44 g (0,6 mol) DMF wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 31 g (0,2 mol) Phosphorylchlorid so zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 20°C nicht überschreitet. Dann wurde noch eine Stunde bei 20°C und drei Stunden auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Zur Zersetzung des Reaktionsproduktes wurde 200 g Eis unter Kühlung zur Reaktionsmischung gegeben und durch Zusatz von 5 N Natronlauge auf pH=6 gebracht. Das DMF/Wasser-Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert, und die Etherphasen mit Hydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Etherphase wurden vom Lösemittel befreit und der Rückstand mit Petrolether/Chloroform (1:1, Vol) chromatographisch gereinigt und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 48,7 g (76 % d. Th.) eines gelbes Öles (**59**)

R_f (**59**, CHCl_3) = 0,52

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

δ = 9,71 (s, 1 H, H-5), 7,70 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-3), 6,68 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-2), 3,65 (m, 4 H, H-8, H-9), 3,49 (q, 2 H, J = 7,1 Hz, 2 H, H-6), 1,19 (t, J = 7,1 Hz, 3 H, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3 [ppm])

δ = 190,0 (1 C, C-5), 152,7 (1 C, C-1), 132,2 (2 C, C-3), 125,9 (1 C, C-4), 111,0 (2 C, C-2), 52,1 (1 C, C-8), 45,7 (1 C, C-6), 40,0 (1 C, C-9), 12,3 (1 C, C-7)

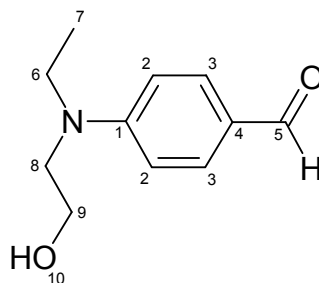
IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 2975, 2932, 2810, 2736 (v, CH_2 , CH_3 , m), 1683, 1668 (v, $\text{C}=\text{O}$, Aldehyd, s), 1598 (Ringschwingung, s), 1435, 1403, 1358 (δ , CH_2 , CH_3 , m), 817 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, s) weitere intensive Banden: 1559, 1524, 1241, 1165, 714

FD-MS (Fragment, relative Intensität)

m/z = 213 (M^+ für ^{35}Cl , 74,2 %), 211 (M^+ für ^{37}Cl , 18,5 %)

4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehyd (**60**)



48 g (0,23 mol) der Chlorverbindung (**59**) wurden in 70 ml Wasser, das 10 g (0,10 mol) Natriumcarbonat enthielt, 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit Diethylether ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels wird der orange Feststoff mit Petrolether/Essigester (2/3, Vol) chromatographisch gereinigt und getrocknet.

Ausbeute: 36,5 g (83 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (**60**)

Schmelzpunkt: 43 – 45°C

R_f (**60**, EE : PE = 1:1) = 0,26

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

δ = 9,56 (s, 1 H, H-5), 7,60 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-3), 6,68 (d, J = 8,8 Hz, 2-H, H-2), 3,79 (t, J = 6,2 Hz, 2 H, H-9), 3,51 (t, J = 6,2 Hz, 2 H, H-8), 3,42 (q, J = 7,1 Hz, 2 H, H-6), 2,53 (s, 1 H, H-10), 1,16 (t, J = 7,1 Hz, 3 H, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 [ppm])

δ = 190,4 (1 C, C-5), 153,0 (1 C, C-1), 132,4 (2 C, C-2), 124,5 (1 C, C-4), 111,0 (2 C, C-3), 59,6 (1 C, C-9), 52,2 (1 C, C-8), 40,0 (1 C, C-6), 11,9 (1 C, C-7)

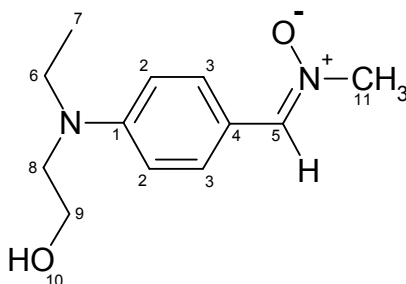
IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3413 (v, OH, br), 2974, 2931, 2873, 2740 (v, CH_2 , CH_3 , m), 1657 (v, $\text{C}=\text{O}$, Aldehyd, s), 1596 (Ringschwingung, m), 1406 (δ , CH_2 , CH_3 , m), 817 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, s), weitere intensive Signale: 1528, 1170, 710

EI-MS (Fragment, relative Intensität)

m/z = 193 (M^+ , 7,3 %), 162 ($\text{M}^+ - \text{COH}$, 47,0 %), 134 (12,3 %), 106 ($\text{Et-N}-(\text{CH}_2)_2\text{-OH}^+$, 3,6 %), 77 (C_6H_5^+ , 5,2%)

4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehydmethylnitron (**61**)



Der 4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehyd (**60**) (7,7 g, 0,04 mol) wurde in 14 ml einer 2N Natriumhydroxidlösung suspendiert und *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid (**13**) (3,6 g, 0,045 mol) in 9 ml Wasser wurden langsam zugetropft. Nach 15 min Rühren wurde das ausgefallene Nitron abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,3 g (60 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (**61**)

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

δ = 8,02 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-3), 7,22 (s, 1 H, H-5), 6,67 (d, J = 8,8 Hz, 2 H, H-2), 3,75 (m, 5 H, H-9, H-11), 3,45 (m, 4 H, H-8, H-6), 2,53 (s, 1 H, H-10), 1,13 (t, J = 7,1 Hz, 3 H, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 [ppm])

δ = 153,0 (1 C, C-1), 133,7 (1 C, C-5), 129,6 (2 C, C-2), 118,3 (1 C, C-4), 110,4 (2 C, C-3), 58,2 (1 C, C-9), 53,0, 51,8 (2 C, C-8, C-11), 44,6 (1 C, C-6), 11,9 (1 C, C-7)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3413 (v, OH, br), 2974, 2931, 2873, 2740 (v, CH_2 , CH_3 , m), 1640(v, C=N, w), 1596 (Ringschwingung, m), 1406 (δ , CH_2 , CH_3 , m), 1141 (N-O-Streckschwingung, m), 817 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, s), weitere intensive Signale: 1528, 1170, 710

Polyethersulfone (64-66)

Die Polyethersulfone wurden aus 4,4-Bis(hydroxyphenyl)pentansäure (**63**) und Bis(4-chlorphenyl)sulfon (**62**) mit den gleichen Eigenschaften wie in der Literatur⁴⁹ von Ritter et al beschrieben mit einer Kettenlänge von $n = 7$ hergestellt.

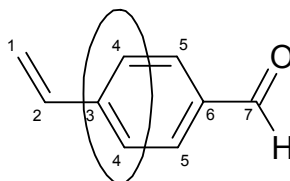
Synthese des nitronhaltigen Polyethersulfons (67)

0,5 g (ca. 4-facher Überschuss) Thionylchlorid werden langsam bei Raumtemperatur zu 4 g (1 mmol) Polyethersulfon (**66**, $n = 7$), gelöst in trockenem DMSO, getropft, wobei die Innentemperatur 30°C nicht übersteigen sollte. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 36 Stunden unter mehrmaligem Durchspülen des Reaktionskolbens mit trockenem Stickstoff rühren, destilliert das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum ab und gibt 0,4 g (4mmol) Triethylamin und 1,1 g (5 mmol) 4-(2-Hydroxyethylethylamino)benzaldehydmethylnitron (**61**) zu und lässt weitere 2 Tage Rühren. Die Überschüsse an Nitron und sterischer Base werden eingesetzt, um noch vorhandenes Thionylchlorid bzw. HCl zu binden. Ein Aufarbeitung wie von Ritter et al⁴⁹ beschrieben lieferte nicht das gewünschte Polyethersulfon mit angebundenem Nitron, da NMR-spektroskopisch und durch Infrarotspektroskopie (kein Signal bei etwa 1150 cm^{-1}) kein Nitron sowie kein Aldehyd nachgewiesen werden konnten. Eine Hydrolyse des Nitrons (**61**) kann infolgedessen auch nicht eingetreten sein. Somit fand keine Anbindung über die Alkoholgruppe statt.

4.9 Me- β -CD (69) bei der Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd

4.9.1 Komplexierung der Monomere

Komplexierung von 4-Vinylbenzaldehyd (27)



0,66 g (5 mmol) 4-Vinylbenzaldehyd (27) wird in einer dimethylierten β -Cyclodextrin Lösung, hergestellt aus einem 1,1-fachen Überschuss (7,2 g = 5,5 mmol) an me- β -CD (69) in 12,5 ml Wasser, 15 Minuten gerührt, wobei in quantitativer Ausbeute der entsprechende Komplex (70) erhalten wird.

R_f (Methanol): R_f (27) = 0,82, R_f (69) = 0,64, R_f (70) = 0,43

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O [ppm]):

δ = 9,96 (s, 1 H, H-7), 7,95 (d, J = 7,9 Hz, 2 H, H-5), 7,67 (d, J = 7,9 Hz, 2 H, H-4), 6,85 (dd, J = 17,5 Hz, J = 11,0 Hz, H-2), 6,01 (d, J = 17,5 Hz, 2H, *trans* H-1), 5,59 (d, J = 11,0 Hz, 3H, *cis* H-1), 5,22 (s, 4,1 H, CD), 5,02 (s, 2,2 H, CD), 4,1–3,1 (m, 45 H, CD)

IR (Diamant [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3402 (v, OH CD, br), 2925, 2835 (v, C-H, CH_2 , CH_3 , m), 1700 (v, C=O, Aldehyd, s), 1604 (Ringschwingung, m), 1452, 1409, 1364 (δ , CH_2 , CH_3 CD), 1153, 1083, 1033, 1007, 965 (v, C-O-C, C-O CD, s), 844 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten, m), weitere intensive Signale: 1194, 752

Komplexierung von Styrol (71)

0,52 g (5 mmol) Styrol (71) wurden in einer dimethylierten β -Cyclodextrin Lösung, hergestellt aus einem 1,1-fachen Überschuss (7,2 g = 5,5 mmol) an me- β -CD (69) in 10 ml

Wasser, 45 Minuten lang gerührt, wobei in quantitativer Ausbeute der entsprechende Komplex (**72**) als 5 Gew.%ige Lösung erhalten wird.

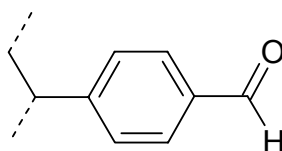
4.9.2 Polymerisation der Monomere zu den Polymeren (**73-80**)

Das Monomer ist bei jeder Polymerisation 5 Gew.% in wässriger Lösung und das CD hat etwa einen Anteil von 35 Gew.% bezüglich des Lösemittels. Nach mehrmaligem Fällern oder Absaugen wurden die Polymere im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Alle Polymerisationsexperimente wurden mindestens drei Mal durchgeführt. Die Ausbeuten und die Molgewichte (GPC-Messungen) wurden gemittelt und sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 zusammengefasst. In einigen Fällen musste das Polymere abzentrifugiert werden und nach der Dialyse in DMF/Wasser bzw. mehrmaligem Fällern konnten noch kleine Spuren an CD im Polymeren festgestellt werden.

4.9.2.1 Polymerisation des 4-Vinylbenzaldehyd-CD-Komplexes (**70**) in Wasser

Homopolymerisation:



2,4 Mol% des Initiatorsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ wurden zu der komplexierten Monomerlösung (**70**) gegeben und zwei Stunden bei der entsprechenden Temperatur (25°C oder 70°C) polymerisiert. Dann wurde die Polymerisation abgebrochen und die Polymere (**73a**, **73b**) wurden abfiltriert.

Copolymerisation:

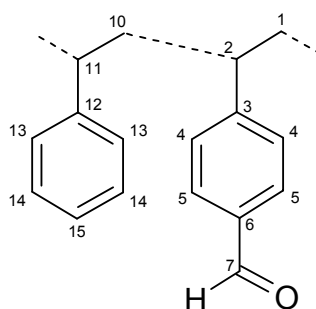
Äquimolare Mengen (5 mmol) von **70** und **71** werden zwei Stunden bei der entsprechenden Temperatur (25°C oder 70°C) mit 2,4 Mol% des Initiatorsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ polymerisiert. Die Aufarbeitung ist analog zum Homopolymer (**73**) und es werden die Polymere (**78**) erhalten.

4.9.2.2 Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd (27) in Benzol

Homopolymerisation:

0,66 g (5 mmol) 4-Vinylbenzaldehyd (27) wurden in 12,5 ml Benzol gelöst, 2,4 Mol% AIBN zugegeben und 24 Stunden bei 70°C polymerisiert. Das Polymer (74) wird in Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

Copolymerisation:



0,66 g (5 mmol) 4-Vinylbenzaldehyd und 0,52 g (5 mmol) Styrol wurden in 22 ml Benzol gelöst und es wurde verfahren wie bei der Homopolymerisation beschrieben, wobei Polymer **80** (Styrol : Vinylbenzaldehyd = 1:4) erhalten wurde.

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

δ = 9,84 (br, 1 H, H-7), 7,54 (br, 2 H, H-5), 7,01, 6,69 (br, 2 H, H-4, 1.30 H, H-13, H-14, H-15), 2,5 – 1,0 (br, 3.8 H, H-1, H-2, H-10, H-11)

IR (KBr [cm^{-1}]):

$\tilde{\nu}$ = 3058, 3025 (ν , CH_{ar} , w), 2924, 2849, 2827, 2733 (ν , C-H, CH_2 , m), 1704 (ν , C=O, Aldehyd, vs), 1605 (Ringschwingung, m), 842 (δ , C-H, 1,4-disubst. Aromaten), 763, 703 (δ , C-H, monosubst. Aromaten), weitere intensive Signale: 1575, 1452, 1306, 1213, 1169, 1015

GPC (Polystyrolstandard):

M_n = 15600 g/mol M_w = 20200 g/mol PD = 1,30 (RI)

M_n = 14900 g/mol M_w = 25000 g/mol PD = 1,68 (UV)

4.9.2.3 Polymerisation von 4-Vinylbenzaldehyd (27) suspendiert in Wasser

Homopolymerisation:

Anstatt der komplexierten Monomere wurden 0,66 g (5mmol) 4-Vinylbenzaldehyd (27) in 12,5 ml Wasser suspendiert, wobei eine 5 Gew.%ige Suspension erhalten wurde. Unter kräftigem Rühren wurde polymerisiert und wie vorher beschrieben aufgearbeitet, um das Polymer 75 zu erhalten.

Copolymerisation:

Äquimolare Mengen (2,5 mmol) an 27 and 71 wurden zwei Stunden mit 2,4 Mol% des Initiatorsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ bei 25°C und 70°C polymerisiert. Die Aufarbeitung ist gleiche wie bei der Homopolymerisation (75) und man erhält Polymer 79.

4.9.2.4 Polymerisation von Styrol in wässrigem Medium

Polymerisation von Styrol als Komplex (72)

2,4 mol% des Initiatorsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ wurden zu der komplexierten Monomerlösung (72) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur polymerisiert. Dann wurde die Polymerisation abgebrochen und das Polymere abfiltriert. Nach mehrmaligem Fällen in Methanol wurde das Polymer 76 im Vakuum getrocknet.

Polymerisation des unkomplexierten Styrols (71) in Wasser

0,52 g (5mmol) Styrol (71) wurden in 10 ml Wasser suspendiert, wobei eine 5 Gew.%ige Lösung an Monomer entstand. Unter kräftigem Rühren wurde bei Raumtemperatur polymerisiert und wie oben beschrieben weiterverfahren, wobei Polymer 77 erhalten wurde.

4.9.2.5 Zulaufpolymerisation von Monomer 27 zu Polymer 81

Eine Lösung aus 0,15 g (0,11 mmol) *me*- β -CD in 10 ml Wasser und 2,4 Mol% des Initiatorsystems $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ wurde hergestellt. Über einen Zeitraum von zwei Stunden wurde der *p*-Vinylbenzaldehyd (1,3g = 10 mmol) langsam zugegeben. Die erhaltenen Polymerpartikel wurde mit TEM vermessen.

4.10 Bestrahlung der Nitronhaltigen Polymere (29, 33, 38, 46, 54) und der niedermolekularen Verbindungen (3, 14, 49)

Falls es die Löslichkeit zuließ, wurden die zu bestrahlenden Nitrone in 700 ml Dichlormethan oder Acetonitril gelöst, so dass eine etwa $3 \cdot 10^{-4}$ M Lösung entstand. Bestrahlt wurde mit einer 700 W Quecksilbermitteldrucklampe TQ718Z4 von der Heraeus Noblelight GmbH unter Benutzung eines optischen Filters (Typ UB1: 300 nm). Die Bestrahlungsdauer lag in allen Fällen unter einer Minute und ist in den einzelnen Kapiteln oder im experimentellen Teil nachzulesen. Bei schlecht löslichen Nitronen wurde in THF oder DMF bestrahlt, nachdem die Lösemittel vom Stabilisator befreit wurden. Die beiden genannten Lösemittel haben jedoch den Nachteil, dass sie für UV-Licht erst ab 240 nm bzw. 270 nm durchlässig sind, was dazu führt, dass oft die Aromatenbanden bei etwa 250 nm nicht zu sehen sind. Eine Angabe des Extinktionskoeffizienten macht bei den Polymeren keinen Sinn, da diese polymeranalog hergestellt wurden, dazu die Nitrone noch hygroskopisch sind, bei kleinen Molmassen auch die Initiatorendgruppen ins Gewicht fallen und so keine genaue Einwage vorgenommen werden konnte.

5 Literaturverzeichnis

- ¹ W. Rundel, in Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, 4. Auflage, Stickstoffverbindungen I, **10/4**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1974), 314
- ² J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, *Jap. J. Appl. Phys. part1* (1999), 1835
- ³ Diplomarbeit Alexander Theis, Institut für Organische Chemie, Universität Mainz
- ⁴ A. Theis, H. Ritter, *Designed Monomers and Polymers*, **4 (2)** (2001), 177
- ⁵ F. Böhme, C. Klinger, B. Menges, S. Mittler, A. Theis, H. Ritter, *Chemistry of Materials*, in press
- ⁶ Doktorarbeit Alexander Theis, Institut für Organische Chemie, Universität Mainz
- ⁷ R. Huisgen et al, *Chem. Ber.*, **101** (1968), 2568
- ⁸ PC Spartan Pro, Version 1.07, berechnet auf PM3-Niveau
- ⁹ F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, **71** (1938), 2583
- ¹⁰ N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 6269
- ¹¹ H. E. De La Mare, G. M. Coppinger, *J. Org. Chem.*, **28** (1963), 1068
- ¹² E. Beckmann, *Chem. Ber.*, **27** (1894), 1957
- ¹³ J. S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.*, **30** (1965), 3426
- ¹⁴ J. S. Splitter, M. Calvin, *Tetrahedron Letters*, **12** (1968), 1445
- ¹⁵ J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.*, **64** (1964), 473
- ¹⁶ H. Tonami, H. Uyama, S. Kobayashi, K. Rettig, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1999), 1998
- ¹⁷ H. Tonami, H. Uyama, S. Kobayashi, M. Kubota, *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1999), 2365
- ¹⁸ P. L. Nayak, *Designed Monomer and Polymers*, **1** (1998), 259 and references therein
- ¹⁹ R. Z. Kazandjian, J. S. Dordick, A.M. Klibanov, *Biotechn. Bioeng.*, **28** (1986), 417
- ²⁰ M. H. Reihmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 798
- ²¹ M. H. Reihmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 1593
- ²² V. Schurig, M. Jung, „Recent Advances in Chiral Separations“, Chromatography Soc. Int. Symp. Chiral Separation, 2nd Meeting; D. Stevenson, I. D. Wilson, Eds., Plenum, New York (1991), 117
- ²³ H.-D. Belitz, W. Grosch, „Lehrbuch der Lebensmittelchemie“, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1992)
- ²⁴ W. Saenger, *Angew. Chem.*, **92** (1980), 343
- ²⁵ J. Szejtli, *J. Mater. Chem.*, **7(4)** (1997), 575
- ²⁶ M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- ²⁷ F. Cramer, W. Saenger, H. Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89:1** (1967), 14
- ²⁸ A. Harada, *Acta Polymer*, **49** (1998), 3
- ²⁹ H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.*, **19** (1994), 843

-
- ³⁰ G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992), 197
- ³¹ M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995), 1761
- ³² J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules*, **32(16)** (1999), 5236
- ³³ M. H. Reihmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 798
- ³⁴ J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998), 2641
- ³⁵ P. Casper, P. Glöckner, H. Ritter, *Macromolecules* **33 (12)** (2000), 4361
- ³⁶ P. Glöckner, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 2455
- ³⁷ S. Bernhardt, P. Glöckner, H. Ritter, *Polym. Bull.*, **46** (2001), 153
- ³⁸ J. Storsberg, P. Glöckner, M. Eigner, U. Schnöller, H. Ritter, B. Voit, O. Nuyken, *Designed Monomers and Polymers*, **4 (1)** (2001), 9
- ³⁹ Shang Pin Wu, E. Nihei, Y. Koike, *Applied Optics*, **35** (1996), 28
- ⁴⁰ Y. Koike, *Polymer*, **32** (1991), 1738
- ⁴¹ *Organic Synthesis, Coll. Vol. I*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York-Sydney-London (1932), 445
- ⁴² R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971), 2897
- ⁴³ H. Detert, E. Sugiono, *J. Prakt. Chem.*, **341(4)** (1999), 358
- ⁴⁴ L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, Verlag Chemie, Weinheim (1994), 96
- ⁴⁵ D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2001), 185
- ⁴⁶ Organikum, 19. Auflage, J. A. Barth-Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig-Berlin-Heidelberg (1993), 345, 417
- ⁴⁷ P. Ruggli, R. Preus, *Helvetica Chemica Acta*, **24** (1941), 85
- ⁴⁸ Organikum, 19. Auflage, J. A. Barth-Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig-Berlin-Heidelberg (1993), 414, 415
- ⁴⁹ H. Ritter, B. Rodewald, *Macromolecular Reports*, **A33 (2)** (1996), 103
- ⁵⁰ H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- ⁵¹ J. Storsberg, H. van Aert, C. van Roost, H. Ritter, submitted
- ⁵² T.-M. Lee, S. Mittler-Neher, D. Neher, G.I. Stegemann, C. Roux, M. Leclerc, *Optical Materials 1*, **1992**, 65
- ⁵³ H. E. De La Mare, G. M. Coppinger, *J. Org. Chem.*, **28** (1963), 1068
- ⁵⁴ O. L. Brady; F. P. Dunn; R. F. Goldstein, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2386
- ⁵⁵ H. Kamogawa, Y. Haramoto, M. Nanasawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **52(3)** (1979), 846
- ⁵⁶ Organikum, 19. Auflage, J. A. Barth-Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig-Berlin-Heidelberg (1993), 343

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

1. Polymeric Nitrons, 1: Synthesis and Modification of Polymeric Nitrons Derived from Polymerizable Aldehydes
M. Heinenberg, H. Ritter
Macromolecular Chemistry and Physics, 200 (1999), 1792
2. Enzymes in Polymer Synthesis: Horseradish Peroxidase-catalyzed Oxidative Polymerization of Phenols Bearing Nitron Groups in *p*-Position and their Photochemical Behavior
M. Heinenberg, M. Reihmann, H. Ritter
Designed Monomer and Polymers, 3 (4) (2000), 501-509
3. Mitübersetzter von D.Braun, H.Cherdron, H.Ritter, "Praktikum der Makromolekularen Stoffe", Wiley-VCH, Weinheim (1999) ins Englische: D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, "Polymer Synthesis: Theory and Practice", 3rd edition, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (2001)
4. Polymeric Nitrons, 2: Synthesis, Irradiation and Waveguide Mode Spectroscopy of Polymeric Nitrons Derived from Polymeric Benzaldehydes and *N*-Isopropylhydroxylamine
M. Heinenberg, B. Menges, S. Mittler, H. Ritter
Macromolecules, in press
5. Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Steric Retardation of the Free Radical Polymerization in Aqueous Medium of 4-Vinylbenzaldehyde/Methylated β -Cyclodextrin Complex
M. Heinenberg, H. Ritter
Macromolecular Chemistry and Physics, eingereicht

Tagungsbeiträge

1. V. Görtz, M. Heinenberg, H. Ritter, A. Theis,
„Neue photosensible Polymere: Mesoionen, Nitronen und Oxypyridin-Betaine“,
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (1999); Posterprämierung
2. M. Heinenberg, M. Reihmann, H. Ritter, A. Theis,
„Photosensitive Polymers: Nitrons, Mesoions and crosslinkable Phenols“,
XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Dresden (2000)
3. M. Heinenberg, T. Klabunde, L. M. Mejias Llanos, M. Reihmann, H. Ritter
„Funktionelle Polyphenole durch Enzym-katalysierte Polyrekombination“,
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (2001)
4. M. Heinenberg, B. Menges, S. Mittler, H. Ritter, A. Theis
„Photosensitive Polymers: Nitrons and Mesoions“,
PFI APME Conference, Gatlinburg (2001); Posterprämierung
5. M. Heinenberg, S. Schwarz-Barac, C. Steffens, M. Tabatabai, H. Ritter
„Retardation or Acceleration of the Free Radical Polymerization with 2,6-Dimethyl- β -
cyclodextrin: Influence of Monomer Structures“,
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (2002)

Lebenslauf

Name: Heinenberg *Vorname:* Michael
Geburtsdatum: 10.08.1972 *Geburtsort:* Bad Kreuznach
Familienstand: ledig

Schulischer Bildungsweg

08.1979 – 01.1983 Grundschule Weinsheim
02.1983 – 07.1983 Grundschule Monzingen
08.1983 – 07.1985 Realschule Bad Sobernheim
08.1985 – 06.1992 Emanuel-Felke-Gymnasium Bad Sobernheim
Erwerb der Hochschulreife

Beruflicher Werdegang

07.1992 – 09.1993 Wehrdienst als Sanitätssoldat in der Luftwaffensanitätsschule in Giebelstadt (mit Erstem Hilfe- und Krankenpflegerhelfer-Kurs) und in der Sanitätsstaffel des JaboG35 in Bad Sobernheim
10.1993 – 12.1997 Studium der Diplom-Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz
10.1995 *Abschluss der Diplom-Vorprüfung*
01.1998 – 09.1998 Diplomarbeit unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Meier, Universität Mainz mit dem Thema: „*Synthese und Photochemie polymergebundener Nitronen*“
09.1998 *Abschluss der Diplom-Hauptprüfung*
10.1998 – 02.2002 Promotionsstudium im Studiengang Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter mit dem Thema der Dissertation: „*Synthese, Photochemie und Materialeigenschaften polymergebundener Nitronen*“