

**Synthese und Modifizierungen funktionalisierter
aromatischer Poly(ether-sulfon)e auf Basis von
4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
angefertigt im Fachbereich 9, Chemie,
der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal

von

Barbara Rodewald

aus Wuppertal

2000

„Wer A sagt, der muß nicht B sagen.
Er kann auch erkennen, daß A falsch war.“

Bertolt Brecht

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1995 bis Juli 1998 im Fach Makromolekulare Chemie im Fachbereich 9, Naturwissenschaften II, der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Betreuung von

Prof. H. Ritter,

dem ich an dieser Stelle für seine stetige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte. Dem zweiten Gutachter,

Prof. R. Zentel,

möchte ich für die Übernahme dieser Aufgabe herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Frau I. Polanz für die Anfertigung zahlreicher Kernresonanzspektren und Frau J. Kösters und Frau A. Kessler für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn R. Radon für die Bearbeitung der Elementaranalysen, thermogravimetrischen Analysen und DSC-Messungen. Die Ergebnisse der HPLC-Messungen habe ich Herrn J. Dönecke zu verdanken. Für die Durchführung einiger Literaturrecherchen möchte ich mich bei Frau C. Behrendt bedanken.

Auch bei den Meßfeen an der Uni Mainz, den Frauen R. Renkel, M. Deptollah und N. Beiser, die einige FT-IR- und DSC-Messungen für mich durchführten, möchte ich mich herzlich bedanken.

Weiterhin möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Peter Montag, Polymer Standard Service, für die LC-FTIR-Messungen und bei Herrn Dr. Ch. Siethoff, ISAS Dortmund, für die HPLC-MS-Experimente sehr bedanken.

Ferner bin ich Herrn Dr. Wesener (Bayer AG, Leverkusen) für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet sowie der Firma DuPont, namentlich Frau S. Heintze sowie Herrn R. Wark, für die Aufnahme der GPC-Diagramme.

Prof. A. Laschewsky, Université Catholique de Louvain (Belgien), und Herrn Dr. E. Wischerhoff danke ich für die Möglichkeit, an ihrem Institut und mit ihrer Unterstützung während eines Forschungsaufenthaltes die Eignung einiger Oligo(ether-sulfon)e für den Aufbau von Multischichten testen zu können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ein großes Lob geht auch an alle Mitglieder des Arbeitskreises makromolekulare Chemie, die mir halfen, jeder auf seine Weise, nicht nur meinen wissenschaftlichen Erfahrungshorizont zu erweitern und stets für eine ausgezeichnete Atmosphäre sorgten. Danken möchte ich daher meinen Kolleginnen, Dr. J. Jeromin und Dr. Ch. Rüdiger, sowie den Herren Dr. M. Born, Dr. T. Deutschmann, Ch. Goretzki, T. Klabunde, Dr. M. Niggemann, O. Noll, K. Rettig, E. Tepper und O. v. Egen. Auch meinem Forschungspraktikanten, P. Glöckner, bin ich für seinen vorbildlichen Einsatz dankbar.

Meinem Freund und meiner Familie danke ich von Herzen für die liebevolle und moralische Unterstützung.

Abstract

This work describes the synthesis and properties of new oligmeric, polymeric and macrocyclic ether sulphones bearing carboxylic groups in the side chains.

Linear ether sulphones

*Several oligo(ether-sulphones) with carboxylic groups in the side chains and either chlorophenyl-endgroups (**4a-h**) or phenolic endgroups (**5a, 5b**) were synthesized by polycondensation of different relative amounts of bis(4-chlorophenyl)sulphone (**2**) and 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)pentanoic acid (**1**). The molecular weight distributions of the oligo(ether-sulphone)-fractions of **4a-h** were estimated by GPC, elementary analysis and NMR-spectroscopy. The glass transition temperatures of the oligo(ether-sulphones) increase with the molecular weight of the oligomers.*

Macrocycles

*New macrocyclic arylene ether sulphones bearing one or two carboxylic groups (**8** and **9** respectively) were prepared by use of pseudo high dilution technique. In a first step, 4,4-bis(4(4-chlorophenylsulphonyl)phenoxy-4-phenyl)pentanoic acid (**7**) was prepared from 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)pentanoic acid (**1**) and an excess of bis(4-chlorophenyl)sulphone (**3**). Then, the purified trimer **7** was cyclocondensed with 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)pentanoic acid (**1**), yielding the bifunctionalized macrocycle (**8**), and with 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propan (**2**) to get the monofunctionalized macrocycle (**9**). The existence of the ring shaped molecule was proved by use of MALDI-TOF, NMR- and IR-spectroscopy.*

*The free carboxylic groups of **8** were used to build up a polyamide (under the conditions of Yamazaki) that contain the macrocycle in the main chain and 4,4'-diaminodiphenylmethane as an aromatic diamine-component.*

Block copolymers

The nucleophilic telechelic oligo(ether sulphone)s with free carboxylic groups in the side chains and phenolic endgroups (5a, 5b) have been used for building block copolymers. The carboxylic groups were esterified with methanol (16a, 16b). As electrophilic prepolymers the OH-endgroups of several poly(ethylene glycol)s and poly(butylene glycol)s were mesylated to incorporate good leaving endgroups. For coupling of these two prepolymers a nucleophilic aliphatic condensation reaction was carried out. The resulting block copolymers contain both, the hydrophilic polyethers as soft segments and the relatively rigid and hydrophobic oligo(ether sulphone)s as hard segments. GPC-, NMR-, FTIR- measurements and the data from thermal investigations of the block copolymers (19a-19h) are discussed. Additionally, the block copolymer 19h was fractionated and characterized by use of GPC-FTIR spectroscopy.

Multilayers

The poly(ether-sulphone)s with carboxylic groups in the side chains can also be applied as polyanions. Therefore this poly(ether-sulphone)s and some modified oligo(ether-sulphone)s with carboxylic groups and additionally sulfonated acid groups have been used for building multilayers. The method for the multilayer build-up is based on physisorption of the polyelectrolytes. The multilayers obtained are characterized by UV-Vis spectrometry. In dependence of the used polyanions multilayers with more than 30 double layers have been realized.

Polymeranalogous reactions

Another part of this work describes the building of graft and hyperbranched polymers. Using the reactivity of the carboxylic groups in the side chains, the oligo(ether-sulphone)s have been condensed with different aromatic carbonic acids. Reacting with 4-aminobenzoic acid graft polyamide in the side chains were obtained. Condensation of trifunctional 5-aminoisophthalic acid onto the polysulphon yielded a polymer with hyperbranched side chains. By using NMR-, FT-IR and GPC-measurements we proved the successful condensation reactions.

Inhaltsverzeichnis

1	ALLGEMEINE EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeines zu aromatischen Poly(ether-sulfon)en.....	1
1.2	4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (1) als Monomer	5
1.3	Stand der Forschung bei funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en.....	6
1.4	Aufgabenstellung.....	11
1.5	Literatur.....	13
2	LINEARE OLIGO(ETHER-SULFON)E UND POLY(ETHER-SULFON)E DURCH KONDENSATIONSREAKTIONEN	15
2.1	Einleitung.....	15
2.1.1	Stand der Forschung bei Oligo(ether-sulfon)en.....	15
2.1.2	Ziel und Aufgabenstellung.....	16
2.2	Diskussion und Ergebnisse	16
2.2.1	Polykondensation - Methode zur Herstellung von Polysulfonen.....	16
2.2.2	Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenylendgruppen.....	17
2.2.3	Synthese und Charakterisierung von Oligo(ether-sulfon)en mit phenolischen Endgruppen.....	24
2.2.4	Poly(ether-sulfon)e.....	25
2.3	Zusammenfassung und Ausblick	26
2.4	Experimenteller Teil	27
2.5	Literatur.....	34
3	MAKROCYCLEN.....	35
3.1	Einleitung.....	35
3.1.1	Supramolekulare Chemie.....	35
3.1.2	Makrocyclen	37
3.1.3	Ziel und Aufgabenstellung.....	37
3.2	Diskussion und Ergebnisse	38
3.2.1	Verdünnungstechnik	38
3.2.2	Synthese von 4,4-Bis(4(4-chlorophenylsulphonyl)phenoxy-4-phenyl)pentansäure (7) als trimere Vorstufe	40

3.2.3	Synthese der funktionalisierten Makrocyclen 8 und 9	42
3.2.4	Synthese eines Polyamid-Makrocyclus 10.....	49
3.2.5	Synthese von Modellpolyamide 11	51
3.3	Zusammenfassung und Ausblick	52
3.4	Experimenteller Teil	55
3.5	Literatur.....	63
4	BLOCKCOPOLYMERE.....	65
4.1	Einleitung.....	65
4.1.1	Blockcopolymerer und Anwendungen	65
4.1.2	Stand der Forschung bei Blockcopolymeren auf Basis von Polysulfonen.....	66
4.1.3	Ziel und Aufgabenstellung.....	66
4.2	Diskussion und Ergebnisse	67
4.2.1	Konzepte zur Synthese von Blockcopolymeren auf Basis der funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e	67
4.2.2	Herstellung geeigneter Präpolymere zum Aufbau von polysulfonhaltigen Blockcopolymeren	68
4.2.3	Kupplungen der Präpolymere zu Blockcopolymeren mit funktionalisierten Sulfonbausteinen.....	70
4.3	Zusammenfassung und Ausblick	74
4.4	Experimenteller Teil	75
4.5	Literatur.....	81
5	MULTISCHICHTAUFBAU MIT POLY(ETHER-SULFON)EN ALS POLYANIONEN	82
5.1	Einleitung.....	82
5.1.1	Ultradünne Schichten.....	82
5.1.2	Polyanionen mit Sulfonatgruppen auf Basis von 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz 21 (DBDSK)	83
5.1.3	Herstellung von Multischichten durch Physisorption (Self-Assembly-Methode nach Decher et al.)84	
5.1.4	Ziel und Aufgabenstellung.....	85
5.2	Diskussion und Ergebnisse	86
5.2.1	Synthese von Polyanionen mit Sulfonatgruppen auf Basis von 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz 21 (DBDSK)	86
5.2.2	Aufbau und Untersuchung von Multischichtsystemen.....	89
5.2.3	Röntgenstreuung	97

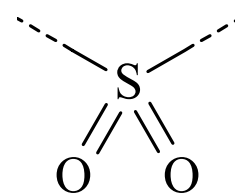
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	99
5.4	Experimenteller Teil	99
5.5	Literatur.....	105
6	POLYMERANALOGUE REAKTIONEN (GRAFT- UND HYPERBRANCHED-SEITENKETTEN DURCH PFROPFUNG VON OLIGOAMIDEN)	106
6.1	Einleitung.....	106
6.1.1	Polymeranaloge Reaktionen.....	106
6.1.2	Graft- und Pfropfpolymeren: Stand der Forschung.....	106
6.1.3	Ziel und Aufgabenstellung.....	107
6.2	Diskussion und Ergebnisse	108
6.2.1	Lineare und verzweigte Polyamide als Modellverbindungen	108
6.2.2	Stufenweise Anbindung von 4-Aminobenzoesäure an Oligo(ether-sulfon)e (Graft-Polymeren) ...	109
6.2.3	Stufenweise Anbindung von 5-Aminoisophthalsäure an Oligo(ether-sulfon)e (Hyperbranched-Polymeren).....	111
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	112
6.4	Experimenteller Teil	113
6.5	Literatur.....	119
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	120
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	125
9	VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN.....	128
10	VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	133
11	VERZEICHNIS DER SCHEMATA.....	136
12	VERZEICHNIS DER TABELLEN	138
	CURRICULUM VITAE	140

1 Allgemeine Einleitung

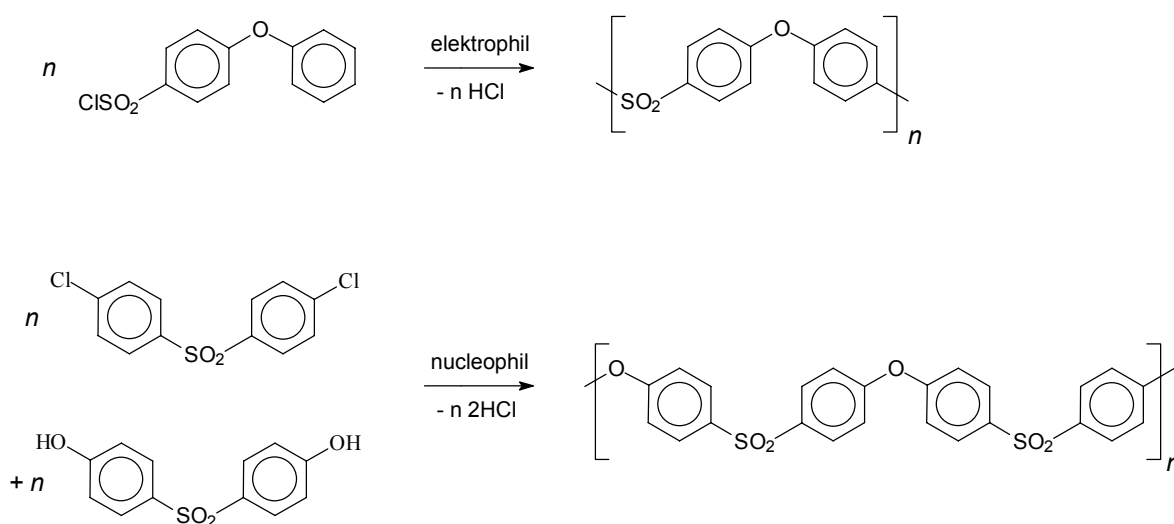
Das allgemeine Thema dieser Arbeit, „Funktionalisierte Poly(ether-sulfon)e“, wird unterteilt in „Lineare Oligo- und Poly(ether-sulfon)e“, „Makrocyclen“, „Blockcopolymere auf Sulfonetherbasis“, „Multischichten“ und in „Polymeranaloge Reaktionen“. Das Grundthema dieser Arbeit bezieht sich auf Poly(ether-sulfon)e, die als Spezialpolymere schon seit längerem bekannt sind. Der Einsatz von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) als Monomer zum Aufbau von Poly(ether-sulfon)en mit freien Carbonsäuregruppen ist bislang in der Literatur kaum beschrieben und daher ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Es handelt sich bei dem eingesetzten Monomer um ein funktionalisiertes Bisphenol, dessen spezielle Eigenschaften, wie beispielsweise Reaktivität und Selektivität gegenüber Kondensationsbedingungen, interessante polymerspezifischen Variationen ermöglichen. Neben der Funktionalität der Seitenketten bestehen bei den Oligo(ether-sulfon)en Variabilitäten durch die Steuerung der Endgruppen, wahlweise sind Chlorphenyl- oder phenolische Endgruppen realisierbar. Die Poly(ether-sulfon)e im allgemeinen sowie das funktionalisierte Bisphenol 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) und die sich durch dessen Einsatz ergebenden Möglichkeiten werden im folgenden vorgestellt; ferner die Aufgabenstellung dieser Forschungsarbeit.

1.1 Allgemeines zu aromatischen Poly(ether-sulfon)en

Polysulfone sind Makromoleküle, die in der Polymerhauptkette Sulfongruppen als charakteristisches Kettenelement enthalten^{1, 2, 3}. Alle technischen Polysulfone enthalten in der Hauptkette Phenylengruppen und werden daher als "Polyarylsulfone" bezeichnet oder, da sie außerdem stets aromatische Ethergruppen aufweisen, auch "Polyarylenethersulfone" genannt. Nach der von IUPAC empfohlenen Nomenklatur⁴ setzt man die sich im Makromolekül wiederholende Einheit, die sog. Struktur- oder Repetiereinheit, in Klammern und versieht sie mit der Vorsilbe "Poly" bzw. "Oligo". So gelangt man zu der allgemeinen Bezeichnung Poly- bzw. Oligo(ether-sulfon)e für die auch im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Polymere.



Die Substanzklasse der aromatischen Poly(ether-sulfon)e ist prinzipiell nach zwei Methoden zugänglich: zum einen durch elektrophile aromatische Substitution unter Einsatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren (s. **Schema 1-1**) und zum anderen durch nucleophile aromatische Substitution nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus. Der Vorteil der nucleophilen Polykondensation liegt darin, daß man von zwei unterschiedlichen Edukten ausgeht und durch die Wahl der Bisphenolkomponente leicht die Struktur des Poly(ether-sulfon)s variieren kann. Der Nachteil dieser Methode besteht aber darin, daß zwei unterschiedliche Edukte eingesetzt werden, die hochrein und exakt äquimolar zur Reaktion gebracht werden müssen, um zu hohen Molekulargewichten zu gelangen.



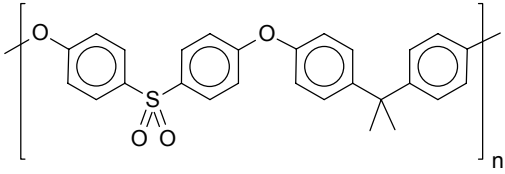
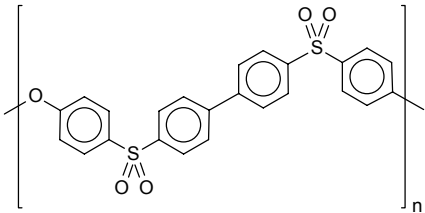
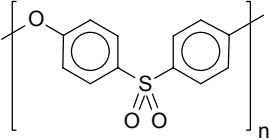
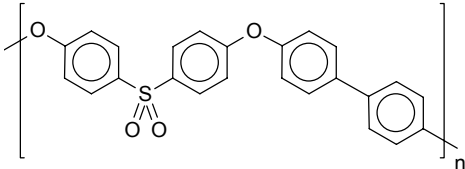
Schema 1-1: Synthese von Poly(ether-sulfon)en durch elektrophile aromatische Substitution (oben) bzw. nucleophile aromatische Substitution (unten)

Aromatische Poly(ether-sulfon)e besitzen wegen ihrer herausragenden Eigenschaften große praktische Bedeutung^{2, 3}. Seit 1965 Udel[®] auf den Markt gebracht wurde, stiegen die Zahl und Vielfalt der Poly(ether-sulfon)e sowie deren Anwendungsmöglichkeiten. Es folgten z.B. Astrel[®], Victrex[®] und Radel[®] (s. **Tab. 1-1**).

Allen Poly(ether-sulfon)en gemeinsam ist die para-substituierte, gewinkelte Diphenylsulfonkomponente, die für die physikalischen Eigenschaften entscheidend verantwortlich ist. Durch die gewinkelte Struktur sind die Poly(ether-sulfon)e im allgemeinen nicht in der Lage zu kristallisieren. Es sind daher amorphe Thermoplaste mit

Glastemperaturen zwischen 150°C und 200°C, die hydrolysebeständig sind, ausgezeichnete Kriechbeständigkeit sowie gute mechanische Stabilitäten aufweisen^{4, 5}. Außerdem sind die Poly(ether-sulfon)e feuerfest und haben gute dielektrische Eigenschaften⁶. All diese Eigenschaften machen die Poly(ether-sulfon)e aber nur dadurch interessant für kommerzielle Zwecke, daß diese Polymeren wie andere Thermoplasten gut verarbeitet werden können, z.B. durch Spritzformen oder Extrudieren. Die Anwendung reicht von transparenten Formteilen für hohe mechanische, elektrische und thermische Beanspruchungen in den Bereichen Elektroindustrie, Geräte- und Apparate- sowie Fahrzeug- und Flugzeugbau bis hin zu Implantaten für medizinische Zwecke³.

Tab. 1-1: Zusammenstellung von technisch verwendeten Sulfon-Kondensaten^{7, 8, 9}

Handelsname / Hersteller	Strukturformel
Udel[®] , Poly(ether-sulfon) <i>Union Carbide Corporation</i>	
Astrel 369[®] , Poly(aryl-sulfon) <i>3M</i>	
Victrex[®] , Poly(ether-sulfon) <i>ICI Inc.</i>	
Radel[®] , Poly(phenyl-sulfon) <i>Union Carbide Corporation</i>	

Die Herstellung *modifizierter** Poly(ether-sulfon)e wurde bisher in zahlreichen Arbeiten beschrieben. Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten, um modifizierte Poly(ether-sulfon)e zu realisieren:

- 1) polymeranaloge Reaktionen an der Poly(ether-sulfon)-Hauptkette
- 2) Variation der eingesetzten Bisphenole
- 3) Einbau in Blockcopolymere

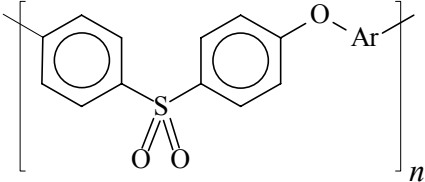
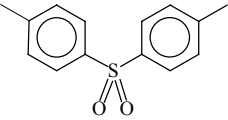
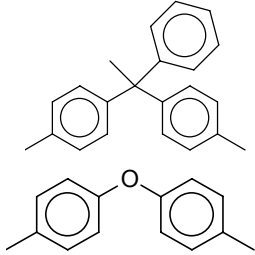
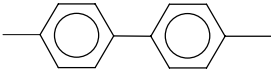
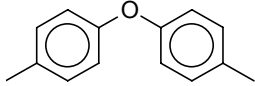
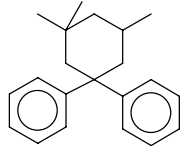
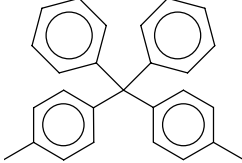
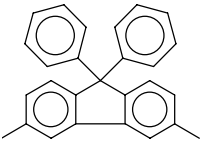
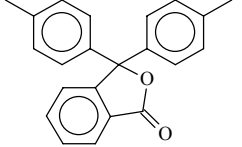
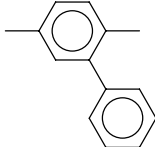
Der erste Weg, die Poly(ether-sulfon)-Hauptkette durch polymeranaloge Reaktionen zu verändern, wurde in Form von Sulfonierungen, Fluorierungen oder Halomethylierung¹⁰ der aromatischen Ringe realisiert. Auf diese Weise können verschiedene Materialien z.B. für Membranen hergestellt werden, die sich vorzugsweise zur Meerwasserentsalzung¹¹, Trennung von Gasgemischen^{12, 13, 14, 15}, Isolierung von Proteinen¹⁶ oder als Anionenaustausch-Membranen eignen.

Zum anderen kann die Bisphenolkomponente variiert werden, um neue, modifizierte Poly(ether-sulfon)e herzustellen, nicht zuletzt, um die Bandbreite an Eigenschaften der Poly(ether-sulfon)e zu erweitern¹⁷. Einige Beispiele zeigt **Tab. 1-2**, in der die mögliche Vielfalt bei der Wahl der Bisphenolkomponente deutlich wird. Abhängig von der Aromatenstruktur des Bisphenols variiert die Glasstemperatur der synthetisierten Poly(ether-sulfon)e.

Der dritte Weg der Modifizierungsmöglichkeiten der Poly(ether-sulfon)e liegt darin, oligomere Sulfonkomponenten als Bausteine für Blockcopolymere. Durch Integration der Sulfonkomponenten in Blockpolymere können Materialien mit neuen Oberflächen hergestellt werden, wie z.B. die Untersuchungen an Copolymeren aus Polycarbonat/Polyethersulfon zeigen.^{18, 19}

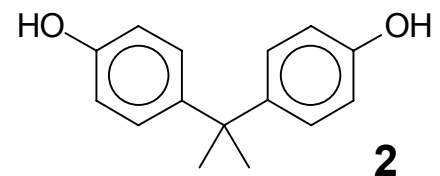
* Unter „Modifizierung“ wird hier jede Veränderung der Struktur der Poly(ether-sulfon)e bezeichnet, d.h. nicht modifizierte Systeme bestehen nur aus Sulfongruppen, Aromaten und Ethern (z.B. Radel[®])

Tab. 1-2: Zusammenhang zwischen Struktur und Glasübergangstemperatur bei Poly(ether-sulfonen)

			
Ar	T _g [°C]	Ar	T _g [°C]
	230 ⁹		216 ²⁵
	221 ²⁰		180 ²¹
	236 ²²		230 ²¹
	280 ²³		244 ²⁴
	184 ²⁵		

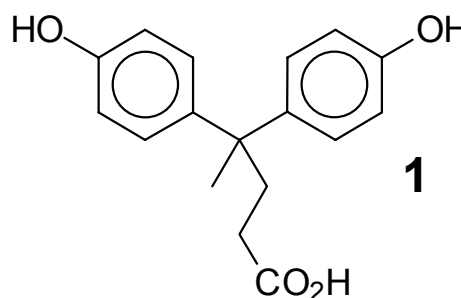
1.2 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (1) als Monomer

Bisphenol A, kurz BPA (2), ist ein Bisphenol, das schon lange bekannt ist und technisch zur Synthese von aromatischen Poly(ether-sulfonen) verwendet wird. Bei der Synthese des ersten großtechnisch hergestellten und 1965 auf den Markt gebrachten Poly(ether-



sulfon)s, das den Markennamen Udel[®] erhielt (s. **Tab. 1-1**), wurde BPA (**2**) eingesetzt. Die weitere *Funktionalisierung** von Poly(ether-sulfone)n aus BPA ist begrenzt (s. 1.3). Es wurden daher alternative Bisphenole entwickelt, um die Variationsbreite an Poly(ether-sulfon)e zu erweitern.

Ein besonders interessantes Bisphenol ist das mit einer Carbonsäure funktionalisierte Bisphenol, nämlich 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**), abgekürzt DPA. Die Funktionalisierung findet man in Form der kurzen aliphatischen Seitenkette mit Carbonsäurefunktion. Beide funktionellen Gruppen, die Carbonsäure und die Phenolgruppen, reagieren im Basischen nucleophil. Der Reaktivitätsunterschied ist aber so groß, daß unter den für Poly(ether-sulfon)en üblichen Kondensationsbedingungen selektiv nur die Phenolate reagieren. Wegen dieser Selektivität kann auf Schutzgruppentechnik verzichtet



werden. Nach Einbau des funktionalisierten Bisphenols DPA (**2**) in ein Polymergerüst steht die Carbonsäurefunktion für weitere Reaktionen zur Verfügung, wodurch der Aufbau unterschiedlicher Materialien leicht möglich ist. DPA (**2**) wird aus Laevulinsäure und Phenol durch Dehydratisierung in Schwefelsäure²⁶ gewonnen und kann mittlerweile auch kommerziell erworben werden.

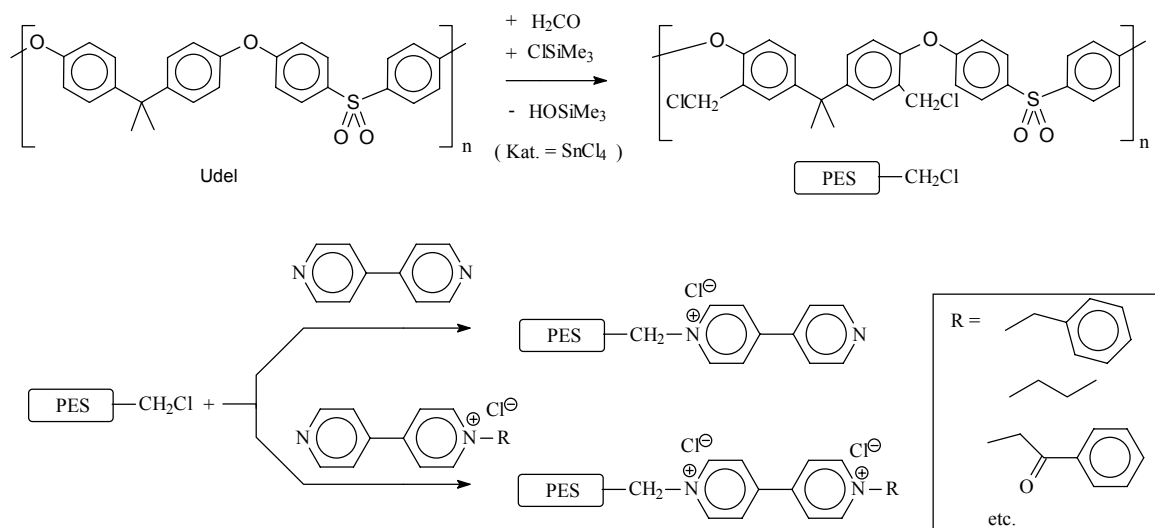
1.3 Stand der Forschung bei funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en

Daß aromatische Poly(ether-sulfon)e eine wichtige Rolle unter den Spezialpolymeren einnehmen, wurde in Abschnitt 1.1 erläutert. Nachdem diese Bedeutung zu Beginn der 60er Jahre erkannt wurde, arbeitete man daran, vor allem durch Einsatz verschiedener Bisphenole zu modifizierten Poly(ether-sulfon)en zu gelangen. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, durch polymeranaloge Umsetzungen funktionelle Gruppen anzubinden, um durch deren Einsatz zu weiteren Strukturvarianten zu gelangen. Wie bereits in

* Unter „Funktionalisierung“ wird hier der Einbau reaktiver, funktioneller Gruppen in ein Poly(ether-sulfon) bezeichnet

Abschnitt 1.1 angedeutet, findet man in der Literatur einige Beispiele für polymeranaloge Umsetzungen an Poly(ether-sulfon)en. Die Möglichkeit der Nutzung der funktionellen Gruppen für weitere Reaktionen ist in der Vergangenheit wenig bedeutsam gewesen. Der Einbau funktioneller Gruppen in Poly(ether-sulfon)e und die Verwendung dieser reaktiven Gruppen war daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eines der wenigen Beispiele für funktionalisierte Poly(ether-sulfon)e ist die Chlormethylierung²⁷ des unmodifizierten Poly(ether-sulfon)s Udel[®]. Mit Paraformaldehyd und Chlortrimethylsilan sowie Zinnchlorid als Katalysator wurde das Poly(ether-sulfon) chlormethyliert. Die funktionelle Chlormethylgruppe kann für verschiedene polymeranaloge Umsetzungen genutzt werden. Es wurden z.B. 4,4'-Bipyridyl oder andere monoquaternisierte Derivate zur Aminierung eingesetzt (s. **Schema 1-2**).

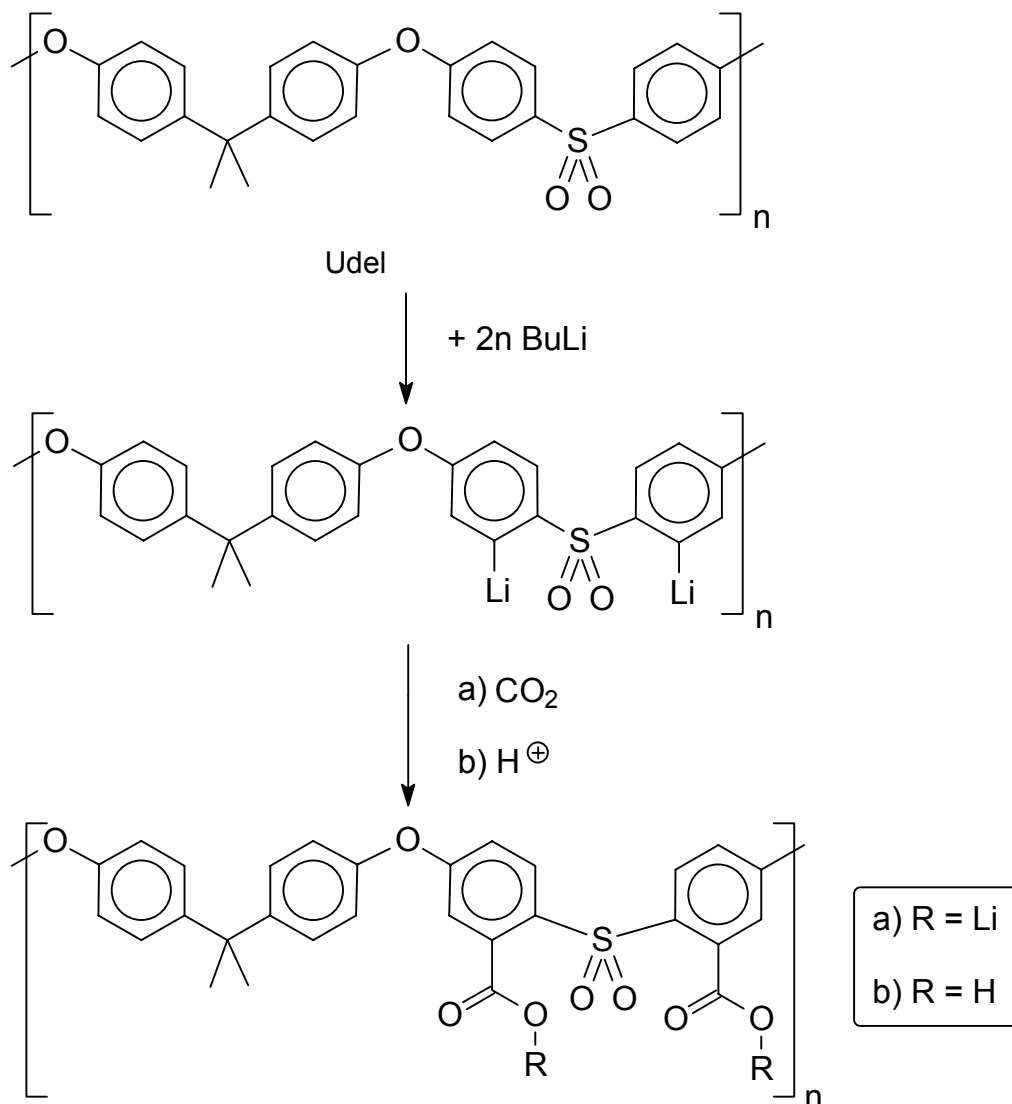


Schema 1-2: Synthese funktionalisierter Poly(ether-sulfon)e über Chlormethylierung²⁷

Ebenfalls auf dem Poly(ether-sulfon) Udel[®] basierend, wurden sulfonierte Poly(ether-sulfon)e dargestellt²⁸ (s. auch Kapitel 5 – Multischichten). Hier sind bisher aber keine Modifizierungen oder polymeranaloge Reaktionen an der Sulfonatgruppe vorgenommen worden.

Durch Carboxylierung des Udel[®] (s. **Schema 1-3**) gelangt man zu Poly(ether-sulfon)en mit einer funktionalisierten Gruppe, die für weitere Reaktionen genutzt werden könnte.

Bislang sind aber nur die Synthese und Analytik des carboxylierten Poly(ether-sulfon)s beschrieben worden sowie der Methylester dieses Polymers^{29, 30}. Die nachträgliche Carboxylierung der Poly(ether-sulfon)e hat zwei Nachteile: zum einen wird man in den seltensten Fällen zu einer vollständigen Umsetzung gelangen, zum anderen ist die Ausgangslage für spätere polymeranalogue Umsetzungen sterisch eher ungünstig, da sich die Carboxylgruppe unmittelbar am Aromaten der Hauptkette befindet und daher nicht einfach zugänglich ist.

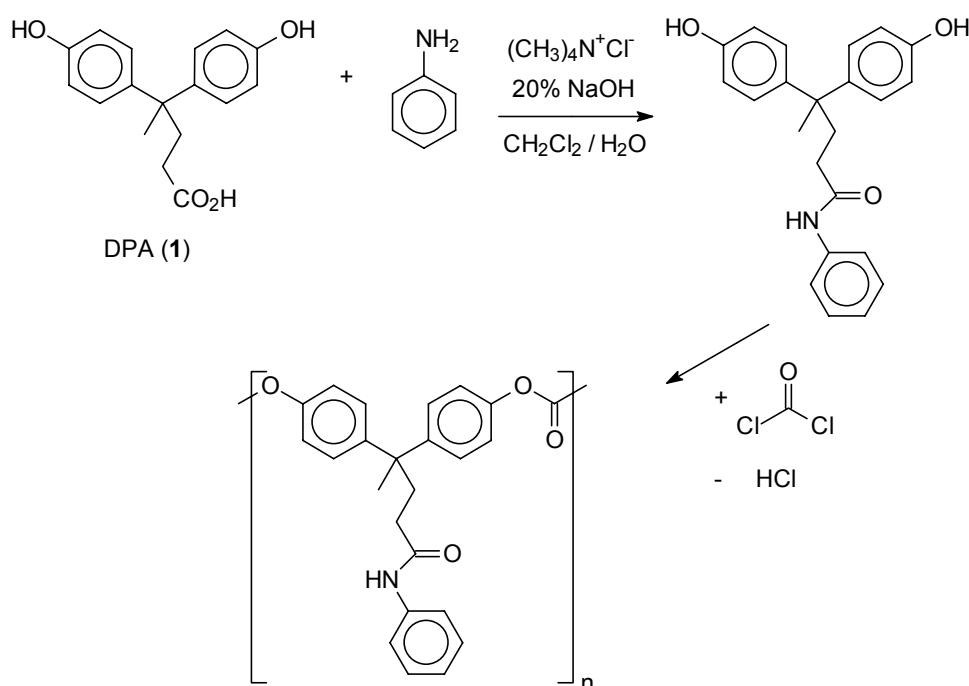


Schema 1-3: Synthese von carboxylierten Poly(ether-sulfon)en nach Guiver et al.²⁹

Einen Ausweg und damit einen Zugang zu einer Fülle von neuen, funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en findet man, wenn man eine kurze aliphatische Spacerkette zwischen

Hauptkette und funktionalisierter (Carboxylat-)Gruppe einbaut. Das Problem der nur partiellen Funktionalisierung lässt sich umgehen, wenn man ein bereits entsprechend funktionalisiertes Bisphenol zur Polykondensation einsetzt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit lag daher in der Nutzung von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) als säurefunktionalisiertes Bisphenol-Monomer.

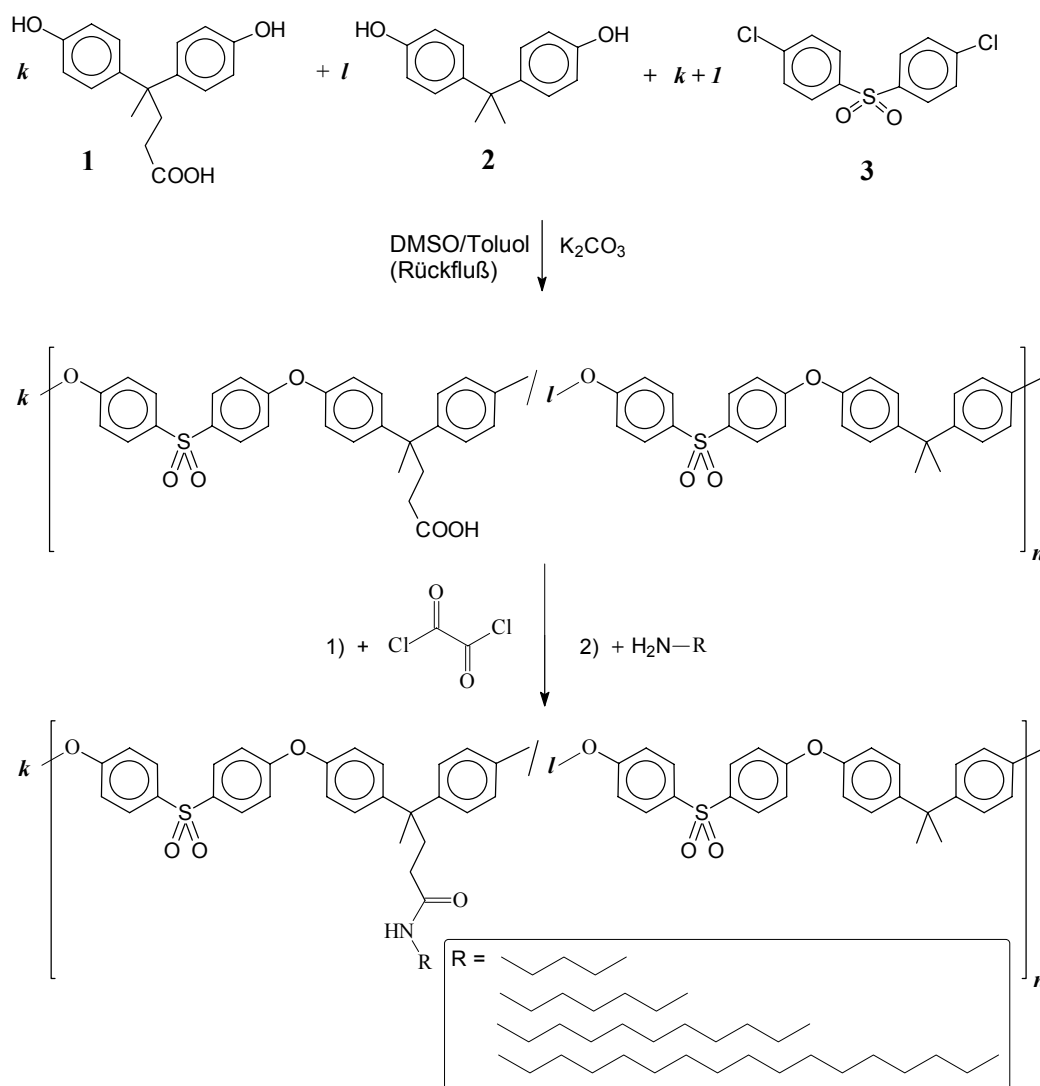
Das erste literaturbekannte Polykondensat auf Basis der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) ist ein 1985 beschriebenes Polycarbonat. Die Carbonsäuregruppe des Bisphenols wurde mit Anilin amidiert (s. **Schema 1-4**), und das amidhaltige Bisphenol mit Phosgen zu Polycarbonaten kondensiert.³¹



Schema 1-4: Einbau von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure **1** in ein Polycarbonat

Eine Publikation aus dem Jahre 1993 von *I. Esser et al.* thematisiert den Einbau von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) in Poly(ether-sulfon)e³². Das funktionalisierte Bisphenol wurde sowohl alleine als auch zusammen mit dem nicht funktionalisierten Bisphenol BPA (**2**) mit einer Sulfonkomponente kondensiert, so daß Poly(ether-sulfon)-copolymeren erhalten wurden. Die Motivation dieser Arbeit lag darin, durch Einbau von kurzkettigen Seitenketten kristalline Regionen in den Copolymeren erzeugen zu können, um dadurch die Eigenschaften der Poly(ether-sulfon)e weiter zu verbessern. Die

Carboxylgruppe der Seitenkette wurde nicht für weitere Reaktionen genutzt, auch nicht im Rahmen einer weiteren Publikation³³, die ebenfalls Poly(ether-sulfon)-copolymere auf Basis der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) thematisiert und Untersuchungen an den Poly(ether-sulfon)-copolymeren mittels der AFM-Methode beschreibt.



Schema 1-5: Synthese funktionalisierter Poly(ether-sulfone) auf Basis von der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) und Amidierung der Seitenketten

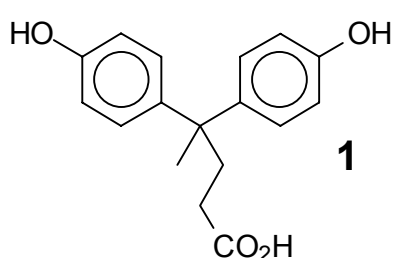
Über die ersten Arbeiten zur Modifizierung der funktionalisierten Seitenkette in Poly(ether-sulfone)en berichteten aus dem eigenen Arbeitskreis *Th. Koch* und *H. Ritter*. Die Reaktivität der Carboxylate gegenüber Elektrophilen wurde genutzt, um verschieden

langkettige aliphatische Amine anzukondensieren. Die Synthese und die Eigenschaften der amidierten Poly(ether-sulfon)e wurde 1994 publiziert^{34, 35} (s. auch **Schema 1-5**). Außerdem wurde das funktionalisierte Poly(ether-sulfon) genutzt, um unter Verwendung von Cyclodextrinen neuartige Seitenketten-Polyrotaxane aufzubauen³⁶.

Über den gezielten Aufbau, die Eigenschaften und weiteren Einsatzgebiete von funktionalisierten oligomeren Poly(ether-sulfon)en oder von funktionalisierten Makrocyclen war bislang nichts bekannt. Dies war daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit, wodurch sich folgende Aufgabenstellung ergab:

1.4 Aufgabenstellung

Die Synthese und chemische Modifizierung von neuen funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en^{37, 38, 39} wurde hier im Arbeitskreis begonnen und sollte im Rahmen dieser Forschungsarbeit vertieft und auf angrenzende Gebiete übertragen werden.



Das Kernstück dieser Arbeit sollte das unter 1.2 vorgestellte funktionalisierte Bisphenol 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) sein. Das Synthesepotential von DPA als Baustein für verschiedene oligomere und polymere Strukturen auf der Basis von Poly(ether-sulfon)en auszunutzen und eine Auswahl an möglichen Einsatzgebieten aufzuzeigen war ein wesentliches Ziel dieser Arbeit.

• Oligo(ether-sulfon)e

Bezogen auf die Struktur der Hauptkette sollten neben polymeren vor allem oligomere Ethersulfone untersucht werden, über die bislang wenig bekannt war^{40, 41}. Das Verhältnis der Edukte sollte variiert werden, um sowohl chlorphenyl- als auch hydroxyphenylterminierte Oligo(ether-sulfon)e zu erhalten. Ferner sollten die Eigenschaften, wie beispielsweise die Abhängigkeit der Glasstemperatur von Polymerisationsgrad, untersucht werden (Ergebnisse s. Kapitel 2).

• Makrocyclen

Ausgehend von 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**3**) und Bisphenol A (**2**) oder 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) sollten mono- und bifunktionalisierten Makrocyclen auf Poly(ether-sulfon)-Basis synthetisiert und untersucht werden. Die Synthesemöglichkeiten, die physikalischen und strukturellen Eigenschaften sowie die Möglichkeiten zur weiteren Modifizierung sollten untersucht werden.

• Blockcopolymere

Oligo(ether-sulfon)e sollten genutzt werden, um Blockcopolymere zu synthetisieren (s. Kapitel 4). Als zweite Komponente für den Aufbau von Blockcopolymeren sollten flexible, hydrophile Polyether eingesetzt werden.

• Multischichten

Daß nach Einbau in Polymerhauptketten die Einsatzmöglichkeiten des DPA durch die funktionalisierte Seitenkette nicht nur theoretisch sehr vielfältig sind, sollte durch Aufbau von monomolekularen Multischichtsystemen (s. Kapitel 5) untersucht werden..

• Polymeranaloge Umsetzungen

Da die Anbindung von linearen Aminen an die Carbonsäureseitenkette bereits untersucht wurde^{33, 34}, sollte nun gezeigt werden, ob auch sterisch anspruchsvollere Amine an die Oligo(ether-sulfon)e ankondensiert werden können und ob durch stufenweise Pfropfung Oligo(ether-sulfon)e mit Graft- oder Hyperbranched-Seitenketten zu realisieren sind (s. Kapitel 6).

1.5 Literatur

1. D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1999)
2. E. Batholomé, E. Bieckert et al. (Hrsg.), *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie* Bd.15, 4. Aufl., Weinheim (1978)
3. J. Falbe, M. Pegitz (Hrsg.), *Römpps Chemie Lexikon* Bd.5, Stuttgart, 9.Aufl. (1992)
4. J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren* 1. Aufl., Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1992)
5. R. A. Clendinning, B. L. Dickinson, *Polym. Mater. Encyclopedia* **7**, 5562 (1996)
6. A. Ticktin, K. Elbk-Weiser, *Polym. Mater. Encyclopedia* **7**, 5936 (1996)
7. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of technology*, J. Wiley Sons, Inc., New York (1982)
8. J. J. McKetta, W. A. Cunningham, *Encyclopedia of chemical processing and design*, M Dekker Inc., New York (1992)
9. J. B. Rose, *Polymer* **15**, 456 (1974)
10. J. H. Clark, J. E. Denness, *Polymer* **35**, 2432 (1994)
11. D. Guiver, A. Y. Tremblay, C. M. Tam, *Abstr. Pap., Am. Chem. Soc. (Part 1)* **195**, I&EC 63 (1988)
12. E. Sada, H. Kumazawa, P. Xu, S. T. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1391 (1990)
13. R. E. Kesting, M. D. Moore, C. A. Cruse, A. K. Fritzsche et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1557 (1990)
14. J. M. Mohr, D. R. Paul, W. J. Koros, I. Pinnau, *J. Membr. Sci.* **56**, 77 (1991)
15. I. Pinnau, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 1491 (1991)
16. A. Higuchi, S. Mishima, T. Nakagawa, *J. Membr. Sci.* **57**, 175 (1991)
17. P. M. Hergenrother, B. J. Jemsem, S. J. Havens, *Polymer* **29**, 358 (1988)
18. R. J. Kumpf, R. Archey, W. Kaufhold et al., *Polymer Preprints* **34**, 580 (1993)
19. W. Kaufhold, R. Kumpf, A. D. Meltzer et al., *Polymer Preprints* **34**, 793 (1993)
20. T. E. Atwood, M. B. Cinderey, J. B. Rose, *Polymer* **34**, 21 (1993)
21. J. B. Rose, *Chem. Ind.*, 461 (1968)

-
22. EP 362 603, Bayer AG (1988)
 23. Z. Y. Wang, A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Part A* **29**, 1045 (1991)
 24. a) Z. Liu, *Thermochimica Acta* **183**, 73 (1991)
b) C. Wu, M. Siddiq, S. Bo, T. Chen, *Macromolecules* **29**, 3157 (1996)
 25. BASF AG, unpublished results ⁶
 26. A. R. Bader, A. D. Kontowicz, *JACS* **76**, 4465 (1954)
 27. E. Avram, E. Butuc, C. Luca, I. Druta, *J. Macromol. Sci.-Pure. Appl. Chem.* **A34**, 1701 (1997)
 28. J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, *J. Polym. Sci., Part A* **34**, 2421 (1996)
 29. M. D. Guiver, S. Croteau, J. D. Hazlett, O. Kutowy, *Brit. Polym. L.* **23**, 29 (1990)
 30. S. H. Goh, W. W. Y. Lau, C. S. Lee, *Polym. Bull.* **29**, 521 (1992)
 31. J. A. Mikroyannidis, *Eur. Polym. J.* **21**, 1031 (1985)
 32. I. H. M. Esser, I. W. Parsons, *Polymer* **34**, 2836 (1993)
 33. D. Mäder, M. C. Coen, J. Kressler, R. Mülhaupt, M. Weber, *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 567 (1997)
 34. Th. Koch, Dissertation: *Neue Werkstoffe im Chemieunterricht – Synthese und Eigenschaften neuer Polysulfone und deren Anwendung als Trennmembranen*, Wuppertal (1993)
 35. Th. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1709 (1994)
 36. M. Born, Th. Koch, H. Ritter, *Acta Polym.* **45**, 68 (1994)
 37. Th. Koch, H. Ritter, *Macromolecules* **28**, 4806 (1995)
 38. H. Ritter, B. Rodewald, *Macromol. Reports* **A33(2)**, 103 (1996)
 39. Th. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem.* **194**, 1483 (1993)
 40. D. G. Parker, G. W. Wheatley, *Polym. Int.* **33**, 321 (1994)
 41. P. Finocchiaro, G. Montaudo, P. Mertoli, F. Samperi, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2779 (1994)

2 Lineare Oligo(ether-sulfon)e und Poly(ether-sulfon)e durch Kondensationsreaktionen

2.1 Einleitung

2.1.1 Stand der Forschung bei Oligo(ether-sulfon)en

Obwohl Poly(ether-sulfon)e in vielen Variationen hergestellt und untersucht worden sind und auch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten gefunden wurden (s. Kapitel 1.3), ist über oligomere Systeme auf Sulfonetherbasis noch wenig bekannt. Oligomere mit zwei reaktiven Endgruppen (z.B. Chlorphenyl- oder phenolische Endgruppen) sind als Bausteine für Netzwerke oder Blockpolymere von Interesse. Solche Oligomere mit zwei identischen funktionellen Endgruppen werden auch als "telechele"⁴² bezeichnet.

Die Synthese von Oligo(ether-sulfon)en mit phenolischen Endgruppen und einer Wiederholungseinheit analog Victrex (s. Tab.1-1) wurde 1994 beschrieben⁴³. Es wurden Oligomere mittleren Polymerisationsgrades hergestellt (\overline{M}_n ca. 5000-6000) und deren phenolische Endgruppen durch Propargylchlorid, Vinylbenzylchlorid und Bromcyan substituiert mit dem Ziel, thermisch stabile Poly(ether-sulfon)e mit verbesserter Stabilität gegenüber Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan zu gewinnen. Dabei zeigte das Oligomer mit Propargyl-Endgruppen die beste Kombination aus Verarbeitbarkeit und Lösungsmittelbeständigkeit.

Eine ausführliche NMR-Charakterisierung (¹H, ¹³C) von monodispersen Modell-Oligomeren führten ebenfalls 1994 Finocchiaro et al.⁴⁴ durch. Über nucleophile Substitutionen stellten sie verschiedene neue Oligomere auf Poly(aryl-ether-ke-ton)- und Poly(aryl-ether-sulfon)-Basis dar. Die Edukte wurden dabei so gewählt, daß als Endgruppen Phenylgruppen resultierten.

Oligomere Sulfonether entstehen auch als Nebenprodukte bei der Synthese von Poly(ether-sulfon)en. Die Abtrennung der oligomeren Bestandteile aus dem technisch hergestellten Udel[®] (s. Tab. 1-1) unter Nutzung der unterschiedlichen Löslichkeit der Oligo(ether-sulfon)e gegenüber den Poly(ether-sulfon)en wurde detailliert untersucht.⁴⁵

2.1.2 Ziel und Aufgabenstellung

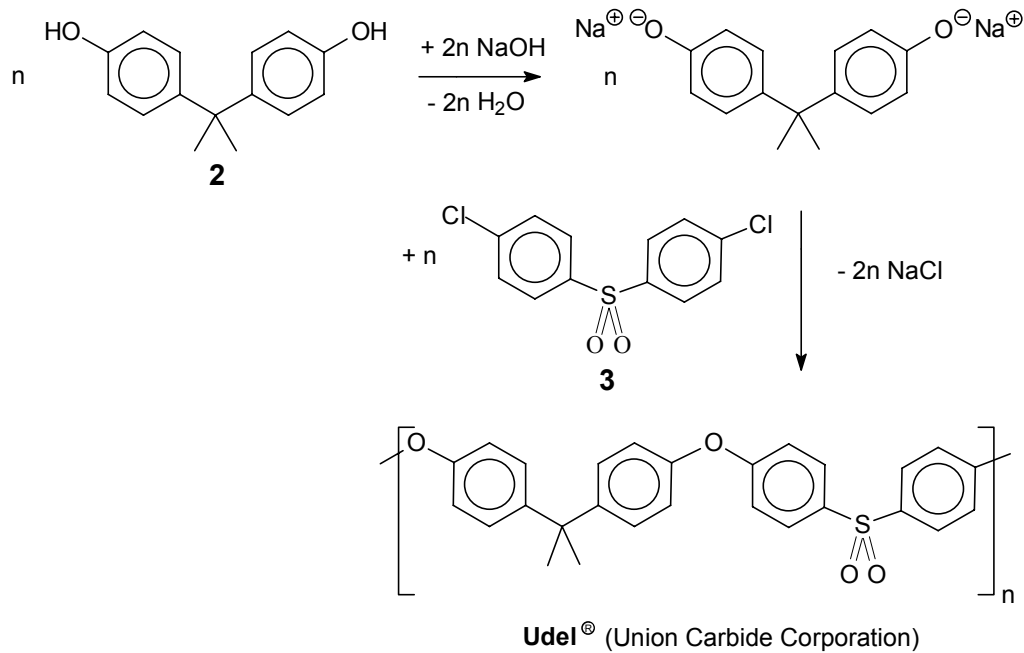
Oligo(ether-sulfon)e auf Basis des funktionalisierten Bisphenols 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) sind bis jetzt noch nicht hergestellt und untersucht worden. Die Synthese von oligomeren Sulfonethern stellt daher einen wichtigen Bestandteil der vorliegenden Arbeit dar.

Das Molverhältnis der Edukte, des Bisphenols 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) und der Sulfonkomponente 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**) soll variiert werden, um den Polymerisationsgrad zu beeinflussen. Ferner sollen durch Variation des Eduktverhältnisses sowohl Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenylendgruppen als auch Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen realisiert werden.

2.2 Diskussion und Ergebnisse

2.2.1 Polykondensation - Methode zur Herstellung von Polysulfonen

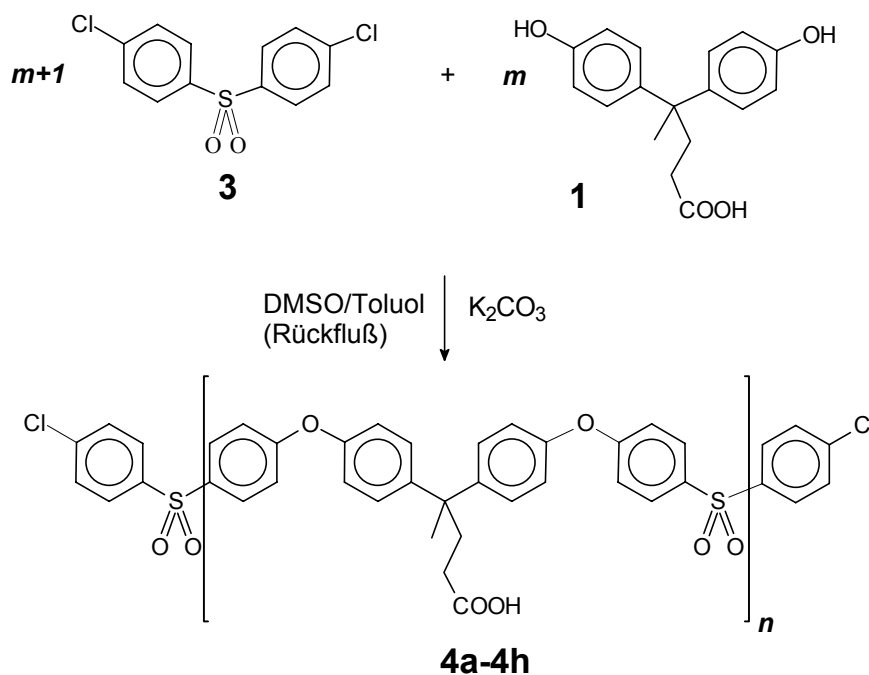
Polysulfone werden stufenweise durch Polykondensation aufgebaut, d.h. unter Eliminierung niedermolekularer Spaltprodukte aus geeigneten Monomeren nach einem Stufenwachstumsmechanismus aufgebaut. Großtechnisch werden Polysulfone im allgemeinen ausgehend vom Dinatriumsalz des Bisphenol A und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon durch nucleophile aromatische Substitution nach dem "Additions-Eliminations-Mechanismus" dargestellt^{46, 47, 48} (s. Schema 2-1). Die Reaktion wird in DMSO bei 130-160°C unter Inertgas durchgeführt⁴⁹.



Schema 2-1: Synthese von Polysulfonen durch nucleophile aromatische Substitution am Beispiel von Udel[®] (Union Carbide Corporation)

2.2.2 Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenylendgruppen

Die in dieser Arbeit beschriebenen oligomeren und polymeren Sulfonether werden alle aus denselben Edukten hergestellt, und zwar aus dem funktionalisierten Bisphenol 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) und der Sulfonkomponente 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (DCDPS; **3**). Der Reaktionsmechanismus, der den Kondensationsreaktionen zugrunde liegt, ist in allen Fällen derselbe. Die Edukte reagieren durch nucleophile aromatische Substitution nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus miteinander. Je nach Wahl des Eduktverhältnisses erhält man Oligomere verschiedener Kettenlänge mit wahlweise Chlorphenyl- oder phenolischen Endgruppen bzw. man gelangt zu Poly(ether-sulfon)en.



4	a	b	c	d	e	f	g	h
<i>n</i>	2.3	7.0	12.0	7.9	2.6	4.1	2.0	3.2

Schema 2-2: Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenyl-Endgruppen **4a-h**

Durch Variation von n lassen sich gezielt Oligomere unterschiedlicher Kettenlänge herstellen⁵⁰. Die erzielten Polymerisationsgrade wurden zum einen durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und zum anderen über die elementaranalytische Bestimmung des Chlorgehaltes ermittelt (bei der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden die Signalintensitäten der aromatischen Protonen ins Verhältnis gesetzt). Es zeigt sich, daß bei den chlorphenylterminierten OES **4a-4h** die tatsächlich erreichten Polymerisationsgrade in der Regel höher liegen als die erwarteten Werte (s. Tab. 2-1). Dieser Effekt kann durch Fraktionierungen während der Umfällungen erklärt werden.

Tab. 2-1: Vergleich der berechneten und erzielten Polymerisationsgrade (P_n)

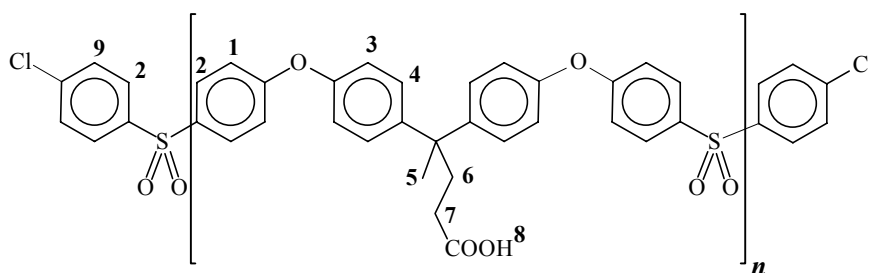
4	Molverhältnis der Edukte*		P_n (ber.)	Analyseergebnisse			
	$m / (m + 1)$	m		n (NMR)**	n (EA)***	$\bar{\phi} n$	P_n
a	0.670	2	5	2.3	2.3	2.3	5.6
b	0.800	4	9	7.0	7.0	7.0	15.0
c	0.875	7	15	12.0	12.0	12.0	25.0
d	0.800	4	9	7.2	7.8	7.6	16.2
e	0.670	2	5	2.8	2.6	2.7	6.4
f	0.750	3	7	4.2	4.1	4.15	9.3
g	0.670	2	5	2.0	2.0	2.0	5.0
h	0.750	3	7	2.8	3.2	3.0	7.0

* m ist der Anteil an funktionalisiertem Bisphenol **1**, s. Schema 2-2

** Bestimmung des Polymerisationsgrades aus den Signalintensitäten der aromatischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum

*** Bestimmung des Polymerisationsgrades über den Chlorgehalt der Elementaranalyse

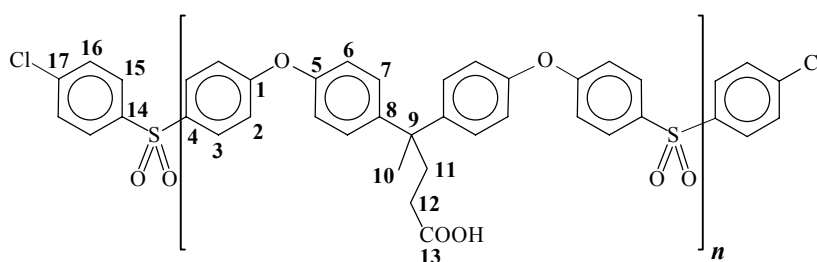
NMR-Spektroskopie



Die ^1H -NMR-Spektren der Oligo(ether-sulfone) **4a-4h** zeigen identische Signale und stimmen mit dem Spektrum des entsprechenden hochmolekularen Poly(ether-sulfone)s³⁹ überein. Im Vergleich zu den Polymeren sind die von den Oligomeren erzeugten Signale relativ scharf; gegenüber den monomeren Systemen jedoch erscheinen die Signale etwas verbreitert. Die Protonenspektren belegen den Erfolg der Oligomersynthesen. Als Beispiel zeigt **Abb. 2-1** die ^1H -NMR-Spektren zweier

Oligo(ether-sulfon)e, anhand derer der Einfluß der Kettenlänge verdeutlicht werden kann. Die den Sulfongruppen benachbarten Protonen sind wenig abgeschirmt und erzeugen daher das Signal bei tiefstem Feld. Das Signal der Protonen (Nr. 9), die den Chlorphenyl-Endgruppen benachbart sind, erscheint bei etwa 7.7 ppm. Je größer die Kettenlänge wird, desto geringer wird die Intensität dieses Signals, so daß es bei dem Poly(ether-sulfon) gar nicht mehr zu beobachten ist. Der Vergleich der Spektren von **4d** und **4e** zeigt die charakteristische Abnahme der Signalintensität der Protonen Nr.9. Aus den Verhältnissen der Integrale im Aromatenbereich kann somit bei den Oligo(ether-sulfon)en die Kettenlänge P_n bestimmt werden (s.Tab. 2-1).

Im Aliphatenbereich erscheinen die Protonen der Seitenkette. Die Protonen (Nr.7) am bezüglich der Carbonsäure α -ständigen C-Atom sind stärker tieffeldverschoben als die Protonen am β -C-Atom (Nr.6). Am stärksten abgeschirmt ist die Methylgruppe (Nr.5).



Die ^{13}C -Spektren der Oligomere **4a-4h** sind nahezu identisch. Im Vergleich mit dem Polymeren macht sich der Einfluß der Chlorphenyl-Endgruppen durch das Auftreten von vier weiteren Peaks (C-Atome 14, 15, 16 + 17) im Aromatenbereich von 118.8 bis 175.2 ppm (s. Kapitel 2.4) bemerkbar. Die aliphatischen C-Atome der Seitenkette ergeben Signale im Bereich von 27.9ppm bis 45.7ppm. Die Zuordnung wurde durch Inkrementberechnungen und durch Aufnahme von ^1H - ^{13}C -gekoppelten Spektren getroffen. Die aromatischen Kohlenstoffe Nr. 2, 3, 6, 7, 15 und 16 spalten im gekoppelten Spektrum jeweils zu einem Dublett auf. Allein durch Inkrementberechnungen können die Methylgruppe (Nr.10) und die Methylengruppe (Nr.11) nicht unterschieden werden; im gekoppelten ^{13}C -Spektrum erfolgt die Zuordnung dagegen zweifelsfrei, da die Methylgruppe zu einem Quartett und die Methylengruppe zu einem Triplett aufgespalten wird.

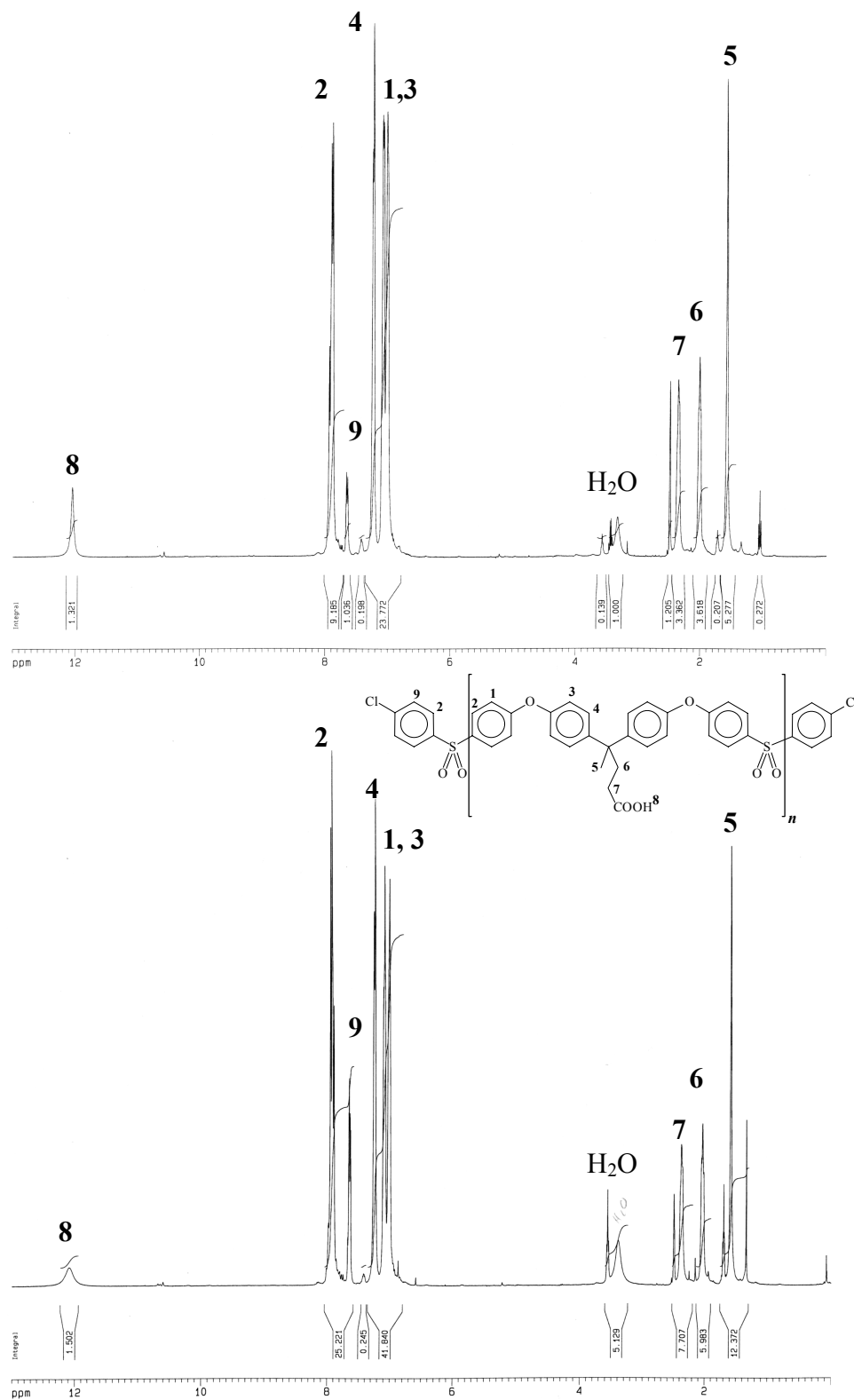


Abb. 2-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Oligo(ether-sulfone) mit Chlorphenylendgruppen (4d,4e) (400 MHz in d_6 -DMSO)

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der chlorphenylterminierten Oligomere **4a-h** zeigen dieselben Absorptionen. Im Carbonylbereich bei 1720cm^{-1} ist die Valenzschwingung der Carbonsäure als starke Bande vertreten. Ebenfalls stark sind die Absorptionen der Valenzschwingungen der aromatischen C=C-Bindungen bei 1585cm^{-1} und 1485cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der zahlreichen parasubstituierten Aromaten in der Hauptkette ergeben die charakteristischen Banden bei 875 , 860 und 840cm^{-1} mit mittlerer Intensität. Bei 1250cm^{-1} tritt eine starke Absorption der Ph-O-Ph-Valenzschwingung auf. Die Valenzschwingung der Sulfongruppe absorbiert stark bei 1320cm^{-1} und 1150cm^{-1} . Weniger charakteristisch sind die Banden der aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen oberhalb und unterhalb von 3000cm^{-1} .

Elementaranalyse

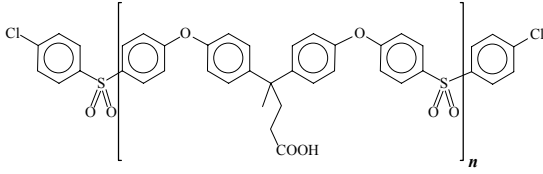
Da die beiden Chloratome der Endgruppen die einzigen Chloratome der chlorphenylterminierten Oligo(ether-sulfone) sind, kann durch Chlor-Elementaranalyse die Kettenlänge des jeweiligen Oligomer bestimmt werden. Die auf diese Weise ermittelten Werte für den Polymerisationsgrad stimmen gut mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-Spektroskopie überein (s. Tab. 2-1).

Molmassenverteilung

Alle synthetisch erzeugten und die meisten biologisch vorkommenden Polymere sind molekular uneinheitlich, d.h. sie weisen Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse und somit Molmassenverteilungen auf⁵¹. Typ und Breite der Molmassenverteilungen werden entweder thermodynamisch oder kinetisch durch die Synthesebedingungen kontrolliert oder aber auch durch Fraktionierung der Polymere verändert. Verteilungskurven können verschiedene Formen und auch mehrere Maxima aufweisen. Charakteristische Größen sind das Massenmittel der Molmasse M_w sowie das Zahlenmittel der Molmasse M_n . Je uneinheitlicher ein Polymer ist, um so mehr weicht der Quotient M_w / M_n (die sogenannte Polydispersität) von 1 ab. Bei $M_w / M_n = 1$ handelt es sich um eine Normalverteilung, auch wahrscheinlichste Verteilung oder *Schulz-*

Flory-Verteilung genannt, da sie von G.V.Schulz⁵² und P.J.Flory⁵³ theoretisch und statistisch berechnet wurde.

Tabelle 2-2: Mittelwerte und Polydispersität der Oligo(ether-sulfon)e **4a-4c** und **4f+4g** (bestimmt aus GPC-Messungen, mit PS als Standard)

	M_w	M_n	M_w / M_n
4a	2500	1300	1.9
4b	6700	4100	1.6
4c	18000	5000	3.6
4f	4000	2100	1.9
4g	2300	1100	2.1

Thermische Charakterisierung

Der Einfluß des Polymerisationsgrades auf Glasübergangstemperaturen der p-chlorphenylterminierten OES **4a-4h** ist Abb. 2-2 illustriert. Wie erwartet steigt die Glasübergangstemperatur T_g mit steigendem Molekulargewicht der Oligomeren **4a-4h** (s Tab. 2-5). Ab Polymerisationsgraden von 15 nähern sich die Werte für T_g der Glasübergangstemperatur des entsprechenden hochmolekularen Poly(ether-sulfon)s⁵⁴ an.

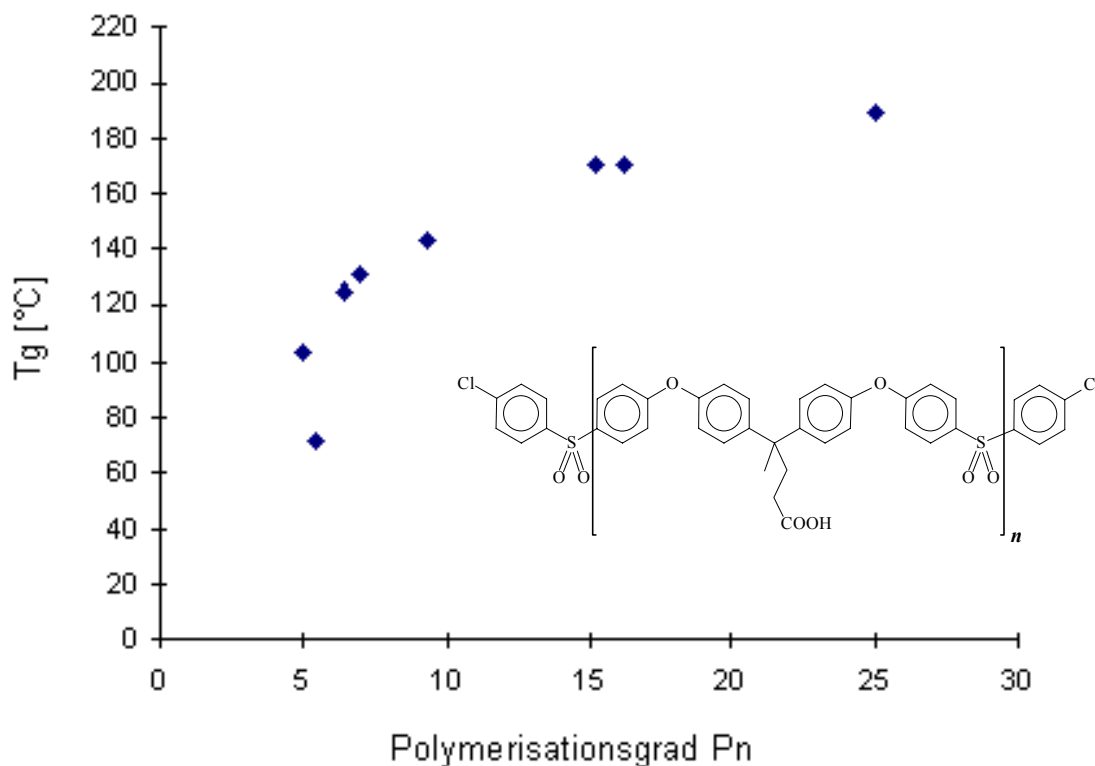
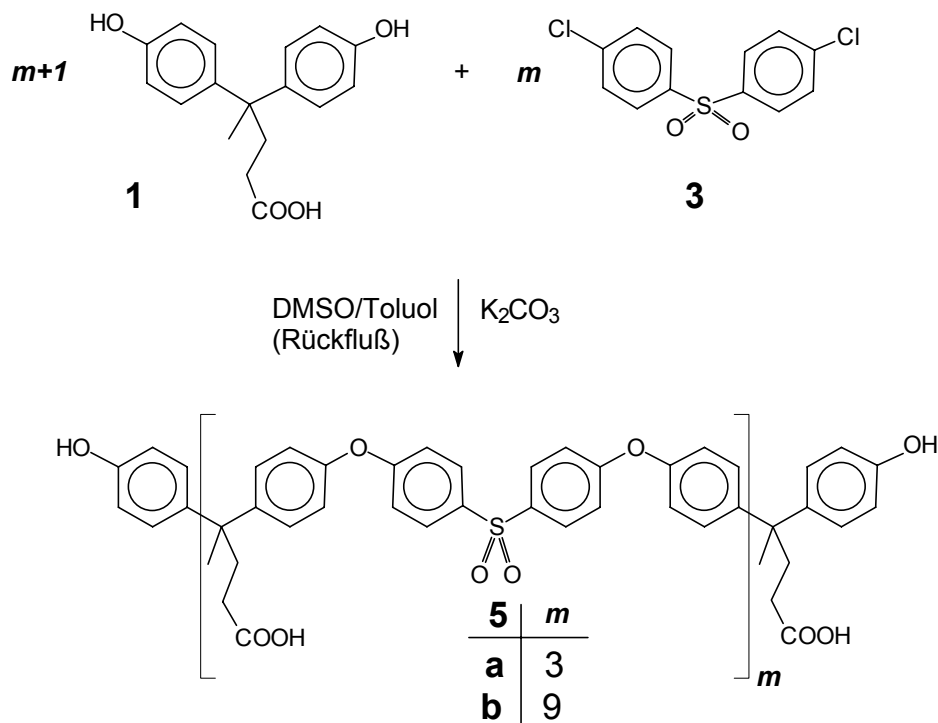


Abb. 2-2: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von dem Polymerisationsgrad P_n der chlorphenylterminierten Oligo(ether-sulfone) **4a-4h**

2.2.3 Synthese und Charakterisierung von Oligo(ether-sulfonen) mit phenolischen Endgruppen

Die Kondensation des funktionalisierten Bisphenols 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-valeriansäure (**1**) und der Sulfonkomponente 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**) erfolgte über nucleophile aromatische Substitution analog Schema 2-3. Durch gezielten Überschuss des Bisphenols erhält man Oligo(ether-sulfone) mit phenolischen Endgruppen, deren Polymerisationsgrad durch das Verhältnis der Edukte bestimmt wird. Die Oligo(ether-sulfone) **5a-5e** wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie und thermischer Meßmethoden charakterisiert. Die erhaltenen NMR- und IR-Spektren der Oligo(ether-sulfone) **5a** und **5b** sind wie erwartet identisch, da sie sich nur durch den Polymerisationsgrad unterscheiden. In den (FT)IR-Spektren von **5a** sowie **5b** wird die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylfunktionen angezeigt. Beide Spektren zeigen typische Signale bei 1708cm^{-1} und 1728cm^{-1} , welchen den Dimeren von Carbonsäuregruppen zugeordnet werden können⁵⁵. Bei den

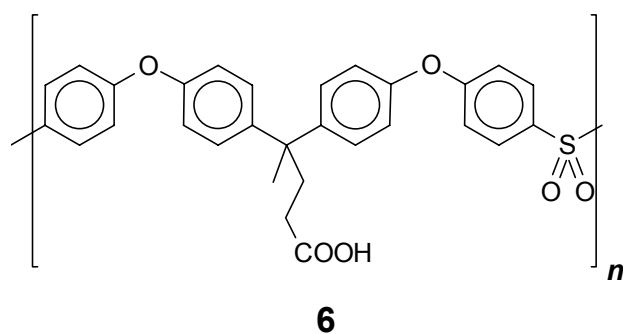
thermischen Untersuchungen ergaben die DSC-Diagramme unterschiedliche Glasübergangstemperaturen von 160°C (**5a**) und 175°C (**5b**). Das entsprechende hochmolekulare Poly(ether-sulfon) hat einen T_g -Wert von 185°C⁵³.



Schema 2-3: Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen **5a, b**

2.2.4 Poly(ether-sulfon)e

Setzt man die beiden Monomere, das funktionalisierte Bisphenol 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) und die Sulfonkomponente 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**), im Molverhältnis 1:1 unter den bereits beschriebenen Kondensationsbedingungen um, erhält man das funktionalisierte Poly(ether-sulfon) **6**.



Die erfolgreiche Synthese wurde durch NMR- und IR-spektroskopische Analytik bestätigt. Die Spektren zeigen jeweils dieselben Signale bzw. Absorptionen wie die entsprechenden Spektren der Oligo(ether-sulfon)e, bis auf die von den jeweiligen Endgruppen verursachten Phänomene. GPC-Untersuchungen des Poly(ether-sulfon)s **6** ergeben ein Massenmittel M_w von 53000g/mol und ein Gewichtsmittel M_n von 13000g/mol.

2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Verschiedene Oligo(ether-sulfon)e mit Carbonsäuregruppen in der Seitenkette und Chlorphenyl- bzw. phenolischen Endgruppen wurden hergestellt. Das relative Verhältnis der Edukte dieser Kondensationsreaktionen, 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**) und 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**), wurde variiert, um die Kettenlänge und die Endgruppen zu beeinflussen. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe von GPC-Messungen untersucht. Die Glasübergangstemperaturen der Oligo(ether-sulfon)e steigen mit höherem Molekulargewicht an.

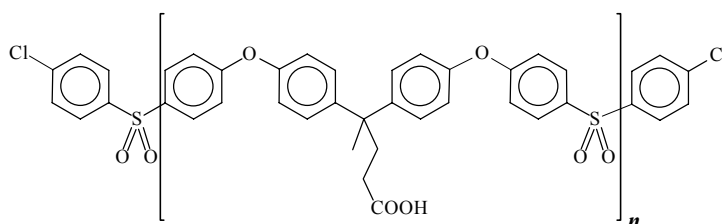
Die funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e eignen sich für zahlreiche Reaktionen. Sowohl die Chlorphenyl- oder die phenolischen Endgruppen als auch die Carbonsäuregruppen an den kurzen Seitenketten können als Ausgangspunkte weiterer Umsetzungen genutzt werden. Einige der möglichen Varianten sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden und sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.4 Experimenteller Teil

Chemikalien, Geräte und Techniken

Die Edukte der Kondensationsreaktionen wurden vor Reaktionsbeginn umkristallisiert, um möglichst nebenproduktfreie Oligomere bzw. Polymere zu erhalten. 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) wurde unter Zusatz von Natriumdisulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ aus Wasser und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**3**) aus Toluol umkristallisiert. Dimethylsulfoxid wurde über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Toluol wurde durch azeotrope Destillation getrocknet.

*Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenyl-Endgruppen **4a-4h***



4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure **1** wurde in einer Mischung aus trockenem DMSO und trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von K_2CO_3 (s. Tab. 2-3) wurde das Gemisch unter Rühren 6h auf 170°C erhitzt, um entstehendes Wasser mit Toluol als azeotropem Schlepper zu entfernen. Dann wurde 4,4'-Dichlordiphenylsulfon **3** zu der Suspension gegeben. Nach weiteren 15h Erhitzen auf 170°C wurde das Reaktionsgemisch mit 100ml THF und 50ml konz. HCl versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit THF ausgeschüttelt; die THF-Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in ca. 2000ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 20h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Das Oligo(ether-sulfon) wurde zur endgültigen Reinigung in 50ml THF gelöst und in 1500ml Ethanol gefällt. Das Produkt, ein farbloses amorphes Pulver, wurde 3d lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten sowie die weiteren experimentellen Daten sind in Tab. 2-3 aufgeführt.

Tab. 2-3: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligo(ether-sulfon)e **4a-4h**

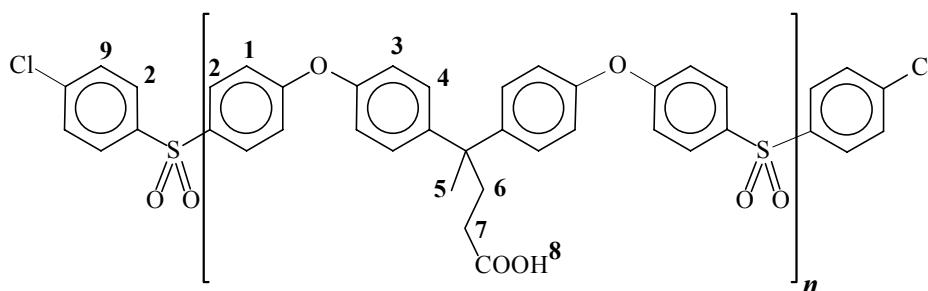
4	Einwaage 1	Einwaage 3	K ₂ CO ₃	DMSO/Toluol	Ausbeute
	[g] ([mmol])	[g] ([mmol])	[g]	[ml]/[ml]	[g]
a	11.4532 (40)	17.2296 (60)	12.4	100/70	23.8 (92%)
b	11.4532 (40)	14.3580 (50)	12.4	100/70	20.2 (88%)
c	10.0215 (35)	11.4864 (40)	11.1	90/60	16.3 (86%)
d	11.4532 (40)	14.3580 (50)	12.4	90/60	18.0 (78%)
e	11.4532 (40)	17.2296 (60)	12.4	100/70	22.6 (88%)
f	10.3079 (36)	13.7837 (48)	11.2	120/80	17.2 (80%)
g	10.3079 (36)	15.5066 (54)	11.2	130/80	21.5 (93%)
h	8.5899 (30)	11.4864 (40)	9.7	90/60	14.8 (83%)

Tab. 2-4: Elementaranalysen von **22a-c**

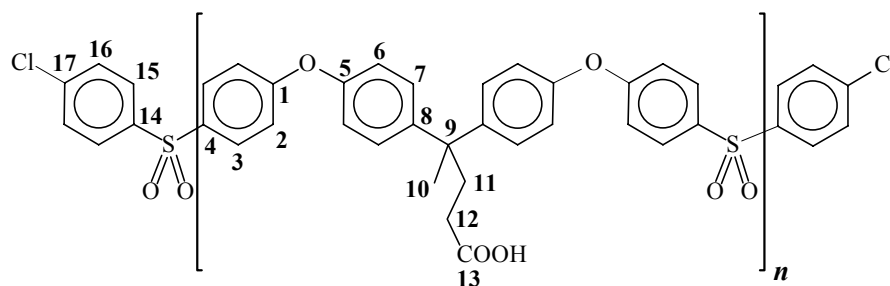
4	n ¹	% C	% C	% H	% H	% Cl	% Cl	n ²
		<i>ber.</i> ¹	gef.	<i>ber.</i> ¹	gef.	<i>ber.</i> ¹	gef.	
a	2.3	65.71	62.28	4.43	4.80	4.88	4.88	2.3
b	7	68.12	66.47	4.68	4.66	1.87	1.87	7.0
c	12	68.70	67.18	4.74	4.73	1.13	1.13	12.0
d	7.2	68.15	³	4.68	³	1.82	1.68	7.8
e	2.8	66.29	³	4.49	³	4.19	4.41	2.6
f	4.2	67.25	66.67	4.59	4.61	2.97	3.05	4.1
g	2.0	65.26	64.76	4.54	4.50	5.50	5.61	2.0
h	2.8	66.29	65.20	4.49	4.67	4.19	3.76	3.2

¹ berechnet aus den Ergebnissen der ¹H-NMR-Endgruppenbestimmung² aus dem Chlorgehalt bestimmter Polymerisationsgrad (s. auch Tab. 2-1)³ nicht gemessen

IR (KBr) von **4a**: $\tilde{\nu} = 3080\text{-}3040\text{m}$ (ν C-H_{aromat.}), $2980\text{-}2940$ (ν C-H_{aliph.}), 1900w , 1720s (ν C=O_{Carbonsäure}), 1585s (ν C=C_{aromat.}), 1485s (ν C=C_{aromat.}), 1400m (br, δ_s -CH₃), 1320m (ν SO₂), 1300m , 1250s (ν Ph-O-Ph), 1160 (sh), 1150s (ν SO₂), 1100m , 1090 (sh), 1070w (sh), 1010m , 950m , $875\text{m} + 860\text{w} + 840\text{m}$ (δ C-H; 1,4-disubstituierter Aromat), 800w , 760m , 710w (ρ CH₂), 680w , 640w , 610w , 560m , 520w , 475w [cm^{-1}]. Die gleichen IR-Banden erhält man für **4b** - **4h**.



¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): $\delta = 1.61$ {s, 3n H, CH₃(5)}, 2.02 {t, ³J = 7.8 Hz, 2n H, CH₂(6)}, 2.37 {t, ³J = 7.5 Hz, 2n H, CH₂(7)}, $7.05\text{-}7.08$ {m, 4n H, H(3)}, $7.10\text{-}7.14$ {m, 4n H, H(1)}, $7.26\text{-}7.28$ {m, 4n H, H(4)}, $7.67\text{-}7.72$ {m, 4H, H(9)}, $7.87\text{-}8.00$ {m, 4n+4 H, H(2)} [ppm]



¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, d₆-DMSO): $\delta = 175.2$ {C(13)}, 162.4 {C(1)}, 153.3 {C(5)}, 146.1 {C(8)}, 141.3 {C(14)}, 139.5 {C(17)}, 136.1 {C(4)}, 131.0 {C(16)}, 130.7 {C(3)}, 130.3 {C(15)}, 129.8 {C(7)}, 120.6 {C(2)}, 118.8 {C(6)}, 45.7 {C(9)}, 37.0 {C(11)}, 30.7 {C(12)}, 27.9 {C(10)} [ppm]

Tab. 2-5: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den OES **4a-4h**

4	DSC	Thermogravimetrie				
	T_g	Δm [%]				
	(2. Aufheizen)	$100^\circ C$	$150^\circ C$	$200^\circ C$	$250^\circ C$	$300^\circ C$
a	70.7°C	1.0	1.7	3.5	8.2	10.4
b	170.8°C	1.2	1.6	1.9	2.0	2.1
c	189.4°C	1.0	1.3	1.7	1.9	2.2
d	170.8°C	1.2	1.8	2.2	2.5	3.1
e	124.7°C	0.5	1.8	2.3	3.2	4.5
f	143.1°C	0.6	2.9	3.3	*1)	*1)
g	103.2°C	0.4	1.3	1.7	*1)	*1)
h	131.0°C	1.3	2.2	2.9	3.4	*1)

*1) nicht gemessen

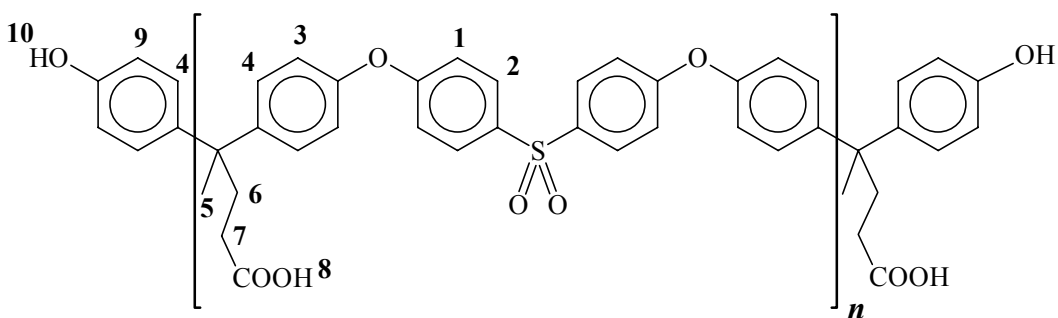
Tab. 2-6: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligo(ether-sulfon)e **5a-5e**

5	Einwaage 1	Einwaage 3	K_2CO_3	DMSO/Toluol	Fällungs- mittel	Ausbeute
	[g] ([mmol])	[g] ([mmol])	[g]	[ml]/[ml]		[g]
a	8.0172 (28)	6.0304 (21)	8.3	70/70	Wasser; PE	9.5 (76%)
b	20.6160 (72)	18.6099 (65)	22	200/70	Wasser; PE	27.3 (80%)
c	10.0216 (35)	8.6148 (30)	9.7	60/60	Wasser; PE	11.5 (70%)
d	12.0259 (42)	10.0506 (35)	12.0	120/50	Wasser	19.0 (97%)
e	10.0216 (35)	8.0405 (28)	9.7	90/30	EtOH; 2x Wasser	9.5 (60%)

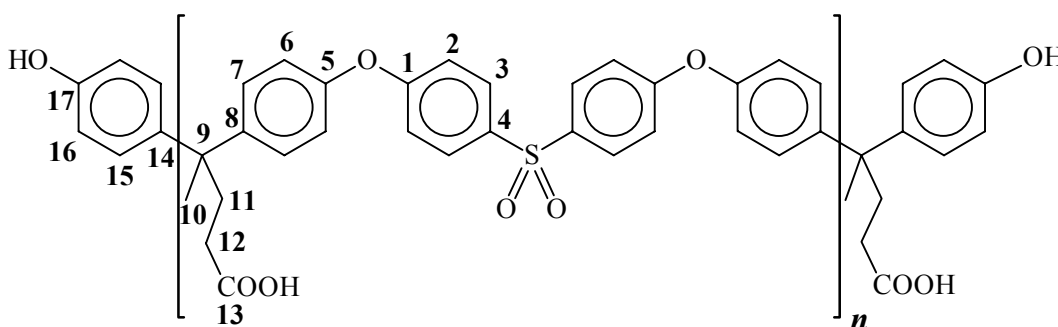
Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen 5a-5e

Analog zu den chlorphenylterminierten OES **4a-4h** wurden die Oligomere mit phenolischen Gruppen **5a-5e** dargestellt. Der Unterschied bestand in dem Einwaageverhältnis (Tab. 2-6) der Edukte. Teilweise wurde zur Reinigung auf andere Fällungsmittel zurückgegriffen.

IR (KBr) von **5a**: $\tilde{\nu} = 3600-3200\text{m}$, br (v O-H), $3100-3035\text{m}$ (v C-H_{aromat.}), $2980-2940\text{m}$ (v C-H_{aliph.}), 2880w , 1900w , 1710s (v C=O_{Carbonsäure}), 1585s (v C=C_{aromat.}), 1505s , 1485s (v C=C_{aromat.}), 1410m , br(δ_s CH₃), 1320m (v SO₂), 1295m , 12545s (v Ph-O-Ph), 1170 (sh), 1150s (v SO₂), 1105m , 1070w (sh), 1010m , 950w , $875\text{m} + 855\text{w} + 835\text{m}$ (δ C-H_{1,4-disubst. aromat. Ring}), 800w , 760w , 710w (ρ CH₂), 690w , 635w , 565m , 475w [cm⁻¹]. Die gleichen IR-Banden erhält man für **5b-5e**.



¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) von **5a-5e**: $\delta = 1.59$ {s, $3n+3$ H, CH₃(5)}, 2.02 {t, $^3J = 7.8$ Hz, $2n+2$ H, CH₂(6)}, 2.36 {t, $^3J = 7.5$ Hz, $2n+2$ H, CH₂(7)}, $6.68-6.72$ {m, 4 H, H(9)}, $7.01-7.04$ {m, $4n$ H, H(3)}, $7.07-7.09$ {m, $4n$ H, H(1)}, $7.23-7.26$ {m, $4n+4$ H, H(4)}, $7.88-7.91$ {m, $4n$ H, H(2)} [ppm]



¹³C NMR (100.6 MHz, d₆-DMSO) von **5a-5e**: $\delta = 175.0$ {C(13)}, 161.9 {C(1)}, 155.9 {C(17)}, 153.1 {C(5)}, 146.0 {C(8)}, 138.9 {C(14)}, 135.8 {C(4)}, 130.4 {C(3)},

129.5 {C(7)}, 128.5 {C(15)}, 120.3 {C(2)}, 118.5 {C(6)}, 115.5 {C(16)}, 45.4 {C(9)},
36.9 {C(11)}, 30.4 {C(12)}, 27.7 {C(10)} [ppm]

DSC: **5a** $T_g = 160^\circ\text{C}$ (2. Aufheizen); **5b** $T_g = 175^\circ\text{C}$ (2. Aufheizen)

TG: **5a** $\Delta m = -0.4$ (100), -0.6 (150), -0.8 (200) [% Masseverlust bei ($^\circ\text{C}$)]

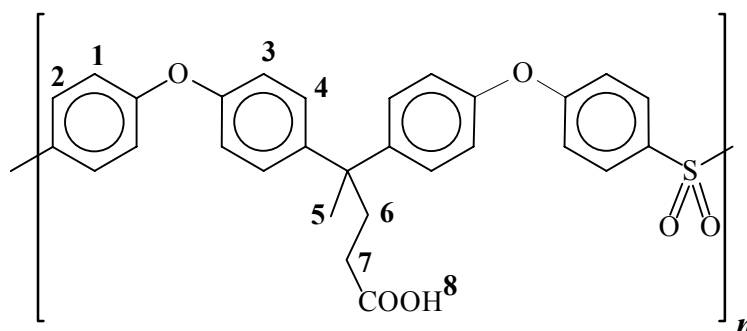
5b $\Delta m = -1.5$ (100), -1.7 (150), -2.1 (200), -2.4 (250) [% Masseverlust bei ($^\circ\text{C}$)]

Synthese eines Poly(ether-sulfon)s 6

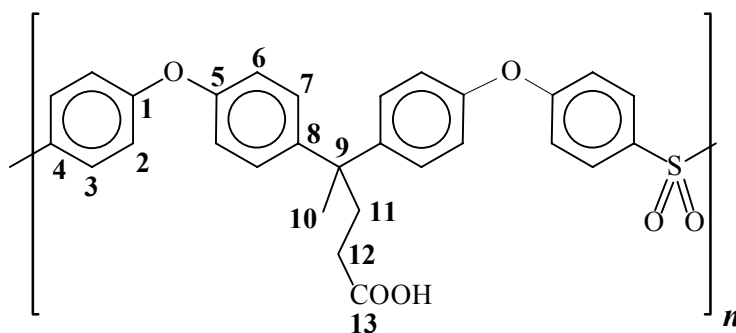
Es wurden 8.5899g (30mmol) 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure **1** in einer Mischung aus 30ml trockenem DMSO und 30ml trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von K_2CO_3 wurde das Gemisch unter Rühren 6h auf 170°C erhitzt, um entstehendes Wasser mit Toluol als azeotropem Schlepper zu entfernen. Dann wurden 8.6148g (30mmol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon **3** zu der Suspension gegeben. Nach weiteren 15h Erhitzen auf 170°C wurde zunächst das Toluol abdestilliert, dann wurde das Reaktionsgemisch mit 100ml THF und 50ml konz. HCl versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit THF ausgeschüttelt; die THF-Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in ca. 3000ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 20h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Das Oligo(ether-sulfon) wurde zur endgültigen Reinigung in 50ml THF gelöst und in 1500ml Ethanol gefällt. Das Produkt, 12.12g (81%) eines farblosen amorphen Pulvers, wurde 3d lang bei 80°C im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{SO}_6$	ber.	C 69.58	H 4.83
	gef.	C 66.47	H 4.93

IR (KBr) von **6**: $\tilde{\nu} = 3600\text{-}3200\text{m}$, br (ν O-H), $3100\text{-}3035\text{m}$ (ν C-H_{aromat.}), $2980\text{-}2940\text{m}$ (ν C-H_{aliphat.}), 2880w , 1900w , 1710s (ν C=O_{Carbonsäure}), 1585s (ν C=C_{aromat.}), 1505s , 1485s (ν C=C_{aromat.}), 1410m , br(δ_s CH₃), 1320m (ν SO₂), 1295m , 12545s (ν Ph-O-Ph), 1170 (sh), 1150s (ν SO₂), 1105m , 1070w (sh), 1010m , $875\text{m} + 855\text{w} + 835\text{m}$ (δ C-H_{1,4}-disubst. aromat. Ring), 800w , 740w , 710w (ρ CH₂), 690m , 635w [cm^{-1}]



^1H NMR (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) von **6**: $\delta = 1.59$ {s, 3n H, CH_3 (5)}, 2.02 {t, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 2n H, CH_2 (6)}, 2.36 {t, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 2n H, CH_2 (7)}, 7.01-7.04 {m, 4n H, H(3)}, 7.07-7.09 {m, 4n H, H(1)}, 7.23-7.26 {m, 4n H, H(4)}, 7.88-7.91 {m, 4n H, H(2)} [ppm]



^{13}C NMR (100.6 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) von **6**: $\delta = 175.0$ {C(13)}, 161.9 {C(1)}, 153.1 {C(5)}, 146.0 {C(8)}, 135.8 {C(4)}, 130.4 {C(3)}, 129.5 {C(7)}, 120.3 {C(2)}, 118.5 {C(6)}, 45.4 {C(9)}, 36.9 {C(11)}, 30.4 {C(12)}, 27.7 {C(10)} [ppm]

DSC: kein T_g gefunden

TG: $\Delta m = -1.8$ (100), -3.0 (150), -5.3 (200), -5.7 (250), -7.2 (300)

[% Masseverlust bei ($^{\circ}\text{C}$)]

Tab. 2-7: Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an **6**

	M_w	M_n	M_w / M_n	\emptyset Bausteine
	[g/mol]	[g/mol]		
6	53 000	13 000	4,1	26

2.5 Literatur

42. C. A. Ura-neck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *Pol. Sci.* **46**, 535 (1960)
43. D. G. Parker, G. W. Wheatley, *Polym. Int.* **33**, 321 (1994)
44. P. Finocchiaro, G. Montaudo, P. Mertoli, F. Samperi, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2779 (1994)
45. J. G. Wijmans, S. A. Smolders, *Eur. Polym. J.* **12**, 1143 (1983)
46. J. B. Rose, *Polymer* **15**, 456 (1974)
47. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of technology*, J. Wiley Sons, Inc., New York (1982)
48. J. J. McKetta, W. A. Cunningham, *Encyclopedia of chemical processing and design*, M Dekker Inc., New York (1992)
49. J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren* 2. Aufl., Hüthig und Wepf; Basel, Heidelberg, New York (1992)
50. H. Ritter, B. Rodewald, *Macromol. Reports* **A33(2)**, 103 (1996)
51. H. G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, 5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel (1990)
52. G. V. Schulz, *Z. Phys. Ch. (B)* **30**, 379 (1935); *Z. Phys. Ch. (A)* **182**, 127 (1938)
53. P. G. Flory, *Am. Soc.* **58**, 1877 (1936)
54. Th. Koch, Dissertation, BUGH Wuppertal (1993)
55. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 3rd ed., Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, p.46. (1987)

3 Makrocyclen

3.1 Einleitung

3.1.1 Supramolekulare Chemie

Durch die Vielzahl neuentwickelter Strukturen erfährt die Supramolekulare Chemie seit einigen Jahren einen Aufschwung^{56, 57}. Zu den supramolekularen Strukturen gehören auch die mittlerweile zahlreichen Einschlußverbindungen, die auf *Wirt/Gast-Wechselwirkungen* beruhen. 1952 wurde von Cramer eine bis heute gültige Definition der Einschlußverbindungen aufgestellt⁵⁸:

<<...Allen diesen Verbindungen ist nämlich gemeinsam die Fähigkeit, andere Moleküle geeigneter Größe in die Hohlräume des eigenen Moleküls oder des eigenen Gitters aufzunehmen und dort räumlich einzuschließen, also festzuhalten, aber nicht durch Haupt- oder Nebervalenzkräfte, sondern im wesentlichen durch räumliche <Vergatterung>....>>

Prinzipiell gibt es etliche Möglichkeiten, durch Einschlußverbindungen supramolekulare Strukturen monomerer und polymerer Bauart zu entwerfen. Einige Strukturvarianten von polymeren Rotaxanen sind in Abb. 3-1 dargestellt. Mit Cyclodextrinen als Wirtkomponente und verschiedenen Gastmolekülen existierten bisher nur Hauptkettenpolyrotaxane (Abb. 3-1, **A**)^{59, 60, 61, 62, 63}, Seitenkettenpolyrotaxane (Abb. 3-1, **B**)⁶⁴ und Tandem-Polyrotaxane (Abb. 3-1, **C**)^{65, 66, 67}. Modifizierte Rotaxane, in denen das Wirtmolekül Teil der Polymerhauptkette ist (Abb. 3-1, **D**), sind bisher lediglich durch Selbstauffädung und Vernetzung realisiert worden; so wurde beispielsweise bei dem Versuch, mit Kronenethern in Gegenwart von linearen Gastmolekülen Polymere darzustellen, bei denen die Makrocyclen in die Hauptkette eingebaut sind, durch Selbstauffädung der Kronenether ein partielles Polyrotaxan (analog **D**) erhalten.^{68, 69} Modifizierte Seitenkettenrotaxane (Abb. 3-1, **E**) sind noch nicht dargestellt worden.

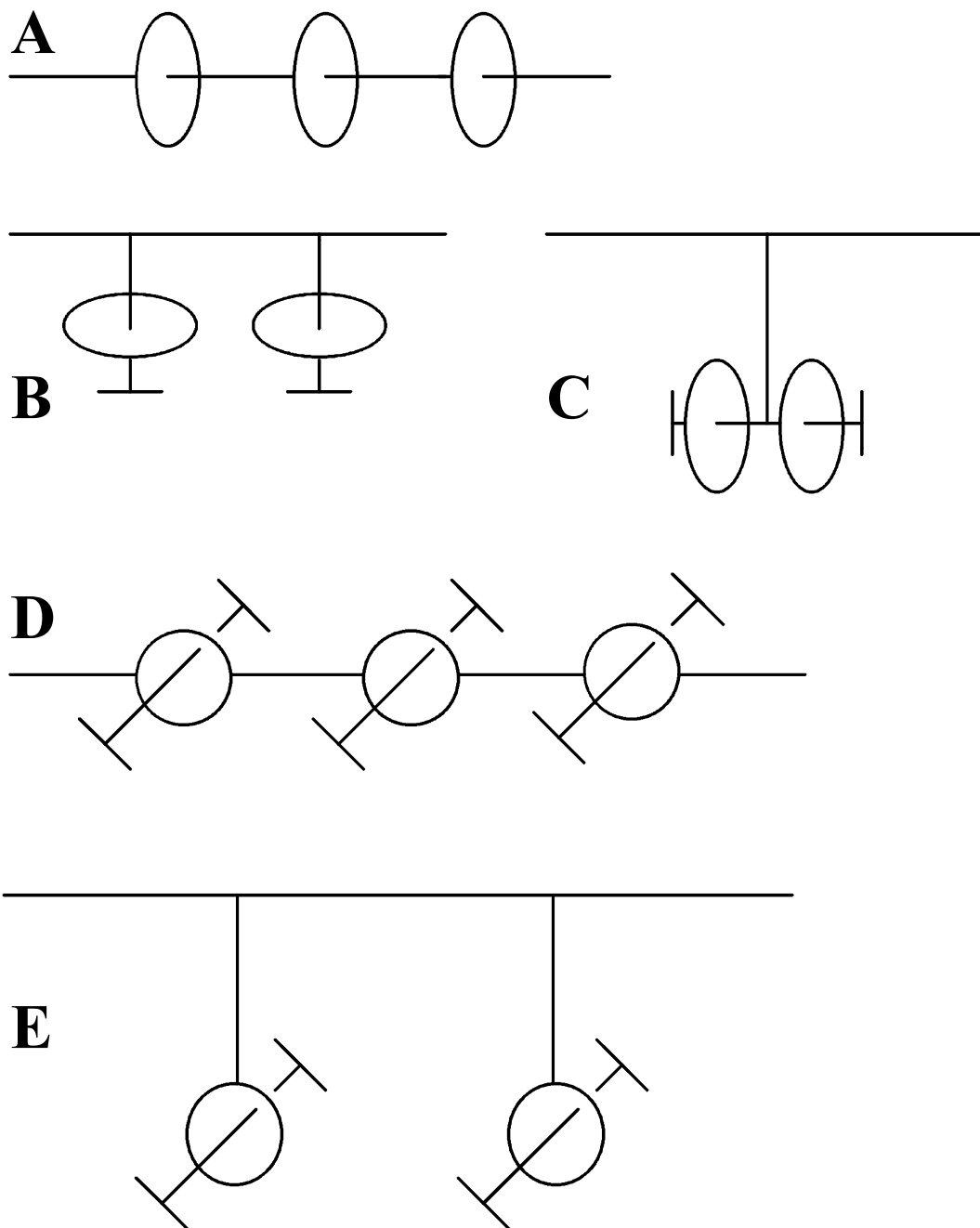


Abb. 3-1: Strukturen verschiedener Polyrotaxan-Typen (**A:** *Hauptkettenpolyrotaxan*⁵⁹⁻⁶³, **B:** *Seitenkettenpolyrotaxan*⁶⁴, **C:** *Tandem-Polyrotaxan*⁶⁵⁻⁶⁷, **D:** *modifiziertes Hauptkettenpolyrotaxan*⁶⁸⁻⁶⁹, **E:** *modifiziertes Seitenkettenpolyrotaxan*)

3.1.2 Makrocyclen

Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit lag darin, funktionalisierte Makrocyclen auf Basis von Sulfonethern und deren Potential zur Synthese neuartiger Polymere zu ergründen. Traditionsgemäß werden „große“ Ringe mit ca. 15-20 Kettenatomen als Makrocyclen bezeichnet. Es sind also die cyclischen Oligomere, die den Namen Makrocyclen tragen, und nicht die cyclischen Polymere, die mit Ringgrößen von vielen Tausenden von Kettenatomen hergestellt werden und daher der Vorsilbe „Makro“ eher gerecht würden.

Cyclische aromatische Ethersulfone ohne funktionelle Gruppen sind bislang in der Regel mit dem Ziel hergestellt worden, lineare Poly(ether-sulfon)e über einen Ringöffnungsmechanismus zu gewinnen.^{70, 71, 72}

Eine interessante Arbeit von D.Xie und H.W.Gibson⁷³ behandelt die Herstellung von aromatischen sulfon- und etherhaltigen Makrocyclen ausgehend von Bisphenol A (**2**) und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**3**). Teilweise wird eine dritte Komponente zum Ringschluß eingesetzt, so daß der entstehende Makrocyclen eine Keto- oder Phosphanoxidgruppe enthält. Diese cyclischen Systeme sollen als makrocyclische Vorläufer in Ringöffnungspolymerisationen verwendet werden. Über makrocyclische Sulfonether mit funktionalisierten Gruppen und deren Einsatz für weitere, „polymeranalogue“ Reaktionen, ist bislang nichts bekannt; dieser Aspekt sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

3.1.3 Ziel und Aufgabenstellung

Die Erfahrungen bei der Synthese von funktionalisierten Oligo- bzw. Poly(ethersulfone)n (s. Kapitel 2) sollten genutzt werden, neue, funktionalisierte Makrocyclen auf Sulfonetherbasis herzustellen. Es ergab sich folgende Aufgabenstellung:

- Als Vorstufe sollte ein lineares, trimeres Ethersulfon hergestellt werden
- Entsprechend der allgemeinen Prinzipien zur Synthese von Makrocyclen^{74, 75} sollten unter Anwendung von geeigneten Verdünnungsbedingungen aus der trimeren Vorstufe mono- sowie bifunktionalisierte Makrocyclen erhalten werden

- Der bifunktionalisierte Makrocyclus sollte dann zur Synthese von Polymeren führen, in denen der Makrocyclus in die Hauptkette eingebaut ist (sogenannten Polymakrocyclen)
- Ein absolutes Highlight wäre die Realisierung von Polyrotaxanen analog Abb. 3-1, Struktur **D**, durch Einfädung von geeigneten Gästen in die Polymakrocyclen

3.2 Diskussion und Ergebnisse

3.2.1 Verdünnungstechnik

Verdünnungsbedingungen

Verdünnungsbedingungen sind in der Regel immer dann notwendig, wenn die Synthese ringförmiger Moleküle bestimmter Größe angestrebt wird und die Bildung von höhermolekularen Verbindungen verhindert werden soll. Daß die praktische Anwendung des Verdünnungsprinzips zu Beginn der 70er Jahre an Attraktivität gewonnen hat (und bis heute weiter verstärkt wurde⁷⁶), ist auf unterschiedliche Faktoren zurückzuführen⁷⁷:

- moderne Methoden erlauben die Isolierung auch geringer Stoffmengen sowie die Trennung sehr ähnlicher Verbindungen, wie z.B. von Oligomeren-Gemischen
- bei der Synthese mittel- und vielgliedriger Verbindungen⁷⁸ und z.B. bei der Darstellung von mehr als zweifach verbrückten Cyclophanen⁷⁹ wurden überraschend hohe Ausbeuten erzielt
- Fortschritte in der Laboratoriumstechnik ermöglichten den Einsatz einfach zu handhabender und betriebssicherer Apparaturen.

Nach dem Verdünnungsprinzip sind sowohl intramolekulare als auch intermolekulare Cyclisierungen möglich. Grundsätzlich gilt, daß die Geschwindigkeit der intramolekularen Cyclisierung direkt proportional der Konzentration der Substanz ist. Bei intermolekularen Reaktionen ist die Geschwindigkeit zum Molekül doppelter Größe proportional dem Quadrat der Substanz-Konzentration. In hoher Verdünnung bleibt daher die bimolekulare Verknüpfung stark verzögert. Die Verdünnung wird in der Regel dadurch erreicht, daß man die zu cyclisierende Substanz allmählich in einen relativ

kleinen Reaktionsraum einlaufen läßt, in dem die für die gewünschte intramolekulare Cyclisierung notwendigen Bedingungen herrschen. Die Verwendung großer Reaktionsvolumina wird so durch Verlängerung der Reaktionszeit kompensiert.

Schwieriger ist die Durchführung intermolekulare Cyclisierungen, wenn beispielsweise zwei bifunktionelle Verbindungen miteinander umgesetzt werden sollen. In der Regel werden die Verknüpfungsstellen nicht gleichzeitig, sondern in aufeinanderfolgenden Schritten geschlossen. Bei Anwendung von Verdünnungsbedingungen wird in diesen Fällen die erste, bimolekulare Reaktion unnötig verlangsamt. Sorgt man durch einen Kompromiß in der Konzentration für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit, so wird die stationäre Konzentration in der Lösung unter Umständen unzulässig hoch und damit die Ausbeute vermindert. Die sorgfältige Optimierung der Verdünnungsbedingungen muß also von Fall zu Fall neu durchgeführt werden.

Da zunächst alle chemischen Reaktionen als Verdünnungsprinzip-Reaktionen bezeichnet wurden, bei denen das Verdünnungsprinzip in irgendeiner Form Anwendung findet, wurde zur besseren Unterscheidung folgende Grobeinteilung getroffen: Einkomponenten-Verdünnungsprinzip-Reaktionen sind Reaktionen nach dem Verdünnungsprinzip, bei denen eine einzige Komponente allmählich in den Reaktionsraum eingebracht wird, bei Zweikomponenten-VP-Reaktionen werden gleichzeitig und simultan zwei verschiedene Komponenten in den Reaktionsraum eindosiert und bei den Dreikomponenten-VP-Reaktionen sind es drei Komponenten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkomponenten- und Zweikomponenten-VP-Reaktionen durchgeführt, zu deren apparativer Umsetzung jeweils ein Verdünnungsaufsatz mit einem bzw. mit zwei Verdünnungsknien (s. Abb. 3-2) eingesetzt wurde. Die Nutzung der Verdünnungsaufsätze, die zwischen Reaktionskolben und Rückflußkühler gebaut werden, hat folgenden Vorteil: die aus einem bzw. zwei Dosiertrichtern gleichzeitig abtropfenden Substanzen werden durch rückfließendes Kondensat gleichmäßig verdünnt, bevor sie – auf getrenntem Wege bei Zweikomponenten-VP-Reaktionen – in den Reaktionskolben gelangen.

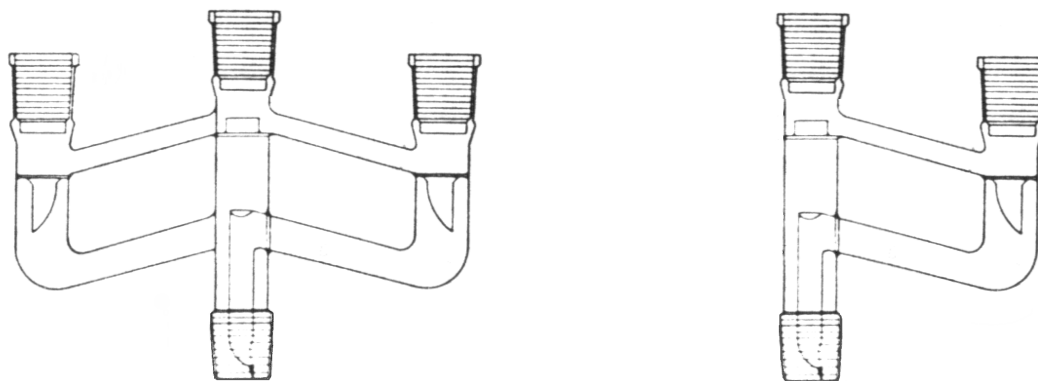
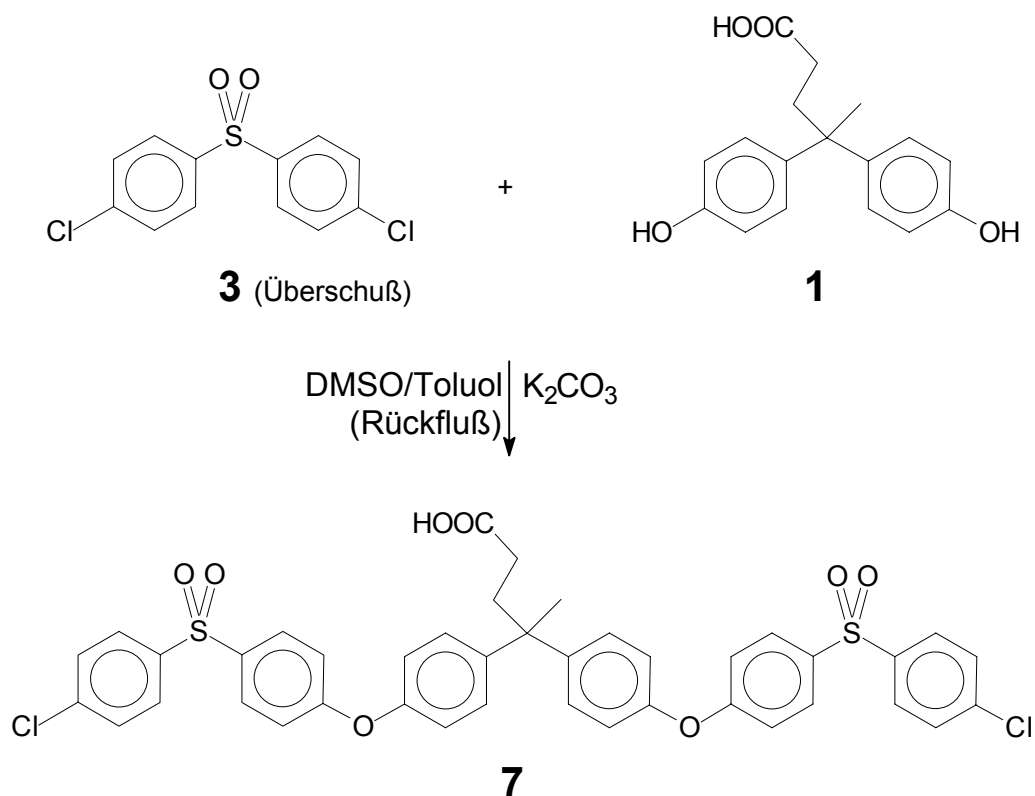


Abb. 3-2: Verdünnungsprinzip-Apparaturen (Verdünnungsaufsatz mit zwei bzw. einem Verdünnungsknie; nach F. Vögtle)

3.2.2 Synthese von 4,4-Bis(4(4-chlorophenylsulphonyl)phenoxy-4-phenyl)pentansäure (7) als trimere Vorstufe

4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**) und 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) wurden im Molverhältnis 4:1 kondensiert, wobei wie erwartet ein trimeres Ethersulfon mit Chlorphenyl-Endgruppen **7** erhalten wurde (s. Schema 3-1). Um die Bildung von höhermolekularen Oligomeren zu vermeiden, wurde die Reaktion unter einfachen Verdünnungsbedingungen (Nutzung des einfachen Verdünnungsknies aus Abb. 3-2) durchgeführt. Das funktionalisierte Bisphenol **1** wurde sehr langsam zu einer Suspension aus DCDPS (**3**) und Kaliumcarbonat in DMSO und Toluol als Lösungsmitteln unter Rückfluß getropft. Das gewonnene Rohprodukt wurde in Petrolether gefällt und mit Hexan extrahiert, um den Überschuß an DCDPS (**3**) abzutrennen. Zuletzt wurde das Produkt mittel Säulenchromatographie aufgereinigt.



Schema 3-1: Synthese des trimeren Oligo(ether-sulfon)s **7**

Untersuchungen zur Reinheit und Charakterisierung des Trimers 7

Die Reinheit der 4,4-Bis(4-(4-(4-chlorphenylsulfonyl)phenoxy)phenyl)pentansäure (**7**) (ca. 98%) wurde mit Hilfe der HPLC bestimmt. Das IR-Spektrum bzw. das NMR-Spektrum (s. Abb. 3-4) zeigen wie erwartet die gleichen Absorptionen bzw. Signale wie die Spektren der Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenyl-Endgruppen **4a-4h**. Aus den Ergebnissen der DSC-Messungen ergibt sich für das Trimer **7** beim 2. Aufheizen eine Glasübergangstemperatur von 101°C. Dieser Wert korreliert mit den Glasübergangstemperaturen der Oligo(ether-sulfon)e **4a-4h** (s. Abb. 2-2).

Massenspektrometrie

Der Molpeak des Trimers **7** (786 m/z) tritt im EI-Massenspektrum nicht auf. Der intensivste Peak bei 713 m/z kann aber dem Fragment zugeordnet werden, das entsteht,

wenn die komplette Seitenkette des Trimers abfliegt ($786 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\{73\} \rightarrow 713$). Die beiden Chlor-Atome im Molekül sorgen für einige typische Isotopenmuster, z.B. treten neben $713m/z$ die Peaks $715m/z$ und $717m/z$ auf.

Struktur

Die räumliche Struktur der trimeren Vorstufe **7** ist in Abb.3-3 graphisch dargestellt. Die Darstellung beruht auf einer computergestützten Simulation mittels *HyperChem*; es wurde die Geometrieoptimierung für ein isoliertes Molekül im Vakuum als semiempirische AM1-Berechnung durchgeführt. Man sieht deutlich die gewinkelte Struktur der Hauptkette und daß jeweils benachbarte aromatische Ringe einen Winkel von etwa 90° zueinander bilden. Deutlich wird auch, wie die Carboxylgruppe der Seitenkette aus der Kette herausragt.

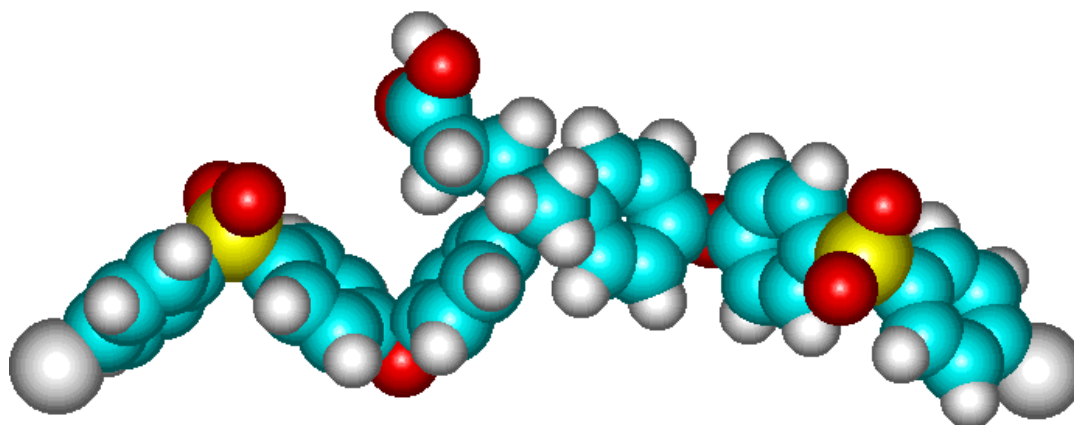
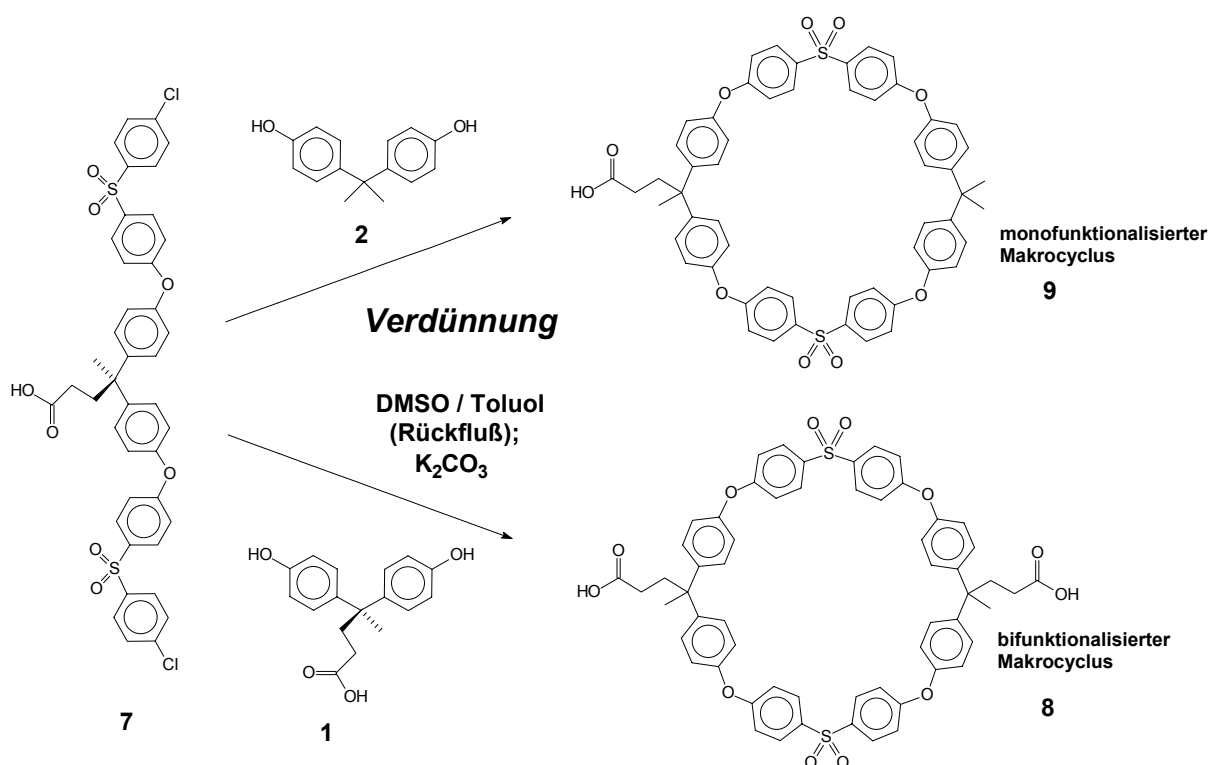


Abb. 3-3: Räumliche Struktur des Trimers **7** (Geometrieoptimierung mit *HyperChem*)

3.2.3 Synthese der funktionalisierten Makrocyclen **8** und **9**

Die Cyclokondensation der trimeren Vorstufe **7** mit dem funktionalisierten Bisphenol **1** bzw. mit dem einfachen Bisphenol A (**2**) wurde als Zweikomponenten-VP-Reaktion durchgeführt (s. **Schema 3-2**). Unter solchen Bedingungen findet die Cyclisierung (intramolekulare Reaktion der Edukte) im Vergleich zur linearen Polykondensation (intermolekulare Reaktion) bevorzugt statt. Der bifunktionalisierte Makrocyclus **8** konnte mit einer Ausbeute von bis zu 60% hergestellt werden, wobei das Produkt zu einem geringen Anteil mit linearen Nebenprodukten verunreinigt ist (s.

HPLC). NMR- und Massenspektren bestätigen die Existenz der beiden Makrocyclen **8** bzw. **9**.



Schema 3-2: Synthese des mono- bzw. bifunktionalisierten Makrocyclus **9** bzw. **8**

NMR-Spektroskopie

Wie erwartet, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** kein durch Chlorphenyl-Endgruppen verursachtes Signal im Bereich um 7.7ppm, wie es z.B. im Falle der trimeren Vorstufe zu beobachten ist (s. Abb. 3-4). Diese Signalverteilung im Aromatenbereich beweist nur das Fehlen von Endgruppen, aber noch nicht, daß es sich tatsächlich um den gewünschten Makrocyclus handelt. Denn sowohl bei noch größeren Makrocyclen als auch bei langkettigen, linearen Polymeren, deren Bildung jedoch unter den gewählten Versuchsbedingungen recht unwahrscheinlich ist, sähe die Signalverteilung im Aromatenbereich identisch aus. Endgültige Sicherheit über das Gelingen der Cyclisierung kann nur die Massenspektroskopie liefern.

Im ^{13}C -Spektrum des Makrocyclus **8** erscheinen, wie erwartet, einige Signale als doppelte Signale („twin-signals“); dieses Phänomen wird im folgenden (s. Untertitel *Strukturaufklärung*) diskutiert.

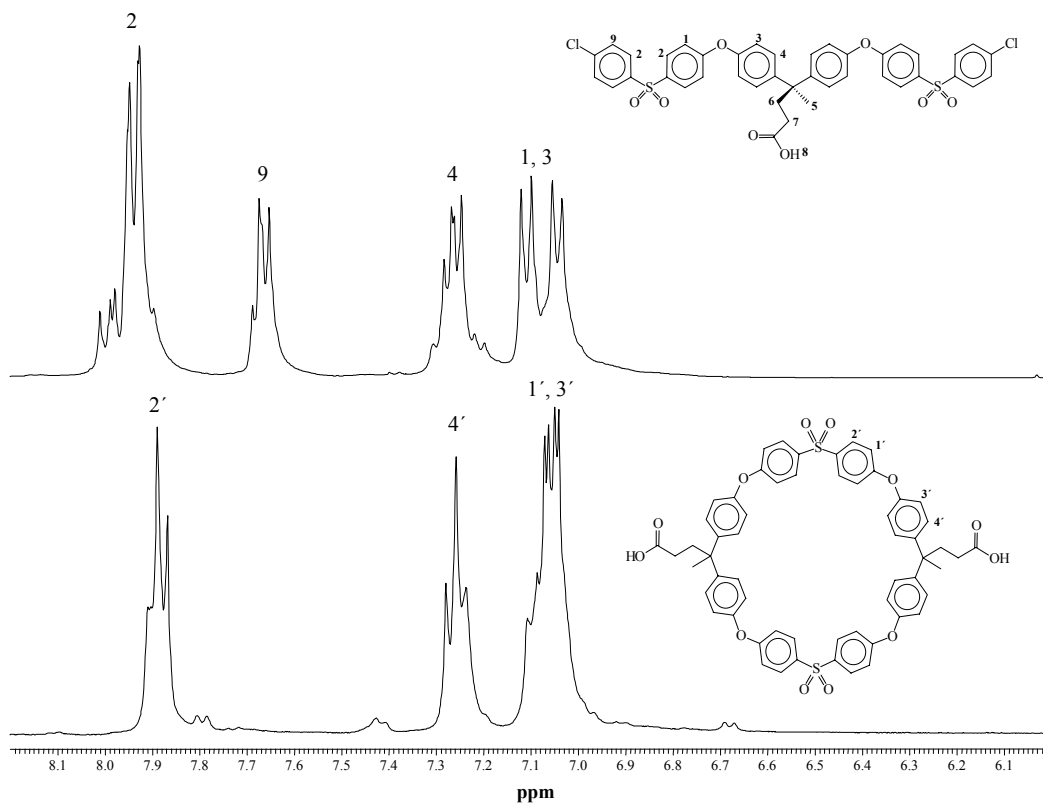


Abb. 3-4: ^1H -NMR-Spektren des Trimers **7** (oben) und des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** (unten); Ausschnitt von 6.0 bis 8.2ppm (400 MHz, d_6 -DMSO)

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum (in Kombination mit den Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie) ist der beste Beweis, daß das Produkt der Cyclisierung tatsächlich ringförmige Gestalt besitzt. In Analogie zu dem Massenspektrum des Trimers **7** wird auch bei dem bifunktionalisierten Makrocyclus nicht der M^+ -Peak ($1000m/z$) detektiert, sondern als intensivster Peak jener bei $855m/z$, woraus sich der Verlust beider Seitenketten ableitet ($1000 - 2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\{73\}) + 1 \rightarrow 855$). Der Einsatz der im Vergleich zu Elektronenstoßionisation schonenderen MALDI-TOF-Spektroskopie liefert ein Spektrum mit der exakten Masse des Makrocyclus **8**. In Abb. 3-5 ist der Bereich von 880 bis $1100m/z$

zu sehen. Der Molpeak bei $1002.2m/z$ und der Kaliumcluster bei $1038.8m/z$ erscheinen mit geringer Intensität. Dagegen verursacht der Natriumcluster ein sehr intensives Signal bei $1023.8m/z$.

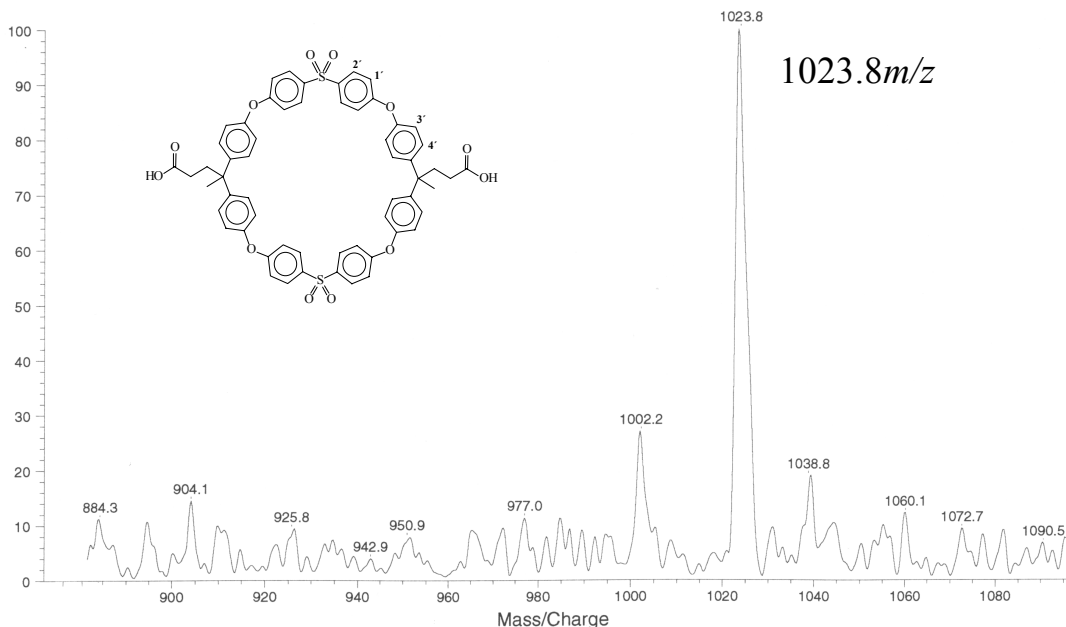


Abb. 3-5: MALDI-TOF-Spektrum des bifunktionalisierten Makrocyclus **8**; Ausschnitt von 880 bis $1100m/z$ zu

Strukturaufklärung

Auf den ersten Blick (s. Schema 3-2) scheinen die Makrocyclen **8** bzw. **9** eine einfache räumliche Struktur zu haben. Tatsächlich besitzen die Makrocyclen eine große Flexibilität im Ring und somit zahlreiche verschiedene Konformationen, die sich leicht ineinander umwandeln, wie man z.B. durch einfaches „Molecular Modelling“ mittels Geometrieoptimierung feststellen kann.

Der bifunktionalisierte Makrocyclus hat wegen der zwei am Ring angeknüpften Seitenketten noch die besondere Eigenschaft, in zwei unterschiedlichen Konfigurationen zu erscheinen (s. Abb. 3-6). In Übereinstimmung mit der Konformationsanalyse wird deutlich, daß Ringmoleküle dieser Art in Form eines „trans“- und eines „cis“-Isomers auftreten, deren Verhältnis aus statistischen Gründen 1:1 beträgt. In der „cis“-Konfiguration des Makrocyclus **8** befinden sich die Säureseitenketten auf derselben Seite der Ringebene, bei der „trans“-Konfiguration findet man die Säureseitenketten auf

unterschiedlichen Seiten der Ringebene. Ein analoger Makrocyclus, der Bisphenol A (**2**) anstelle des funktionalisierten Bisphenols **1** als Ringkomponente enthält^{70-71, 80} kann genau wie auch der monofunktionalisierte Makrocyclus **9** nicht zwei verschiedene Konfigurationen bilden.

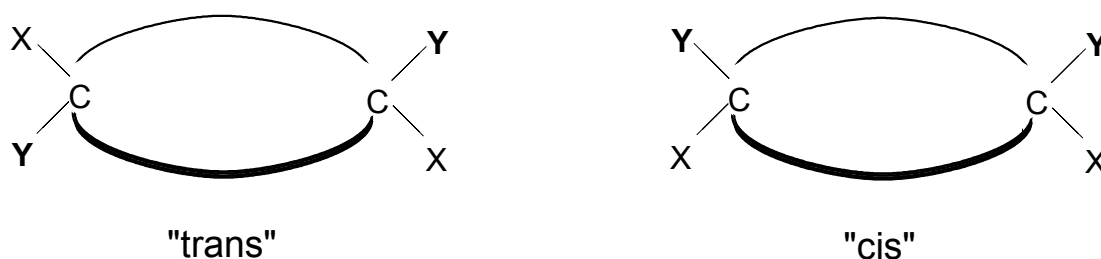


Abb. 3-6: Schematische Darstellung der beiden verschiedenen Konfigurationen des bifunktionalisierten Makrocyclus **8**

Daß die beiden Konfigurationen im Verhältnis 1:1 vorliegen, kann beispielsweise mittels HPLC nachgewiesen werden. Im HPLC-Diagramm des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** erscheinen die beiden Konfigurationen als zwei getrennte Peaks mit nahezu identischer Intensität. Nur ein geringer Anteil an höhermolekularen Nebenprodukten wird beobachtet. Mit Hilfe der gekoppelten HPLC-MS-Methode konnte dann zweifelsfrei bewiesen werden, daß die beiden Konfigurationen von **8** wirklich gebildet wurden, denn die entsprechenden Peaks liefern jeweils eine Massenzahl von 999.3m/z.

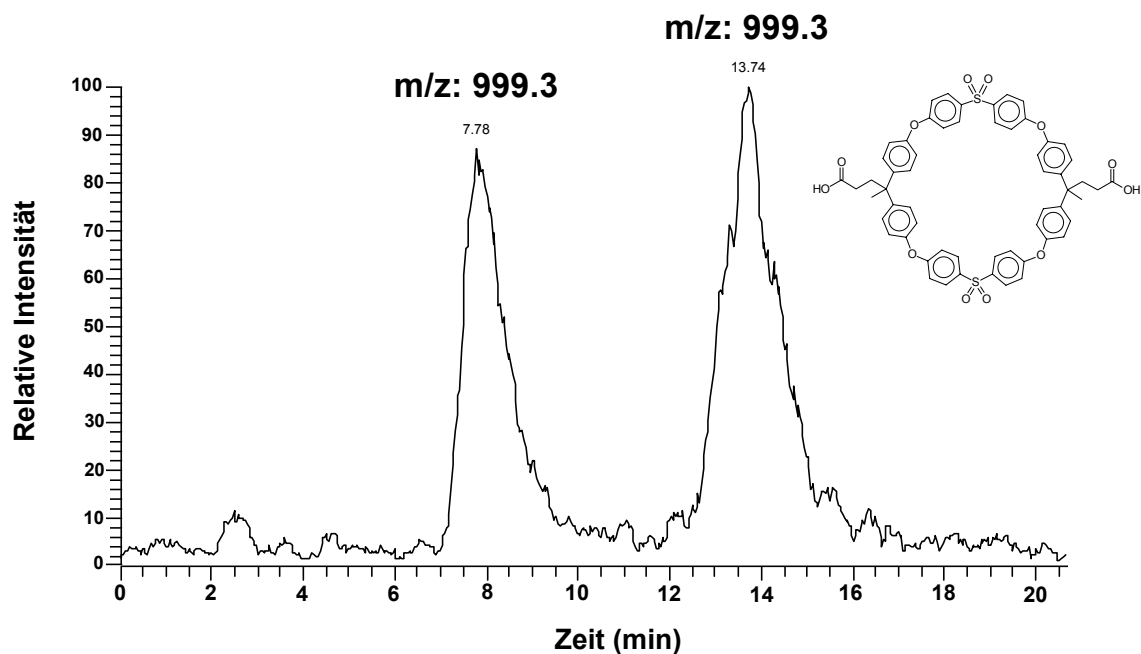


Abb. 3-7: HPLC-MS-Diagramm des bifunktionalisierten Makrocyclus **8**

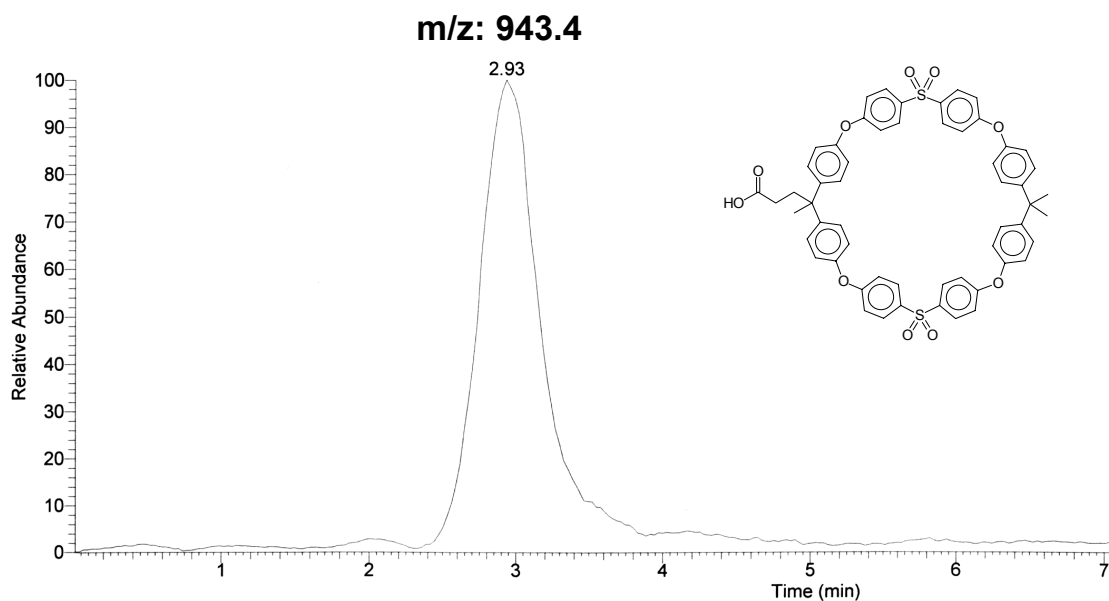


Abb. 3-8: HPLC-MS-Diagramm des monofunktionalisierten Makrocyclus **9**

Wie schon erwähnt, tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum des Makrocyclus **8** ein Phänomen auf, das in ähnlicher Weise auch bei einigen diastereomeren Molekülen beobachtet wird. Wegen der Existenz von zwei Konfigurationen erscheinen die meisten Signale

doppelt. Bislang konnten die einzelnen Signale allerdings noch nicht einer der beiden Konfigurationen zugeordnet werden.

Betrachtet man den monofunktionalisierten Makrocyclus **9** unter diesem strukturellen Gesichtspunkt, ist offensichtlich, daß mit nur einer Funktionalisierung keine zwei Konfigurationen entstehen können. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des monofunktionalisierten Makrocyclus **9** weist dementsprechend keine doppelten Signale („twin-signals“) auf. Völlig analog bestätigt das HPLC-MS-Diagramm (s. Abb. 3-8) des Makrocyclus **9** das Vorhandensein nur einer Konfiguration, denn der Massepeak bei 942.4m/z ist nicht aufgespalten.

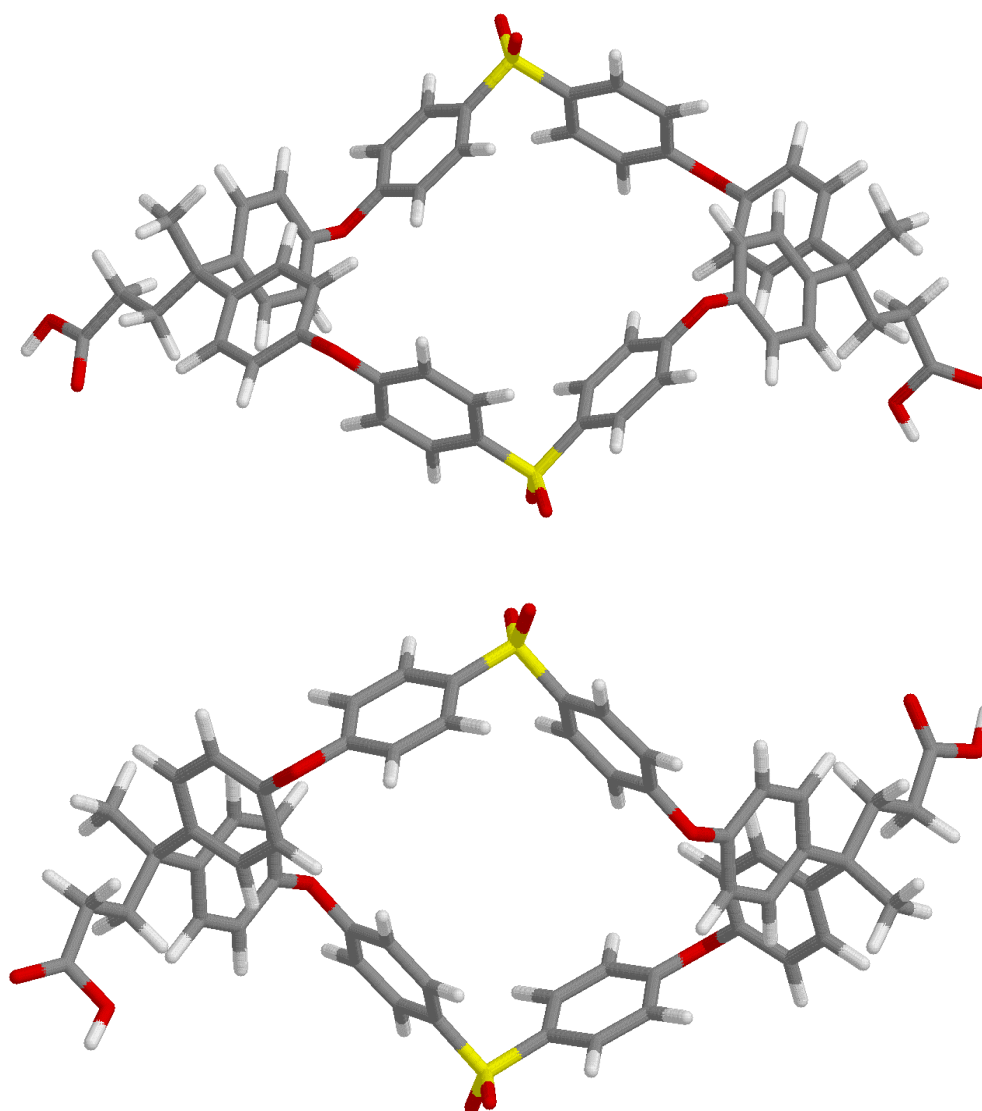


Abb. 3-9: „Cis“ (oben) und „trans“-Konfiguration (unten) des Makrocyclus **8** als energieminierte Modellstrukturen

Um die räumliche Struktur zu veranschaulichen, wurde eine Geometrieoptimierung für beide Konfigurationen als semiempirische AM1-Berechnung durchgeführt.⁸¹ Es wurde jeweils ein isoliertes Molekül im Vakuum betrachtet (s. Abb. 3-9). Ebenfalls durch computergestützte Simulation wurde gezeigt, daß der Hohlraum des Makrocyclus **8** groß genug ist (etwa 6 Angström) (s. Abb. 3-10), um lineare Moleküle wie z.B. Poly(ethylen-glykol) einzuschließen. Von einem vergleichbaren Makrocyclus mit BPA (**2**) als eingebautem Bisphenol wurde eine Kristallstruktur veröffentlicht,^{70-71, 80} in der ein Molekül Dimethylacetamid in der Mitte des Makrocyclus eingeschlossen ist.

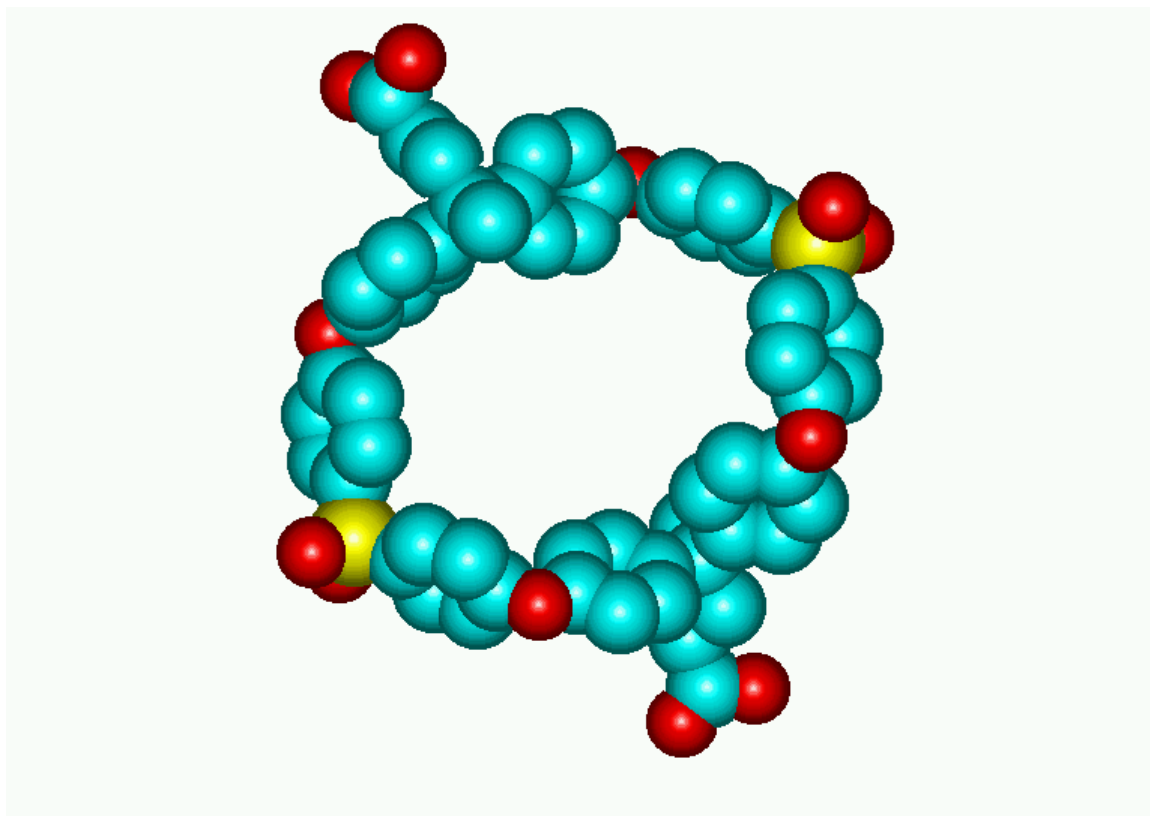
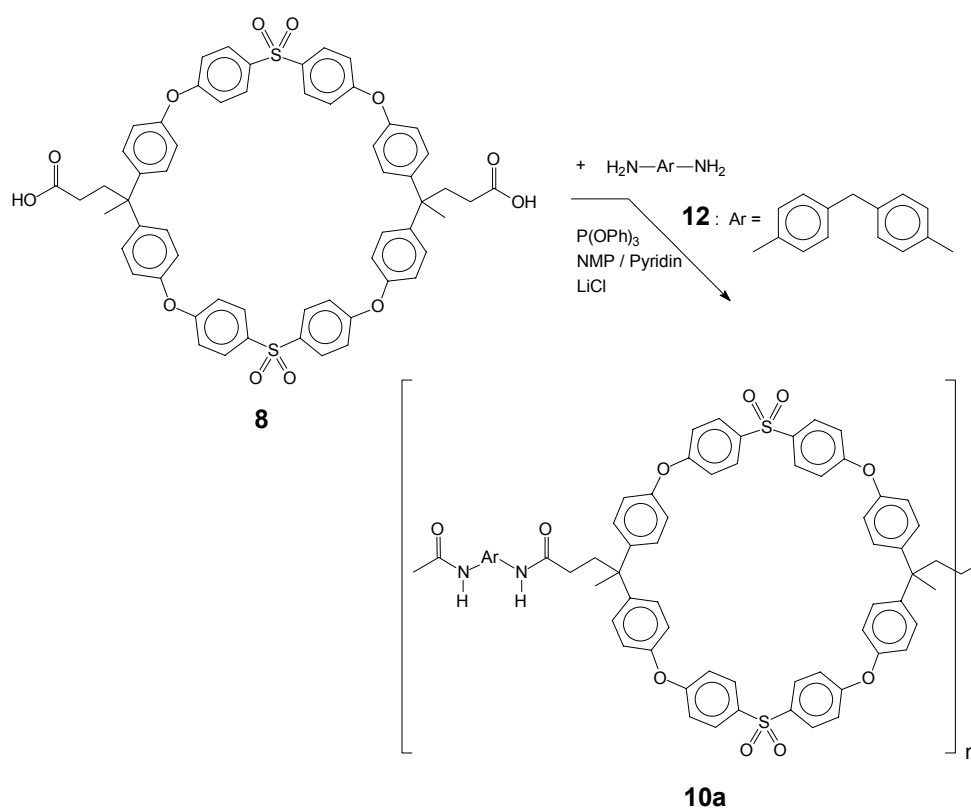


Abb. 3-10: Räumliche Struktur des Makrocyclus **8** zur Demonstration des Hohlraumes

3.2.4 Synthese eines Polyamid-Makrocyclus **10**

Einige Versuche zur Polykondensation der beiden freien Carbonsäuregruppen des Makrocyclus **8** mit einem aromatischen Diamin unter Verwendung der Yamazaki-Bedingungen^{82, 83, 84, 85} werden im folgenden diskutiert.

Die Kondensationsbedingungen, die von Yamazaki et al.⁸² (s. auch Kapitel 6.2.1) zuerst beschrieben wurden, funktionieren im allgemeinen am besten mit aromatischen Dicarbonsäuren, kombiniert mit aromatischen Diaminen. Da es sich bei dem bifunktionalisierten Makrocyclus jedoch um eine aliphatische Dicarbonsäure handelt, wurden zunächst Modellreaktionen ausgearbeitet (s. 3.2.5). Die optimierten Versuchsbedingungen wurden dann auf den bifunktionalisierten Makrocyclus **8** angewandt.



Schema 3-3: Polykondensation des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** zum Polyamid-Makrocyclus **10**

Die Kondensation des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** als aliphatische Dicarbonsäure mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (**12**) als aromatisches Diamin wurde unter Yamazaki-Bedingungen (s. 3.2.5) durchgeführt (s. Schema 3-3).

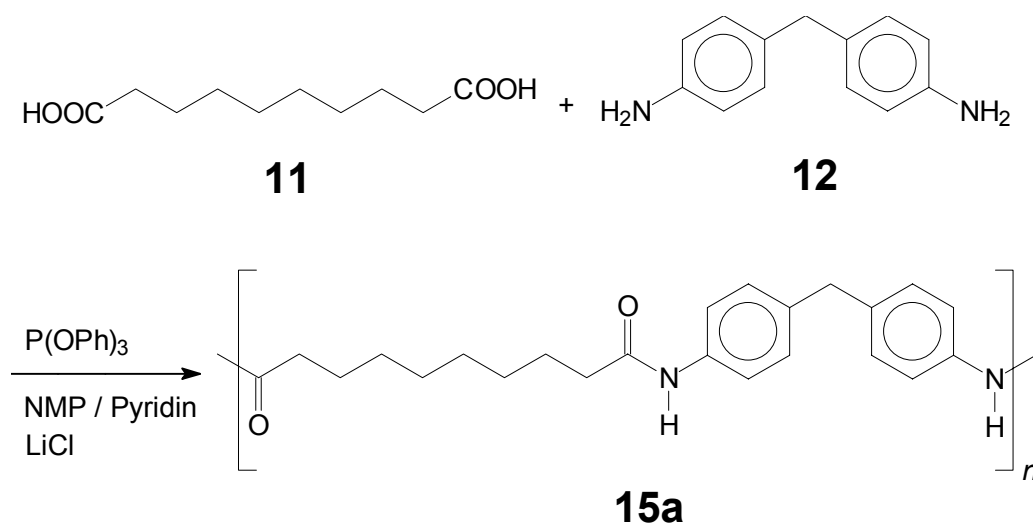
Das IR-Spektrum des erhaltenen Polyamids **10** zeigt als charakteristischste Bande die Amid-Schwingung bei 1670cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Signale des Polyamids zu sehen und Reste des Lösungsmittels NMP. Daß es nicht möglich war, mechanisch stabile Filme des Polyamids **10** herzustellen, deutet auf ein nicht sehr hohes

Molekulargewicht hin. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades mittels GPC bestätigt diese Vermutung. Mit einem Gewichtsmittel von $M_w=38700\text{g/mol}$ und einem Zahlenmittel von $M_n=6400\text{g/mol}$ liegt der Polymerisationsgrad bei etwa 5,4, also im Oligomerenbereich.

Die grundsätzliche Eignung der Kondensationsmethode nach Yamazaki zur Synthese von Polyamiden aus dem Makrocyclus **8** konnte aber aufgezeigt werden.

3.2.5 Synthese von Modellpolyamide **11**

Es wurde Sebacinsäure (**11**) als aliphatische Dicarbonsäure mit verschiedenen aromatischen Diaminen kondensiert. Mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (**12**) ergab sich als Produkt der Polykondensation das Polyamid **15a**.



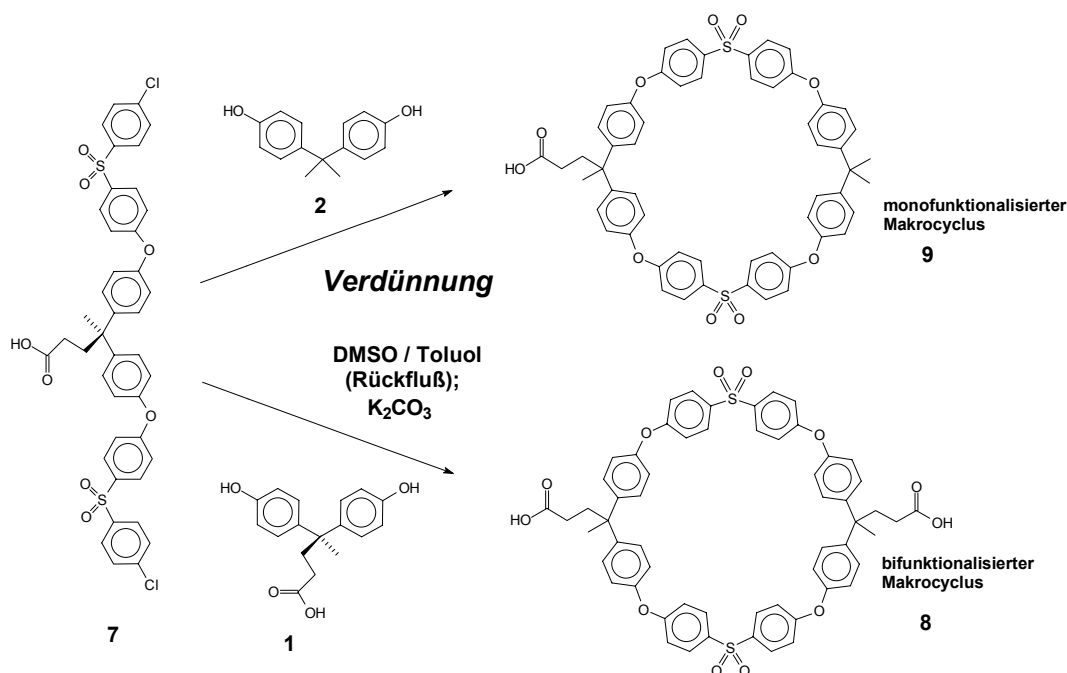
Schema 3-4: Synthese des Modellpolyamides **15a**

Schon die relativ hohe Viskosität der Reaktionsprodukte zeigt, daß Polymere entstanden sind. Soweit die Modellpolyamide löslich sind, wurden NMR-Spektren aufgenommen, anhand derer die erfolgreiche Polyamidbildung bestätigt werden konnte. Einen wichtigen Hinweis auf die Bildung von Polyamiden liefern die IR-Spektren, in denen die Lage der Carbonylbande bei etwa 1660cm^{-1} eindeutig die Umsetzung der Carbonsäuren zu Carbonsäureamiden bestätigt.

3.3 Zusammenfassung und Ausblick

Neue funktionalisierte Makrocyclen auf Sulfonetherbasis mit einer bzw. mit zwei Carbonsäureseitenketten (**8** bzw. **9**) wurden mittels Pseudo-Verdünnungsbedingungen hergestellt.

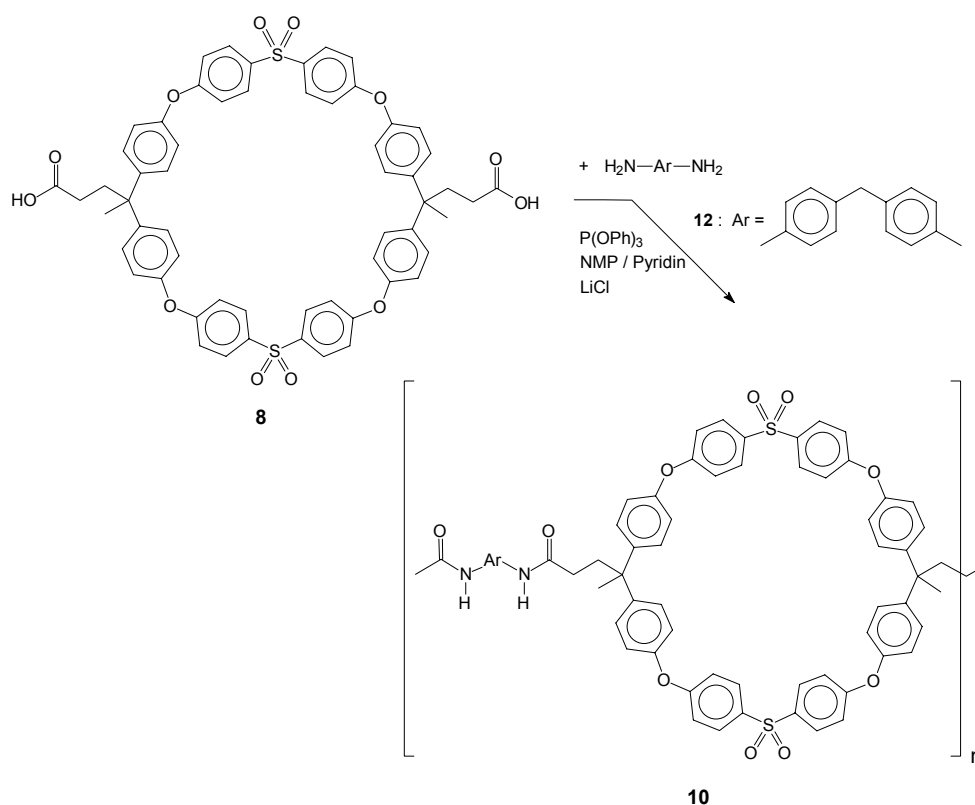
Im ersten Schritt wurde ausgehend von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) und einem Überschuß an 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**3**) eine trimere Vorstufe, 4,4-Bis(4(4-chlorophenylsulphonyl)phenoxy-4-phenyl)pentansäure (**7**), hergestellt. Die Bereitstellung des trimeren Vorproduktes in geeigneter Menge und Reinheit für die Synthese des Makrocyclus stellt einen hohen Aufwand dar.



Das gereinigte Trimer **7** wurde dann unter Pseudo-Verdünnungsbedingungen zum einen mit 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) cyclocondensiert, wobei ein bifunktionalisierter Makrocyclus **8** erhalten wurde; zum anderen wurde das Trimer **7** mit dem einfachen Bisphenol A (**2**) unter selben Bedingungen zur Reaktion gebracht, und es resultierte ein monofunktionalisierter Makrocyclus **9**. Bei der Synthese jeglicher Makrocyclen wird unter Verdünnungsbedingungen gearbeitet, wodurch die Ansatzgröße naturgemäß beschränkt ist. Der Einsatz einer Spritzenpumpe bringt mäßige Verbesserung bezüglich Ausbeute und Ansatzgröße. Das Optimum konnte hier noch nicht erreicht und auf den Einsatz eines Reinigungsschrittes in Form einer

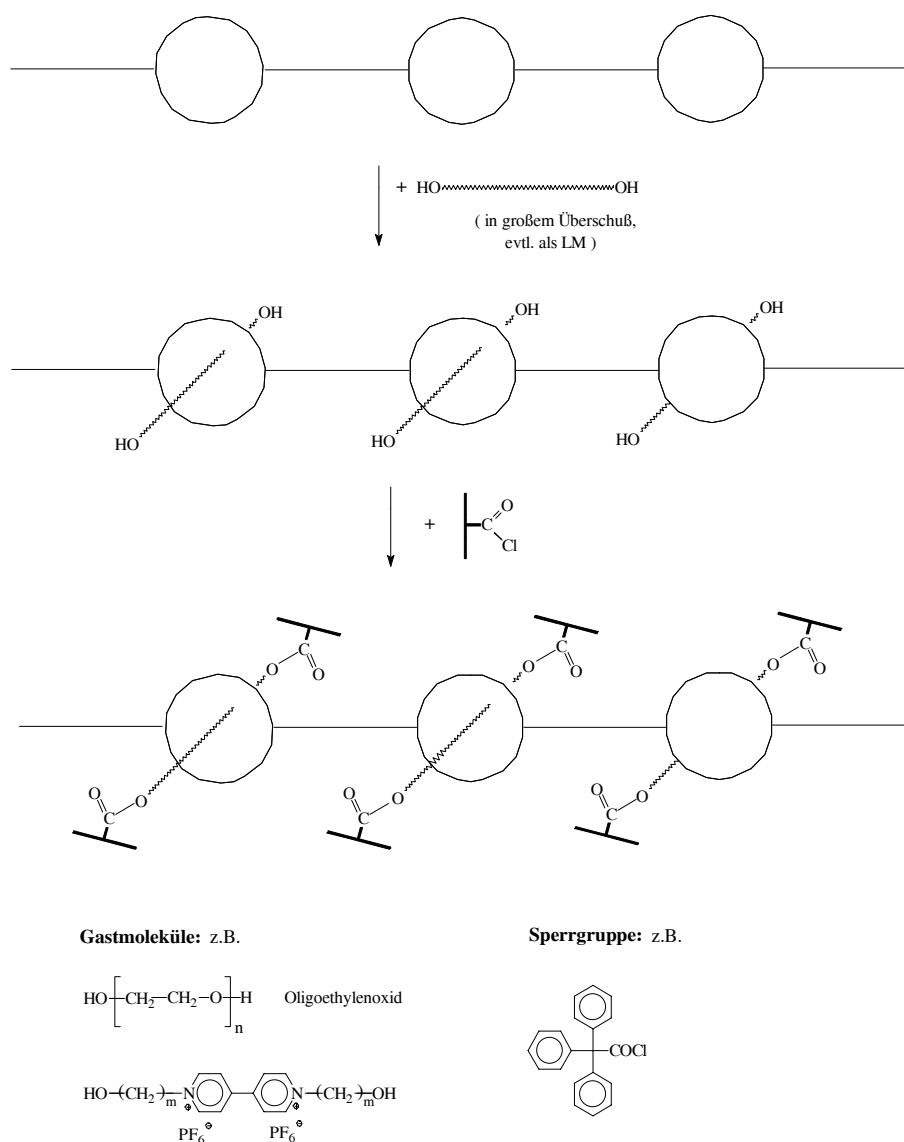
Säulenchromatographie bisher nicht verzichtet werden. Dadurch ergeben sich starke Beschränkungen gewünschter reichlicher Mengen an Makrocyclen..

Daß es sich bei den synthetisierten Molekülen **8** und **9** tatsächlich um ringförmige Strukturen handelt, wurde mittels NMR-, IR- sowie MALDI-TOF nachgewiesen. Daß bei dem bifunktionalisierten Makrocyclus **8** gegenüber dem monofunktionalisierten Gegenstück **9** eine strukturelle Besonderheit vorliegt, wird anhand von computer-simulierten Darstellungen veranschaulicht und anhand eines HPLC-MS-Diagrammes bewiesen.



Die freien Carbonsäuregruppen des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** wurden genutzt, um nach Yamazaki-Kondensationsbedingungen Polyamide herzustellen, bei denen der Makrocyclus Bestandteil der Hauptkette ist. Der Makrocyclus **8** wurde mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan **12** als aromatisches Diamin zum Polyamid **10** kondensiert, die Reaktionskontrolle erfolgte über NMR- und IR-Spektroskopie. Die Steigerung des Polymerisationsgrades der Polyamid-makrocyclen sowie die Variation der Kondensationspartner (weitere Diamine) bieten sich als Aufgaben weiterer Forschungen an.

Die Polyamid-makrocyclen eignen sich generell als Wirte für entsprechend polarisierte und strukturierte Gäste. Derartige Polymere stellen somit interessante Materialien für Untersuchungen auf dem Gebiet der (supramolekularen) Wirt-Gast-Chemie dar und könnten zu neuartigen Polyrotaxanen (s. Schema 3-5) führen.



Schema 3-5: Konzepte zur Synthese von Gast-Wirt-Komplexen mit den polymeren Makrocyclen

Das Ziel weiterführender Arbeiten auf diesem Gebiet sollte man in der Realisierung der neuartigen Polyrotaxane sehen. Zunächst müßten die vorangehenden Syntheseschritte, vor allem bezüglich Ausbeute und Ansatzgröße, optimiert werden unter

Berücksichtigung der gewonnenen Erfahrungen. Als weiterer Schritt ist dann die Synthese verschiedener Polyamid-Makrocyclen auf Basis unterschiedlicher Diamine zu sehen. Die Nutzung der Polyamid-Makrocyclen als Wirtmoleküle für geeignete Gäste führt zu einer neuartigen Variante von Polyrotaxanen. Diese zu synthetisieren und zu charakterisieren stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar, bei der aber mit interessanten Erkenntnissen zu rechnen ist.

3.4 Experimenteller Teil

Chemikalien, Geräte und Techniken

Die Edukte und Lösungsmittel wurden analog zu 2.4 vorbereitet. Die Verdünnungstechnik wird mit Hilfe eines speziellen Versuchsaufbaus durchgeführt. Kernstück der Verdünnungsapparatur ist das einfache Verdünnungsknie (Abb. 3-2), das eine Vereinfachung des von F. Vögtle entwickelten doppelten Verdünnungsknies darstellt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 1420 ratio recording infrared spectrophotometer aufgenommen. Für die NMR-Spektroskopie stand ein Bruker ARX 400 (400 MHz)-Gerät zur Verfügung, als interner Standard wurde d_6 -DMSO eingesetzt. Auf einem Varian MAT 331A wurden die Massenspektren (EI) aufgenommen.

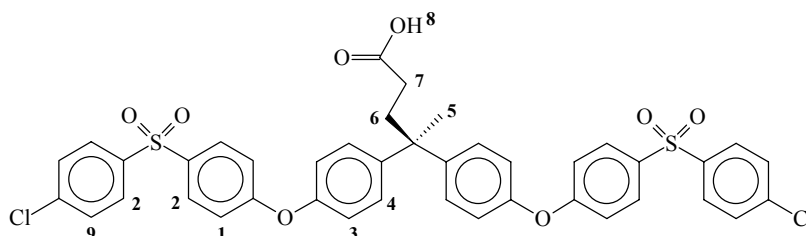
Synthese des Trimers 7

19.7g (69mmol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**3**) wurden in einer Mischung aus 150ml DMSO und 150ml Toluol gelöst und im Kolben der Verdünnungsapparatur vorgelegt. Dazu wurden 7.0g (50mmol) K_2CO_3 gegeben. Die Mischung wurde kräftig gerührt und auf 170°C geheizt. Während 3h bei dieser Temperatur wurde restliches Wasser als Azeotrop mit Toluol entfernt. Tröpfchenweise, über einen Zeitraum von 8h, wurden dann 5.7 g (20 mmol) 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**), gelöst in 100ml DMSO, zu der Dispersion getropft (Verdünnungstechnik). Nach weiteren 15h Rühren bei 170°C wurde das Reaktionsgemisch mit 150ml THF und 80ml konz. HCl versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit THF ausgeschüttelt; die THF-Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen

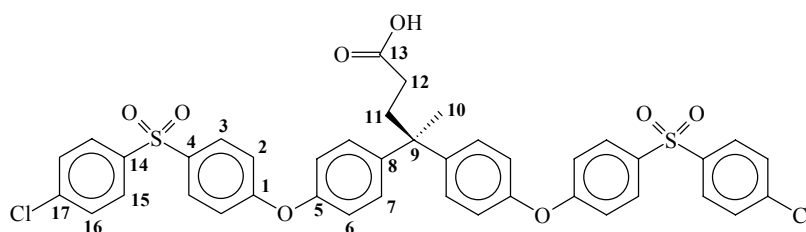
Lösung in 2500ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 2h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in 30ml THF gelöst und in 1500ml Petrolether gefällt. Um den restlichen Überschuss an 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (**3**) zu entfernen, wurde **3d** im Soxhlet mit Hexan extrahiert. Das Produkt wurde über Säulenchromatographie (Kieselgel, 70-230 mesh ASTM) mittels Essigester als Fließmittel aufgetrennt, um oligomere Nebenprodukte abzutrennen. Das Produkt wurde **3d** lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.1g (45%) farbloses, amorphes Pulver.

HPLC (MeOH:H₂O 70:30; flow: 0.6ml/min; DET 254nm; T=25 °C): 1.53 (6.06), 97.98 (30.34) [conc. (RT)]

IR (KBr) von **7**: $\tilde{\nu} = 3080-3040$ m (v C-H_{arom.}), 2980-2940 (v C-H_{aliph.}), 1720 s (v C=O_{Carbonsäure}), 1585 s (v C=C_{arom.}), 1485 s (v C=C_{arom.}), 1400 m (br, δ_s CH₃), 132 m (v SO₂), 1300 m, 1250 s (v Ph-O-Ph), 1160 (sh), 1150 s (v SO₂), 1100 m, 1090 (sh), 1070 w (sh), 1010 m, 875 m + 860 w + 840 m (δ C-H_{1,4}-disubst. arom. Ring), 800 w, 760 m, 710 w (ρ CH₂), 680 w [cm⁻¹]



¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO; Spektrum s. Abb. 3-4) von **7**: 1.59 {s, 3 H, CH₃(5)}, 2.03 {t, ³J = 7.5Hz, 2 H, CH₂(6)}, 2.37 {t, ³J = 7.3Hz, 2 H, CH₂(7)}, 7.02-7.04 {d, 4 H, H(3)}, 7.09-7.11 {d, 4 H, H(1)}, 7.26-7.26 {d, 4 H, H(4)}, 7.64-7.68 {m, 4H, H(9)}, 7.90-8.00 {m, 8 H, H(2)} ppm



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6MHz, d_6 -DMSO) von **7**: 175.0{C(13)}, 162.3{C(1)}, 153.1{C(5)}, 145.8{C(8)}, 141.0{C(14)}, 139.4{C(17)}, 135.8{C(4)}, 131.0{C(16)}, 130.7{C(3)}, 130.35{C(15)}, 129.7{C(7)}, 120.6{C(2)}, 118.5{C(6)}, 45.4{C(9)}, 36.7{C(11)}, 30.4{C(12)}, 27.6{C(10)} ppm

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 44 (5) [CO_2], 111 (7) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$], 165 (7), 178 (14), 179 (17), 194 (9), 293 (5), 369 (8), 713 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$], 714 (44), 715 (84), 716 (34), 717 (25), 718 (9)

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$	ber.	C 62.51	H 4.09
	gef.	C 61.86	H 4.71

Synthese des bifunktionalisierten Makrocyclus **8**

1.000 g (1.27mmol) des Trimers **7** und 0.363 mg (1.27mmol) 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) wurden in einer Mischung aus 40ml Toluol und 60ml DMSO gelöst. Diese Lösung wurde langsam (Pseudo-Verdünnungstechnik) innerhalb von 8h bei einer Temperatur von 170°C zu der im Kolben der Verdünnungsapparatur vorgelegten Suspension von 0.5g (3.6mmol) K_2CO_3 in 250ml DMSO und 200ml Toluol getropft. Nach weiteren 15h bei 170°C wurde die Reaktionsmischung mit 150ml THF und 80ml konz. HCl verdünnt. Die wäßrige Phase wurde mit THF ausgeschüttelt, die THF-Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in 2500ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 6h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in 60ml THF gelöst und in 2000ml Petrolether gefällt. Das Produkt wurde 3d lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.75g (60%) farbloses, amorphes Pulver.

HPLC (MeOH:Wasser 70:30; flow: 0.6 mL/min; DET 254 nm; T: 25°C): 1.27 (3.78), 3.90 (4.08), 2.04 (6.01) 1.17 (6.96), 35.16 (10.08), 37.32 (16.92), 11.20 (28.42) [conc. (RT)]

IR (KBr) von **8**: $\tilde{\nu} = 3080\text{-}3040$ m (v C-H_{arom.}), 2980-2940 (v C-H_{aliph.}), 1740-1720 m (v C=O_{Carbonsäure}), 1585 s (v C=C_{arom.}), 1500, 1485 s (v C=C_{arom.}), 1400 w (br, δ_s CH₃), 1320 m (v SO₂), 1300 m, 1250 s (v Ph-O-Ph), 1160, 1150 s (v SO₂), 1100 m,

1070 w, 1010 m, 875 m + 860 w + 840 m (v C-H_{1,4}-disubst. arom. Ring), 800 w, 710 w (ρ CH₂) [cm⁻¹]

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO; Zuordnung der Protonen s. Abb. 3-4) von **8**: 1.60 {s, 3 H, CH₃(5')}, 2.01 {t, 2 H, CH₂(6')}, 2.36 {t, 2 H, CH₂(7')}, 7.04-7.08 {m, 8 H; H(3'), H(1')}, 7.24-7.28 {d, 4 H, H(4')}, 7.87-7.91 {m, 8 H, H(2')} ppm

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, d₆-DMSO; Zuordnung s. ¹³C-NMR von **7**) von **8**: 174.9{C(13)}, 162.2{C(1)}, 161.9{C(1*)}, 153.1{C(5)}, 152.7{C(5*)}, 146.0{C(8)}, 145.8{C(8*)}, 135.8{C(4)}, 135.7{C(4*)}, 130.4{C(3)}, 129.5{C(7)}, 120.8{C(2)}, 120.3{C(2*)}, 118.5{C(6)}, 118.0{C(6*)}, 45.4{C(9)}, 36.7{C(11)}, 30.4{C(12)}, 27.6{C(10)} ppm (* zwei Konfigurationen von **8**, aber keine Zuordnung zu einer der beiden)

TG: **8** Δm = -1.5 (100), -1.9 (150), -2.0 (200) [% Masseverlust bei (°C)]

C ₅₈ H ₄₈ S ₂ O ₁₂	ber.	C 69.60	H 4.83
	gef.	C 66.39	H 5.12

*Synthese des monofunktionalisierten Makrocyclus **9***

0.267g (0.339mmol) des Trimers **7** und 77.4mg (0.339mmol) Bisphenol A (**2**) wurden in einer Mischung aus 50ml Toluol und 50ml DMSO gelöst. Diese Lösung wurde langsam (Pseudo-Verdünnungstechnik) innerhalb von 8h bei einer Temperatur von 170°C zu der im Kolben der Verdünnungsapparatur vorgelegten Suspension von 0.5g (3.6mmol) K₂CO₃ in 250ml DMSO und 200ml Toluol getropft. Nach weiteren 15h bei 170°C wurde das Toluol abdestilliert und die Reaktionsmischung mit 100ml THF und 80ml konz. HCl verdünnt. Die wäßrige Phase wurde mit THF ausgeschüttelt, die THF-Phasen wurden gesammelt und eingeeengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in 2500ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 6h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in 60ml THF gelöst und in 2000ml Petrolether gefällt. Das Produkt wurde 3d lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 280mg (88%) farbloses, amorphes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO; Zuordnung der Protonen s. Abb. 3-4) von **9**: 1.59 {s, 3 H, $\text{CH}_3(5)$ }, 1.65 {s, 6 H, $\text{CH}_3(8)$ }, 2.00 {t, 2 H, $\text{CH}_2(6)$ }, 2.333-2.37 {t, 2 H, $\text{CH}_2(7)$ }, 7.00-7.12 {m, 16 H; H(3), H(1)}, 7.26-7.231 {m, 8 H, H(4)}, 7.87-7.95 {m, 8 H, H(2)} [ppm]

TG: **9** $\Delta m = -0.5$ (100), -2.6 (150), -3.3 (200), -10.7 (250) [% Masseverlust bei ($^\circ\text{C}$)]

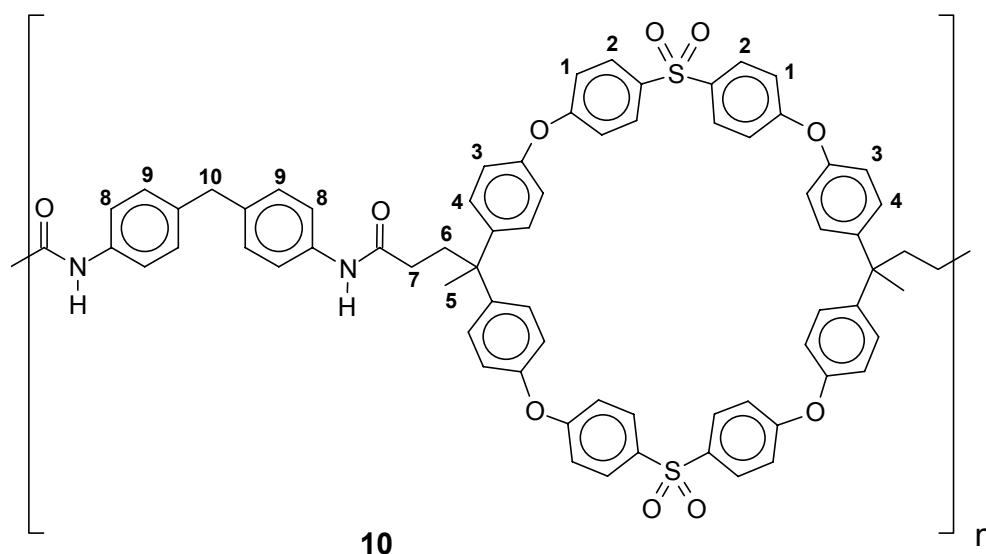
Synthese des Polyamid-Makrocyclus **10**

Eine Mischung aus 0.1009g (0.101mmol) des bifunktionalisierten Makrocyclus **8**, 0.020g (0.101mmol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan **12**, 0.3g Lithiumchlorid, 0.3ml (1.15mmol) Triphenylphosphit, 0.5ml Pyridin und 2.5ml NMP wurde 12h unter Argonatmosphäre bei 110°C kräftig gerührt. Die sehr viskose Reaktionsmischung wurde mit 2ml NMP verdünnt und in 300ml Ethanol gefällt. Das ausgefallene Polymer wurde abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und 3d lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.100g (85%) farbloses, amorphes Pulver.

Löslichkeit: THF: unlöslich; NMP: löslich; DMSO: löslich

IR (KBr) von **10**: $\tilde{\nu} = 3400$ (v N-H), 3080-3040 m (v C-H_{arom.}), 2980-2940 (v C-H_{aliph.}), 1670 (v C=O_{Amid}), 1585 s (v C=C_{arom.}), 1500, 1485 s (v C=C_{arom.}), 1410 w (br, δ_s CH_3), 1300 m (v SO_2), 1250 s (v Ph-O-Ph), 1210, 1175, 1150 s (v SO_2), 1100 s, 1070 w, 1010 w, 920 m, 900 w, 875 m + 860 w + 840 m (v C-H_{1,4}-disubst. arom. Ring), 770 m, 700 m (ρ CH_2) [cm^{-1}]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) von **10**: $\delta = 1.62$ {s, 6 H, $\text{CH}_3(5)$ }, 1.87-1.91 {quintett, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 2.11 {t, 4 H, $\text{CH}_2(6)$ }, 2.15-2.19 {t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 2.41 {t, 4 H, $\text{CH}_2(7)$ }, 2.49 {DMSO}, 2.69 {s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 3.27-3.31 {t, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 7.04-7.16 {m, (8 + 8 + 4) H; H(1) + H(3) + H(8)}, 7.27 {d, 8 H, H(4)}, 7.42 {d, 4 H, H(9)}, 7.86 {d, 8 H, H(2)} [ppm]

**Tab. 3-1:** Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an **10**

	M_w	M_n		
	[g/mol]	[g/mol]	M_w / M_n	Ø Bausteine
10	38 731	6357	6.09	5.4

TG: **10** $\Delta m = -2.0$ (100), -8.3 (150), -12.9 (200), -14.1 (250) [% Masseverlust bei ($^{\circ}\text{C}$)]

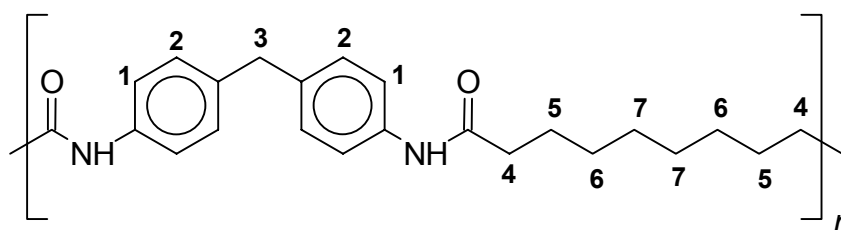
Synthese der Modellpolyamide 15a-c

Eine Mischung aus Diamin, Sebacinsäure **11**, 2.8ml (11mmol) Triphenylphosphit, 7.5ml Pyridin, 0.9g Lithiumchlorid und 10ml NMP wurde bei 110°C unter Argon gerührt. Nach 8h wurde die viskose Reaktionsmischung mit 10ml NMP verdünnt und in geeignetem Lösungsmittel ausgefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Das erhaltene Polyamid wurde zur weiteren Reinigung nochmals in NMP gelöst und ausgefällt, nun in einem anderen Fällungsmittel. Nach Absaugen und Trocknen erhält man das entsprechende Polymer.

Tab. 3-2: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Modellpolyamide **15a-c**

15	Sebacin- säure 11	Diamin*	1. Fällung	2. Fällung	Ausbeute	Farbe des Produktes
	[g] ([mmol])	[g] ([mmol])			[g]	
a	0.9735 (4.81)	0.9543 (4.81)	500ml Aceton	700ml Methanol	1.55 (88%)	farblos
b	1.01 (5.0)	1.06 (5.0)	500ml Wasser	500ml Methanol	1.63 (86%)	beige
c	1.01 (5.0)	0.54 (5.0)	500ml Methanol	600ml Aceton	1.17 (85%)	leicht beige

* verwendete Diamine: 4,4'-Diaminodiphenylmethan **12** bei **15a**, 4,4'-Diaminobibenzyl **14** bei **15b** und 1,3-Phenylendiamin **13** bei **15c**

**15a**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) von **15a**: $\delta = 1.18$ {m, 8nH, $\text{CH}_2(6) + \text{CH}_2(6)$ }, 1.47 {m, 4nH, $\text{CH}_2(5)$ }, 1.82-1.86 {quintett, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 2.11-2.15 {t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 2.29 {m, 4nH, $\text{CH}_2(4)$ }, 2.49 {DMSO}, 2.64 {s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 3.24-3.28 {t, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NMP}$ }, 3.72 {m, 2nH, $\text{CH}_2(3)$ }, 6.98-7.70 {d, 2nH, $\text{H}_{\text{arom.}}(1)$ }, 7.55-7.57 {d, 2nH, $\text{H}_{\text{arom.}}(2)$ }, 10.55 {s, NH} [ppm]; für **15c** erhält man analoge Signale entsprechend dem eingesetztem Diamin; das Polyamid **15b** ist nicht in DMSO löslich

DSC: **15a** Peak bei 252°C (2. Aufheizen); **15b** Peak bei 271°C (2. Aufheizen);

15c T_g bei 171 °C

TG: **15a** $\Delta m = -2.3$ (100), -4.1 (150), -4.6 (200), -5.1 (250), -5.7 (300);

15b $\Delta m = -1.3$ (100), -1.9 (150), -2.4 (200), -2.9 (250)

[% Masseverlust bei (°C)]

IR (KBr) von **15b**: $\tilde{\nu} = 3300$ (v N-H), 3060-3040 m (v C-H_{arom.}), 2960-2920 (v C-H_{aliph.}), 1660 s (v C=O_{Amid}), 1600 m (v C=C_{arom.}), 1560-1520 m, 1480 w (v C=C_{arom.}), 1410 m (br, δ_s CH₂), 1310 w, 1260 w, 1175, 1040 w, 960 m, 830 m (v C-H_{1,4}-disubst. arom. Ring), 700 m (ρ CH₂) [cm^{-1}]

3.5 Literatur

56. J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100**, 91 (1988)
57. J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **102**, 1347 (1990)
58. H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, Bd. II, Salle + Sauerländer (1990)
59. G. Wenz et al., *Angew. Chem.* **104**, 201 (1992)
60. G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 197 (1992)
61. H. W. Gibson et al., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **32**, 593 (1991)
62. A. Harada et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1332 (1990)
63. A. Harada, J. Li, S. Suzuki, M. Kamachi, *Macromolecules* **26**, 5267 (1993)
64. M. Born, Th. Koch, H. Ritter, *Acta Polymer.* **45**, 68 (1994)
65. M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 308 (1995)
66. M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **107**, 342 (1995)
67. M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.* **8**, 149 (1996)
68. H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **19**, 843 (1994)
69. Y. Delaviz, H. W. Gibson, *Macromolecules* **25**, 4859 (1992)
70. D. Xie, H. W. Gibson, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2133 (1996)
71. S. Ganguly, H. W. Gibson, *Macromolecules* **26**, 2408 (1993)
72. M. J. Mullins, E. P. Woo, D. J. Murray, M. T. Bishop, *Chemtech* **8/93**, 25 (1993)
73. D. Xie, H. W. Gibson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Sci.)* **35**(1), 401 (1994)
74. P. Knops, N. Sendhoff, H. B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **161**, 1 (1991)
75. L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113**, 1 (1983)
76. P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry, Bd. 161*, 1 (1991)
77. F. Vögtle, *Chem. Ztg.* **96**, 396 (1972)

-
78. a) F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.*, 3193 (1969); b) F. Vögtle, *Tetrahedron*. **25**, 3231 (1969); c) F. Vögtle, *Chem. Ztg.* **94**, 313 (1970)
79. F. Vögtle, R.G. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **84**, 588 (1972)
80. H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *Macromolecules* **29**, 3311 (1996)
81. AM1 Kalkulation mit *HyperChem Release 4*, HyperCube Inc. 1994
82. a) N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawabara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2149 (1974); b) N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, 1373 (1975)
83. S. M. Aharoni, *Int. J. Polym. Mater.* **26**, 9 (1994)
84. S. M. Aharoni, S. F. Edwards, *Polymer* **35**, 1298 (1994)
85. S. M. Aharoni, *Macromolecules* **25**, 1510 (1992)

4 Blockcopolymere

4.1 Einleitung

4.1.1 Blockcopolymere und Anwendungen

Blockcopolymere, auch als Segmentpolymere bezeichnet, werden hergestellt, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grundbausteine zu kombinieren. Die lineare Hauptkette der Blockcopolymere besteht aus längeren Kettenstücken verschiedener Homopolymere bzw. sogenannter Präpolymere⁸⁶. Bei größeren Segmentlängen der Bausteine kommt es häufig - wie bei Pfropfcopolymeren - zur Phasentrennung, die zur Bildung von Domänen führt⁸⁷.

Blockcopolymere sind über verschiedene Polymerisationsmethoden zugänglich. Mit anionischer Polymerisation sind z.B. Blockcopolymere vom Typ B-A-B mit Polybutadien-Mittelblöcken (A) und Polystyrol-Außenblöcken (B) herstellbar. Über radikalische Polymerisation können sowohl Pfropf- (s. auch Kapitel 6) als auch Blockcopolymere erzeugt werden. Die Polyaddition bietet sich an, wenn aus entsprechenden Präpolymeren, z.B. aus Diisocyanaten und Diolen, Blockcopolymere gebildet werden.

Eine stufenweise Synthese von Poly(aryl-ether)-Segmenten, kombiniert mit glasigen Poly(styrol) oder Poly(carbonat), führt zu Blockcopolymeren, deren Phasenseparationsverhalten und deren mechanische Eigenschaften intensiv untersucht wurden⁸⁸.

Poly(ethylen-glykol)e sind weitverbreitet als Weichsegmente in verschiedenen Blockcopolymeren, zum einen wegen ihrer Flexibilität, der guten Wasserlöslichkeit, und weil sie technisch leicht zugänglich sind. In Kombination z.B. mit Poly(styrol) entstehen Blockcopolymere, die in Lösung Mizellen formen können^{89, 90}. Poly(ethylen-glykol)e können auch mit Polyestern, welche LC-Eigenschaften haben, kondensiert werden; die daraus entstehenden Blockcopolymere zeigen erwartungsgemäß eine Mikrophasenseparation⁹¹. Als Makroinitiatoren reagieren Poly(ethylen-glykol)e mit PMMA über radikalische Polymerisation⁹². Ebenfalls beschrieben sind die thermodynamischen

Eigenschaften von Blockcopolymeren mit Ethylenglykol-Segmenten⁹³. Bei der anionischen Polymerisation von ϵ -Caprolactam, initiiert durch Alkalimetallalkoxid-Salzen von Poly(ethylen-glykol)en gelangt man zu Triblockcopolymeren⁹⁴. Ein weiteres interessantes Forschungsgebiet sind die biologisch abbaubaren Drug-Carrier auf Basis von Poly(ethylen-glykol)-Blockcopolymeren⁹⁵.

Häufig wird auch Poly(oxybutylen) als Weichsegment in Blockcopolymeren eingesetzt. Es wurden zum Beispiel Oligomere beschrieben, in denen dieses Weichsegment zusammen mit Poly(octylen) als Hartsegmenten kombiniert wurde. Die Polymerisation erfolgte mittels acyclischer Dien-Metathese (ADMET)⁹⁶.

4.1.2 Stand der Forschung bei Blockcopolymeren auf Basis von Polysulfonen

Über Blockcopolymeren mit Oligo- oder Poly(sulfon)-Segmenten ist bisher wenig veröffentlicht worden. Bekannt sind Blockcopolymeren auf Basis von Oligo- oder Poly(sulfon)-Segmenten in Kombination mit LC-Polymeren⁹⁷ oder als Mittelsegment in Triblockcopolymeren^{98, 99}. Diese Poly(sulfon)-Bausteine sind aus BPA **2** und DCDPS **3** hergestellt worden. Des öfteren wurden Sulfonkomponenten in Block- oder Copolymeren integriert, um Polymere mit neuen Oberflächen herzustellen, wie z.B. die Untersuchungen an Copolymeren aus Polycarbonat/Polyethersulfon zeigen.^{100, 101}

Bekannt sind auch Mischungen von beispielsweise Poly(ether-sulfon)en und Poly(ethyloxazolin)en, allerdings spricht man hier von Polymerblends, da zwischen den einzelnen Bausteinen keine chemischen Bindungen bestehen¹⁰²

Blockcopolymeren mit funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en als Bausteinen waren bislang nicht literaturbekannt und bilden daher einen Themenschwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

4.1.3 Ziel und Aufgabenstellung

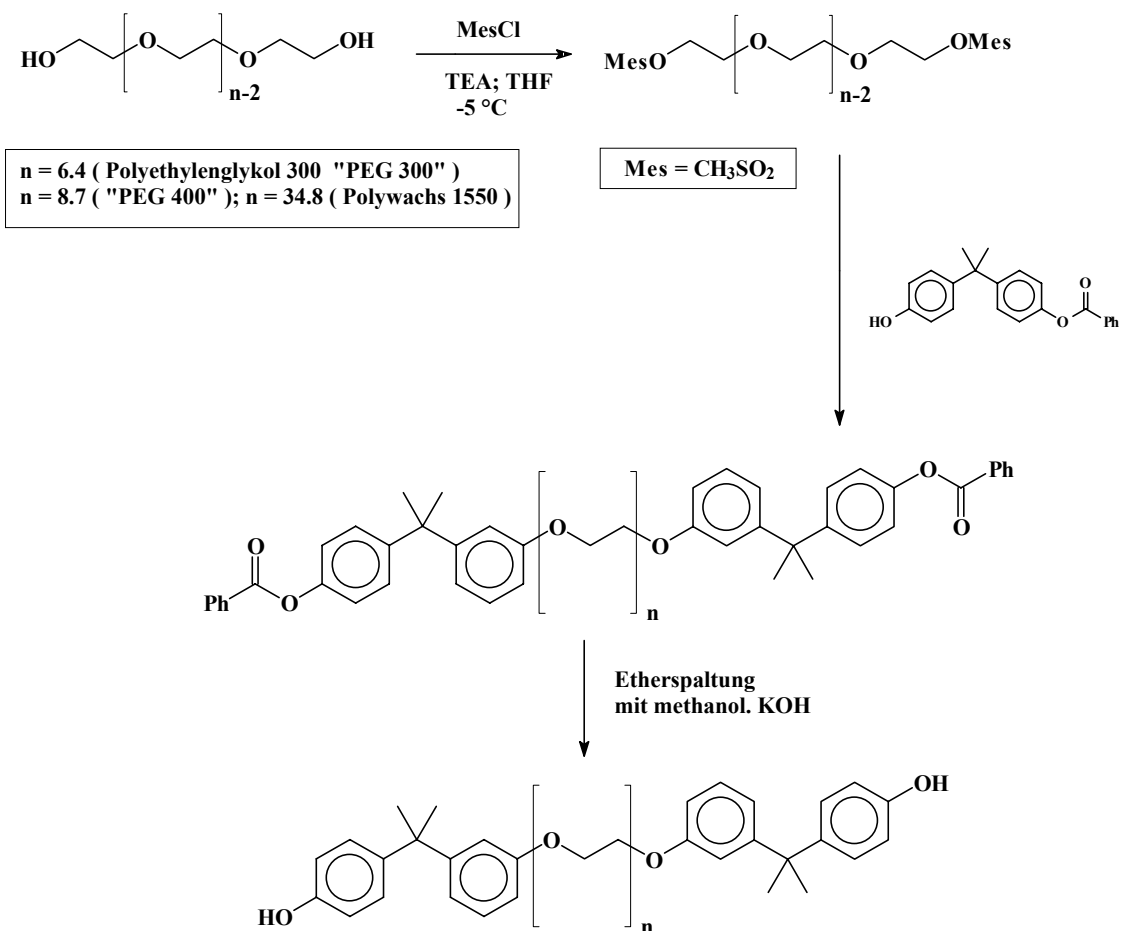
Die Synthese von Blockcopolymeren mit verschiedenen Poly(ethern) als weichen und hydrophilen Bausteinen einerseits und funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en,

welche Ester- und Carbonsäuregruppen tragen, andererseits, ist Ziel dieses Teils der Arbeit. Es sollte dabei auf die funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e mit entweder Chlorphenyl- oder mit phenolischen Endgruppen (aus Kapitel 2) zurückgegriffen werden. Diese Oligo(ether-sulfon)e sind telechele¹⁰³ Moleküle und erfüllen somit theoretisch die Voraussetzung zum Aufbau von Blockcopolymeren. Ob und welche der Oligo(ether-sulfon)e sich als Präpolymere für Blockcopolymere eignen, und welche Bausteine als Blockpartner geeignet sind, sollte untersucht werden.

4.2 Diskussion und Ergebnisse

4.2.1 Konzepte zur Synthese von Blockcopolymeren auf Basis der funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e

Die Vorüberlegungen zur Herstellung von Blockpolymeren beruhten darauf, die Oligo(ethersulfone) als steife, hydrophobe und funktionalisierbare Komponente mit Oligoethylenglykolen als flexible, hydrophile Komponente zu verknüpfen. Die entstehenden Blockcopolymere sollten sich durch eine Kombination beider Eigenschaften auszeichnen. Zunächst war geplant, die hydroxyterminierten Ethylenglykole im ersten Schritt zu mesylieren, um gute Abgangsgruppen zu schaffen (s. Schema 4-1). Eine direkte Umsetzung dieser mesylierten bzw. tosylierten Oligo(ethylen-glykol)e mit Oligo(ether-sulfon)en, welche phenolische Endgruppen tragen, ist nicht möglich, da die Nucleophilie der Carbonsäureseitengruppen doch so groß ist, daß Vernetzung erfolgt. Daher wurden die Oligoethylenglykole mit einfach benzyliertem Bisphenol umgesetzt; nach Etherspaltung erhält man entsprechend Oligoethylenglykole, die phenolische Endgruppen aufweisen (s. Schema 4-1).



Schema 4-1: Endgruppensubstitution an Oligoethylen glykolen

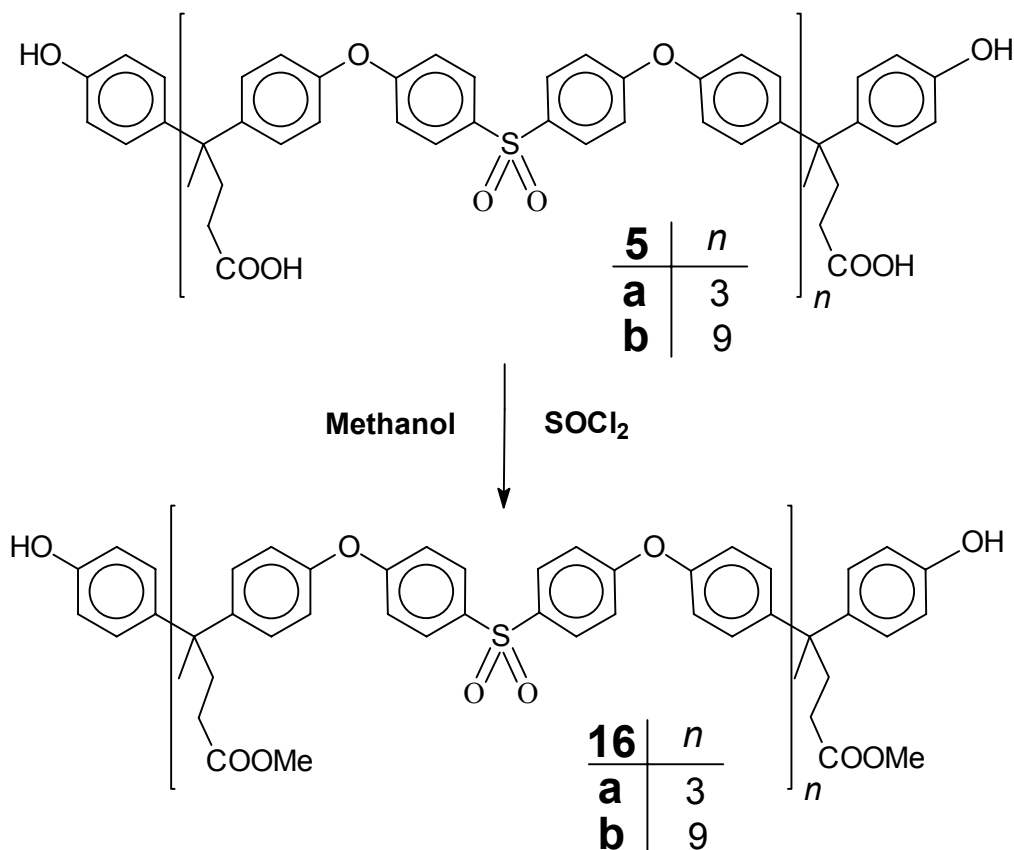
Die Verknüpfung dieser Bausteine mit Oligo(ethersulfonen) mit Chlorphenylendgruppen zu Blockcopolymeren könnte unter den zur Herstellung von Poly(ethersulfon)en üblichen Kondensationsbedingungen (DMSO, Toluol; K_2CO_3 ; 180°C) durchgeführt werden. Um mildere Kondensationsbedingungen einsetzen zu können, wurde eine andere Syntheseroute für die Blockcopolymeren eingeschlagen.

4.2.2 Herstellung geeigneter Präpolymere zum Aufbau von polysulfonhaltigen Blockcopolymeren

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren wurden alle nach einem Baukastenprinzip hergestellt, d.h. es wurden zunächst Präpolymere aufgebaut, welche dann in einer Kupplungsreaktion zu Blockcopolymeren verbunden wurden. Die Präpolymere tragen geeignete reaktive Endgruppen.

4.2.2.1 Methylester der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen

Um Nebenreaktionen der Carbonsäuregruppen in den Seitenketten während der Kupplungsreaktionen zu verhindern, werden die Carbonsäuregruppen der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen **5a,b** zunächst durch Veresterung geschützt. Sie werden über die Aktivierung mit Thionylchlorid in absolutem Methanol in Methylester überführt (s. Schema 4-2).



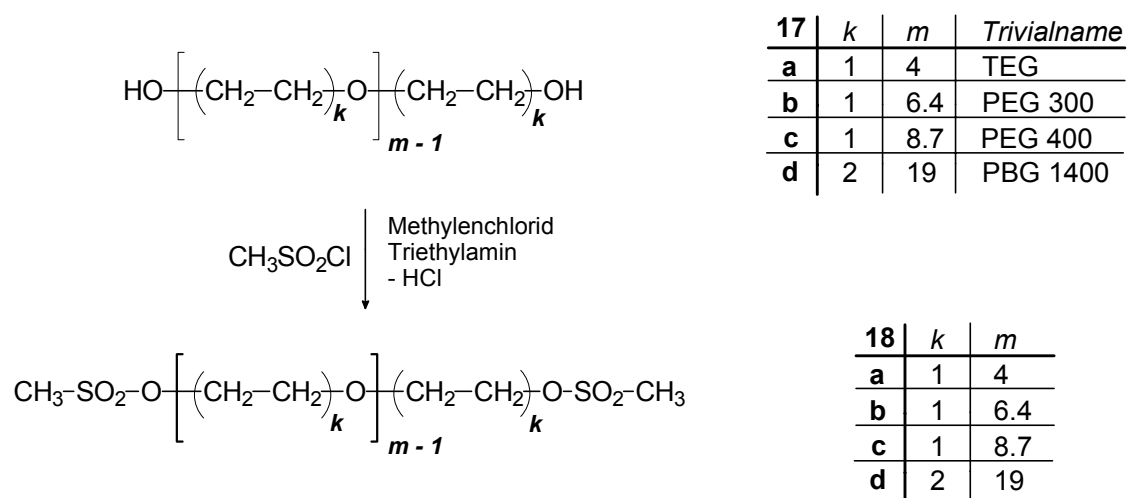
Schema 4-2: Methylester der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen

Bei den Methylestern der OES mit phenolischen Endgruppen **16a,b** wurde mittels IR- und NMR-Spektroskopie der hohe Umsetzungsgrad der Veresterung nachgewiesen. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g vom Polymerisationsgrad konnte analog zu den OES **5a,b** über DSC-Messungen bestätigt werden (T_g von **16a** bei 135°C und von **16b** bei 150°C). Durch die Veresterung wird die Glasübergangstemperatur der OES um etwa 25°C abgesenkt. Dieser Effekt kann durch Dimerisierungen der freien

Carbonsäuregruppen von **5a** und **5b** über Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Beweglichkeit der Ketten einschränken, erklärt werden.

4.2.2.2 Mesylierung von Oligo(ethylen-oxid)e bzw. Oligo(butylen-oxid)e

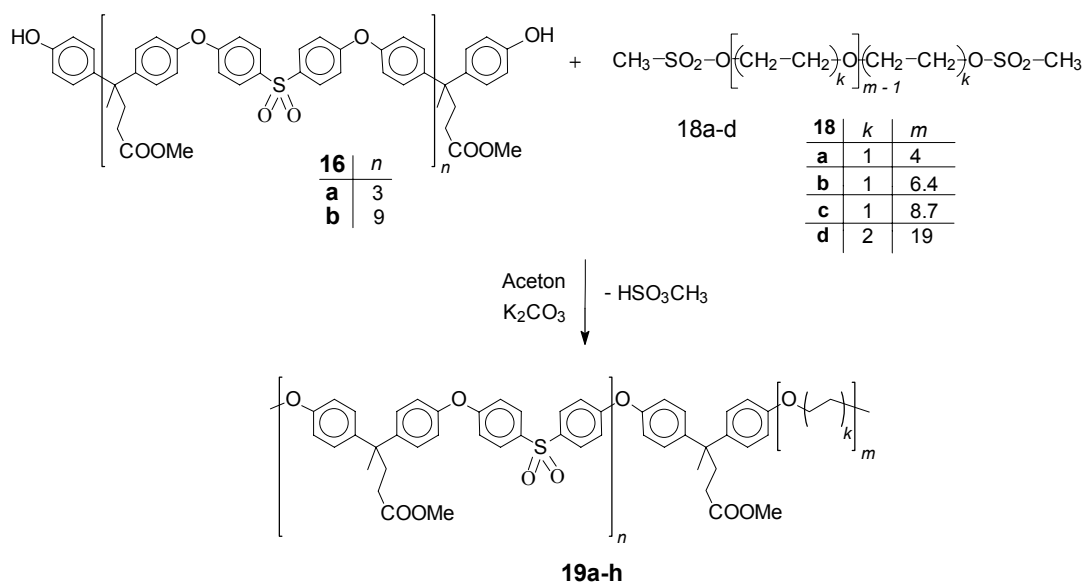
Die Hydroxylendgruppen der Oligo(ethylen-oxid)e bzw. Oligo(butylen-oxid)e wurden mesyliert zur Einführung von geeigneten *leaving groups* (s. Schema 4-3). Durch NMR- und IR-Spektroskopie konnte der hohe Umsetzungsgrad der Reaktion nachgewiesen werden.



Schema 4-3: Mesylierung der Oligo(ethylen-oxid)e bzw. Oligo(butylen-oxid)e

4.2.3 Kupplungen der Präpolymere zu Blockcopolymeren mit funktionalisierten Sulfonbausteinen

Es wurden Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen eingesetzt, deren Carbonsäureseitengruppen als Methyl ester (**16a,b**) geschützt wurden. Diese konnten direkt mit den mesylierten Oligoethylenglykolen umgesetzt werden. Als Kupplungsreaktion wurde eine nucleophile aliphatische Substitution in Aceton mit K_2CO_3 als Base gewählt. Es entstanden die Blockcopolymeren **19a-h** (s. Schema 4-4).

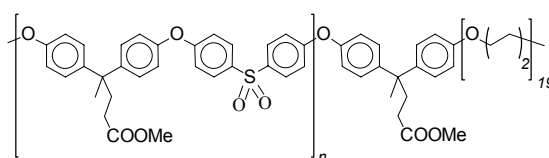
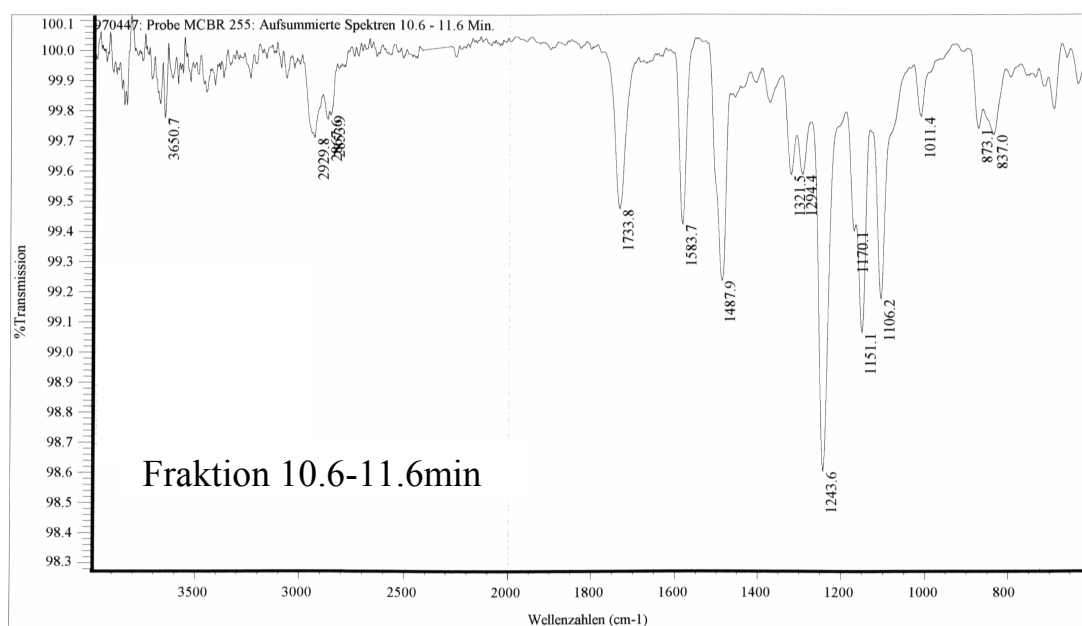


Schema 4-4: Kupplung der Präpolymere **16** und **18** zu Blockcopolymeren **19a-h**

Tab. 4-1: Blockcopolymerere **19a-d** und die entsprechenden Präpolymeren

Blockcopolymer	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	OES-Methylester	Mesylierte Oligoester
19 a	3	1	4	16 a	18 a
19 b	3	1	6.4	16 a	18 b
19 c	3	1	8.7	16 a	18 c
19 d	3	2	19	16 a	18 d
19 e	9	1	4	16 b	18 a
19 f	9	1	6.4	16 b	18 b
19 g	9	1	8.7	16 b	18 c
19 h	9	2	19	16 b	18 d

Die hergestellten Blockcopolymerere **19a-h** wurden mittels NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, mit thermischen Methoden und mit Hilfe der GPC-Analytik charakterisiert (s. Kapitel 4.4, Exp. Teil.).



19h

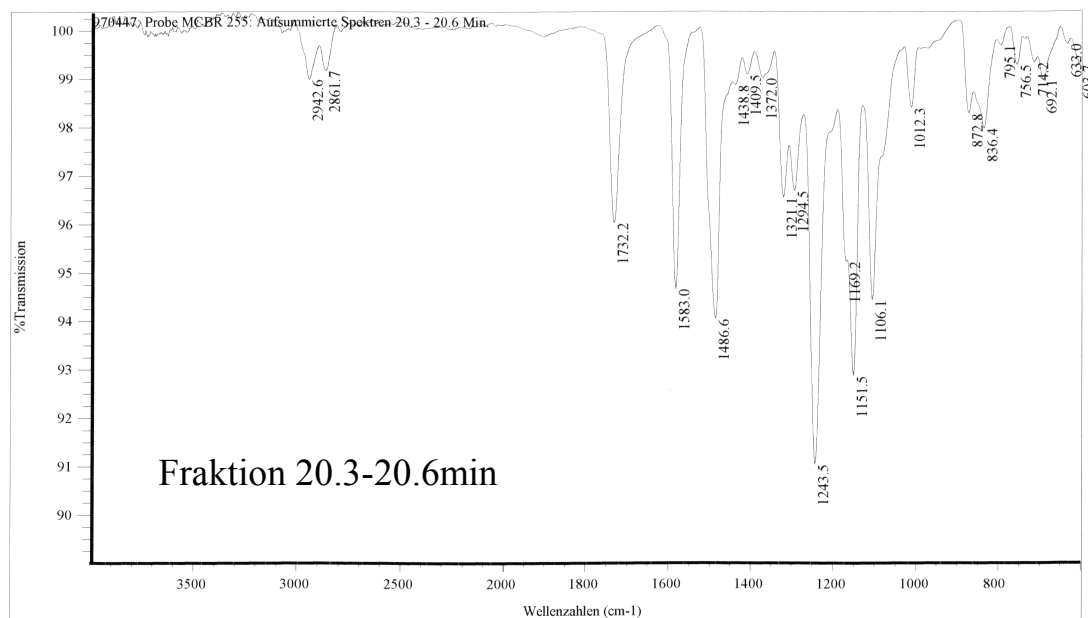


Abb. 4-1: GPC/FT-IR-Messungen am Blockcopolymer **19h** (oben: FT-IR-Spektrum der Fraktion 10.6-11.6min; unten: FT-IR-Spektrum der Fraktion 20.3-20.6min)

In den NMR-Spektren der Blockcopolymere **19a-h** treten so gut wie keine Signale der Endgruppen der eingesetzten Präpolymeren auf; dies weist auf eine relativ hohe Umsetzung bei den Kupplungsreaktionen hin.

Auch über die FT-IR-Spektren kann der Erfolg der Kupplungen bestätigt werden. Die charakteristischen Sulfonatschwingungen der Präpolymeren mit mesylierten Endgruppen sind nicht mehr nachzuweisen. Die durch die Kupplungen neugeknüpften Etherbanden sind nicht charakteristisch, da auch die Präpolymeren Ethergruppen enthalten.

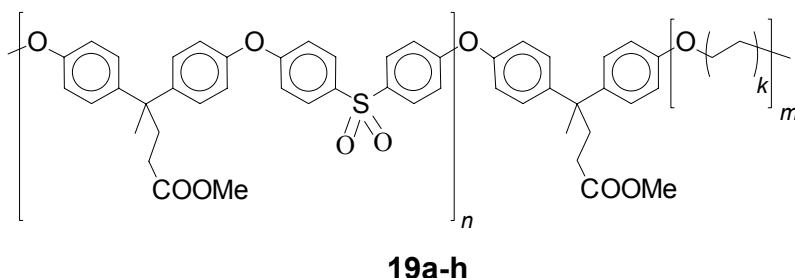
Aus den GPC-Messungen (mit Polystyrol-Standard) der Blockcopolymeren **19a-h** ergibt sich, daß die Molekulargewichte M_n im Bereich von 11000g/mol bis 30000g/mol liegen (s. Tab. 4-4). Die GPC-Diagramme zeigen alle eine breite Verteilung, es sind keine oligomeren Fraktionen mehr erkennbar. Ein pauschaler Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten M_n oder M_w bzw. der Polydispersität (M_w/M_n), welche durch die GPC-Messungen ermittelt wurden, und der chemischen Struktur der Blockcopolymere **19a-h** konnte nicht herausgefunden werden.

Als exemplarisches Beispiel wurde das Blockcopolymer **19h** durch GPC fraktioniert und fraktionsweise per FT-IR-Spektroskopie vermessen. Die erhaltenen FT-IR-Spektren (s. Abb. 4-1) sind für das Blockcopolymer **19h** exakt identisch. Dies weist auf eine hohe chemische Homogenität bei **19h** hin, unabhängig vom Molekulargewicht.

Die DSC-Diagramme der Blockcopolymeren **19a-h** zeigen bislang nicht die erwarteten Glasübergangstemperaturen der einzelnen Segmentblöcke.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

Auf Basis von Oligo(ether-sulfon)en und von Oligoethylenglykolen wurden die neuartigen Blockcopolymeren **19a-h** hergestellt und charakterisiert¹⁰⁴. Die Kombination von NMR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, GPC-Analytik und thermischen Untersuchungen bestätigte die erfolgreiche Umsetzung der Präpolymeren zu Blockcopolymeren. Die Blockpolymere besitzen Seitenketten mit Carbonsäuremethylestern, die z.B. nach Hydrolyse für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.



Ziel weiterer Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sollte es sein, die Polymerisationsgrade der Blockpolymere zu steigern, um zu mechanisch stabilen Filmen zu gelangen. Die Blockpolymere sollten interessante mechanische und physikalische Eigenschaften besitzen aufgrund der Eigenschaften der Präpolymere (die aromatischen Poly(ether-sulfon)e sind amorphe, hydrolysebeständige Thermoplaste; die Ethylenglykole und Tetrahydrofurane sind durch große Flexibilität und Hydrophilie gekennzeichnet).

Um die mechanischen Eigenschaften der Blockpolymere zu testen, müßten ausreichende Mengen dieser Blockpolymere bereitgestellt werden.

Als Anwendungsgebiet für derartige Blockcopolymeren ist beispielsweise der medizinische Bereich anzusehen: in Zusammenhang mit lebendem Gewebe oder als Material für semipermeable Membranen können diese Blockcopolymeren eingesetzt werden, da sie chemisch weiter modifiziert werden können, um die Durchlässigkeit und mechanische Stabilität zu optimieren.

4.4 Experimenteller Teil

Chemikalien, Geräte und Techniken

Tetra(ethylen-glykol) (**17a**) wurde bei Janssen bezogen, Poly(ethylen-glykol) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von $M_w=300\text{g/mol}$ (PEG 300; **17b**) bei Merck GmbH und PEG 400 (**17c**) bei Fluka. Das höhermolekulare Poly(butylen-glykol) mit $M_w=1400\text{g/mol}$ (PBG 1400; Terathane[®]1400; **17d**) stammt von Aldrich. Triethylamin wurde unter Rückfluß über Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert. Alle weiteren Chemikalien waren kommerziell erhältlich und ohne weitere Reinigung einsetzbar.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1420 ratio recording Infrarot-Spektrometer und die FT-IR-Spektren mit einem Nicolet 5DXC FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Zur Bestimmung der NMR-Daten wurde ein Bruker ARX 400 (400 MHz) NMR-Gerät mit DMSO- d_6 als internem Standard eingesetzt. Die thermogravimetrischen Eigenschaften wurden mit einem Mettler TA 3000 untersucht.

Für die GPC-Messungen wurden Ultrastyrigel-Säulen von Waters mit Porengrößen von 10^5 , 10^4 , 10^3 und 500 Angström zur Auftrennung und ein Differential-Refraktometer (ARC) zur Detektion der Signale eingesetzt; die Blockcopolymere wurden in NMP aufgelöst; als Standard wurden verschiedene Polystyrole mit durchschnittlichen Molekulargewichten im Bereich von 600 bis 2950000g/mol benutzt.

Bei der Kombinationsmethode GPC/FT-IR wurden die Blockcopolymere in THF gelöst, aufgetrennt wurde mit 1000 Angström und 100000 Angström-Säulen; weiterhin wurde ein SDV 5 μm , ein LC-Interface (Modell 1410), ein DTGS-Detektor und zum Scannen ein Nicolet Impact 400 eingesetzt.

Synthese der Methylester der HO-OES-OH 16a, b

Thionylchlorid (1.631g;14mmol) wurde bei 0-5°C langsam zu 50ml absolutem Methanol getropft. Dann wurden 2g (4mmol COOH) der Oligo(ether-sulfone) **5a** {**5b**} in 5-6 Portionen zu der gekühlten und gerührten Lösung gegeben. Nach zwei Stunden bei 0°C wurde die Mischung 2 Tage lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Der

Feststoff wurde abfiltriert, in THF gelöst und in 800ml dest. Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde getrocknet im Vakuum. Ausbeute: 1.72g (85%) **16a** {1.52g (69%) **16b**} farbloser Feststoff.

IR (KBr) von **16a**: $\tilde{\nu} = 3600-3200\text{m}$, br (v O-H), $3100-3035\text{m}$ (v C-H_{aromat.}), $2980-2940\text{m}$ (v C-H_{aliphat.}), 2880w , 1900w , 1734s (v C=O_{Carbonsäure}), 1585s (v C=C_{aromat.}), 1504s , 1489s (v C=C_{aromat.}), 1436w , 1410m (br, δ_{S} CH₃), 1380w , 1320m (v SO₂), 1295m , 1245s (v Ph-O-Ph), 1170 (sh), 1150s (v SO₂), 1105m , 1070w (sh), 1010m , $875\text{m} + 855\text{w} + 836\text{m}$ (δ C-H_{1,4-disubst. aromat. Ring}), 796w , 760w , 710w (ρ CH₂), 690m , 635w , 565m , 475w [cm^{-1}]. Die gleichen IR-Signale wurden beobachtet bei **16b**.

¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO; Zuordnung der Protonen s. **5a** und **5b**) von **16a** und **16b**: $\delta = 1.57$ {s, 3n H, CH₃(5)}, 2.08 {t, ³J = 7.8 Hz, 2n H, CH₂(6)}, 2.36 {t, ³J = 7.5 Hz, 2n H, CH₂(7)}, 3.51 {s, 3n H, CO₂CH₃}, $6.68-6.72$ {m, 2n H, H(9)}, $7.01-7.04$ {m, 4n H, H(3)}, $7.05-7.07$ {m, 4n H, H(1)}, $7.21-7.23$ {m, 4n+4 H, H(4)}, $7.88-7.90$ {m, 4n H, H(2)} [ppm]

¹³C NMR (100.6 MHz, d₆-DMSO; Zuordnung der Protonen s. **5a** und **5b**) von **4a** und **4b**: $\delta = 173.0$ {CO₂CH₃(13)}, 161.2 {C(1)}, 155.9 {C(17)}, 152.4 {C(5)}, 144.9 {C(8)}, 138.9 {C(14)}, 135.2 {C(4)}, 130.0 {C(3)}, 129.0 {C(7)}, 127.5 {C(15)}, 119.6 {C(2)}, 117.8 {C(6)}, 115.5 {C(16)}, 51.2 {CO₂CH₃}, 44.7 {C(9)}, 35.9 {C(11)}, 29.5 {C(12)}, 26.8 {C(10)} [ppm]

DSC: **16a** T_g = 135°C; **16b** T_g = 150°C

TG: **16a** $\Delta\text{m} = -1.2$ (100), -1.7 (150), -3.5 (200), -4.5 (250) [% Masseverlust bei (°C)]

16b $\Delta\text{m} = -1.0$ (100), -1.2 (150), -1.4 (200), -1.46 (250) [% Masseverl. bei (°C)]

Mesylierungen der PEG/TEG/PBG **18a-d**

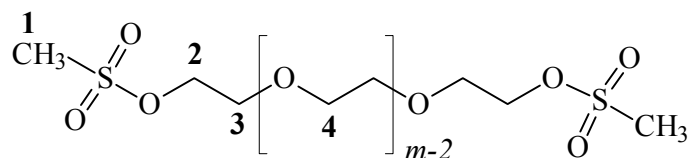
Poly(ethylen-glykol) **5a-5c** bzw. Poly(butylen-glykol) **5d** wurden in THF oder Dichlormethan (s. Tab. 4-2) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Triethylamin getropft. Nach Abkühlen auf -10°C wurde das Mesylchlorid tropfenweise innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung noch 2 Tage bei Raumtemperatur

gerührt. Das Aufarbeiten wurde durch Zugabe von 100ml Eiswasser und 100ml Dichlormethan eingeleitet. Die organische Phase wurde 3 mal mit 100ml Eiswasser gewaschen, dann mit 10%iger Salzsäure, 3 mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und schließlich mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Die so behandelte organische Phase wurde über Mg_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und es blieb eine leicht viskose, schwach gelbe Flüssigkeit als Produkt zurück.

Tab. 4-2: Experimentelle Daten der Mesylierungen (Produkte sind **18a-d**)

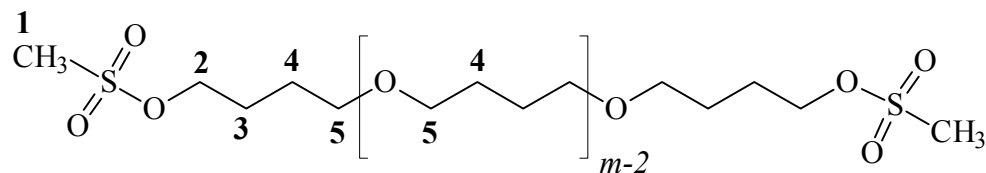
18	Einwaage von 17a-d	Lösungsmittel	Triethylamin	Mesylchlorid
	[g] ([mol])	[ml]	[ml] ([mol])	[ml] ([mol])
a	15.5 (0.08) TEG	CH_2Cl_2 ; 250	14 (0.18)	28 (0.2)
b	30.0 (0.1) PEG 300	THF; 100	39 (0.5)	98 (0.7)
c	16.0 (0.04) PEG 400	CH_2Cl_2 ; 250	7 (0.09)	17 (0.12)
d	30.0 (0.021) TT 1400	THF; 200	7 (0.09)	20 (0.14)

IR (Film) von **18a**: $\tilde{\nu} = 3000m$, 2950-2920m (v $C-H_{aliph.}$), 1440m, 1400w (br, δ_s CH_3), 1330s (v SO_2), 1235m, 1155s (v SO_2), 1120-1090s, br (v $C-O$), 1000m, 955m, 900s, 790m, 720w (ρ CH_2) [cm^{-1}]. Die gleichen IR-Signale wurden beobachtet bei **18b** und **18c**; die IR-Signale von **18d** sind identisch, aber breiter.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) von **18a**, **18b**, **18c**: $\delta = 2.94$ {s, 6 H, $CH_3(1)$ }, 3.47-3.52 {m, (4m-8) H, $CH_2(4)$ }, 3.60-3.62 {t, 4 H, $CH_2(3)$ }, 4.20-4.22 {t, 4 H, $CH_2(2)$ } [ppm]

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) von **18a**, **18b**, **18c**: $\delta = 69.8$ { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(4)$ }, 69.0 { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(3)$ }, 68.3 { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(2)$ }, 36.9 { $\underline{\text{C}}\text{H}_3(1)$ } [ppm]



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **18d**: $\delta = 1.60$ {m, (4m-4) H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(4)$ }, 1.81-1.85 {m, 4 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(3)$ }, 2.99 {s, 6 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3(1)$ }, 3.40 {m, (4m-4) H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(5)$ }, 4.23-4.26 {t, 4 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(2)$ } [ppm]

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) von **18d**: $\delta = 70.8$ { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(5)$ }, 70.0 { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(2)$ }, 37.5 { $\underline{\text{C}}\text{H}_3(1)$ }, 26.64 { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(4)$ }, 25.9 { $\underline{\text{C}}\text{H}_2(3)$ } [ppm]

Kupplungsreaktionen zu **19a-h**

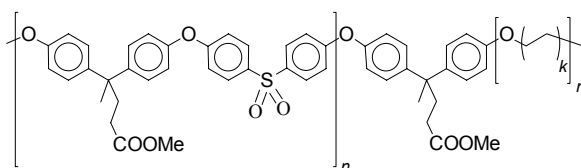
Die mesylierten Poly(ethylen- bzw. butylen-glykol)e **18a-18d** wurden in 30 ml Aceton gelöst. Dann wurden äquivalente Mengen der Oligo(ether-sulfon-methylester) **16a, b** und Kaliumcarbonat zugegeben (s. Tab. 4-3). Die Mischung wurde auf 60°C erhitzt und 20 h bei dieser Temperatur gehalten. Das aufgefallene Polymer wurde abfiltriert, in 15ml THF gelöst und dann in 250ml Petrolether ausgefällt. Unter reduziertem Druck wurde die Produkte **19a-19h** bei 50°C drei Tage lang getrocknet.

^1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO; Zuordnung der Protonen s. **5a** und **5b**) von **19a-h**: $\delta = 1.50$ {m, 4km H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{O-}$; nur **19d** und **19h**}, 1.57 {s, 3n+3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3(5)$ }, 2.08 {m, 2n+2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(6)$ }, 2.31-2.35 {m, 2n+2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2(7)$ }, 3.51 {m, 4km H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-}$ }, 7.01-7.04 {m, 4n H, H(3)}, 7.05-7.06 {m, 4n H, H(1)}, 7.20-7.22 {m, 4n+4 H, H(4)}, 7.87-7.88 {m, 4n H, H(2)} [ppm]

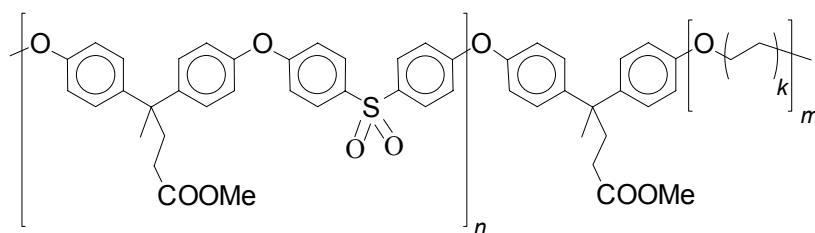
FT-IR (KBr) von **19a-h**: Die IR-Signale sind identisch mit denen von **16a** bzw. **16b**.

Tab. 4-3: Experimentelle Daten der Kupplungsreaktionen (Produkte sind **19a-h**)

19	Einwaage von 16	Einwaage von 18	K_2CO_3
	[mg] ([mmol])	[mg] ([mmol])	[g] ([mmol])
a	16a : 116.4 (0.145)	18a : 50.9 (0.145)	0.4 (2.9)
b	16a : 198.3 (0.248)	18b : 112.9 (0.248)	0.5 (3.6)
c	16a : 122.8 (0.153)	18c : 85.3 (0.153)	0.4 (2.9)
d	16a : 200.0 (0.250)	18d : 390.0 (0.250)	0.5 (3.6)
e	16b : 456.0 (0.093)	18a : 32.5 (0.093)	0.2 (1.45)
f	16b : 226.4 (0.046)	18b : 21.0 (0.046)	0.1 (0.72)
g	16b : 406.7 (0.083)	18c : 46.0 (0.083)	0.2 (1.45)
h	16b : 325.5 (0.066)	18d : 103 (0.066)	0.2 (1.45)

Tab. 4-4: Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an **19a-h**

19	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	M_w	M_n	M_w / M_n
				[g/mol]	[g/mol]	
a	3	1	4	26 000	11 000	2.4
b	3	1	6.4	54 000	12 000	4.5
c	3	1	8.7	90 000	26 000	3.5
d	3	2	19	43 000	22 000	2.0
e	9	1	4	115 000	18 000	6.4
f	9	1	6.4	130 000	30 000	4.3
g	9	1	8.7	35 000	12 000	2.9
h	9	2	19	132 000	12 000	6.3



Tab. 4-5: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an **19a-h**

19	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	Masseverlust [%]			
				100°C	150°C	200°C	250°C
a	3	1	4	0,5	1,1	1,5	2,5
b	3	1	6.4	0,3	1,0	1,4	1,8
c	3	1	8.7	1,7	6,1	9,1	9,7
d	3	2	19	5,3	10,9	14,3	* 1)
e	9	1	4	1,1	3,7	4,2	* 1)
f	9	1	6.4	0,8	1,5	1,8	2,1
g	9	1	8.7	2,1	6,2	13,4	13,8
h	9	2	19	1,3	1,7	2,1	4,2

*1) nicht gemessen

4.5 Literatur

86. B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988)
87. Elias, H.-G., *Makromoleküle* 5th ed., Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1990)
88. McGrath, J.E.; Matzner, M.; Robeson, L.M.; Barclay Jr., R., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **60**, 29 (1977)
89. Hurtrez, G.; Dumas, P.; Riess, G., *Polym. Bull.* **40**, 203 (1998)
90. Spatz, J. P.; Roescher, A.; Möller, M., *Adv. Mater.* **8**, 337 (1996)
91. Schulze, U.; Schmidt, H.-W., *Polym. Bull.* **40**, 159 (1998)
92. Nagarajan, S.; Srinivasan, K. S. V., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **245**, 9 (1977)
93. Killmann, E.; Cordt, F.; Möller, F.; Zellner, H., *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 47 (1995)
94. Zhu, Z.; Xiong, C.; Zhang, L.; Deng, X., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **35**, 709 (1997)
95. Pechar, M.; Strohal, J.; Ulbrich, K.; Schacht, E.; *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1009 (1997)
96. Wagener, K.B.; Brzezinska, K.; Anderson, J. D.; Dilocker, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35**, 3441 (1997)
97. Pospiech, D.; Häußler, L.; Komber, H.; Voigt, D.; Jehnichen, D.; Janke, A.; Baier, A.; Eckstein, K.; Böhme, F., *J. Appl. Polymer Sci.* **62**, 1819 (1996)
98. Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **30**, 4241 (1997)
99. Schnablegger, H.; Kaufhold, W.; Kompf, R. T.; Pielartzik, H.; Cohen, R. E., *Acta Polym.* **46**, 307 (1995)
100. R. J. Kumpf, R. Archey, W. Kaufhold et al., *Polymer Preprints* **34**, 580 (1993)
101. W. Kaufhold, R. Kumpf, A. D. Meltzer et al., *Polymer Preprints* **34**, 793 (1993)
102. K. A. Schult, D. R. Paul, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**, 993 (1997)
103. C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *Pol. Sci.* **46**, 535 (1960)
104. B. Rodewald, H. Ritter, *Macromolecules* **32(5)**, 1697 (1999)

5 Multischichtaufbau mit Poly(ether-sulfon)en als Polyanionen

Die Poly(ether-sulfon)e auf Basis der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) sind aufgrund der freien Carboxylgruppe der Seitenkette in alkalischem Medium Polyanionen und somit zur Herstellung von Multischichtsystemen interessant. In Kombination mit Poly(cholinmethacrylat) (**26**) als Polykation sollten sich nach der Methode der alternierenden Adsorption von Polyelektrolyten ultradünne Filme aus molekularen Schichten von Polykationen im Wechsel mit Polyanionen realisieren lassen.

5.1 Einleitung

5.1.1 Ultradünne Schichten

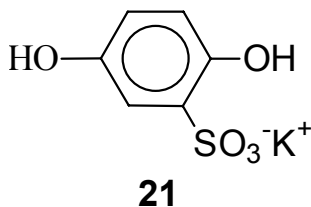
Unter ultradünnen Schichten versteht man Schichtsysteme mit einer Dicke von weniger als einem Nanometer bis zu wenigen Mikrometern. Es sind einerseits monomolekulare Filme herstellbar, die in der Regel mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik¹⁰⁵ hergestellt werden. Andererseits ist der Aufbau von Multischichtsystemen über die schrittweise Chemisorption oder Physisorption von molekularen Schichten in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden¹⁰⁶. Multischichtsysteme gehören in das Gebiet der supramolekularen Chemie, da die Schichtsysteme im Vergleich zu ihren Ausgangskomponenten völlig neue Eigenschaften besitzen.

Bei der Chemisorption werden die einzelnen Schichten durch kovalente Bindungen zusammengehalten, bei der Physisorption nutzt man beispielsweise die elektrostatische Anziehung zwischen den positiven Ladungen der Polykationen und den negativen Ladungen der Polyanionen. Auch über Wasserstoffbrückenbindungen können molekulare Schichten zusammengehalten werden und Multischichtsysteme bilden, wie ein Beispiel mit Einsatz von Poly(4-vinylpyridin) und Poly(acrylsäure) zeigt¹⁰⁷.

Für Multischichtsysteme gibt es vielfältige potentielle Anwendungen in den Bereichen der Sensorik, Biosensorik, der integrierten Optik, der Oberflächenmodifikation oder im Bereich von Trennmembranen¹⁰⁸.

5.1.2 Polyanionen mit Sulfonatgruppen auf Basis von 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz **21** (DBDSK)

Die Oligo(ether-sulfon)e bzw. Poly(ether-sulfon)e aus Kapitel 2 stellen wegen der Carbonsäureseitengruppen in alkalischen Medien Polyanionen dar. Für den Einsatz als Polyanionen zum Multischichtaufbau wurden Polysulfone hergestellt, die neben dem funktionalisierten Bisphenol 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) eine Komponente mit Sulfonatgruppe enthalten (s. Schema 5-1). Der Grund für den Einbau von Sulfonatgruppen in die Oligo(ether-sulfone) ist die vergleichsweise schwache Säurestärke der Carbonsäure gegenüber Sulfonsäure (Bsp.: Benzoesäure, $pK_a=4,21$; Benzolsulfonsäure: $pK_a=0.70$).



Als Monomer wurde 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz **21**, im folgenden mit DBDSK abgekürzt (s. Strukturformel links sowie Schema 5-1), eingesetzt. Dieses Bisphenol mit einer Sulfonatgruppe wurde bereits in verschiedene Polymere erfolgreich eingebaut. Verschiedene Arbeitsgruppen^{109, 110} nutzten das Bisphenol **21** zum Aufbau von Poly(ether-ether-ke-ton)en, um so eine nachträgliche¹¹¹, selten sehr erfolgreiche Sulfonierung zu vermeiden. Die Sulfonatgruppen an den Poly(ether-ether-ke-ton)en verbessern sehr effektiv die Permeationsrate von Wasserdampf und auch den Separationsfaktor von Wasserdampf gegenüber Gasen¹¹², so daß die mittels DBDSK synthetisierten Poly(ether-ether-ke-ton)e sich als Membranmaterial mit hervorragenden Trocknungseigenschaften eignen.

Ebenfalls mit Erfolg eingesetzt wurde DBDSK zum Aufbau von flüssigkristallinen, aromatischen Polyestern¹¹³. Auch bei aromatischen Polyamiden wird die nachträgliche Sulfonierung vermieden, hier wird als Edukt ein sulfoniertes aromatische Diamin eingesetzt¹¹⁴.

5.1.3 Herstellung von Multischichten durch Physisorption (Self-Assembly-Methode nach Decher et al.)

Der in diesem Kapitel beschriebene Schichtaufbau erfolgt mit der Self-Assembly-Methode nach Decher^{115, 116} durch einen reinen Tauchprozeß, bei dem die elektrostatische Anziehung zwischen positiven und negativen Ladungen als treibende Kraft für den Aufbau genutzt wird^{117, 118}. Anders als bei der kovalenten Verknüpfung der Schichten, die zu hohen sterischen Ansprüchen bei der Bindungsknüpfung führt, ist die ionische Anziehung frei von strengen geometrischen Anforderungen. Passen zwei entgegengesetzte Ladungen von der Unterlage und dem zu adsorbierenden Molekül aus sterischen Gründen nicht exakt aufeinander, so wird die Bindung lediglich mit wachsendem Abstand zwischen den Ladungen schwächer. Die elektrostatische Anziehung ist kein entweder/oder-Effekt, eine anziehende Wechselwirkung kommt auch über größere Entfernungen zustande. Auch die Ausbildung zu Bindungen zu mehreren ionischen Gruppen ist kein Problem. Durch die Verwendung von Polyelektrolyten¹²² als multipolaren Komponenten können sogar Fehlstellen problemlos kompensiert werden.

Es werden also bei der Herstellung von Multischichten zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte verwendet, die so auf einen festen Träger adsorbiert werden, daß sich bei jedem Adsorptionsschritt die Oberflächenladung umkehrt¹⁰⁶. Einige typische zum Schichtaufbau einsetzbare Polyelektrolyte zeigt Abbildung 5-1., in der auch das Prinzip des stufenweisen Schichtaufbaus graphisch verdeutlicht wird.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Polyelektrolyte für ihre Eignung als molekulare Schichtbausteine ist, daß ihre Konformation in wäßriger Lösung von der Konzentration an zugesetztem Salz abhängig ist. Dies kommt daher, daß sich in salzfreien Lösungen die Ladungen entlang der Polymerkette gegenseitig abstoßen, die Ketten liegen weitgehend gestreckt vor, und dies führt zu einer flachen Adsorption der Polymerketten auf dem Substrat. Die Zugabe von Salz verringert diese Abstoßung und die Polymere können sich zu Knäueln falten, wodurch auch die adsorbierende Polymerschicht dicker wird.

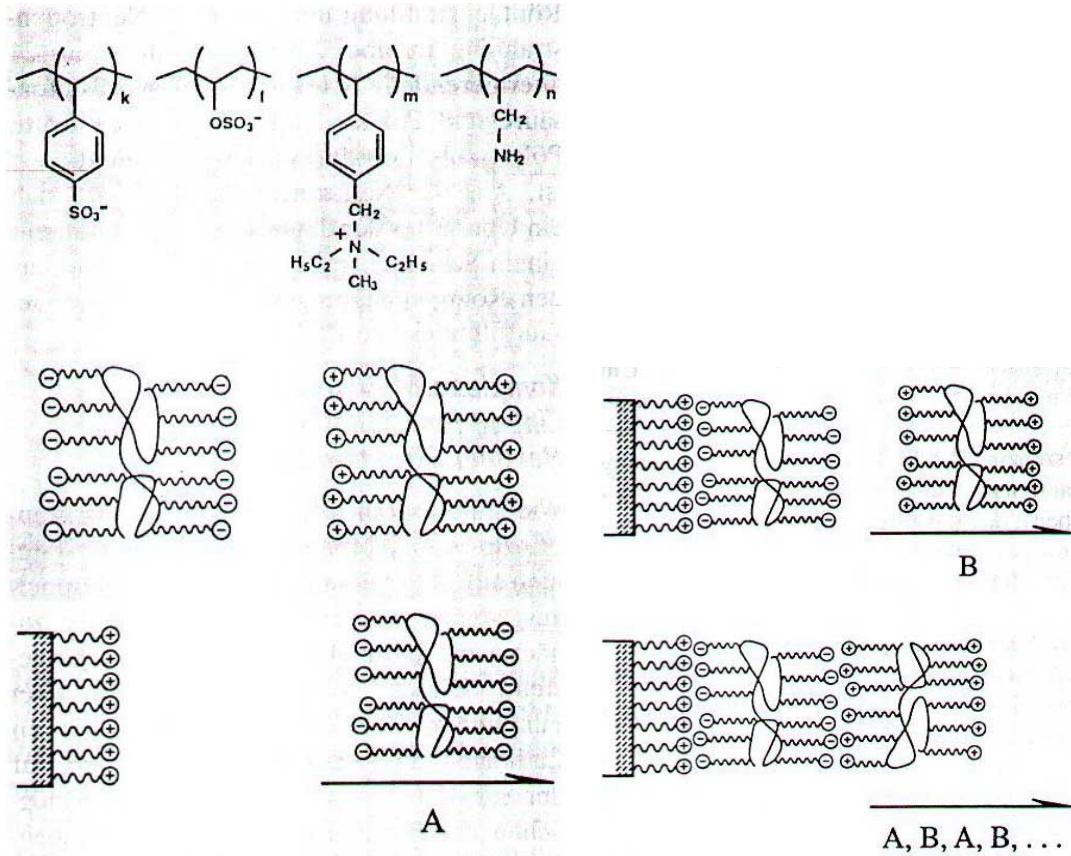


Abb. 5-1: *Oben links:* Strukturformeln und graphische Darstellung einiger gängiger Polyelektrolyte, die zum Schichtaufbau eingesetzt wurden

Unten quer: Vereinfachtes Schema des schichtweisen Aufbaus von Multischichtsystemen auf Basis von Polyelektrolyten

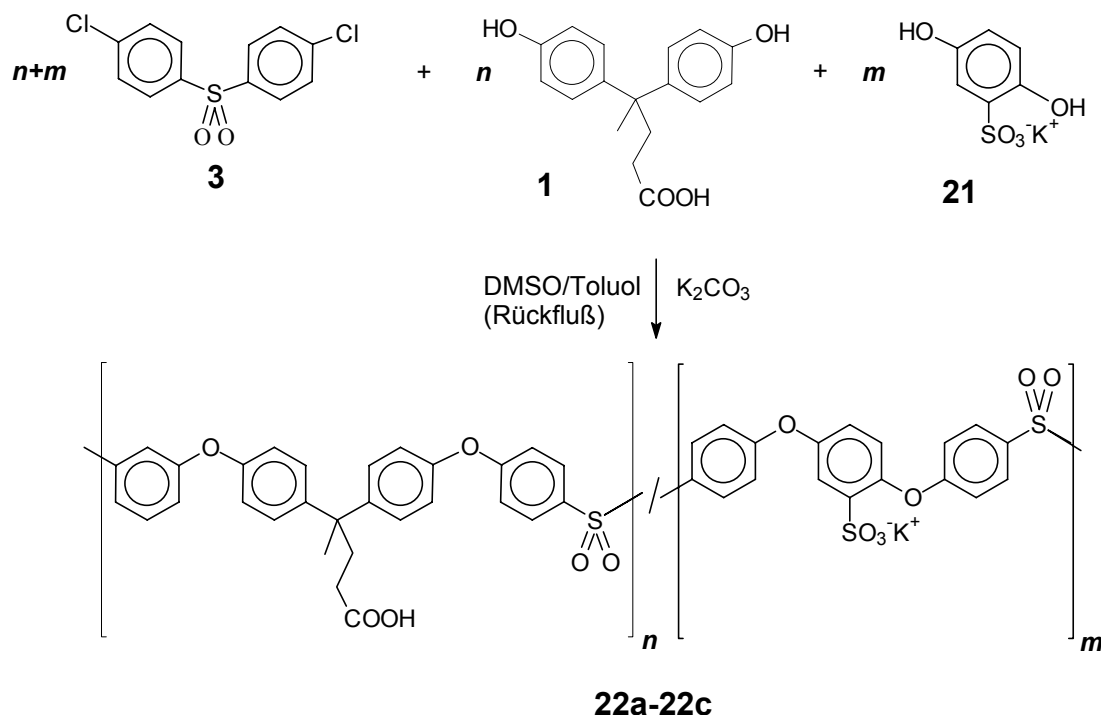
5.1.4 Ziel und Aufgabenstellung

Eine Auswahl an Oligo(ether-sulfon)en mit Sulfonat- und/oder Carboxylatfunktionen sollte mit geeigneten Polykationen zum Aufbau von molekularen Multischichtsystemen genutzt. Die Multischichten sollten durch zyklische Wiederholung von Physisorptionsschritten sukzessive aufgebaut werden. Zur Untersuchung der Multischichten während des Schichtaufbaus bietet sich als Standardmethode die UV-VIS-Spektroskopie oder in Einzelfällen auch die Röntgenstreuung an. Der Einfluß der Polymerisationsgrade sowie des Verhältnisses der Anionen auf die Qualität des Schichtaufbaus sollte untersucht werden.

5.2 Diskussion und Ergebnisse

5.2.1 Synthese von Polyanionen mit Sulfonatgruppen auf Basis von 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz 21 (DBDSK)

Die Herstellung der Polyanionen für den Multischichtaufbau erfolgte nach dem bewährten und in Kapitel 2 beschriebenen Mechanismus der Polykondensation (s. Schema 5-1). Es werden als Edukte die Sulfonkomponente DCDPS 3 sowie jeweils die beiden Bisphenole DPA 1 und DBDSK 21 eingesetzt. Das Verhältnis der beiden Bisphenole wurde variiert, wie Tab. 5-1 veranschaulicht. Als Ergebnis der Kondensationen wurden die Oligo(ether-sulfone) **22a-22c** erhalten, deren Sulfonatanteil von 22a zu 22c abnimmt (s. Tab. 5-1). Die generelle Problematik, durch Kondensationsreaktionen polymere Strukturen aufzubauen, wird durch den Einsatz von verschiedenen Edukten verstärkt. Auch bei exaktem Auswiegen der Edukte, sorgfältigem Vorbereiten der Lösungsmittel und genauer Kontrolle der Versuchsbedingungen erwies es sich als schwierig, höhermolekulare und genau definierte Oligo- bzw. Polymere herzustellen.



Schema 5-1: Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit Sulfonatanteil **22a-c**

Die Analysen (s. weiter unten) der hier beschriebenen Oligo(ether-sulfone) mit Sulfonatanteil **22a-22c** führen zu einem teilweise unbefriedigendem Ergebnis hinsichtlich Einheitlichkeit und Polymerisationsgrad. Da es bei den Versuchen zum Multischichtaufbau darum ging, orientierende und prinzipielle Aussagen treffen zu können (bezüglich der Einsetzbarkeit von Oligo(ether-sulfone)n oder Poly(ether-sulfone)n), wurde auf eine weitere Optimierung der Eigenschaften der Oligo(ether-sulfone) mit Sulfonatanteil **22a-22c** verzichtet.

Tab. 5-1: Zusammensetzung und T_g -Werte der Polyanionen mit Sulfonatgruppe **22a-c**

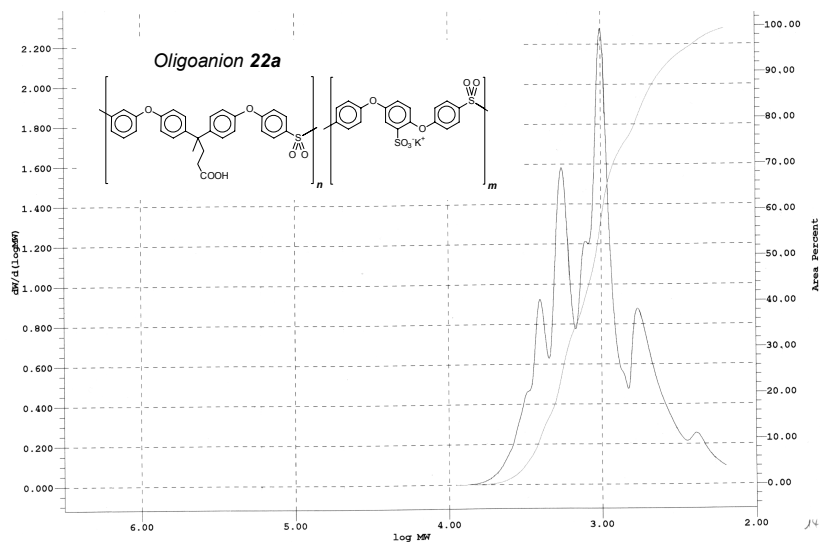
		22a	22b	22c
<i>Molverhältnis der Edukte</i>	DPA (1) : DBDSK (21)	1 : 2	1 : 1	2 : 1
<i>Kettenlänge (aus GPC)</i>	Ø Zahl der Bausteine	3,4	5,1	6,9
<i>DSC</i>	T_g [°C]	114,7	111,7	131,4

Charakterisierung

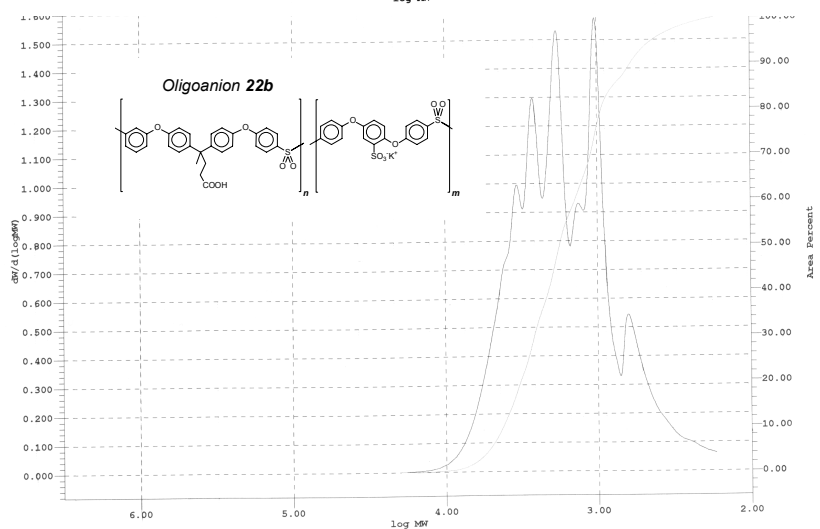
In den NMR-Spektren der Polyanionen mit Sulfonatanteil **22a-c** wird deutlich, daß es sich nur um Oligoanionen handelt, da der Anteil der Endgruppen relativ hoch ist. Die GPC-Diagramme der Polyanionen **22a-c** bestätigen diese Annahme (s. Abb. 5-2); in der graphischen Auswertung der GPC-Analyse sieht man deutlich die einzelnen oligomeren Fraktionen.

Die thermische Charakterisierung der Polyanionen mit Sulfonatanteil **22a-c** liefert mittels DSC Glasübergangstemperaturen im Bereich von 110°C bis 130°C (s. Tab. 5-1). Vergleicht man diese Glasübergangstemperaturen mit denen der reinen linearen Oligo(ether-sulfone) **4a-4h** aus Kapitel 2, so findet man hier eine ähnliche Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen vom Polymerisationsgrad.

22a



22b



22c

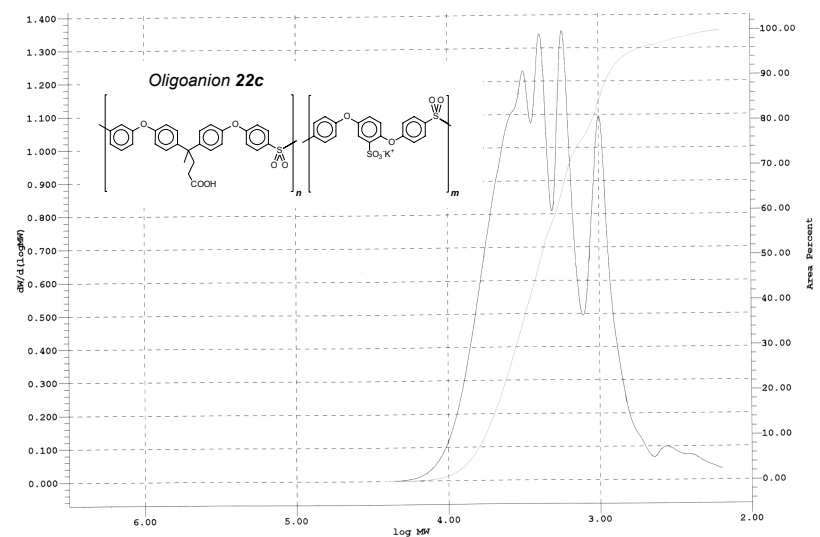


Abb. 5-2: Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der Oligomeren 22a-22c

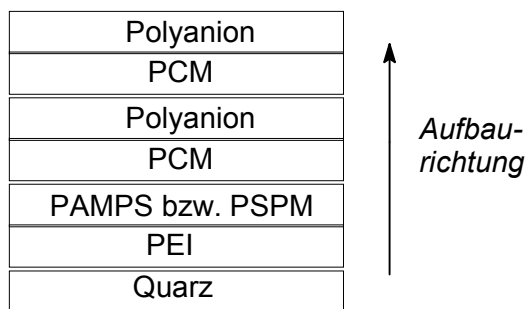
5.2.2 Aufbau und Untersuchung von Multischichtsystemen

Der Schichtaufbau erfolgt auf Basis der Self-Assembly-Methode nach Decher nach einem Physisorptionsmechanismus (s. 5.1.3). Es hatte sich als günstig erwiesen, auf den vorbereiteten Quarzträger zunächst eine Standardgrundschrift aufzutragen. Diese Standardgrundschrift besteht aus einer Lage Poly(ethylenimin) PEI **23** (einem verzweigten Polykation) und aus einer anschließend adsorbierten Schicht Polyanion PAMPS **24** (s. Abb. 5-3).

Auf diese Standardgrundschrift wurden dann möglichst viele Doppelschichten PCM / Polyanion adsorbiert. Das Poly(cholinmethacrylat) PCM **26** (s. Abb. 5-3) wurde als Gegenion eingesetzt, weil es sich hierbei um ein permanent geladenes Polykation mit besonders hoher Ladungsdichte handelt. Neben den in diesem Kapitel vorgestellten Oligoanionen mit Sulfonatgruppe **2a-22c** wurde als Polyanion auch das einfache Poly(ether-sulfon) **6** (s. Kapitel 2.2.4) eingesetzt. Die präparative Vorbereitung der Oligo-/Polyanionen ist dem experimentellen Teil zu entnehmen (s. Tab. 5-6).

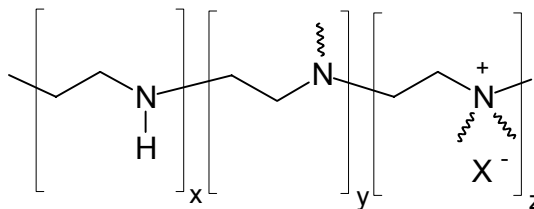
In der Regel wurde nach jedem Tauchzyklus ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen, um den Schichtaufbau verfolgen zu können. In Einzelfällen wurde der Schichtaufbau über einen längeren Zeitraum (über Nacht) von einem Laborroboter übernommen, wobei während dieser Zeit keine Kontrollspektren aufgenommen werden konnten.

Die Beurteilung des Schichtaufbaus erfolgt nun durch Auftragung des jeweils charakteristischen Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Zahl der Tauchzyklen.



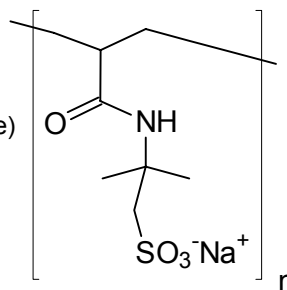
PEI 23

Poly(ethylenimin) (branched)



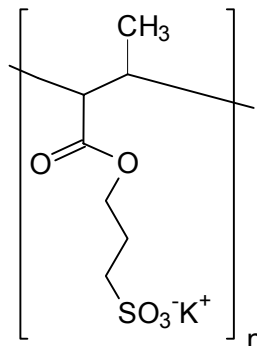
PAMPS 24

Poly(2-acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure)



PSPM 25

Poly(sulfopropylmethacrylat)



PCM 26

Poly(cholinmethacrylat)

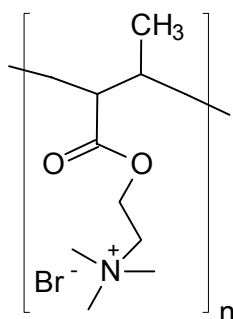


Abb. 5-3: Aufbau der Multischichten

Einsatz des Poly(ether-sulfon)s 6 für den Multischichtaufbau

Die Abbildungen **Abb. 5-4** und **Abb. 5-5** zeigen den Verlauf des Schichtaufbaus unter Einsatz des funktionalisierten Poly(ether-sulfon)s **6**, das als Anionen lediglich die Carbonsäureseitenketten aufweist. Auch wenn es sich bei der Carbonsäure nicht um eine sonderlich starke Säure handelt, kann hier gezeigt werden, daß sich bei dem Multischichtaufbau die Carboxylate durchaus als Anionen eignen. Die erste Grafik zeigt den Anstieg des Absorptionsmaximums bei 272nm mit steigender Zahl der Tauchzyklen (Abb. 5-4). Ein Tauchzyklus bedeutet immer eine Doppelschicht aus PCM **26** und PES **6**. Die ersten zwei Tauchzyklen führen zu keinem nennenswerten Schichtaufbau, aber dann kann man ein stetiges und annähernd lineares Ansteigen der Schichtdicke (die proportional zur Absorption ist) beobachten. Nach 8 Doppelschichten wird der Schichtaufbau unterbrochen. Die Probe wird über Nacht in der PCM-Lösung stehengelassen. Anschließend wird die Adsorption weiterer Doppelschichten fortgesetzt bis zu einer Zahl von 13 Tauchzyklen. Auch der zweite Teil des Schichtaufbaus zeigt einen stetigen linearen Verlauf, der Abbruch nach 13 Tauchzyklen war willkürlich.

Dieses Experiment zeigt deutlich, daß der Einsatz des Poly(ether-sulfone)s **6** für den Multischichtaufbau geeignet ist. Der Grenzwert des Schichtaufbaus, also die Zahl der Tauchzyklen, bei denen sich die Schichtdicke nicht mehr erhöht bzw. die Schicht vielleicht sogar kollabiert, konnte noch nicht bestimmt werden.

Interessant ist auch die Frage nach der Stabilität der Polyanionenlösungen. In einem weiteren Experiment wurde dieser Frage nachgegangen und dieselbe Probenlösung nach einem Zeitraum von drei Monaten wiederum zum Schichtaufbau eingesetzt. Die Versuchsbedingungen bleiben identisch. Die graphische Analyse der UV/VIS-Messungen zeigt in Abb. 5-5, daß der Schichtaufbau mit der gealterten Lösung unregelmäßiger verläuft als mit der frisch angesetzten Lösung. Die Ruhephasen über Nacht führen sowohl bei Stehenlassen der Multischicht in PCM (Zyklus 6 zu 7) als auch bei Belassen der Multischicht in Wasser (Zyklus 14 zu 15 bzw. 18 zu 19) zu einem Anstieg des Adsorptionsmaximums, was im Endeffekt zur Kollaboration der gesamten Multischicht führte. Es empfiehlt sich also, bei den Physisorptionen stets frisch angesetzte Polyanion- und genauso auch Polykationlösungen zu verwenden.

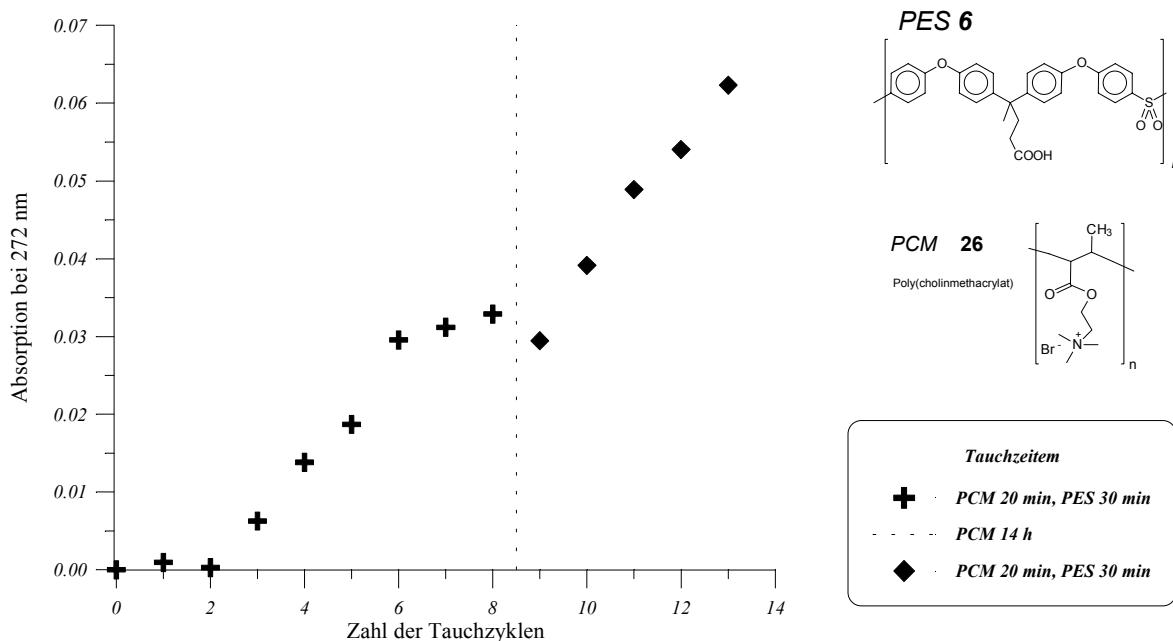


Abb. 5-4: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von Poly(cholinmethacrylat) **26** als Polykation und Poly(ether-sulfon) **6** als Polyanion (unter Verwendung von frisch angesetzten Polyelektrolytlösungen)

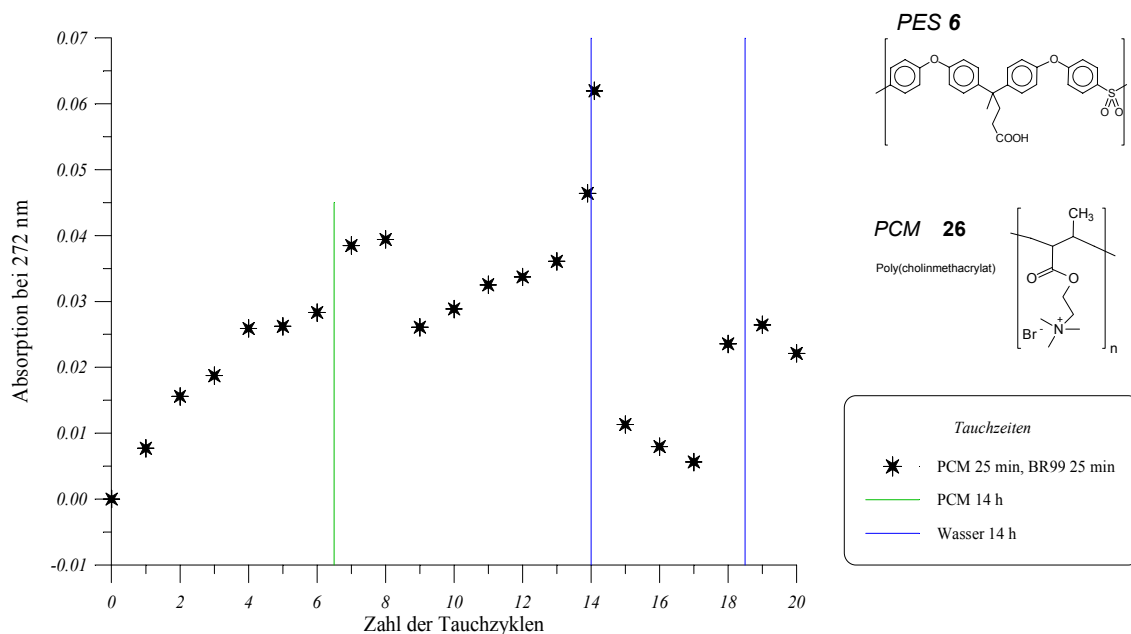


Abb. 5-5: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von Poly(cholinmethacrylat) **26** als Polykation und Poly(ether-sulfon) **6** als Polyanion (unter Verwendung von 3 Monate gealterten Polyelektrolytlösungen)

Oligoanionen mit Sulfonatanteil 22a-22c

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Qualität des Schichtaufbaus wurde bei Einsatz des Oligoanions mit dem höchsten Sulfonatanteil **22a** untersucht. Die Entwicklung der Absorptionsmaxima im Verlauf des Schichtaufbaus ist in den Abbildungen **5-6** bis **Abb. 5-9** dargestellt.

Zunächst wurde reines DMSO als Lösungsmittel für das Oligoanion **22a** gewählt; als nach wenigen Tauchzyklen kein nennenswerter Schichtaufbau beobachtet wurde, wurde die Lösung mit etwas Wasser verdünnt (s. Tab. 5-6), um die Dissoziation der Carbonsäure zu verstärken. Nach der Zugabe von Wasser ist bei den parallel durchgeführten Schichtaufbauten 1 und 2 (s. **Abb. 5-6** und **Abb. 5-7**) der Anstieg des Absorptionsmaximums zu beobachten, d.h. ab dann bauten sich die Multischichten auf. Der Schichtaufbau erfolgt in beiden Fällen stetig und annähernd linear. Im ersten Fall wurde zur Erhöhung der Tauchzyklen wieder der Laborroboter eingesetzt, so daß eine Zahl von fast 45 Doppelschichten gestapelt werden konnte (s. **Abb. 5-6**). Allerdings scheint ab etwa 35 Tauchzyklen der Grenzwert des Schichtaufbaus erreicht zu sein, den ab dieser Zahl von Zyklen erhöht sich das Absorptionsmaximum nicht mehr.

Der Versuch, alleine mit DMSO als Lösungsmittel und **22a** als Oligoanion Schichtaufbau zu betreiben, erwies sich als nicht durchführbar, wie **Abb. 5-8** zeigt. Dagegen konnte mit einem Gemisch aus THF und Wasser als Lösungsmittel für das Oligoanion **22a** ein sehr regelmäßiger und stetiger Multischichtaufbau realisiert werden (s. **Abb. 5-9**). Nach acht Tauchzyklen wurde der Versuch abgebrochen, aber es ist zu erwarten, daß auch hier eine größere Zahl von Doppelschichten gestapelt werden könnte.

Die beiden Oligoanionen mit mittlerem bzw. kleinerem Sulfonatanteil (**22b** bzw. **22c**) wurden in einer DMSO-Wasser-Mischung gelöst und aus diesen Lösungen wurden die Oligoanionen auf die Schichten adsorbiert. Beide Experimente zum Multischichtaufbau können als gelungen bezeichnet werden. Im Fall von **22b** wurden 16 Doppelschichten gestapelt. Bei **22c** wurde durch Einsatz des Laborroboters die Zahl der Tauchzyklen stark erhöht und es wurde nach 30 Tauchzyklen abgebrochen, wobei hier die Grenze der Stapelbarkeit noch nicht erreicht ist.

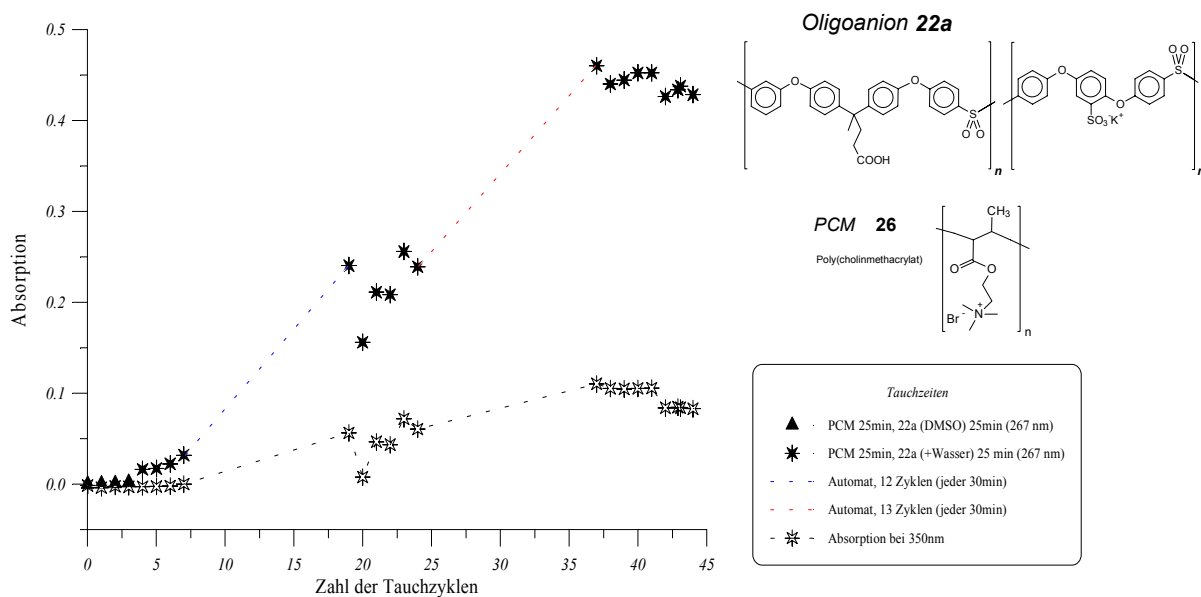


Abb. 5-6: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM **26** als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil **22a** (DMSO als Lösungsmittel, nach 3 Zyklen plus Wasser)

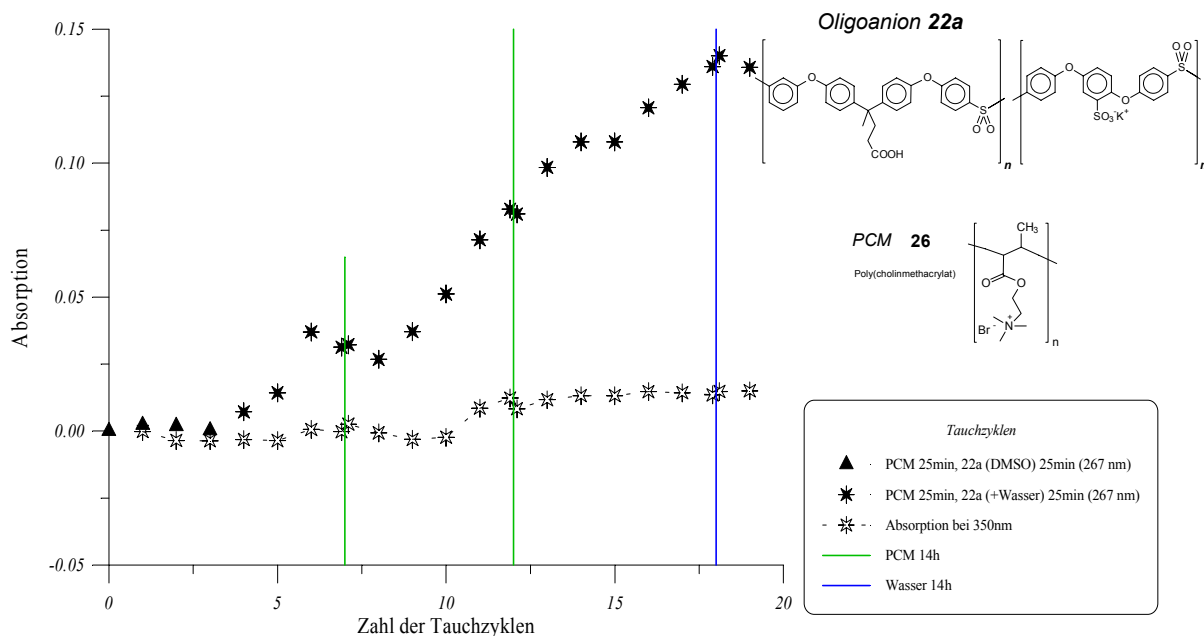


Abb. 5-7: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM **26** als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil **22a** (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)

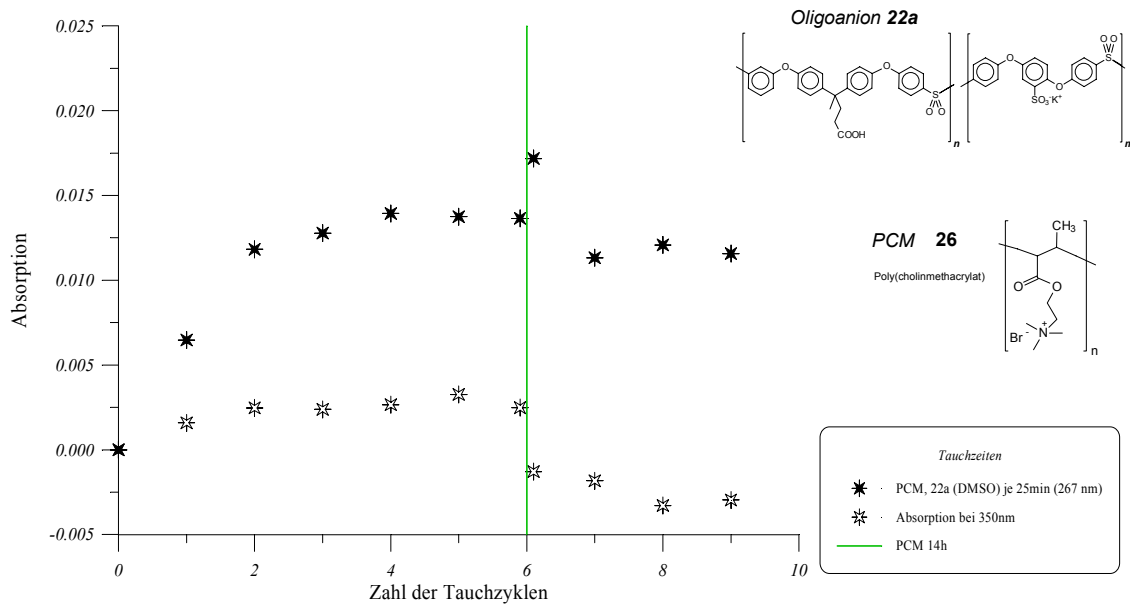


Abb. 5-8: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (nur DMSO als Lösungsmittel)

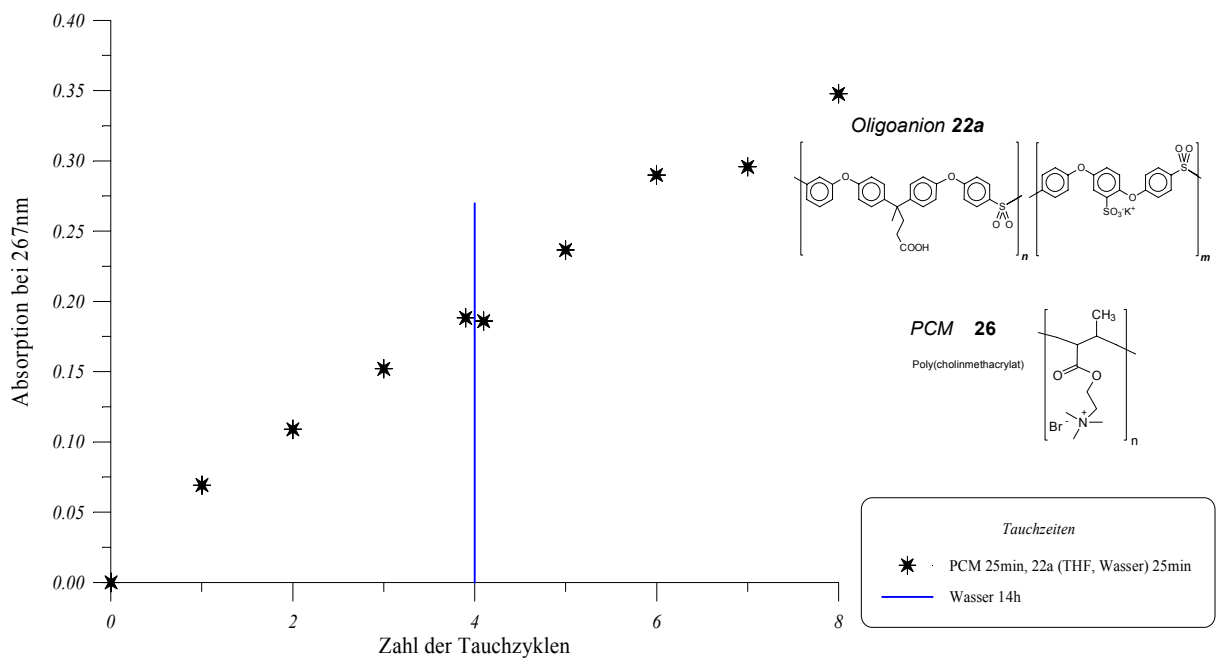


Abb. 5-9: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (THF als Lösungsmittel)

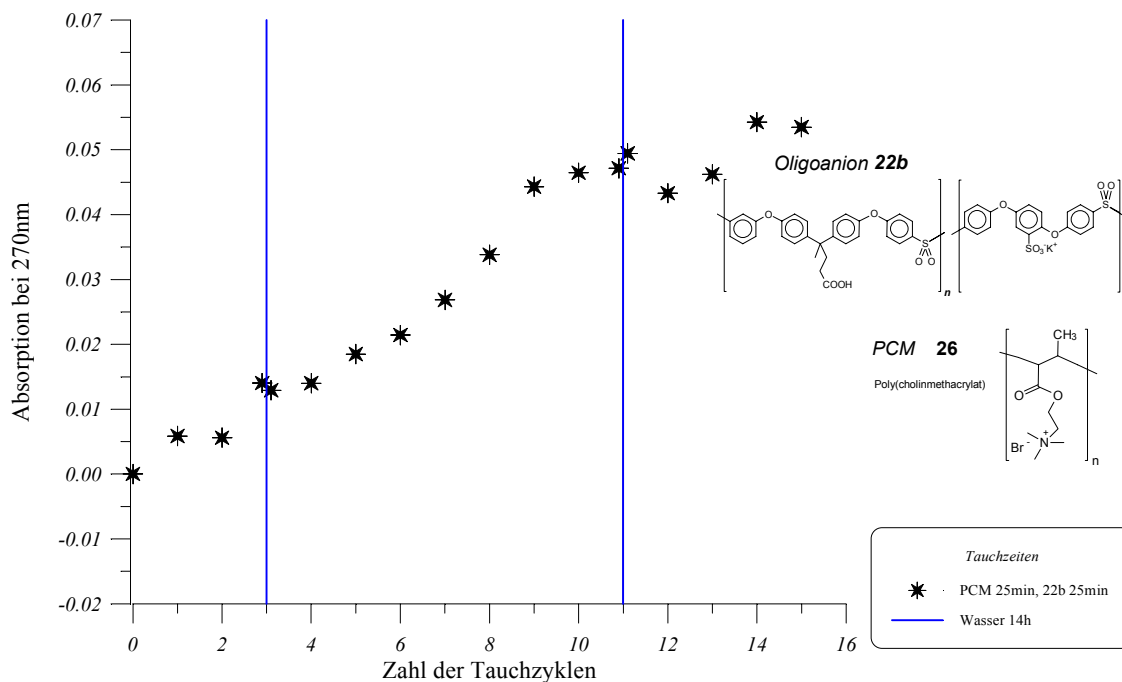


Abb. 5-10: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22b (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)

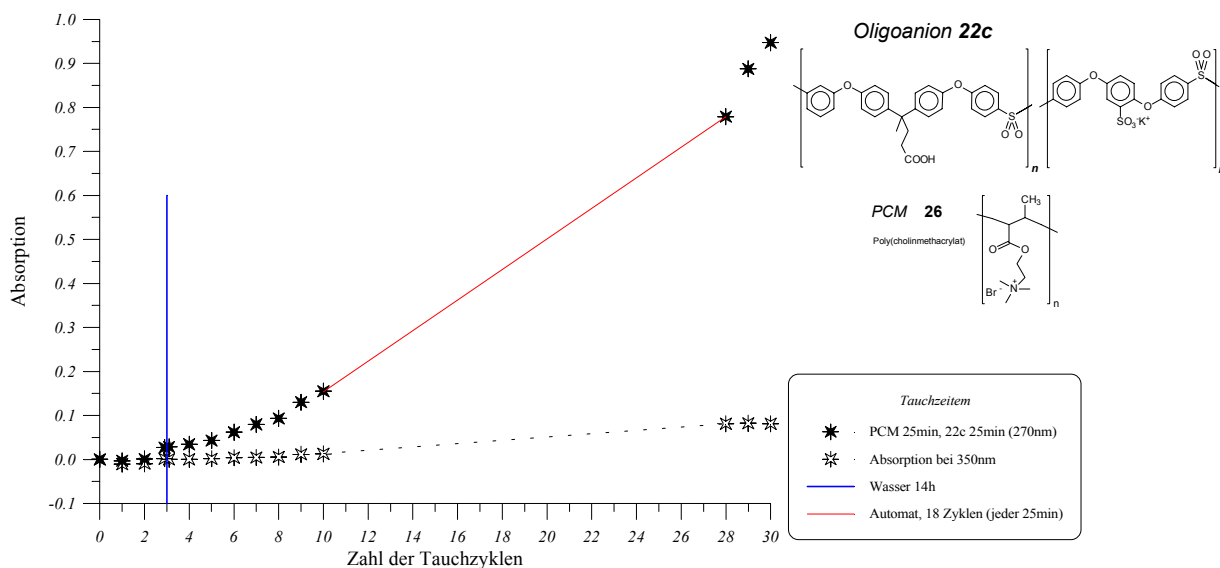


Abb. 5-11: Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22c (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)

5.2.3 Röntgenstreuung

Eine weitere Analysenmethode zur Bestimmung der Eigenschaften von Multischichtsystemen ist die Röntgenstreuungsmethode (XRR). Im Gegensatz zur UV/Vis-Spektroskopie ist die XRR aber nicht für Standardmessungen während des Schichtaufbaus geeignet, da der apparative Aufwand hierbei zu groß ist. Exemplarisch wurden zwei, unter Einsatz des Poly(ether-sulfon)s **6** aufgebaute, Multischichtsysteme untersucht. Die beiden Multischichtsysteme unterscheiden sich lediglich durch die Zahl der Tauchzyklen, die bewußt klein gehalten wurde.

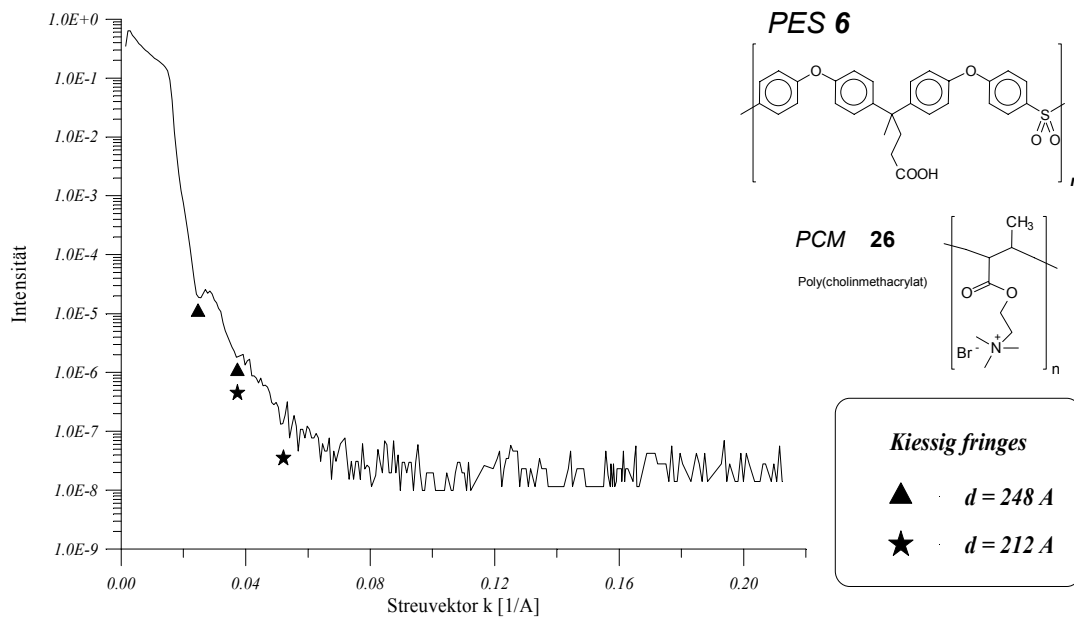


Abb. 5-12: Ergebnisse der XRR-Messungen der Multischicht aus PCM/PES **6** (x2):
Intensität der Röntgenstreuung als Funktion des Streuvektors

Die Ergebnisse der XRR-Experimente sind in Abb. 5-12 und Abb. 5-13 graphisch dargestellt. Es ist jeweils die Intensität der Röntgenstreuung als Funktion des Streuvektors aufgetragen. Im Fall der Doppelschicht sind zwei Paare von Kiessig Fringes (markiert in Abb. 5-12) bzw. im Fall der Vierfachsicht nur schwach ein Paar von Kiessig Fringes (s. Abb. 5-13) zu beobachten. Ein Paar von Kiessig Fringes ist jeweils das Resultat von Reflexen, die durch eine interne Schichtstruktur der untersuchten Probe hervorgerufen werden und somit ein Strukturbeweis für das wirkliche Vorhandensein eines Multischichtsystems¹¹⁹. Die Differenzen des Streuvektors eines Paares von Kiessig Fringes wird in die Bragg-Gleichung eingesetzt, und man erhält als Ergebnis den Abstand d zwischen zwei Schichten. Mittels der

Röntgenstreuungsmethode konnte also zumindest für das Poly(ether-sulfon) **6** bewiesen werden, daß die Schichten sich tatsächlich zu Multischichten stapeln lassen. Weitere XRR-Untersuchungen an den verschiedenen Oligo/Polyanionen mit unterschiedlichen Tauchzyklen wären wünschenswert, um klarere Aussagen über die Qualität der Multischichten treffen zu können.

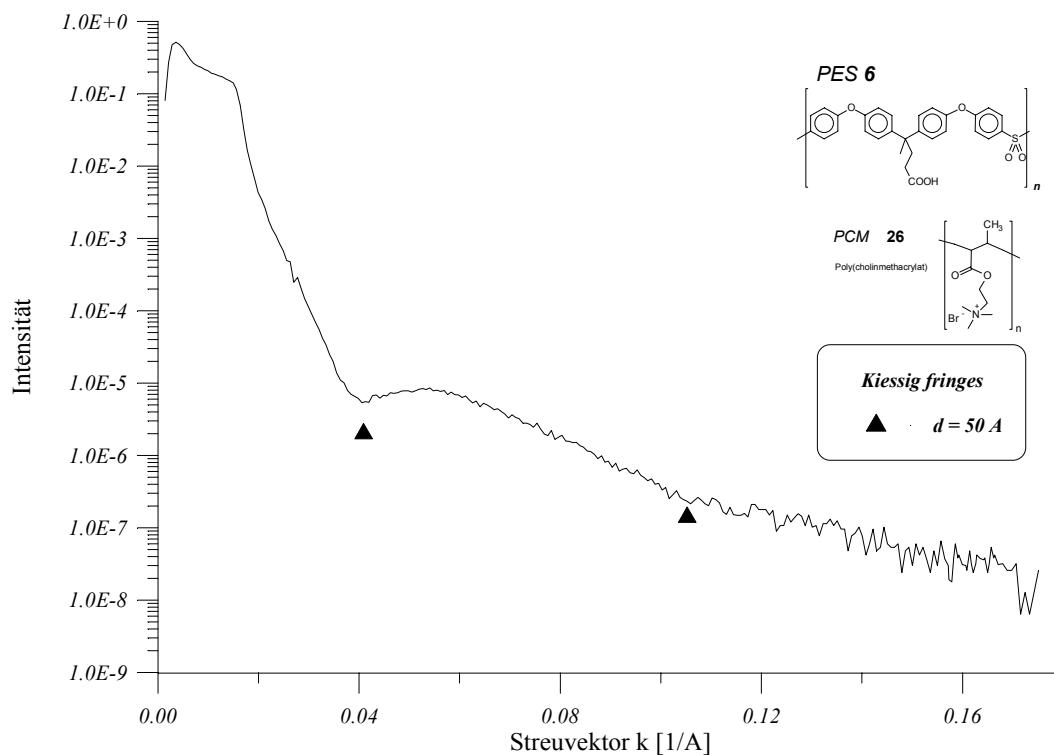


Abb. 5-13: Ergebnisse der XRR-Messungen der Multischicht aus PCM/PES **6** (x4):
Intensität der Röntgenstreuung als Funktion des Streuvektors

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e wurden in diesem Kapitel als Bausteine für den Aufbau von molekularen Multischichtsystemen auf Basis von Polyelektrolyten genutzt. Als Polyanionen wurden zum einen das funktionalisierte Poly(ether-sulfon) **6** und zum anderen oligomere Sulfonether **22a-c**, die neben der Carboxylatgruppe noch Sulfonatgruppen als anionische Funktionalitäten tragen, eingesetzt. Mithilfe der Self-Assembly-Methode nach Decher wurde die elektrostatische Anziehung zwischen positiven und negativen Ladungen als treibende Kraft für den Aufbau genutzt wird.

Die Kontrolle des Schichtaufbaus erfolgte über UV/Vis-Messungen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel ausgetestet, wobei sich z.B. DMSO/Wasser-Mischungen für die oligomeren Sulfonether mit Sulfonatanteil **22a-c** als sehr geeignet erwiesen. Es konnten bis zu 45 Doppelschichten realisiert werden.

Mittels Röntgenstreuung konnten am Beispiel des funktionalisierten Poly(ether-sulfon)s **6** Streureflexe beobachtet werden und somit eine interne Schichtstruktur innerhalb der Probe nachgewiesen werden.

Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte es sein, die grundlegenden Erkenntnisse der Realisierbarkeit von Multischichten auf Basis von funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en zu vertiefen. Es steht noch aus, die Grenze der Stapelbarkeit dieser Systeme zu bestimmen. Die bisher nur exemplarisch angewandte Methode der Bestimmung der Schichtabstände mittels Röntgenstreuung sollte auf alle Systeme ausgeweitet werden.

5.4 Experimenteller Teil

Chemikalien, Geräte und Techniken

Die Edukte und Lösungsmittel für die Kondensation wurden analog zu 2.4 vorbereitet. Das 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz **21** wurde von Fluka bezogen.

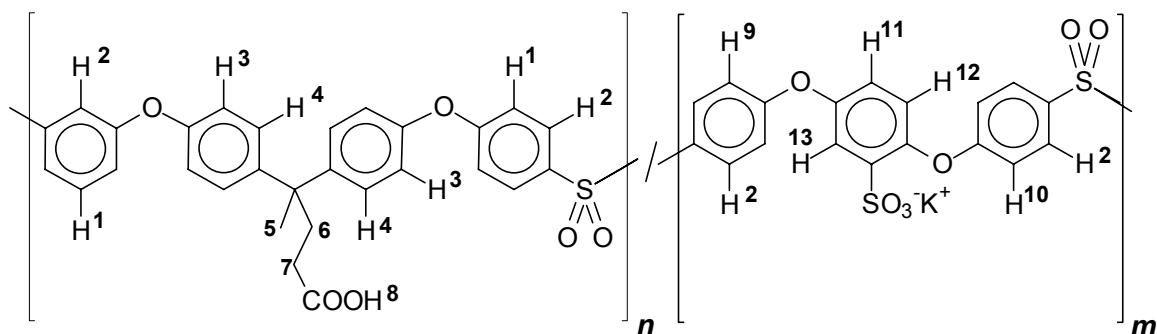
Synthese der Polyanionen 22a-c

4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure **1** und 2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure-Kaliumsalz **21** wurden in einer Mischung aus trockenem DMSO und trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von K_2CO_3 (s. Tab. 5-2) wurde das Gemisch unter Rühren und unter Inertgasatmosphäre (Argon) 4h auf $170^\circ C$ erhitzt, um entstehendes Wasser mit Toluol als azeotropem Schlepper zu entfernen. Dann wurde 4,4'-Dichlordiphenylsulfon **3**, gelöst in 20ml trockenem Toluol und 20ml DMSO zu der Suspension gegeben. Nach weiteren 15h Erhitzen auf $170^\circ C$ wurden Toluol und Wasser abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100ml THF und 50ml konz. HCl versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit THF ausgeschüttelt; die THF-Phasen wurden gesammelt und eingengt. Durch sehr langsames Eintropfen dieser viskosen Lösung in ca. 2500ml dest. Wasser wurde das Rohprodukt erhalten, welches nach 20h intensivem Rühren abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen wurde. Das Polyanion wurde dann in 50ml THF gelöst und in 1000ml Petrolether gefällt. Das Produkt, ein farbloses amorphes Pulver, wurde 3d lang bei $80^\circ C$ im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten sowie die weiteren experimentellen Daten sind in Tab. 5-2 aufgeführt.

Tab. 5-2: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligoanionen **22a-c**

22	Einwaage 1	Einwaage 21	Einwaage 3	K_2CO_3	DMSO/ Toluol	Ausbeute
	[g] ([mmol])	[g] ([mmol])	[g] ([mmol])		[g]	
a	2.8633 (10)	4.5654 (20)	8.6148 (30)	6.9	100/60	11.4 (87%)
b	2.8633 (10)	2.2827 (10)	5.7432 (20)	4.2	80/80	9.0 (89%)
c	5.7266 (20)	2.2827 (10)	8.6148 (30)	7.0	100/60	12.9 (92%)

H-NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 1.59$ {s, $\text{CH}_3(5)$ }, 2.02 {t, $^3J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2(6)$ }, 2.38 {t, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2(7)$ }, 6.85 - 6.87 {m, H(11), H(12)}, 7.00 - 7.12 {m, H(1), H(3), H(9), H(10)}, 7.12 - 7.15 {m, H(13)}, 7.24 - 7.29 {m, H(4)}, 7.64 - 7.67 {m, $\text{H}_{\text{Chorphenylendgruppen}}$ }, 7.85 - 7.93 {m, H(2)} [ppm]



Tab. 5-3: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Polyanionen **22a-c**

	DSC	Thermogravimetrie				
	T_g (2. Aufheizen)	Δm [%]				
22		100°C	150°C	200°C	240°C	300°C
a	114.7°C	1.1	2.7	3.6	4.5	-
b	111.7°C	2.1	5.7	7.4	10.2	-
c	131.4°C	1.7	2.5	3.4	3.5	-

Tab. 5-4: Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an **22a-c**

22	n	m	M_w	M_n	M_w / M_n	\varnothing Bausteine
			[g/mol]	[g/mol]		
a	3	4	1 300	820	1.6	3,4
b	3	6.4	2 100	1 200	1.8	5,1
c	9	19	2 900	1 600	1.8	6,9

Tab. 5-5: Elementaranalysen von **22a-c**

22	berechnet ¹	berechnet ²	% C	% C	% H	% H	% S	% O
			ber. ²	gef.	ber. ²	gef.	ber. ²	ber. ²
a	C ₆₅ H ₄₈ S ₅ O ₂₀	C ₅₅ H ₄₂ S ₄ O ₁₇ Cl ₂	55.94	49.65	3.57	3.50	11.61	22.91
b	C ₄₇ H ₃₆ S ₃ O ₁₃	C ₆₀ H ₄₆ S ₄ O ₁₇ Cl ₂	58.88	59.48	3.78	4.73	9.95	21.70
c	C ₇₆ H ₆₀ S ₄ O ₁₉	C ₁₃₁ H ₁₀₃ S ₇ O ₃₃ Cl ₂	63.09	61.70	4.18	4.69	8.86	21.03

¹ berechnet für optimale Umsetzung der Edukte, d.h. für Polymere

² berechnet für Oligomere; Polymerisationsgrad aus GPC (s. Tab. 5-4)

Tab. 5-6: Vorbereitung der Polyanionen für den Schichtaufbau

<i>Polyanion</i>	<i>Einwaage</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Base</i>	<i>Bemerkung</i>	
PES 6	50mg	14 ml DSMSO	25mg Na ₂ CO ₃ , 10mg NaOH	./.	Abb. 5-4
PES 6	50mg	14 ml DSMSO	25mg Na ₂ CO ₃ , 10mg NaOH	abfiltriert nach 3 Monaten	Abb. 5-5
22a	50mg	14ml DMSO, 2ml H ₂ O (nach 3 Schichten)	38mg Na ₂ CO ₃	abfiltriert	Abb. 5-6
22a	50mg	14ml DMSO, 2ml H ₂ O (sofort)	38mg Na ₂ CO ₃	abfiltriert	Abb. 5-7
22a	50mg	14ml DMSO	./.	./.	Abb. 5-8
22a	50mg	10ml THF, 6ml H ₂ O	./.	./.	Abb. 5-9
22b	50mg	14ml DMSO, 2ml H ₂ O	44mg Na ₂ CO ₃	abfiltriert	Abb. 5-10
22c	50mg	14ml DMSO, 2ml H ₂ O	44mg Na ₂ CO ₃	abfiltriert	Abb. 5-11

Multischichtaufbau durch Eintauchverfahren

Materialien: Das Wasser für alle Experimente wurde deionisiert und gereinigt mit einem Elgastat Maxima der Firma Elga (Widerstand 18.2M Ω). Das verzweigte Poly(ethylenimin) **23** wurde bezogen bei Aldrich. PAMPS **24** wurde analog Literatur¹²⁰ und Poly(cholinmethacrylat) PCM **26** ebenfalls nach bekannter Vorschrift¹²¹ gewonnen, beide Polymere wurden vom Arbeitskreis Laschewsky zur Verfügung gestellt.

Vorbereitung der Polyelektrolyte: Es wurden 50mg des polymeren Anions in geeignetem Lösungsmittel gelöst (s. Tab. 5-6), dann wurde in den meisten Fällen noch etwas Base (NaOH oder Na₂CO₃) zugegeben, teilweise einige Stunden nachgerührt, bevor der ungelöste Anteil an Base abfiltriert wurde.

Aufbau der Multischichten:

a) Proben für die UV/Vis-Messungen: Als Träger für die Multischichten wurden Quarz-Plättchen benutzt, welche analog Literatur¹²² gereinigt und vorbereitet wurden. Als Grundlage wurde jeweils zunächst eine Doppelschicht aus verzweigte Poly(ethylenimin) **23** als Polykation und PAMPS **24** als Polyanion auf den Träger aufgebracht. Die Multischichten wurden dann aufgebaut durch abwechselndes Eintauchen der Quarzplättchen in die Lösung des Polykations Poly(cholinmethacrylat) PCM **26** und des jeweiligen Polyanions (**6**, **22a**, **22b** oder **22c**) jeweils 20 Minuten. Zwischen jedem Tauchgang wurde das Quarzplättchen nacheinander in drei Bechergläser voll destilliertem Wasser eingetaucht, um überschüssige anhängende Lösung zu entfernen. Nach jeder Doppelschicht wurde das Quarzplättchen trockengeföhnt, um dann von der bestehenden Multischicht ein UV/Vis-Spektrum aufzunehmen. Bei längeren Experimenten wurde das Quarzplättchen über Nacht in destilliertem Wasser aufbewahrt. In einigen Experimenten wurde auf einen Laborroboter zurückgegriffen, der den Ablauf des Tauchverfahrens auch über Nacht ohne Beaufsichtigung durchführen konnte, allerdings ohne zwischenzeitliche Kontrolle der Schichten mittels UV/Vis-Spektroskopie.

b) Proben für die Röntgenmessungen: Exemplarisch wurde das Poly(ether-sulfon) **6** gewählt, um die Multischichten mit Hilfe der XRR zu untersuchen. Als Träger wurde hier auf Silicium-Plättchen zurückgegriffen, welche mit der Standardgrundsicht aus PEI und PSPM **25** vorbereitet wurden. Es wurden 2 Schichtsysteme aufgebaut, zum einen aus 2 Doppelschichten PCM / PES **6** bestehend, zum anderen aus 4 solchen Doppelschichten aufgebaut. Beide Multischichten wurden dann mittels XRR untersucht.

UV/Vis-Spektroskopie: Mit einem SLM-AMINCO DW-2000 Spektrometer wurden die UV/Vis-Spektren der Multischichten im Doppelstrahl aufgenommen. Als Referenz wurde ein gereinigtes Quarz-Plättchen eingesetzt.

Röntgenreflexmessungen: Die Röntgenstreuuntersuchungen wurden mittels eines Siemens D5000 Diffraktometers für Einfallswinkel unter $4,5^\circ$ aufgenommen (unter Einsatz von CuK_α -Strahlung und einem sekundären Graphit Monochromator). Um den Strahl optimal zu fokussieren, wurde die Schneide eines Messers einige μm oberhalb der Probenoberfläche plziert. Die erhaltenen Meßdaten wurden auf einen Einheitswinkel normiert und um den Faktor der Hintergrundstreuung korrigiert. Als Grundlage der Analyse der Meßdaten gilt ein Iterationsformalismus, der sich von der Fresnels Gleichung¹²³ ableitet.

5.5 Literatur

105. a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1007 (1917); b) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935)
106. G. Decher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41**, 793 (1993)
107. L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen, L. Chi, H. Fuchs, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 509 (1997)
108. A. Ullmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press; Boston, New York, Tokio, Toronto (1991)
109. N. Venkatasubramanian, D. Dean, F.E. Arnold, *Polym. Preprints* **37**, 354 (1996)
110. F. Wang, T. Chen, J. Xu, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 135 (1998)
111. C. A. Linkous, D. Slattery, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **68**, 122 (1993)
112. H. Fu, L. Jia, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1231 (1996)
113. a) J. Lin, D.C. Sherrington, *Macromolecules* **25**, 7107 (1992); b) H. Takahashi, K. Horie, T. Yamashita, A. Machida, D. Hannah, D. C. Sherrington, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2703 (1996); c) D. Hannah, D. C. Sherrington, *J. Mater. Chem.* **7**, 1985 (1997)
114. Y. Okamoto, T. K. Kwei, *Polym. Mater. Encycl.* **9**, 6863 (1996)
115. G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210/211**, 831 (1992)
116. G. Decher, J.-D. Hong, *Makromol. Chem.. Macromol. Symp.* **46**, 321 (1991)
117. G. Decher, J.-D. Hong, Europäisches Patent Nr. 0472 990 A2
118. A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, M. Kauranen, A. Persoons, *Angew. Chem.* **109**, 2899 (1997)
119. A. Delcorte, P. Bertrand, X. Arys, E. Wischerhoff, B. Mayer, A. Laschewsky, *Surface Science* **366**, 149 (1996)
120. Broschüre: *AMPS[®] Monomer* der Firma Lubrizol (UK)
121. P. Köberle, A. Laschewsky, D. van den Boogaard, *Polymer* **33**, 4029 (1992)
122. G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1430 (1991)
123. J. Lekner, *Theory of Reflection*, *Martinus Nijhoff Publishers*, Dordrecht (1987)

6 Polymeranaloge Reaktionen (Graft- und Hyperbranched-Seitenketten durch Pffropfung von Oligoamiden)

6.1 Einleitung

6.1.1 Polymeranaloge Reaktionen

Als polymeranaloge Reaktionen werden Reaktionen an Polymeren bezeichnet, bei denen keine Änderung des Polymerisationsgrades eintritt⁴. Die funktionellen Gruppen der Makromoleküle reagieren im Grunde wie diejenigen der entsprechenden niedermolekularen Verbindungen, daher werden die niedermolekularen Systeme oft als Modellverbindungen der Makromoleküle angesehen. Dennoch sind einige Besonderheiten bei polymeranalogen Reaktionen zu beachten, da die funktionellen Gruppen in der Regel an der Polymerhauptkette fixiert sind. Die Konzentration an funktionellen Gruppen wird weniger durch die Menge an Lösungsmittel sondern vielmehr durch die Abstände zwischen benachbarten funktionellen Gruppen am Polymer bestimmt.

Ist bei einer Reaktion der funktionellen Gruppen der Umsatz unvollständig, dann enthält das Polymermolekül neben umgesetzten auch Anteile an nicht umgesetzten funktionellen Gruppen. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Verbindungen sind bei den polymeranalogen Reaktionen die Ausgangsstoffe nicht von den Produkten zu trennen.

6.1.2 Graft- und Pffropfpolymerere: Stand der Forschung

Vereinigt man in einem Polymer verschiedene Grundbausteine als Sequenzen innerhalb der Hauptkette, so spricht man von Blockcopolymeren (s. Kapitel 4). Als Pffropfpolymerere werden verzweigte Makromoleküle bezeichnet mit unterschiedlichen Grundbausteinen in Haupt- und Seitenkette, die Verknüpfungsstellen befinden sich also bei Pffropfpolymeren längs der Hauptkette. Pffropfcopolymerere können dadurch erzeugt werden, daß auf dem Ausgangspolymeren Seitenzweige aufwachsen. Es können aber auch vorgebildete Polymerere mit der Hauptkette verknüpft werden.

Handelt es sich bei den angepfropften Seitenketten um lineare Ketten, spricht man auch von *Graft-Polymeren*. Wählt man dagegen die Reaktionspartner so, daß verzweigte Seitenäste entstehen, werden diese Seitenketten als *Hyperbranched* bezeichnet.

Graftcopolymere werden oft hergestellt, um die Verträglichkeit unverträglicher Polymere zu verbessern. Andere Graftcopolymere wurden hergestellt, um wasserlösliche Systeme mit guten elektrischen Leitfähigkeiten zu generieren (z.B. aus Polypyrrolen mit Polyamiden oder Polyimininen als Graftseitenketten¹²⁴). Durch Pfropfung von PMMA-Macromonomeren an perfluoriertes PMMA konnten Graftcopolymere mit besonders guten Oberflächeneigenschaften hergestellt werden¹²⁵. Auch über Ringöffnungmechanismen können geeignete Monomere wie z.B. 2-Methyl-2-oxazolin an Polymerhauptketten angepfropft werden¹²⁶. Nach anionischer Deaktivierung konnten an Poly(ether-ether-ke-ton-ke-ton)e Graftketten aus Polystyrol angepfropft werden¹²⁷.

Für verzweigte (hyperbranched) Polymere¹²⁸ gibt es zahlreiche Beispiele, aber es ist bis jetzt wenig bekannt über hochverzweigte Seitenketten, die an lineare Polymere angepfropft wurden.

6.1.3 Ziel und Aufgabenstellung

In diesem Teil der Arbeit wurde die Reaktivität der Carbonsäureseitengruppe genutzt, um über polymeranaloge Reaktionen Polyamide anzukondensieren. Durch Pfropfung sollen schrittweise Kammpolymere, d.h. Polymere mit linearen Seitenketten, sowie auch verzweigte Seitenketten (sogenannte Hyperbranched-Systeme) realisiert werden. Es sollten aromatische Aminocarbonsäuren und Aminodicarbonsäuren als Monomere für die anzuknüpfenden Polyamide eingesetzt werden.

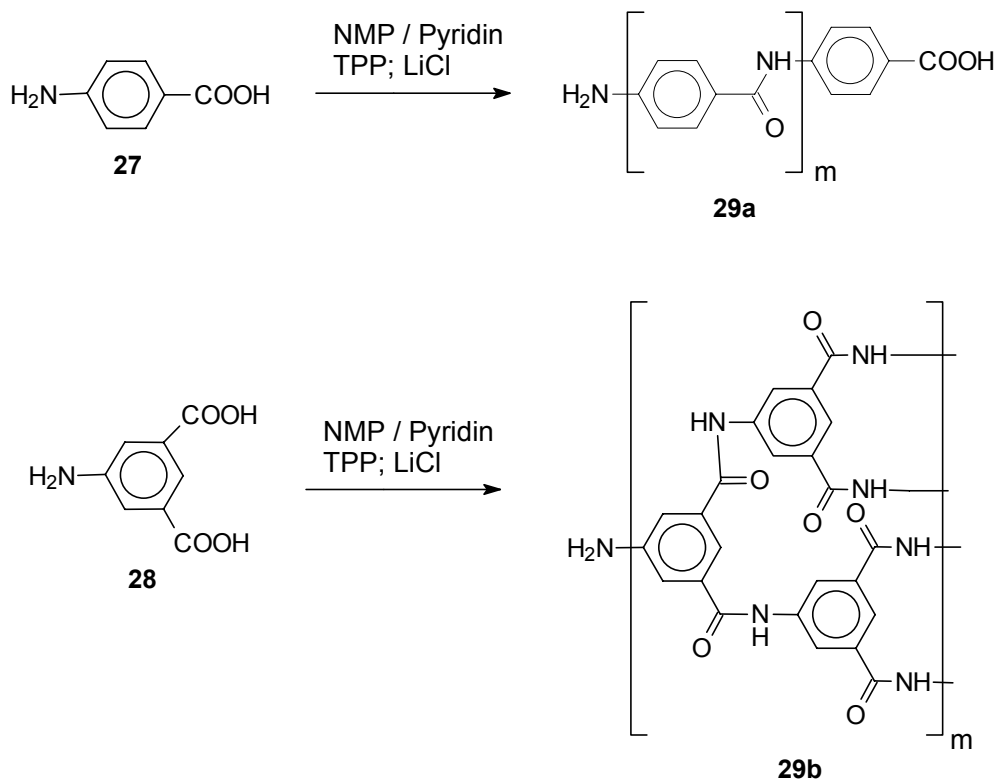
Damit können nicht nur chemisch interessante Strukturen generiert werden, sondern es werden auch Produkte geschaffen, die z.B. zur Stabilisierung von Blends nützlich sein können.

6.2 Diskussion und Ergebnisse

6.2.1 Lineare und verzweigte Polyamide als Modellverbindungen

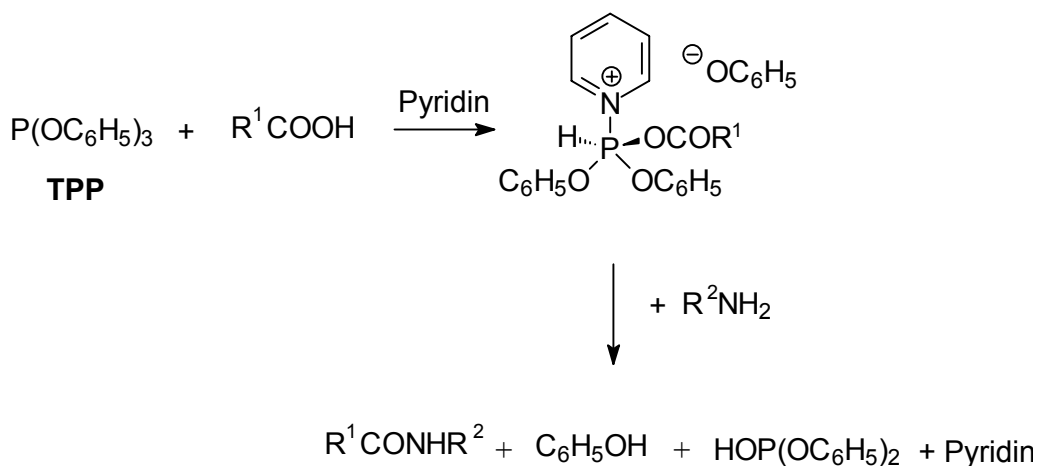
Zunächst wurden Modellverbindungen hergestellt, um die Bedingungen zu testen, unter denen die aromatischen Aminocarbonsäuren kondensieren. Als Grundlage wurden die Yamazaki-Bedingungen^{129, 130} gewählt, mit denen bereits hier im Arbeitskreis aromatische Dicarbonsäuren erfolgreich mit aromatischen Diaminen zu Polyamiden umgesetzt wurden¹³¹.

In diesem Kapitel sollen auf Basis der Oligo(ether-sulfon)e (**5c,d**) mit phenolischen Endgruppen und Carbonsäurefunktionen in der Seitenkette Graft- bzw. Hyperbranched-Seitenketten aufgebaut werden. Als Bausteine für die Graft-Polymere wurde 4-Aminobenzoesäure **27** gewählt und als Basis der Hyperbranched-Systeme wurde auf 5-Aminoisophthalsäure **28** verwendet (s. **Schema 6-1**).



Schema 6-1: Synthese von Modellpolyamiden unter Yamazaki-Bedingungen¹²⁹

Als Kondensationsreagentien wurden Triphenylphosphit TPP und Pyridin eingesetzt. Der Reaktionsmechanismus der Kondensation verläuft über ein N-Phosphoniumsalz des Pyridins und anschließende Aminolyse (s. Schema 6-2). Durch Zugabe von Metall-Salzen, wie z.B. dem hier eingesetzten Lithiumchlorid, wird die Löslichkeit der entstehenden Polyamide verbessert und man gelangt zu höheren Molekulargewichten.

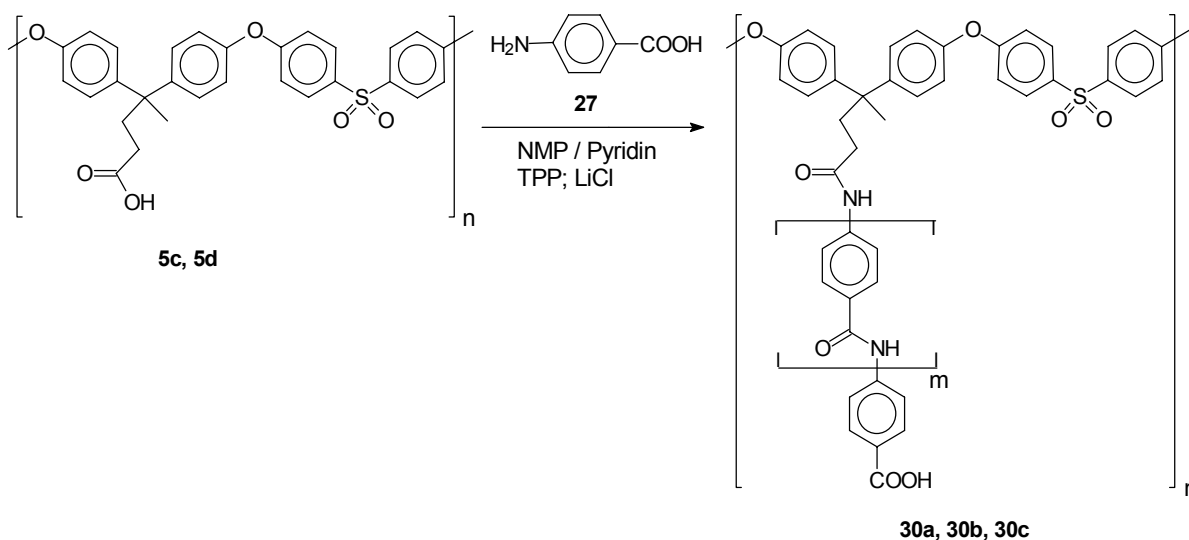


Schema 6-2: Reaktionsmechanismus der Kondensation unter Yamazaki-Bedingungen¹²⁹

Daß die Kondensation der Aminocarbonsäuren zu Polyamiden führt, zeigt bereits die hohe Viskosität des Reaktionsgemisches der Modellreaktionen. Die Löslichkeit der gewonnenen Modell-Polyamide **29a** und **29b** ist sehr gering, auch in DMSO, so daß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

6.2.2 Stufenweise Anbindung von 4-Aminobenzoesäure an Oligo(ether-sulfon)e (Graft-Polymere)

Es wurden die Erfahrungen, die bei der Synthese der Polyamide gewonnen wurden, genutzt, um 4-Aminobenzoesäure als aromatische Aminocarbonsäure an die Carbonsäureseitenkette von Oligo(ethersulfon)en nach der Yamazaki-Methode anzukondensieren (s. **Schema 6-3**). Die Ergebnisse der analytischen Methoden (NMR- und FTIR-Spektroskopie, GPC und Thermogravimetrie) werden im folgenden beschrieben.



Schema 6-3: Pfropfung der Oligo(ether-sulfone) **5c,d** durch Direktkondensation von 4-Aminobenzoesäure

Charakterisierung

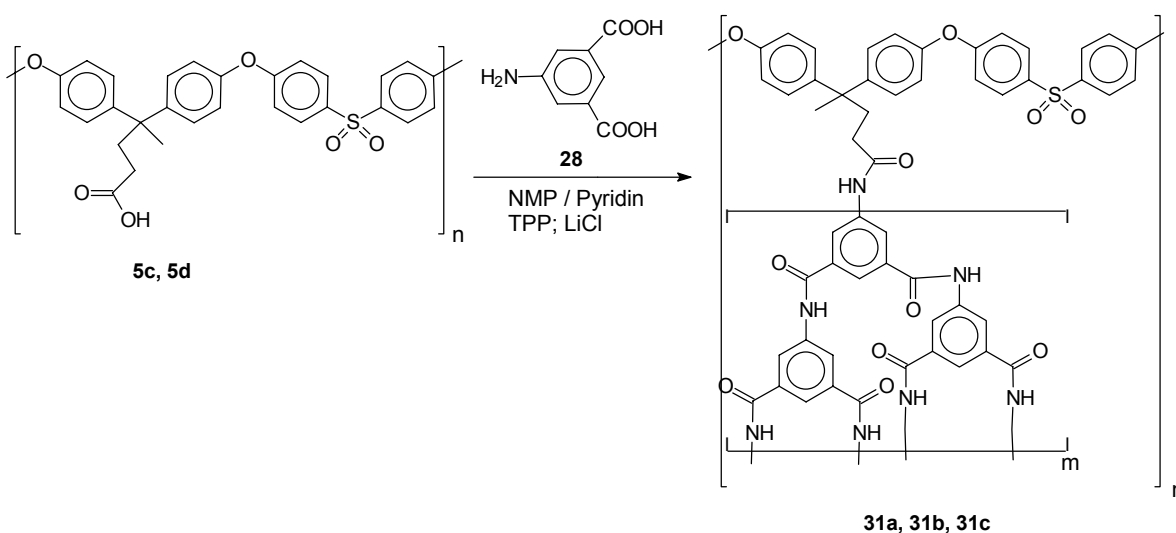
Die Produkte der Pfropfungsreaktionen sind relativ schwer zu lösen. Auch in DMF, DMSO oder NMP konnten die Pfropfpolymere **30a-c** nicht vollständig gelöst werden. Dies ist durch die hohe Steifigkeit der Seitenketten zu erklären; die entsprechenden Polyamide aus 4-Aminobenzoesäure sind ebenfalls so gut wie unlöslich.

Die IR-Spektroskopie ist für die Reaktionskontrolle dieser Pfropfungsreaktion sehr aussagekräftig, da durch die Reaktion im Vergleich zu den Edukten neue, IR-aktive Bindungen geknüpft werden. Die beiden Edukte, sowohl die Oligo(ether-sulfone) mit den Carbonsäureseitenketten **30a-c** als auch die 4-Aminobenzoesäure **27**, absorbieren im Carbonylbereich des IR-Spektrums bei ca. $1720\text{-}1740\text{cm}^{-1}$. Durch die Kondensation unter Yamazaki-Bedingungen werden Carbonsäureamid-Bindungen gebildet, die charakteristisch bei etwa 1665cm^{-1} im IR-Spektrum auftreten. Die Produkte der Kondensationsreaktionen, die Graft-Oligo(ether-sulfone) **30a-c**, zeigen alle im Carbonylbereich eine signifikante, starke Absorption bei etwa 1665cm^{-1} . Da zudem jeweils eine schwache Schulter bei ca. 1730cm^{-1} auftritt, kann zwar von einer erfolgreichen und effektiven, aber nicht von einer 100%igen Umsetzung ausgegangen werden. Ob die schwache Schulter bei 1730cm^{-1} von freien Carbonsäuregruppen an den Seitenketten der Oligo(ether-sulfone) oder von nicht vollständig umgesetzter 4-

Aminobenzoesäure **27** stammt, kann alleine mit dieser Analysenmethode nicht geklärt werden.

6.2.3 Stufenweise Anbindung von 5-Aminoisophthalsäure an Oligo(ether-sulfon)e (Hyperbranched-Polymere)

Setzt man anstelle der 4-Aminobenzoesäure bei der Direktkondensation nach Yamazaki bifunktionelle Carbonsäuren ein, entstehen schrittweise hyperbranched Seitengruppen an den Oligo(ethersulfone) **5c,d** (s. Schema 6-4). Im Rahmen dieser Arbeit wurde exemplarisch 5-Aminoisophthalsäure an die funktionalisierten Oligo(ethersulfone) ankondensiert.



Schema 6-4: Pfropfung der Oligo(ether-sulfon)e **5c, 5d** durch Direktkondensation mit aromatischen 5-Aminoisophthalsäure

Charakterisierung

Die Produkte der Pfropfungsreaktionen sind im Gegensatz zu den Pfropfpolymeren auf Basis von 4-Aminobenzoesäure gut in DMF, DMSO oder NMP löslich. Dies ist durch die Flexibilität und die Verzweigungen in den Seitenketten zu erklären; die entsprechenden Polyamide aus 5-Aminoisophthalsäure sind ebenfalls z.B. in DMSO gut löslich.

Der Erfolg der Pfropfung konnte mittels IR-Spektroskopie durch die Carbonsäureamidbande bestätigt werden. Auch die NMR-Spektren zeigen neben den

Signalen der Pfropfpolymeren lediglich Reste des Lösungsmittels NMP, das auch nach mehrmaligem Umfällen nicht zu entfernen war.

Interessant sind die Ergebnisse der GPC-Analysen (s. Tab. 6-6). Es werden einheitliche Verteilungskurven beobachtet, was die Bildung von Hyperbranched-Polyamid-Seitenästen bestätigt. Allerdings fallen die mittels Eichung mit Polystyrol erhaltenen Zahlenwerte für die durchschnittlichen Molmassen höher aus, als sie es nach der Einwaage sein könnten. Dies Unschärfe kann aber durch das völlig unterschiedliche Verhalten von hochverzweigten Systemen gegenüber den linearen Systemen erklärt werden.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die orientierenden Versuche zur Darstellung von Polyamid-Pfropfpolymeren unterschiedlicher Struktur waren erfolgreich. Es wurden an die Oligo(ether-sulfon)e **5c,d** sowohl 4-Aminobenzoesäure zum Aufbau von Graftcopolymeren als auch 5-Aminoisophthalsäure zum Aufbau von hyperbranched Seitenästen angepfropft. Die Produkte der Pfropfungsreaktionen wurden mittels IR-Spektroskopie analysiert. Die Hyperbranched-Systeme erwiesen sich wie erwartet als besser löslich als die Graftpolymeren. Dies erlaubte es, von den verzweigten Pfropfpolymeren NMR-Spektren aufzunehmen sowie GPC-Analysen vorzunehmen, wodurch diese Systeme gut charakterisiert sind.

In nachfolgenden Versuchen wäre es interessant, den Verzweigungsfaktor des Hyperbranched-Polymeren auf Basis der funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e im Vergleich zum linearen Graftcopolymer zu bestimmen. Leider waren diese Meßmethoden bislang wegen der schlechten Löslichkeit der Graftsysteme nicht durchführbar.

6.4 Experimenteller Teil

Chemikalien, Geräte und Techniken

N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) wurde über P_4O_{10} destilliert und über Molsieb aufbewahrt. Triphenylphosphit wurde durch Destillation gereinigt. Pyridin wurde nach Rückfluß über KOH destilliert und über Molsieb aufbewahrt. Die aromatischen Aminocarbonsäuren wurden kommerziell erworben und ohne nachträglich Reinigung eingesetzt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 1420 ratio recording infrared spectrophotometer bzw. mit einem 5DXC-FT-IT-Spectrophotometer aufgenommen. Für die NMR-Spektroskopie stand ein Bruker ARX 400 (400 MHz)-Gerät zur Verfügung, als interner Standard wurde d_6 -DMSO eingesetzt.

Synthese der Modellverbindung 29a

Eine Mischung aus 1.37g (10mmol) 4-Aminobenzoesäure **27**, 2.8ml (11mmol) Triphenylphosphit, 7.5ml Pyridin, 0.9g Lithiumchlorid und 10ml NMP wurde bei 110°C unter Argon gerührt. Nach 8h wurde die viskose Reaktionsmischung mit 10ml NMP verdünnt und in 500ml Aceton gefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, getrocknet, wieder in NMP gelöst und in 800ml Essigester ausgefällt. Nach kurzem Rühren wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet.

TG: **29a** $\Delta m = -9.2$ (100), -26.9 (150), -37 (200) [% Masseverlust bei (°C)]

Synthese der Modellverbindung 29b

Eine Mischung aus 1.81g (10mmol) 5-Aminoisophthalsäure **28**, 2.8ml (11mmol) Triphenylphosphit, 7.5ml Pyridin, 0.9g Lithiumchlorid und 10ml NMP wurde bei 110°C unter Argon gerührt. Nach 8h wurde die viskose Reaktionsmischung mit 10ml NMP verdünnt und in 500ml Aceton gefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und getrocknet.

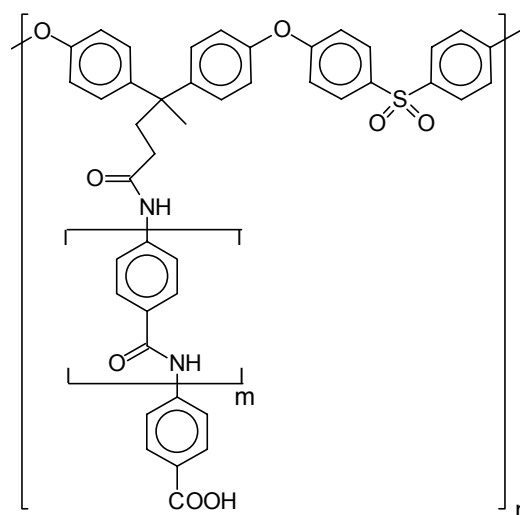
1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) von **29b**: $\delta = 1.82$ - 1.89 {quintett, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 2.13 - 2.17 {t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-

$\text{N}(\text{CH}_3)\text{-NMP}$ }, 2.49 (DMSO), 2.66 {s, 3H, $\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-NMP}$ }, 3.25-3.28 {t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-NMP}$ }, 6.09 s, 6.98-7.11 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 7.22-7.32 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 7.44-7.47 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 7.64 s, 7.86-7.88 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 8.24-8.60 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 8.71-9.05 {m, br, $\text{H}_{\text{aromat.}}$ }, 11.32 {s, NH } [ppm]

TG: **29b** $\Delta m = -1.0$ (100), -1.8 (150), -2.5 (200) [% Masseverlust bei ($^{\circ}\text{C}$)]

Synthese der Oligo(ether-sulfone) mit Graft-Seitenketten **30a**, **30b** und **30c**

Eine Mischung aus 1.0g bzw. 0.5g (entspricht 2mmol bzw. 1mmol Carbonsäuregruppen der Seitenketten) des hydroxyterminierten Oligo(ether-sulfone)s **5c,d** wurden mit 4-Aminobenzoessäure **27** (Einwaage s. Tab. 6-1), 2.8ml (11mmol) Triphenylphosphit, 7.5ml Pyridin, 0.9g Lithiumchlorid und 10ml NMP bei 110°C unter Argon gerührt. Nach 8h wurde die viskose Reaktionsmischung mit 10ml NMP



30a, **30b**, **30c**

verdünnt und in Aceton gefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, getrocknet, wieder in NMP gelöst und nochmals ausgefällt. Nach kurzem Rühren wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet. Die Produkte sind alle schwerlöslich, auch in THF; nur in DMSO oder in DMF konnten die Graft-Oligo(ether-sulfone) **30a-c** gelöst werden.

Tab. 6-1: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Graftpolymere **30a-c**

30	Oligo- (ether- sulfon)	4-Amino- benzoesäure 27	1. Fällung	2. Fällung	Ausbeute	Farbe des Produktes
	[g] ([mmol COOH])	[g] ([mmol])			[g]	
a	5c 1.0 (2)	0.82 (6)	500ml Aceton	700ml Methanol	1.80 (105%)	leicht gelblich
b	5d 1.0 (2)	0.82 (6)	500ml Aceton	300ml Wasser	1.77 (103%)	leicht rosa
c	5d 0.5 (1)	0.82 (6)	600ml Aceton	500ml Wasser	1.29 (106%)	leicht beige

FT-IR (KBr) von **30a**: $\tilde{\nu} = 3600\text{-}3200\text{m}$, br (v O-H), $3100\text{-}3035\text{m}$ (v C-H_{aromat.}), $2980\text{-}2940\text{m}$ (v C-H_{aliph.}), 2880w , 1900w , 1710sh (v C=O_{Carbonsäure}), **1663s** (v C=O_{Carbonsäureamid}), 1590s (v C=C_{aromat.}), 1505s , 1485s (v C=C_{aromat.}), 1410m , br(δ_s CH₃), 1317m (v SO₂), 1242s (v Ph-O-Ph), 1180m , 1150m (v SO₂), 1105m , 1070w (sh), 1010m , 950w , $875\text{m} + 855\text{m} + 835\text{m}$ (δ C-H_{1,4}-disubst. aromat. Ring), 764w , 710w (ρ CH₂), 690m , 635w , 562m [cm⁻¹]. Die gleichen IR-Banden erhält man für **30b+30c**.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) von **30a-30c**: $\delta = 1.57\text{-}1.64$ {m, OES}, $1.86\text{-}1.93$ {quintett, ³J = 7.5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 2.08 {m, br, H_{aliph.}}, $2.15\text{-}2.19$ {t, ³J = 8.0 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, $2.49\text{-}2.50$ {DMSO}, 2.69 {s, 3H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, $3.28\text{-}3.31$ {t, ³J = 7.0 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 3.39 {s, H₂O}, $6.73\text{-}6.75$ {m, br, H_{aromat.}}, $7.07\text{-}7.40$ {m, br, H_{aromat.}}, $7.70\text{-}7.73$ {m, br, H_{aromat.}}, $7.87\text{-}8.02$ {m, br, H_{aromat.}}, 10.20 s (NH) [ppm]

und in Aceton gefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, getrocknet, wieder in NMP gelöst und nochmals ausgefällt. Nach kurzem Rühren wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet. Die Produkte sind alle schwerlöslich, auch in THF, nur in DMSO oder in DMF konnten die Hyperbranched-Oligo(ether-sulfon)e gelöst werden.

Tab. 6-4: Experimentelle Daten und Ausbeuten der Hyperbranched-polymere **31a-c**

31	Oligo-(ether-sulfon)	5-Amino-isophthal-säure 28	1. Fällung	2. Fällung	Ausbeute	Farbe des Produktes
	[g] ([mmol COOH])	[g] ([mmol])			[g]	
a	5a 1.0 (2)	1.09 (6)	600ml Aceton	700ml Wasser	2.10 (106%)	farblos
b	5d 1.0 (2)	1.09 (6)	500ml Aceton	500ml Wasser	2.05 (103%)	farblos
c	5d 0.5 (1)	1.09 (6)	700ml Aceton	500ml Wasser	1.52 (102%)	farblos

FT-IR (KBr) von **31a**: $\tilde{\nu} = 3600-3200\text{m}$, br (v O-H), $3100-3035\text{m}$ (v C-H_{aromat.}), $2980-2940\text{m}$ (v C-H_{aliphat.}), 2880w , 1900w , 1739m (v C=O_{Carbonsäure}), **1663s** (v C=O_{Carbonsäureamid}), 1594s (v C=C_{aromat.}), 1555 m , 1505sh , 1490s (v C=C_{aromat.}), 1455m 1410 sh , br(δ_s CH₃), 1340m (v SO₂), 1290m , 1242s , br (v Ph-O-Ph), 1180m , 1165m (v SO₂), 1105m , 1070w , 1010m , 950m , $875\text{m} + 855\text{m} + 835\text{m}$ (δ C-H_{1,4-disubst. aromat. Ring}), 754m , 718w (ρ CH₂), 690m , 635w , 562m [cm⁻¹]. Die gleichen IR-Banden erhält man für **31b+31c**.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) von **31a-31c**: $\delta = 1.62$ {m, OES}, $1.85-1.92$ {quintett, ³J = 7.5 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 2.07 {s, OES}, $2.14-2.18$ {t, ³J = 8.0 Hz, 2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 2.23 {s, OES}, 2.49 (DMSO), 2.68 {s, 3H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, $3.27-3.30$ {t, ³J = 7.0 Hz,

2H, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)- NMP}, 3.55 {s, H₂O}, 6.09 s, 6.95-7.27 {m, br, H_{aromat.}}, 7.45-7.86 {m, br, H_{aromat.}}, 8.51-8.57 {m, br, H_{aromat.}}, 10.60 m (NH) [ppm]

Tab. 6-5: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Hyperbranched-Oligo(ether-sulfon)en **31a-31c**

31	Thermogravimetrie Δm [%]			
	<i>100°C</i>	<i>150°C</i>	<i>200°C</i>	<i>250°C</i>
a	1.4	4.0	6.6	¹⁾
b	5.0	10.2	11.9	12.8
c	3.2	6.8	9.1	10.9

^{*1)} nicht gemessen

Tab. 6-6: Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an **31a-c**

31	M_w	M_n	M_w / M_n	Bemerkung
	[g/mol]	[g/mol]		
a	240 000	140 000	1.7	in DMF
b	230 000	125 000	1.8	in DMF
c	135 000	90 000	1.5	in DMF

6.5 Literatur

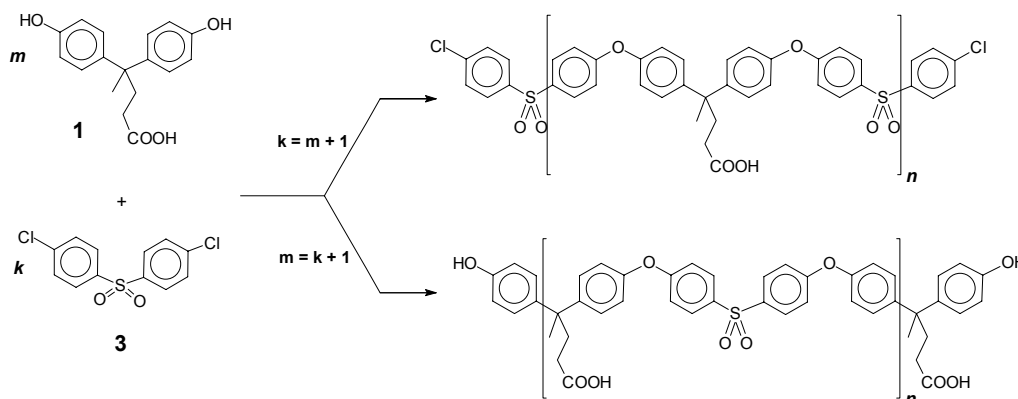
124. K. E. Geckeler, N. Arsalani, B. L. Rivas, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 503 (1997)
125. J. Park, S-B. Lee, C. K. Choi, *Macromolecules* **31**, 7555 (1998)
126. O. Nuyken, J. R. Sanchez, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 125 (1997)
127. M. Klapper, T. Wehrmeister, K. Müllen, *Macromolecules* **29**, 5805 (1996)
128. B. Voit, R. Turner, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **223**, 13 (1994)
129. a) N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawabara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2149 (1974); b) N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, 1373 (1975)
130. a) S. M. Aharoni, *Int. J. Polym. Mater.* **26**, 9 (1994), b) S. M. Aharoni, S. F. Edwards, *Polymer* **35**, 1298 (1994), c) S. M. Aharoni, *Macromolecules* **25**, 1510 (1992)
131. H. J. Ommer, H. Ritter, *Makromol. Chem. Phys.* **197**, 797 (1996)

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von neuen, funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)en und Makrocyclen auf Basis von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) und 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**).

Lineare Oligo(ether-sulfon)e und Poly(ether-sulfon)e

Verschiedene Oligo(ether-sulfon)e mit Carbonsäuregruppen in der Seitenkette und Chlorphenyl- bzw. phenolischen Endgruppen wurden hergestellt. Das relative Verhältnis der Edukte dieser Kondensationsreaktionen, 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (**3**) und 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**1**) wurde variiert, um die Kettenlänge und die Endgruppen zu beeinflussen.



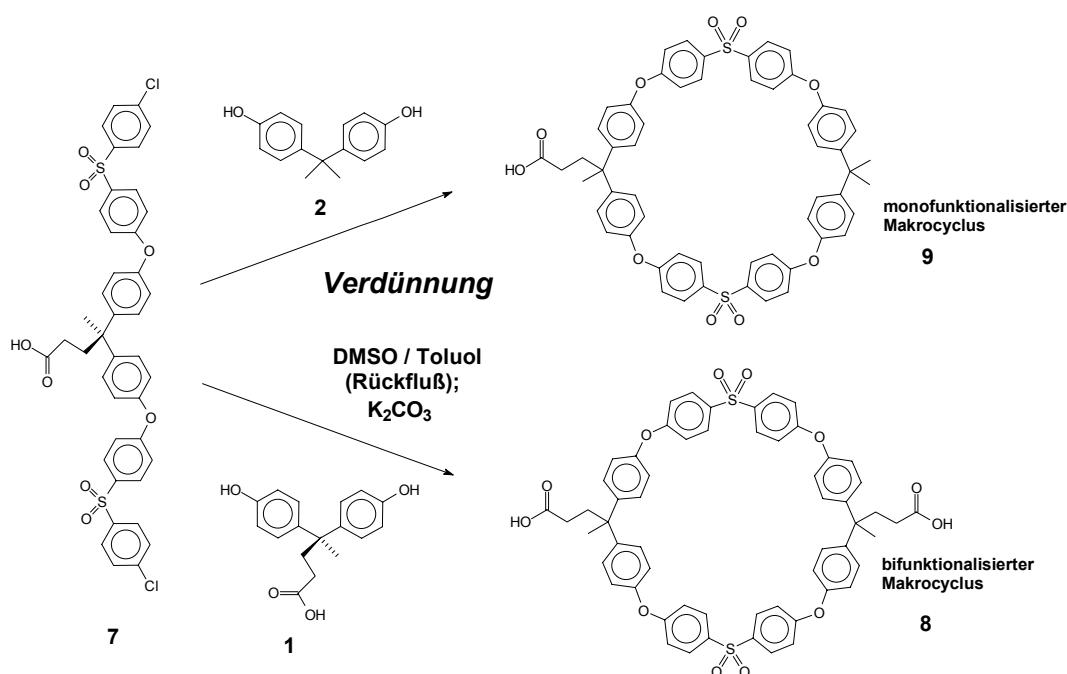
Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe von GPC-Messungen untersucht. Die Glasübergangstemperaturen der Oligo(ether-sulfon)e steigen mit höherem Molekulargewicht an.

Die funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e eignen sich für zahlreiche Reaktionen. Sowohl die Chlorphenyl- oder die phenolischen Endgruppen als auch die Carbonsäuregruppen an den kurzen Seitenketten können als Ausgangspunkte weiterer Umsetzungen genutzt werden.

Makrocyclen

Neue funktionalisierte Makrocyclen auf Sulfonetherbasis mit einer bzw. mit zwei Carbonsäureseitenketten (**8** bzw. **9**) wurden mittels Pseudo-Verdünnungsbedingungen hergestellt.

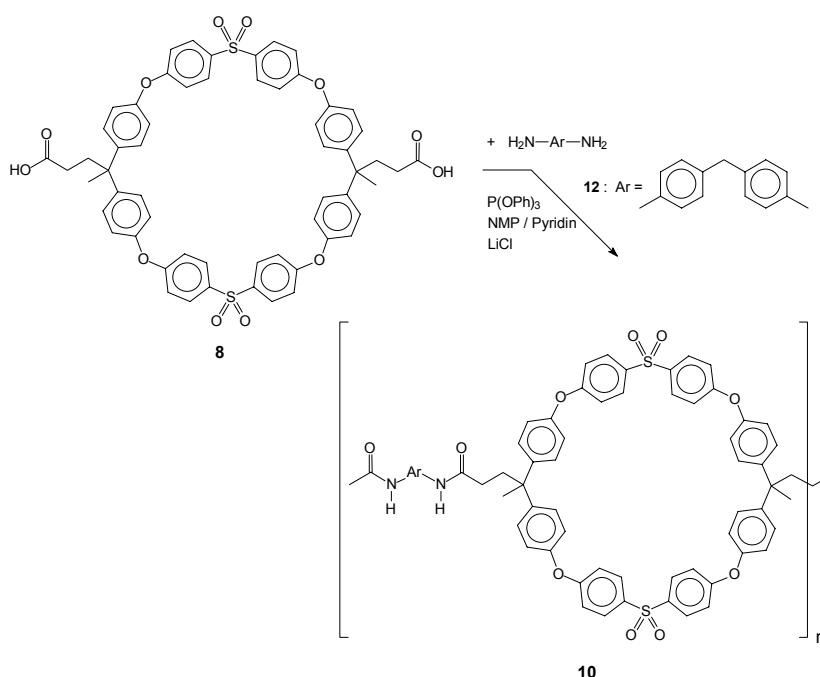
Im ersten Schritt wurde die trimere Vorstufe (**7**) hergestellt, die unter Pseudo-Verdünnungsbedingungen zum einen mit 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (**1**) cyclokondensiert wurde, wobei der bifunktionalisierte Makrocyclus **8** erhalten wurde; zum anderen wurde das Trimer **7** mit dem einfachen Bisphenol A (**2**) unter selben Bedingungen umgesetzt, und es resultierte der monofunktionalisierte Makrocyclus **9**.



Das Arbeiten unter Verdünnungsbedingungen beschränkt naturgemäß die Ansatzgröße. Hier wurde noch nicht das Optimum bezüglich Ausbeute, Reinheitsgrad und Ansatzgröße erreicht. Die Untersuchung der optimalen Bedingungen und das Bereitstellen größerer Mengen (im Gramm-Bereich) sollte das Ziel weiterer Forschungsaktivitäten sein. So könnten die Makrocyclen für den Aufbau und die Untersuchung von neuartigen Polyrotaxanen eingesetzt werden.

Daß es sich bei den synthetisierten Molekülen **8** und **9** tatsächlich um ringförmige Strukturen handelt, wurde mittels NMR-, IR- sowie MALDI-TOF nachgewiesen.

Die freien Carbonsäuregruppen des bifunktionalisierten Makrocyclus **8** wurden genutzt, um nach Yamazaki-Kondensationsbedingungen Polyamide herzustellen, bei denen der Makrocyclus Bestandteil der Hauptkette ist. Der Makrocyclus **8** wurde mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan **12** als aromatisches Diamin zum Polyamid **10** kondensiert, die Reaktionskontrolle erfolgte über NMR- und IR-Spektroskopie. Die Steigerung des Polymerisationsgrades sowie die Variation der Kondensationspartner (weitere Diamine) bieten sich als Aufgaben weiterer Forschungen an.



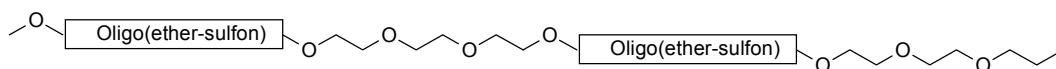
Die Polyamidmakrocyclen eignen sich generell als Wirte für entsprechend polarisierte und strukturierte Gäste. Derartige Polymere stellen somit interessante Materialien für Untersuchungen

auf dem Gebiet der (supramolekularen) Wirt-Gast-Chemie dar und könnten zu neuartigen Polyrotaxanen (s. Abb. 3-1, Struktur **D**) führen. Diese zu synthetisieren und zu charakterisieren stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar, bei der mit interessanten Erkenntnissen zu rechnen ist.

Blockcopolymere

Auf Basis von Oligo(ether-sulfon)en und von Oligoethylenglykolen wurden die neuartigen Blockcopolymere **19a-h** hergestellt und charakterisiert. Die Kombination von NMR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, GPC-Analytik und thermischen Untersuchungen bestätigte die erfolgreiche Umsetzung der Präpolymeren zu

Blockcopolymeren. Die Blockpolymere besitzen Seitenketten mit Carbonsäuremethylestern, die z.B. nach Hydrolyse für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.



Ziel weiterer Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sollte es sein, die Polymerisationsgrade der Blockpolymere zu steigern, um zu mechanisch stabilen Filmen zu gelangen. Um die mechanischen Eigenschaften der Blockpolymere zu testen, müßten ausreichende Mengen dieser Blockpolymere bereitgestellt werden.

Multischichtsysteme

Die funktionalisierten Oligo(ether-sulfon)e wurden in diesem Kapitel als Bausteine für den Aufbau von molekularen Multischichtsystemen auf Basis von Polyelektrolyten

usw.....
Polykation
Poly(ether-sulfon) = Polyanion
Polykation
Poly(ether-sulfon) = Polyanion
Polykation
Poly(ether-sulfon) = Polyanion
Träger

genutzt. Mit Hilfe der Self-Assembly-Methode nach Decher wurde die elektrostatische Anziehung zwischen positiven und negativen Ladungen als treibende Kraft für den Aufbau genutzt wird.

Die Kontrolle des Schichtaufbaus erfolgte über UV/Vis-Messungen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel ausgetestet, wobei sich z.B. DMSO/Wasser-Mischungen für die oligomeren Sulfonether mit Sulfonatanteil **22a-c** als sehr geeignet erwiesen. Es konnten bis zu 45 Doppelschichten realisiert werden.

Mittels Röntgenstromethode konnten am Beispiel des funktionalisierten Poly(ether-sulfon)s **6** Streureflexe beobachtet werden und somit eine interne Schichtstruktur innerhalb der Probe nachgewiesen werden.

Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte es sein, die grundlegenden Erkenntnisse der Realisierbarkeit von Multischichten auf Basis von funktionalisierten Poly(ether-sulfon)en zu vertiefen. Es steht noch aus, die Grenze der Stapelbarkeit dieser Systeme zu bestimmen. Die bisher nur exemplarisch angewandte Methode der Bestimmung der Schichtabstände mittels Röntgenstreuung sollte auf alle Systeme ausgeweitet werden.

Polymeranaloge Reaktionen

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt die Bildung von Pfropfcopolymeren auf Basis der Oligo(ether-sulfon)e in Verbindung mit Polyamid-Seitenästen in linearer Form (Graft-Polymere) bzw. mit hochverzweigten Seitenästen (Hyperbranched). Es wurde die Reaktivität der Carbonsäureseitengruppen genutzt, um mit 4-Aminobenzoessäure zu den Graftpolymeren zu gelangen bzw. unter Einsatz von 5-Aminoisophthalsäure zu Polymeren mit Hyperbranched-Seitenketten. Mittels NMR-, FTIR- und GPC-Messungen konnte die erfolgreiche Anpfropfung nachgewiesen werden. Es besteht aber noch Bedarf an weiteren Untersuchungen bezüglich der (Material)eigenschaften der Pfropfcopolymeren. In zukünftigen Forschungsvorhaben sollte auch die Variationsbreite an möglichen Reaktionspartnern genutzt werden und versucht werden, Pfropfpolymere mit besserer Löslichkeit zu realisieren.

8 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AFM	Atomic Force Measurement
aliphat.	aliphatisch
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
BPA	Bisphenol A
ca.	circa
d	day / Tag
DBDSK	2,5-Dihydroxybenzolsulfonsäure Kaliumsalz
DC	Dünnschichtchromatographie
DCDPS	4,4'-Dichlor-diphenylsulfon
dest.	Destilliert
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPA	Diphenolic Acid / 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transform-Infrarot Spektroskopie
g	Gramm
gef.	Gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (heute: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
IR	Infrarot

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KBr	Kaliumbromid
konz.	konzentriert
LC	flüssigkristallin
MALDI (-TOF)	Matrix Assisted Laser Desorptions Ionisation (time of flight)
MHz	Megahertz (10^6 Hz)
MMA	Methacrylsäuremethylester
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer (10^{-9} m)
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	magnetische Kernresonanz
OES	Oligo(ether-sulfon)
PAMPS	Poly(2-acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure)
PBG	Poly(butylen-glykol)
PCM	Poly(cholinmethacrylat)
PEG	Poly(ethylen-glykol)
PEI	Polyethylenimin
PES	Poly(ether-sulfon)
Ph	Phenyl
PMMA	Poly(methacrylsäuremethylester)
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PSPM	Polysulfopropylmethacrylat
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TEG	Tetra(ethylen-glykol)
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Triphenylphosphit
UV-VIS	Ultraviolett-Visible

verd.	verdünnt
VP	Verdünnungsprinzip
XRR	X-Ray Reflectometry (Röntgenstreuungsmessungen)

IR-Spektroskopie

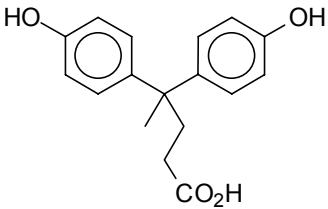
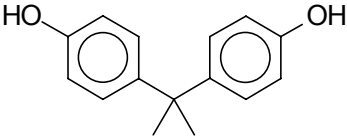
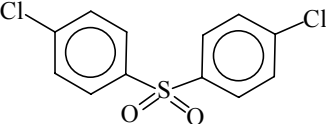
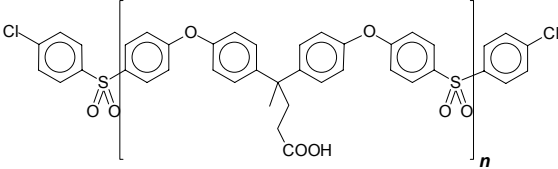
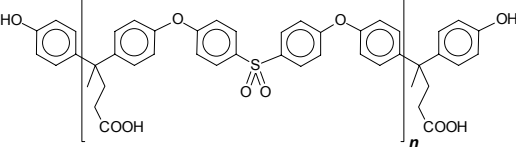
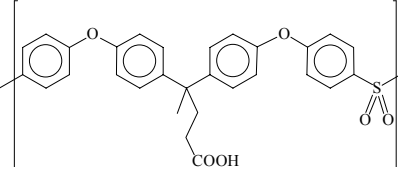
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
ν	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung
br	breit
m	mittelstark
s	stark, intensiv
sh	Schulter
w	wenig intensiv

NMR-Spektroskopie

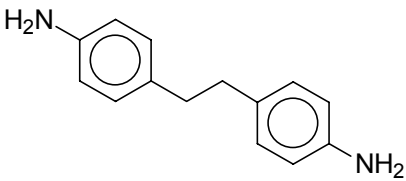
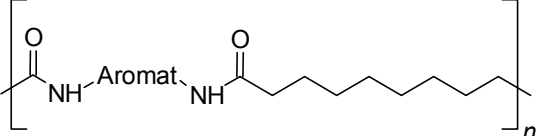
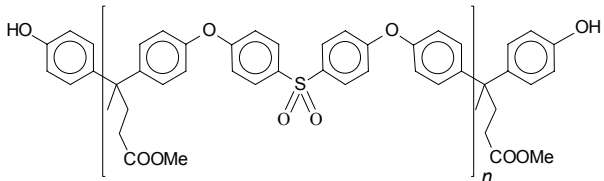
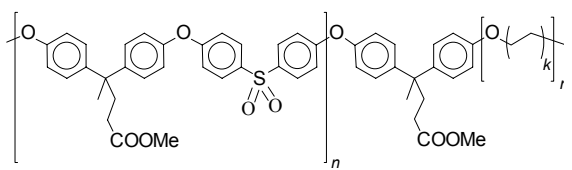
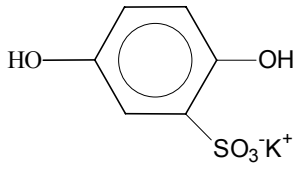
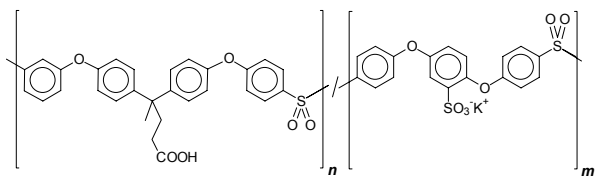
d	Dublett
m	Multiplett
ps	Pseudosingulett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

9 Verzeichnis der Verbindungen

Die folgende Tabelle gibt Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen. Substanzen, die lediglich als Edukte für verschiedene Synthesen dienen, sind nicht weiter gekennzeichnet. Die neu synthetisierten, bislang nicht literaturbekannten Substanzen sind entsprechend mit einem Stern (☆) versehen.

Nr.	Bezeichnung	neu	Formel
1	DPA [4,4-Bis-(4-Hydroxyphenyl)pentansäure]	-	
2	BPA [2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan]	-	
3	DCDPS [4,4'-Dichlor-diphenylsulfon]	-	
4	OES mit Chlorphenyl-Endgruppen	☆	
5	OES mit phenolischen Endgruppen	☆	
6	PES Poly(ether-sulfon)	-	

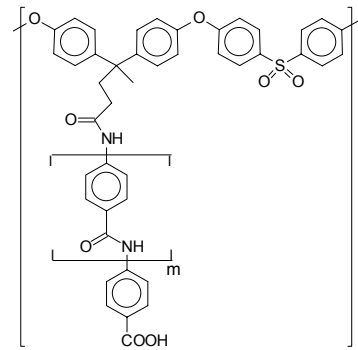
	Trimer		
7	[4,4-Bis(4-(4-(4-chlorphenylsulfonyl)-phenoxy)phenyl)pentansäure]	☆	<p style="text-align: center;">7</p>
8	bifunktionalisierter Makrocyclus	☆	
9	monofunktionalisierter Makrocyclus	☆	
10	Polyamid-makrocyclus	☆	
11	Sebacinsäure	-	$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}-\text{CO}_2\text{H}$
12	4,4'-Diaminodiphenylmethan	-	
13	1,3-Phenylendiamin	-	

14	4,4'-Diaminobibenzyl	-	
15	Modellpolyamide	-	
16	OES mit phenolischen Endgruppen als Methylester	☆	
17	TEG, PEG 300, PEG 400, PBG 1400	-	$\text{HO} \left[(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_k \text{O} \right]_{m-1} (\text{CH}_2\text{-CH}_2)_k \text{OH}$
18	Mesylierungen der TEG/PEG/PBG	-	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O} \left[(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_k \text{O} \right]_{m-1} (\text{CH}_2\text{-CH}_2)_k \text{O-SO}_2\text{-CH}_3$
19	Blockcopolymer	☆	
21	DBDSK	-	
22	Polyanionen/PES mit DBDSK	☆	

23	PEI	-	
24	PAMPS	-	
25	PSPM	-	
26	PCM	-	
27	4-Aminobenzoesäure	-	
28	5-Aminoisophtahlsäure	-	
29	Modell-Polyamide	-	

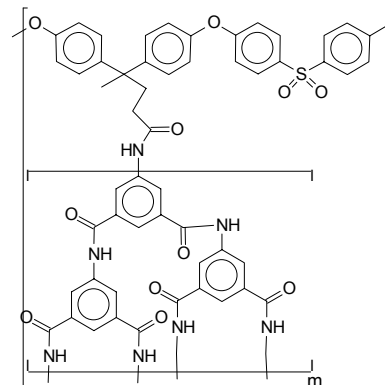
30 Graftseitenkette aus
4-Aminobenzoessäure an
HO-OES-OH

☆



31 Hyperbranched Seitenkette aus
5-Aminoisophthalsäure an
HO-OES-OH

☆



10 Verzeichnis der Abbildungen

	<i>Titel</i>	<i>Seite</i>
Abb. 2-1	¹ H-NMR-Spektren der Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenyl- endgruppen (4d,4e)	21
Abb. 2-2	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T _g von dem Polymerisationsgrad P _n der chlorphenylterminierten Oligo(ether- sulfon)e 4a-4h	24
Abb. 3-1	Strukturen verschiedener Polyrotaxan-Typen	36
Abb. 3-2	Verdünnungsprinzip-Apparaturen (Verdünnungsaufsatz mit zwei bzw. einem Verdünnungsknie; nach F. Vögtle)	40
Abb. 3-3	Räumliche Struktur des Trimers 7 (Geometrieoptimierung; HyperChem)	42
Abb. 3-4	¹ H-NMR-Spektren des Trimers 7 (oben) und des bifunktionalisierten Makrocyclus 8 (unten); Ausschnitt von 6.0 bis 8.2ppm (400 MHz, d ₆ -DMSO)	44
Abb. 3-5	MALDI-TOF-Spektrum des bifunktionalisierten Makrocyclus 8 ; Ausschnitt von 880 bis 1100m/z zu	45
Abb. 3-6	Schematische Darstellung der beiden verschiedenen Konfigurationen des bifunktionalisierten Makrocyclus 8	46
Abb. 3-7	HPLC-MS-Diagramm des bifunktionalisierten Makrocyclus 8	47
Abb. 3-8	HPLC-MS-Diagramm des monofunktionalisierten Makrocyclus 9	47
Abb. 3-9	„Cis“ (oben) und „trans“-Konfiguration (unten) des Makrocyclus 8 als energieminierte Modellstrukturen	48
Abb. 3-10	Räumliche Struktur des Makrocyclus 8 zur Demonstration des Hohlraumes	49
Abb. 4-1	GPC/FT-IR-Messungen am Blockcopolymer 19h (oben: FT-IR- Spektrum der Fraktion 10.6-11.6min; unten: FT-IR-Spektrum der Fraktion 20.3-20.6min)	72

Abb. 5-1	<i>Oben links:</i> Strukturformeln und graphische Darstellung einiger gängiger Polyelektrolyte, die zum Schichtaufbau eingesetzt wurden <i>Unten quer:</i> Vereinfachtes Schema des schichtweisen Aufbaus von Multischichtsystemen auf Basis von Polyelektrolyten	85
Abb. 5-2	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen der Oligomeren 22a-22c	88
Abb. 5-3	Aufbau der Multischichten	90
Abb. 5-4	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von Poly(cholinmethacrylat) 26 als Polykation und Poly(ether-sulfon) 6 als Polyanion (unter Verwendung von frisch angesetzten Polyelektrolytlösungen)	92
Abb. 5-5	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von Poly(cholinmethacrylat) 26 als Polykation und Poly(ether-sulfon) 6 als Polyanion (unter Verwendung von 3 Monate gealterten Polyelektrolytlösungen)	92
Abb. 5-6	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (DMSO als Lösungsmittel, nach 3 Zyklen plus Wasser)	94
Abb. 5-7	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)	94
Abb. 5-8	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (nur DMSO als Lösungsmittel)	95
Abb. 5-9	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22a (THF als Lösungsmittel)	95
Abb. 5-10	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22b (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)	96

Abb. 5-11	Entwicklung des Absorptionsmaximums während des Schichtaufbaus auf Basis von PCM 26 als Polykation und Oligoanion mit Sulfonatanteil 22c (DMSO plus Wasser als Lösungsmittel)	96
Abb. 5-12	Ergebnisse der XRR-Messungen der Multischicht aus PCM/PES 6 (x2): Intensität der Röntgenstreuung als Funktion des Streuvektors	97
Abb. 5-13	Ergebnisse der XRR-Messungen der Multischicht aus PCM/PES 6 (x4): Intensität der Röntgenstreuung als Funktion des Streuvektors	98

11 Verzeichnis der Schemata

	<i>Titel</i>	<i>Seite</i>
Schema 1-1	Synthese von Poly(ether-sulfon)en durch elektrophile aromatische Substitution (oben) bzw. nucleophile aromatische Substitution (unten)	2
Schema 1-2	Synthese funktionalisierter Poly(ether-sulfon)e über Chlor-methylierung	7
Schema 1-3	Synthese von carboxylierten Poly(ether-sulfon)en nach Guiver	8
Schema 1-4	Einbau von 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure 1 in ein Polycarbonat	9
Schema 1-5	Synthese funktionalisierter Poly(ether-sulfon)e auf Basis von der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentansäure (1) und Amidierung der Seitenketten	10
Schema 2-1	Synthese von Polysulfonen durch nucleophile aromatische Substitution am Beispiel von Udel [®] (UCC)	17
Schema 2-2	Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit Chlorphenyl-Endgruppen 4a-h	18
Schema 2-3	Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit phenolischen Endgruppen 5a, b	25
Schema 3-1	Synthese des trimeren Oligo(ether-sulfon)s	41
Schema 3-2	Synthese des einfach bzw. zweifach funktionalisierten Makrocyclus	43
Schema 3-3	Polykondensation des bifunktionalisierten Makrocyclus 8 zum Polyamid-Makrocyclus 10	50
Schema 3-4	Synthese des Modell-Polyamids 15a	51
Schema 3-5	Konzepte zur Synthese von Gast-Wirt-Komplexen mit den polymeren Makrocyclen	54

Schema 4-1	Endgruppensubstitution an Oligoethylenglykolen	68
Schema 4-2	Methylester der Oligo(ether-sulfone) mit phenolischen Endgruppen	69
Schema 4-3	Mesylierung der Oligo(ethylen-oxid)e bzw. Oligo(butylen-oxid)e	70
Schema 4-4	Kupplung der Präpolymere 16 und 18 zu Blockcopolymeren 19a-h	71
<hr/>		
Schema 5-1	Synthese der Oligo(ether-sulfon)e mit Sulfonatanteil 22a-c	86
<hr/>		
Schema 6-1	Synthese von Modellpolyamiden unter Yamazaki-Bedingungen	104
Schema 6-2	Reaktionsmechanismus der Kondensation unter Yamazaki-Bedingungen	109
Schema 6-3	Pfropfung der Oligo(ether-sulfon)e 5c, 5d durch Direktkondensation mit 4-Aminobenzoessäure	110
Schema 6-4	Pfropfung der Oligo(ether-sulfon)e 5c, 5d durch Direktkondensation mit 5-Aminoisophthalsäure	111

12 Verzeichnis der Tabellen

	<i>Titel</i>	<i>Seite</i>
Tab. 1-1	Zusammenstellung von technisch verwendeten Sulfon-Kondensaten	3
Tab. 1-2	Zusammenhang zwischen Struktur und Glastemperatur bei Poly(ether-sulfon)en	5
Tab. 2-1	Vergleich der berechneten (P_m) und erzielten Polymerisationsgrade (P_n) von 4a-h	19
Tab. 2-2	Mittelwerte und Polydispersität der Oligo(ether-sulfon)e 4a-4c und 4f+4g (bestimmt aus GPC-Messungen, mit PS als Standard)	23
Tab. 2-3	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligo(ether-sulfon)e 4a-4h	28
Tab. 2-4	Elementaranalysen von 22a-c	28
Tab. 2-5	Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den OES 4a-4h	30
Tab. 2-6	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligo(ether-sulfone) 5a-5e	30
Tab. 3-1	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an 10	60
Tab. 3-2	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Modellpolyamide 15a-c	61
Tab. 4-1	Blockcopolymerer 19a-d und die entsprechenden Präpolymeren	71
Tab. 4-2	Experimentelle Daten der Mesylierungen (Produkte sind 18a-d)	77
Tab. 4-3	Experimentelle Daten d. Kupplungsreaktionen (Produkte sind 19a-h)	79
Tab. 4-4	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an 19a-h	79
Tab. 4-5	Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an 19a-h	80
Tab. 5-1	Zusammensetzung und T_g -Werte der Polyanionen mit Sulfonatgruppe 22a-c	87
Tab. 5-2	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Oligoanionen 22a-c	100
Tab. 5-3	Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Polyanionen 22a-c	101

Tab. 5-4	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an 22a-c	101
Tab. 5-5	Elementaranalysen von 22a-c	102
Tab. 5-6	Vorbereitung der Polyanionen für den Schichtaufbau	102
<hr/>		
Tab. 6-1	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Graftpolymere 30a-c	115
Tab. 6-2	Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Graft-Oligo(ether-sulfone)n 30a-30c	116
Tab. 6-3	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an 30a-c	116
Tab. 6-4	Experimentelle Daten und Ausbeuten der Hyperbranched-polymere 31a-c	117
Tab. 6-5	Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den Hyperbranched-Oligo(ether-sulfone)n 31a-31c	118
Tab. 6-6	Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an 31a-c	118
<hr/>		