

Synthesen
und
Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten
von
Itaconsäurederivaten

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt

von

Christine Rüdiger

aus Wülfrath

Die praktischen Tätigkeiten dieser Arbeit wurden im Fach Makromolekulare Chemie im Fachbereich Naturwissenschaften II der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, in der Zeit von Dezember 1996 bis Oktober 1999, durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.Ritter

2. Gutachter: Prof. Dr. R.Zentel

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Prof. Dr. H.Ritter

im Fachbereich Makromolekulare Chemie / Organische Chemie der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, in der Zeit von Dezember 1996 bis Oktober 1999, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.Ritter möchte ich an dieser Stelle für die Betreuung und die interessanten Diskussionen danken, die wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. R.Zentel als Zweitgutachter, der mir die Möglichkeit gab, die praktischen Arbeiten in seinen Labors abzuschließen und an den Arbeitsgruppenseminaren auch aktiv teilzunehmen.

An dieser Stelle möchte ich auch den drei Arbeitskreisen danken, die mich unterstützt haben. Als erstes wäre hier der Arbeitskreis Ritter in Wuppertal zu nennen. Hier möchte ich mich insbesondere bei Matthias Niggemann, Oliver von Egen, Karsten Rettig und Thomas Deutschmann bedanken, die es verstanden, eine angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre zu schaffen, und mich außerdem tatkräftig bei der Auflösung der Labors unterstützt haben. Matthias Niggemann danke ich auch für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Mein weiterer Dank geht an den Arbeitskreis Zentel in Wuppertal, der mich nach der Auflösung der ‚Ritter-Labors‘ mit offenen Armen empfangen hat. Auch hier fanden viele interessante Diskussionen statt. Besonders danken möchte ich meinen Labornachbarn Sabine Mayer und Erik Hattemer, die mich nicht nur durch die Doktorarbeit, sondern das gesamte Studium begleitet haben. Bei Martin Brehmer bedanke ich mich für die Durchführung von GPC-Messungen, bei Anke Helfer für GPC-Messungen, DSC-Messungen und Titrationsen, sowie die Einweisung zur Benutzung des ‚Titrinos‘. Matthias Passmann danke ich für die Einführung in die Software der DSC-7. Außerdem danke ich Patrick Théato für viele hilfreiche Diskussionen.

Dem Arbeitskreis Ritter in Mainz bin ich für die Kooperation bezüglich der Cyclodextrin Komplexe sehr dankbar.

Ein großes Dankeschön geht auch an Ilka Polanz für NMR-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Mann und meiner Familie bedanken, die mich während der Entstehung der Arbeit in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Theorie und Übersicht	3
1.1.1 Polymere aus Itaconsäure und Derivaten	3
1.1.1.1 Eigenschaften und Synthese von Itaconsäure	3
1.1.1.2 Eigenschaften und Synthese von Itaconsäureestern	5
1.1.1.3 Homopolymerisation von Itaconsäure	6
1.1.1.4 Polymerisation von Itaconsäureestern	8
1.1.1.5 Thermisches Verhalten der Itaconsäurepolymere	11
1.1.1.6 Copolymerisation von Itaconsäurederivaten	13
1.1.2 Enzyme in der Polymerchemie	15
1.1.2.1 Enzyme	15
1.1.2.2 Enzyme in der Synthese	16
1.1.3 Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen	23
1.1.3.1 Cyclodextrine	23
1.1.3.2 Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen	25
1.1.3.3 Charakterisierung von Cyclodextrin Komplexen	27
1.1.3.4 Aktuelle Forschung	28
1.1.3.5 Anwendungen der Cyclodextrine	31
1.2 Aufgabenstellung	32
2 Ergebnisse und Diskussion	35
2.1 Itaconsäuremonomere	35
2.1.1 Itaconsäureester und Itaconsäureamide	35
2.1.1.1 Synthese der Itaconsäureester	35
2.1.1.2 Synthese der Itaconsäureamide	38
2.1.2 Itaconsäurederivate als Substrate für Enzymreaktionen	39
2.1.2.1 Enzymatische Veresterung von Itaconsäure	39
2.1.2.2 Enzymatische Veresterung von Bis(6-hydroxyhexyl) itaconat	40
2.1.2.3 Enzymatische Veresterung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure	45
2.1.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der enzymatisch katalysierten Reaktionen	46
2.1.3 Itaconsäurederivate als Gäste in Cyclodextrin Komplexen	47
2.1.3.1 Cyclodextrin Komplexe der Ester	47
2.1.3.1.1 Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie	49
2.1.3.1.2 Charakterisierung durch FT-IR-Spektroskopie	59
2.1.3.1.3 Charakterisierung durch Differentialkalorimetrie	62
2.1.3.1.5 Zusammenfassung der Charakterisierung der Itaconsäureester/Cyclodextrin Komplexe	64
2.1.3.2 Cyclodextrin Komplexe der Amide	65
2.1.3.2.1 Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie	66
2.1.3.2.2 Charakterisierung durch FT-IR-Spektroskopie	72
2.1.3.2.3 Charakterisierung durch Differentialkalorimetrie	74
2.1.3.1.5 Zusammenfassung der Charakterisierung der Itaconsäureamid/Cyclodextrin Komplexe	75

2.2 Polymere	77
2.2.1 Polymere der Itaconsäureester und Itaconsäureamide	77
2.2.1.1 Copolymere der Itaconsäureester	79
2.2.1.1.1 <i>Bestimmung der Copolymerisationsparameter</i>	79
2.2.1.1.2 <i>Eigenschaften der Copolymere</i>	86
2.2.1.2 Hydrogele aus Itaconsäurederivaten	90
2.2.1.2.1 <i>Hydrogele</i>	90
2.2.1.2.2 <i>Hydrogele auf Basis von Itaconsäurederivaten</i>	92
2.2.1.2.3 <i>Itaconsäurederivate als Vernetzer</i>	99
2.2.2 Polymerisation der enzymatisch synthetisierten Monomere	102
2.2.2.1 Homopolymerisation	102
2.2.2.2 Copolymerisation mit Styrol	103
2.2.3 Polymere der Cyclodextrin Komplexe	106
2.2.3.1 Polymere der Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureester	106
2.2.3.1.1 <i>NMR-Spektroskopie der Polymere aus Itaconsäure/Cyclodextrin Komplexen</i>	107
2.2.3.1.2 <i>Enzymatischer Abbau des Cyclodextrins</i>	109
2.2.3.2 Polymere der Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureamide	110
2.2.3.1.1 <i>NMR-Spektroskopie der Polymere aus Itaconsäureamid/Cyclodextrin Komplexen</i>	110
2.2.3.1.3 <i>Enzymatischer Abbau des Cyclodextrins</i>	112
2.2.3.3 Zusammenfassung	112
3 Zusammenfassung und Ausblick	115
4 Experimenteller Teil	121
4.1 Verzeichnis der verwendeten Hilfsmittel und Geräte	121
4.2 Itaconsäureester	122
4.2.1 Synthese der Monoester	122
4.2.2 Synthese der Diester	124
4.2.3 Bis(2-hydroxyethyl)itaconat und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat	127
4.3 Itaconsäureamide	129
4.3.1 Primäre aliphatische Amide	129
4.3.2 N-Itaconyl-11-aminoundecansäure	131
4.4 Enzymatische Umsetzungen	132
4.4.1 Enzymatische Umsetzungen an Itaconsäure und Dimethylitaconat	132
4.4.1.1 Versuch der enzymatischen Veresterung von Itaconsäure mit Nonanol	132
4.4.1.2 Versuch der enzymatischen Veresterung von Itaconsäure und Itaconsäuredimethylester mit Hexandiol	132
4.4.2 Enzymatische Umsetzungen an Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat	133
6.4.2.1 Poly(hexamethylenadipat-co-hexamethylenitaconat)	135
6.4.2.2 Poly(hexamethylensebacat-co-hexamethylenitaconat)	136
4.4.3 Enzymatische Umsetzung an N-Itaconyl-11-aminoundecansäure	137

4.5 Cyclodextrin Komplexe	138
4.5.1 Komplexe mit Itaconsäurediestern und Itaconsäure-4-monoestern	138
4.5.2 Komplexe mit Itaconsäureamiden	141
4.5.3 Komplexierung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure	143
4.6 Polymere	144
4.6.1 Polymerisation der Itaconsäureester	144
4.6.2 Polymerisation der Itaconsäureamide	146
4.6.3 Copolymere	147
4.6.4 Hydrogele	150
4.6.4.1 Polymerisation in Lösung	150
4.6.4.2 Polymerisation in Substanz	150
4.6.4.3 Synthese des Vernetzers α,ω -Bisitaconylpolyethylenglycol	152
4.6.5 Polymerisation der enzymatisch synthetisierten Monomere	152
6.6.5.1 Homopolymerisation	152
6.6.5.2 Copolymerisation	154
4.6.6 Polymere der Cyclodextrin Komplexe	155
4.6.6.1 Polymerisation	155
4.6.6.2 Enzymatische Abspaltung des Cyclodextrins	159
5 Literatur	161

Abstract

Itaconic acid or methylene succinic acid is a derivative of methacrylic acid. Therefore it can be polymerized to produce polymers with properties similar to poly(methacrylate). The synthesis of itaconic acid esters and the properties of their homopolymers have been extensively described in literature.

The free radical copolymerization of monoitaconates with diitaconates has not been investigated so far and several examples - copolymerization of the monoitaconates monomethyl itaconate, monoethyl itaconate, and monoisopropyl itaconate with the diitaconates dimethyl itaconate, diethyl itaconate, and diisopropyl itaconate - are described in this thesis. The copolymerization parameters and the properties of the resulting polymers were determined.

Swellable hydrogels were produced by free radical copolymerization of monoitaconates with crosslinkers. To explore their swelling behavior, temperature dependent swelling experiments were carried out.

Enzyme catalyzed esterification was applied to the itaconic acid derivatives bis(6-hydroxyhexyl) itaconate and N-itaconyl-11-aminoundecanoic acid. The enzymatic esterification of bis(6-hydroxyhexyl) itaconate with dicarboxylic acids like sebacic acid and adipic acid yielded polyesters, if an excess of dicarboxylic acid was used for the reaction. Bis(6-hydroxyhexyl) itaconate was also esterified with several fatty acids (lauric acid, phenylundecanoic acid and undecenylic acid). The resulting monomers with long ester side chains were subjected to free radical polymerization. If small amounts of these esters are copolymerized with styrene they lower the glass transition temperature of polystyrene considerably.

Another method that has been applied to itaconic acid derivatives for the first time, is their encapsulation in cyclodextrin cavities. By formation of inclusion complexes with a β -cyclodextrin, itaconic acid esters and itaconic acid amides become water soluble. Water soluble polymers were obtained by their free radical polymerization in aqueous solution.

They showed narrower molecular weight distributions and higher molecular weights than itaconate polymers prepared by radical polymerization in organic solvents, which is probably due to suppression of termination and transfer reactions by the cyclodextrin complexation.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Methacrylsäure und ihre Derivate (Methacrylsäureester, Methacrylsäureamide) gehören zu den klassischen Monomeren und finden in der Industrie vielfältige Anwendung. Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sind spröde Feststoffe, die nicht geformt werden können. Acrylsäure- und Methacrylsäureester polymerisieren radikalisch zu klaren, durchsichtigen Polymeren, die sich vor allem durch die Stabilität ihrer Eigenschaften auch unter drastischen Betriebsbedingungen auszeichnen. Je nach Esterseitengruppe variieren die Eigenschaften zwischen klebrig, gummiartig, zäh, hart und spröde.

Itaconsäure oder Methylenbernsteinsäure kann ebenfalls als Derivat der Methacrylsäure betrachtet werden. Es wäre demnach zu erwarten, daß man Itaconsäure und ihre Ester zu Polymeren mit Eigenschaften verarbeiten kann, die denen der Polyacrylate und Polymethacrylate ähneln und sich über ein ebenso breites Spektrum variieren lassen.

Etwa seit 1955 wird Itaconsäure kommerziell durch Fermentation von Glucose produziert.¹ Als Rohstoffe dienen dabei ungereinigter Rohr- oder Rübenzucker oder, wegen der geringeren Kosten, Melasse. In der Industrie wird Itaconsäure allerdings nur in geringen Mengen als Comonomer zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften verschiedener Produkte eingesetzt. Beispiele sind Styrol-Butadien Latices oder Acryl Latices, aus denen Papiercoatings oder Textilfarben auf Wasserbasis hergestellt werden. In diesen Produkten verbessern 1-5% Itaconsäureanteil die rheologischen Eigenschaften sowie die Farbaufnahme. Auch Vinylidenchlorid Latices, die z.B. zur Herstellung von fotografischen Filmen auf PET-Folien aufgebracht werden, enthalten zur Verbesserung der Adhäsion einen gewissen Anteil an Itaconsäure. Itaconsäure, Itaconsäureester und Itaconsäureamide bewirken als Comonomere in Polyacrylnitrilfasern eine verbesserte Farbaufnahme, so daß eine gleichmäßigere und tiefere Färbung erzielt werden kann. Nicht zuletzt werden Itaconsäure-Acrylsäure-Copolymere mit verschiedenen Füllstoffen wegen guter mechanischer Eigenschaften, guter Haftung und guter physiologischer Verträglichkeit als Dentalzement eingesetzt.²

Vermutlich wegen der im Vergleich zu Methacrylsäure geringeren Polymerisierbarkeit² der Itaconsäure und ihres höheren Preises, finden sich aber keine Anwendungen, in denen Itaconsäure oder Itaconsäurederivate das Hauptmonomer darstellen, obwohl sie einige vorteilhafte Eigenschaften haben. Im Gegensatz zu den erdölbasierenden Acryl- und Methacrylmonomeren wird Itaconsäure aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Dem

Itaconsäuremonomer muß für Transport und Lagerung kein Inhibitor zugesetzt werden, so daß das Produkt ohne weitere Reinigung zur Polymerisation eingesetzt werden kann.

Acrylsäure und Methacrylsäure sind bei Raumtemperatur flüssig, ihre Schmelzpunkte liegen bei 14°C und 8°C. Es muß deshalb darauf geachtet werden, daß die Monomere nicht einfrieren, da beim Auftauen unkontrollierte Polymerisationen gestartet werden können. Itaconsäure ist ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 168°C, so daß diese Gefahr nicht besteht.

Itaconsäure ist auch weniger toxisch als Methacrylsäure, was sie insbesondere für medizinische Anwendungen ihrer Polymere interessant macht, da eventuell im Polymeren enthaltene Restmonomere ein geringeres Problem darstellen.

Aus akademischer Sicht sind Polymere von Itaconsäure und Itaconsäurederivaten durch die im Vergleich zur Polyacrylaten und Polymethacrylaten zusätzliche Carboxygruppe und die sich daraus ergebende höhere Funktionalitätsdichte von Interesse. So ist es möglich, Homopolymere zu synthetisieren, die gleichzeitig freie Säuregruppen und Esterseitenketten enthalten. Um solche Polymere auf Acrylbasis zu realisieren, müssen Acrylate mit Acrylsäure copolymerisiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Polymerisation von Itaconsäurederivaten über die literaturbekannten Homopolymere hinaus untersucht. Insbesondere werden Copolymere verschiedener Itaconsäureester beschrieben und ihre Eigenschaften in Hinblick auf Copolymerzusammensetzung und Esterseitenketten diskutiert.

Zusätzlich werden neue Methoden, wie die enzymatische Katalyse von Reaktionen und die Komplexierung mit Cyclodextrinen auf Itaconsäure und ihre Derivate angewandt.

1.1 Theorie und Übersicht

1.1.1 Polymere aus Itaconsäure und Itaconsäurederivaten

1.1.1.1 Eigenschaften und Synthese von Itaconsäure

Itaconsäure wurde erstmals 1836 aus dem Pyrolyseprodukt von Zitronensäure isoliert. Sie ist isomer zur Citraconsäure und zur Mesaconsäure. Alle drei Isomere können sich bei erhöhten Temperaturen und unter stark basischen Bedingungen ineinander umwandeln.

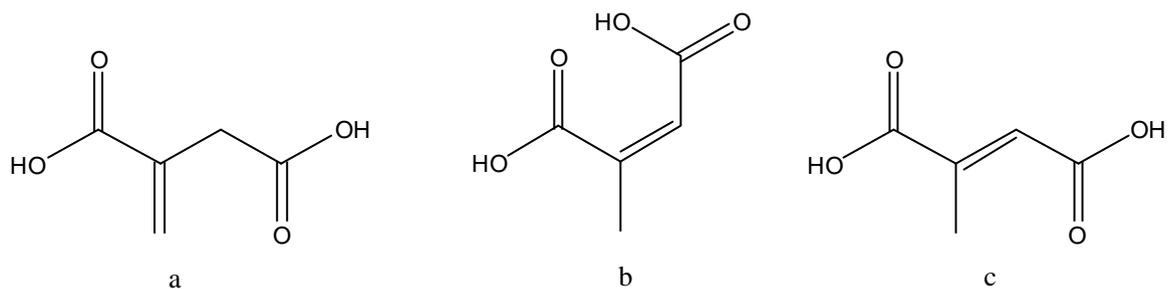


Abbildung 1: Itaconsäure (a), Citraconsäure (b) und Mesaconsäure (c).

Im sauren, neutralen oder schwach basischen Milieu ist die Itaconsäure jedoch stabil. In wässriger Lösung dissoziiert sie und liegt bei pH-Werten zwischen 4 und 5 als Monoanion, oberhalb pH 8 als Dianion vor.

Itaconsäure wird kommerziell durch Fermentation von Kohlenhydraten aus ungereinigtem Rohr- oder Rübenzucker oder aus Melasse hergestellt.² Durch Enzyme aus *Aspergillus terreus* entsteht die Itaconsäure aus Zitronensäure, die im Zitronensäurezyklus gebildet wird. Die Zitronensäure wird zunächst durch die Aconitathydratase zur cis-Aconitsäure umgesetzt, die dann durch die Aconitatdecarboxylase zur Itaconsäure decarboxyliert wird (Abbildung 2).

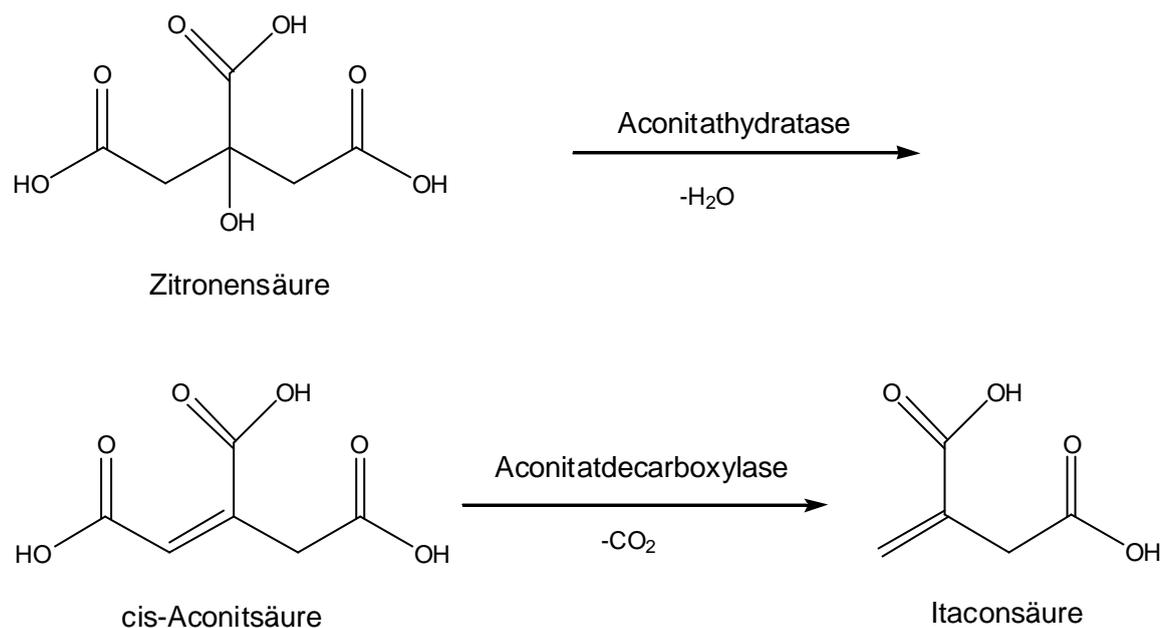


Abbildung 2: Synthese von Itaconsäure durch Fermentation.

Itaconsäure ist ein relativ ungiftiges Produkt. Dadurch, daß sie bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt (Schmelzpunkt: 168°C), wirkt sie nicht augen- und schleimhautreizend, wie z.B. die Acrylsäure oder Methacrylsäure. Auch beim Verschlucken treten keine starken Verätzungen auf, wie dies für die beiden anderen genannten Monomere der Fall ist, und ihre orale Toxizität ist deutlich geringer. Tabelle 1 zeigt die LD₅₀-Werte^{3,4} für Ratten bei oraler Verabreichung von Itaconsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Tabelle 1: Vergleich der Toxizität von Itaconsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure anhand der LD₅₀-Werte.

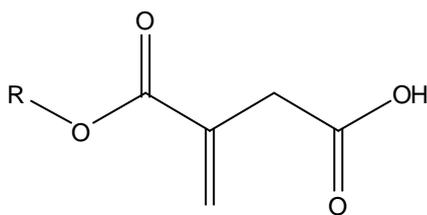
	LD ₅₀ [mg/kg]
Itaconsäure	4000
Acrylsäure	340
Methacrylsäure	1000-2000

Wegen ihrer relativ geringen Toxizität ist Itaconsäure als Comonomer in Verpackungsmaterialien für Lebensmittel zugelassen, da im Produkt vorhandenes Restmonomer gesundheitlich unbedenklich ist. Wie schon in der Einleitung beschrieben, wird Itaconsäure auch für viele andere Anwendungen als Comonomer eingesetzt, so daß

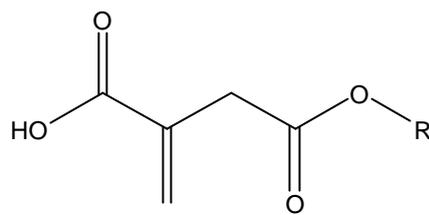
nach wie vor Interesse an der Optimierung, sowohl ihrer Produktion⁵ als auch ihrer Polymerisation, besteht.

1.1.1.2 Eigenschaften und Synthese von Itaconsäureestern

Itaconsäure kann nach bekannten Methoden verestert werden.⁶ Bei der sauren Veresterung der freien Säure⁶ erhält man ein Produktgemisch, das hauptsächlich aus dem gewünschten Diester und dem entsprechenden Itaconsäure-4-alkylester (s. Abbildung 3) besteht. Letzterer bildet auch bei der Veresterung des Anhydrids das Hauptprodukt, da die 4-Position reaktiver ist, als die 2-Position. Der Itaconsäure-2-alkylester war lange Zeit überhaupt nicht bekannt, kann aber z.B. auf enzymatischem Wege synthetisiert werden.⁷



Itaconsäure-2-alkylester



Itaconsäure-4-alkylester

Abbildung 3: Itaconsäuremonoester

Genau wie die Itaconsäure, isomerisieren auch die Ester im basischen Milieu und bei erhöhten Temperaturen. So kommen sie weder als Monomere für die anionische Polymerisation, noch für die chemische Synthese von ungesättigten Polyestern in Frage. Itaconsäureester werden auch deutlich seltener als Monomere in der Industrie eingesetzt, als die Itaconsäure selbst. Kommerziell werden nur der Dimethylester und der Di-n-butylester hergestellt.

In der Forschung spielen die Itaconsäureester aber seit Anfang der 60er Jahre eine größere Rolle, und es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen über die Synthese und Eigenschaften verschiedenster Itaconsäureesterpolymere (s. Kap. 1.1.1.3 und 1.1.1.4).

1.1.1.3 Homopolymerisation von Itaconsäure

Bereits 1959 gelang Marvel und Shepherd⁸ die Homopolymerisation von Itaconsäure in stark saurer, wäßriger HCl-Lösung mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator. Allerdings war es ihnen nicht möglich, die Itaconsäure in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung zu polymerisieren. Später zeigten Nagai und Yoshida,⁹ daß Itaconsäure auch bei pH-Werten über 7 polymerisierbar ist, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit aber mit steigendem pH-Wert abnimmt, bis sie bei pH = 12,5 den Wert Null erreicht. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Polymerisierbarkeit der Dissoziationsprodukte der Itaconsäure in Wasser. Während die undissoziierte Itaconsäure und das Monoanion etwa gleich schnell polymerisieren, polymerisiert das Dianion, das bei hohen pH-Werten vorliegt, aufgrund der elektrostatischen Effekte durch die gegenseitige Abstoßung der Anionen praktisch überhaupt nicht.¹

Das Vorliegen der Dissoziationsprodukte von Itaconsäure in wäßriger Lösung ist auch in Bezug auf den Initiator problematisch. Versuche zur Emulsionspolymerisation von Lock et al.¹⁰ zeigen, daß es zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen dem Monoanion der Itaconsäure und dem Kaliumperoxodisulfat Initiator kommt, die dazu führen, daß der Initiatorzerfall sehr schnell erfolgt und daher nur zu Beginn der Reaktion Radikale gebildet werden. Zudem entstehen stabile Radikale, die nicht in der Lage sind, die Polymerisation zu starten, aber zum Abbruch durch Kombination beitragen, so daß nur ein geringer Monomerumsatz erreicht werden kann.

Bei Polymerisationstemperaturen zwischen 50 und 70°C stellen sich bei der Polymerisation der freien Itaconsäure Nebenreaktionen ein, die dazu führen, daß sich im Polymeren auch andere Strukturen finden, als man bei einer einfachen Vinylpolymerisation der Itaconsäure erwarten würde. Bereits Marvel und Shepherd hatten festgestellt,⁸ daß die Ergebnisse der Elementaranalysen stark von den theoretischen Werten abwichen, und sich nur etwa 40% der theoretisch in der Polyitaconsäure vorhandenen Carboxylgruppen verestern ließen. 1966 führten Braun und EL Sayed¹¹ daraufhin umfangreiche Untersuchungen durch und schlugen einen Polymerisationsmechanismus (Abbildung 4) vor, bei dem Carboxyl-, Hydroxyl- und Formylradikale entstehen, die zum Teil wieder in die wachsende Kette eingebaut werden und somit das Fehlen von Itaconsäuregrundbausteinen im fertigen Polymeren erklären.

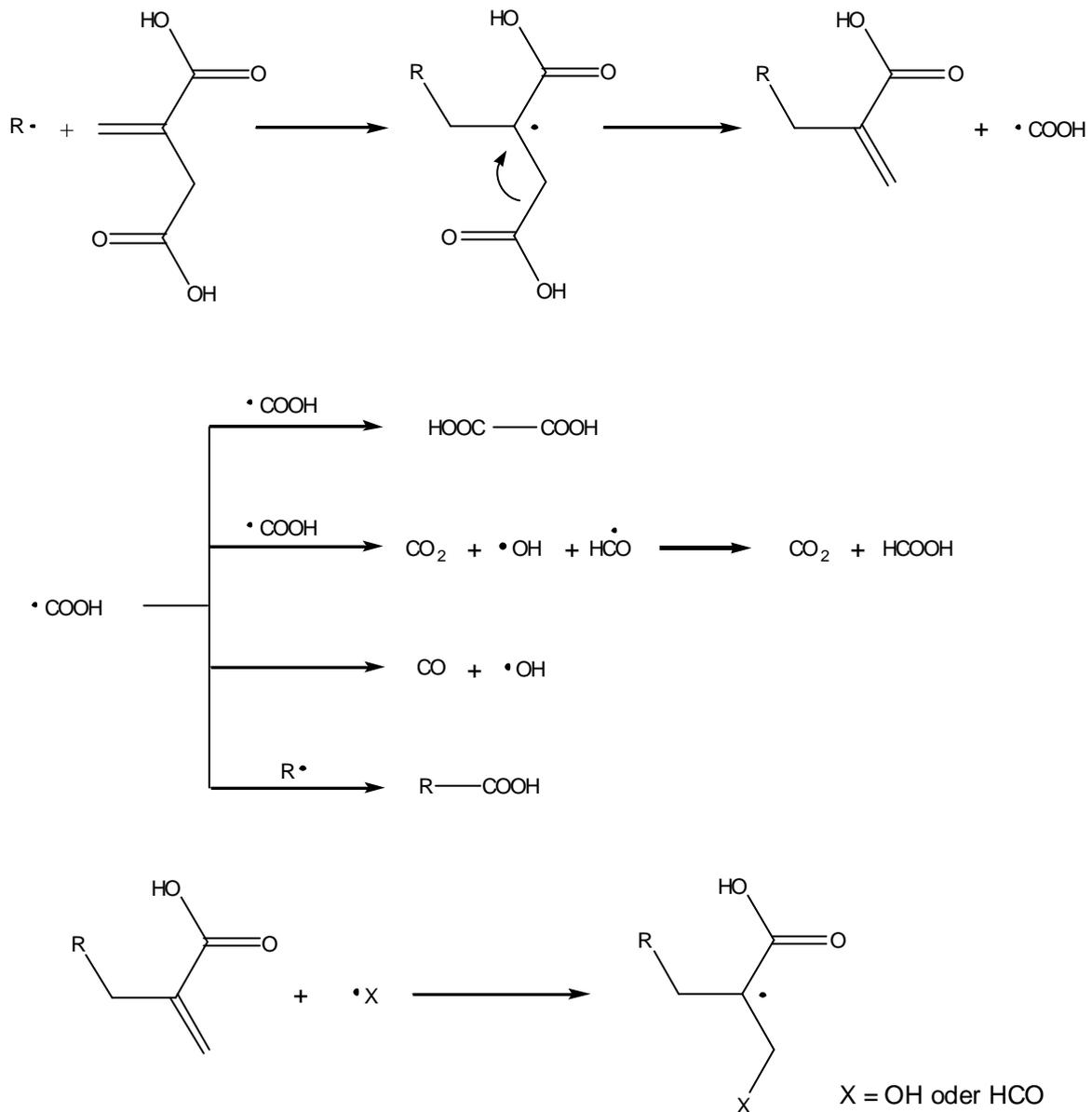


Abbildung 4: Von Braun und El Sayed vorgeschlagener Polymerisationsmechanismus der Itaconsäure im wässrigen Medium.¹¹

Bei niedrigeren Temperaturen tritt dieses Problem jedoch nicht auf, wie eine ^{13}C -NMR-Studie von O'Donnell et al.¹² zeigt. Bei einer Polymerisationstemperatur zwischen 20°C und 30°C werden Polymere erhalten, deren Wiederholungseinheit das Itaconsäuremonomer ist.

Auffällig ist auch, daß Itaconsäure und Itaconsäureester langsamer polymerisieren, als die entsprechenden Acryl- und Methacrylderivate. Dies wurde zunächst einer Kettenübertragung zum Monomer zugeschrieben, bei der ein stabilisiertes Allylradikal

gebildet wird. Da aber immer normale Reaktionskinetiken gefunden werden, muß das Allylradikal, sofern es überhaupt gebildet wird, in der Lage sein seinerseits wieder Ketten zu starten.^{1,13} Die verringerte Polymerisierbarkeit resultiert vermutlich eher aus sterischen Effekten und einer höheren Rate der Abbruchreaktionen, da Wasserstoffe in α -Stellung sowohl zum Radikal-Kohlenstoff als auch zur Carboxygruppe vorhanden sind.

1.1.1.4 Polymerisation von Itaconsäureestern

Die Ester der Itaconsäure können ebenfalls nach den gängigen Methoden radikalisch polymerisiert werden. Meist werden sie in organischen Lösungsmitteln oder in Substanz mit AIBN oder in Emulsion mit $K_2S_2O_8$ polymerisiert. Auffällig ist dabei, daß sie unter vergleichbaren Bedingungen langsamer polymerisieren, als die entsprechenden Methacrylsäureester, und niedrigere Molekulargewichte aufweisen. Ein Grund ist die stärkere sterische Hinderung durch die zusätzlich Estergruppe im Dialkylitaconat. Zudem zeigen Itaconsäuremonomere eine deutlich höhere Viskosität als gewöhnliche Vinylmonomere.¹⁴ Die Übertragungskonstanten zum Monomer sind für Itaconsäurederivate ungewöhnlich hoch.¹⁴ Deshalb wurde zunächst vermutet, daß eine Übertragung zum Monomer zum Kettenabbruch führt. Durch kinetische Untersuchungen konnte diese Vermutung jedoch widerlegt werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Diitaconate proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration ist.^{1,14} Das bedeutet, daß der Abbruch der Polymerisation hauptsächlich durch bimolekulare Reaktionen zweier Radikale erfolgt. Durch Übertragung zum Monomer entstehen resonanzstabilisierte allylische Radikale, die aber in der Lage sind, neue Ketten zu starten. Dadurch wirken sie als interne Regulatoren, die die Polymerisation verlangsamen und die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere verringern. Verglichen mit den Methacrylaten sind auch die Radikale der wachsenden Kettenenden stabilisiert, was zu einer höheren stationären Radikalkonzentration und einer geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit führt.

Bei linearen Estern der Itaconsäure nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Länge der Seitenketten zu. Dieses Verhalten wird auch bei Methacrylaten beobachtet. Zur Erklärung müssen die Reaktionskonstanten für Wachstums- und Abbruchreaktion, k_p und k_t , für beide Polymerisationen betrachtet werden.¹⁴ Für Itaconsäure nehmen aufgrund der sterischen Hinderung sowohl k_p als auch k_t mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes ab. Das

belegen ESR-Studien von Sato et al.¹⁵ und Otsu et al.¹⁶ Allerdings wird k_t dabei stärker beeinflusst, als k_p . So nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_p für die Wachstumsreaktion von Dimethylitaconat zu Di-n-butylitaconat etwa um die Hälfte ab, während die Geschwindigkeitskonstante k_t für die Abbruchreaktionen auf ein Zehntel sinkt. Das liegt vermutlich daran, daß das wachsende Radikal durch die 2-Alkylestergruppe im Itaconsäureester, bzw. die Alkylestergruppe im Methacrylsäureester stärker sterisch abgeschirmt ist, als die Doppelbindung und somit der Abbruch gegenüber dem Wachstum erschwert ist.¹⁴ Dazu kommt, daß der Abbruch diffusionskontrolliert ist und Viskosität und Kettensteifigkeit der Polymere mit steigender Länge der Esterseitenkette zunehmen.

Man kann jedoch nicht generell davon ausgehen, daß mit zunehmendem Volumen der Seitenketten auch die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. So nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit der Diitaconate in folgender Reihenfolge ab:

Diisopropylitaconat > Dimethylitaconat > Di-t-butylitaconat

Eine Erklärung kann durch Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von Itaconsäureestern, die in 2- und 4-Position verschiedene Estergruppen tragen, gefunden werden.^{17,18}

In der Reihe der Itaconsäure-2-alkyl-4-methylester nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Volumen des Substituenten in 2-Position ab:

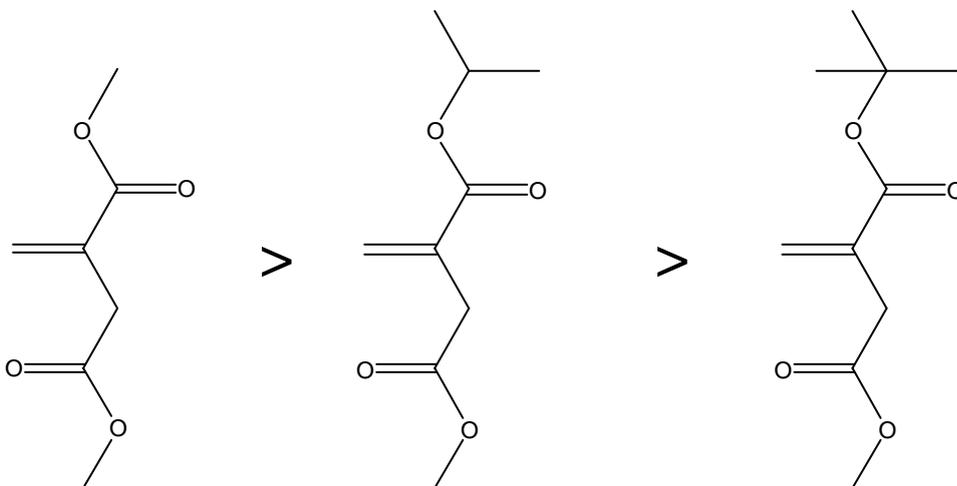


Abbildung 5: Reihenfolge der Polymerisationsgeschwindigkeit von Itaconsäure-2-alkyl-4-methylestern.

Betrachtet man Itaconsäure-2-methyl-4-alkylester, ergibt sich folgende Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit:

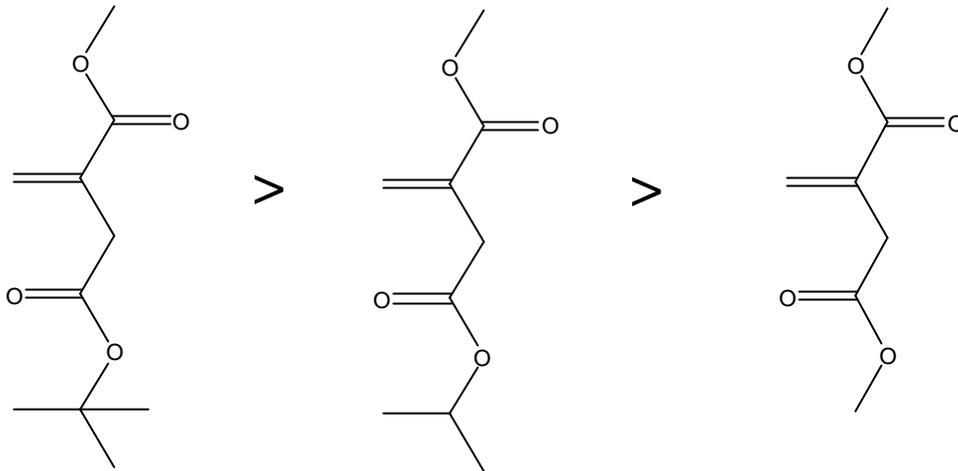


Abbildung 6: Reihenfolge der Polymerisationsgeschwindigkeit der Itaconsäure-2-methyl-4-alkylester.

Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante k_p durch Einführung voluminöser Estergruppen in 2-Position abnimmt, während die Einführung voluminöser Substituenten in 4-Position kaum einen Einfluß hat. Dagegen nimmt k_t bei Einführung voluminöser Estergruppen ab, unabhängig davon, ob diese sich in 2- oder 4-Position befinden. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit durch k_p und k_t bestimmt ist, führen große 4-Substituenten bei gleichbleibenden 2-Substituenten zu einer Beschleunigung der Reaktion, so daß 4-Monoalkylitaconate schneller polymerisieren als die entsprechenden Diitaconate. Zugleich läßt sich erkennen, daß die 2-Alkylgruppe einen insgesamt größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, als die 4-Alkylgruppe.

1.1.1.5 Thermisches Verhalten der Itaconsäurepolymere

In den Polymeren aus Mono- und Diitaconaten wirken die Esterseitenketten als interne Weichmacher. Sie senken die Glasstemperatur und zwar um so stärker, je länger die Seitenkette ist.

Die thermischen Eigenschaften der verschiedenen Mono- und Diitaconate sind von J.M.G.Cowie eingehend untersucht worden.¹⁹

In der Serie der untersuchten Poly(mono-n-alkylitaconate)^{19,20} (Tabelle 2) können in der dynamisch-mechanischen Analyse (hier: *torsional braid analysis*) mehrere Übergänge beobachtet werden.

Tabelle 2: Thermische Übergänge einiger Poly(monoalkylitaconate).

Polymer	T_{α} [°C]	T_{β} [°C]	T_{γ} [°C]	T_{δ} [°C]	T_{ϵ} [°C]
Poly(monomethylitaconat)	162-167	-	-	-	-
Poly(mono-n-butylitaconat)	157-162	-	-33 bis -28	-83 bis -78	-183 bis -178
Poly(mono-n-heptylitaconat)	162-167	-	-25 bis -18	-78 bis -73	-183 bis -178
Poly(mono-n-octylitaconat)	167-172	-	-25 bis -21	-83 bis -78	-183 bis -178
Poly(mono-n-nonylitaconat)	167-172	85-89	-23 bis -13	-78 bis -73	-183 bis -178
Poly(mono-n-decylitaconat)	167-172	52-57	-18 bis -13	-78 bis -73	-183 bis -178

Die thermischen Übergänge werden wie folgt beschrieben:

Der ϵ -Übergang ist einer Relaxation der Esterseitenkette (*crankshaft motion*) zuzuordnen und tritt nur auf, wenn diese aus mehr als drei C-Atomen besteht.

Der δ -Übergang hängt mit dem γ -Übergang zusammen. Es handelt sich dabei um eine kooperative Bewegung der Alkylseitenkette, zusammen mit einer Rotation der Estercarbonylgruppe. Nach mehrmaligem Aufheizen beobachtet man nur einen Übergang, dessen Temperatur zwischen der des δ -Übergangs und des γ -Übergangs liegt.

Der γ -Übergang wird einer Rotation der Alkoxy-carbonylgruppe zugeordnet. Die Übergangstemperatur ist unabhängig von der Länge der Seitenkette und liegt tiefer, als die entsprechender Poly(alkylmethacrylate), da im Fall der Poly(monoalkylitaconate) die sterische Hinderung der Bewegung geringer ist.

Beim β -Übergang handelt es sich um den Glasübergang, der nur für Poly(mono-n-nonylitaconat) und Poly(mono-n-decylitaconat) zu beobachten ist. Für die anderen Polymere würde die Glasstemperatur oberhalb der Temperatur des α -Übergangs liegen, bei dem sich jedoch die Polymerstruktur ändert.

Der zwischen 157°C und 178° auftretende α -Übergang verschwindet nach mehreren Aufheizzyklen. Er ist auf die Anhydridbildung zwischen benachbarten Ester- und Carboxygruppen zurückzuführen. Da sich durch diese Reaktion die Struktur des Polymerrückgrades ändert, können Glasübergänge der ursprünglichen Polymeren, die theoretisch oberhalb dieser Temperatur liegen sollten, nicht mehr auftreten.

Für Poly(di-n-alkylitaconate), mit Seitenketten von Methyl zu Hexyl, beschreiben Cowie et al.^{6,19} die in Tabelle 3 aufgelisteten Übergänge.

Tabelle 3: Thermische Übergänge einiger Poly(dialkylitaconate).

Polymer	T_{β} [°C]	T_{γ} [°C]	T_{δ} [°C]
Poly(dimethylitaconat)	105	-13 bis -3	-
Poly(diethylitaconat)	55	7	-
Poly(dipropylitaconat)	35	7	-
Poly(dibutylitaconat)	17	-	-178 bis -163
Poly(dipentylitaconat)	1	-	-173 bis -163
Poly(dihexylitaconat)	-19	-	-173 bis -163

Der β -Übergang ist der Glasübergang und wird für alle Polymere auch in der DSC gefunden. Die Glasübergangstemperatur nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Kettenlänge ab. Verglichen mit den Poly(alkylmethacrylaten) scheint die zweite Esterseitenkette nur einen geringen Einfluß auf die Glastemperatur zu haben. Da die Poly(diitaconate) höhere Dichten haben, als die entsprechenden Poly(alkylmethacrylate), wird der zusätzliche Effekt vermutlich durch die dichtere Packung wieder ausgeglichen.

Dem γ -Übergang wird die Rotation der Estercarbonylgruppe zugeordnet, wie sie auch bei Poly(alkylmethacrylaten) beobachtet werden kann. Im Fall der Poly(alkylitaconate) ist der Übergang breiter, da doppelt soviele Estercarbonylgruppen im Molekül vorhanden sind. Für Poly(dibutylitaconat), Poly(dipentylitaconat) und Poly(dihexylitaconat) kann dieser Übergang nicht genau lokalisiert werden, da er vom Glasübergang überlagert ist.

Beim δ -Übergang handelt es sich um eine Relaxation der Alkylseitenkette. Er tritt nur auf, wenn die Seitenkette mehr als drei C-Atome enthält.

In Tabelle 4 sind einige Poly(diitaconate) mit Seitenkettenlängen zwischen 7 und 20 C-Atomen aufgeführt^{19,21}. Die ersten fünf Polymere (heptyl - undecyl) zeigen jeweils zwei Glasübergänge. T_g^1 ist der Glasübergang des Polymerrückgrades, T_g^2 der Glasübergang der Seitenketten. In den folgenden Polymeren (dodecyl - eicosyl) wird statt eines Glasübergangs ein Schmelzpeak beobachtet, da die langen Seitenketten kristallisieren können.

Tabelle 4: Thermische Übergänge einiger Poly(dialkylitaconate)

Polymer	T_m [°C]	T_g^1 [°C]	T_g^2 [°C]
Poly(diheptylitaconat)	-	-23	-85
Poly(dioctylitaconat)	-	-20	-82
Poly(dinonylitaconat)	-	-11	-76
Poly(didecylitaconat)	-	-3	-63
Poly(diundecylitaconat)	-	2	-55
Poly(didodecylitaconat)	-6	-	-48
Poly(ditetradecylitaconat)	26	-	-
Poly(dihexadecylitaconat)	45	-	-
Poly(dioctadecylitaconat)	56	-	-
Poly(dieicosylitaconat)	68	-	-

1.1.1.6 Copolymerisation von Itaconsäurederivaten

Itaconsäure und die Diitaconate der kurzkettigen Alkohole bilden bei der Copolymerisation mit Styrol weitgehend alternierende Copolymere, da jedes der beiden Monomere die Tendenz hat, bevorzugt das andere zu addieren. Bei der Copolymerisation mit Acrylaten oder Methacrylaten werden diese bevorzugt in das Copolymere eingebaut, während für die Itaconate der Heteroschritt bevorzugt wird. Gegenüber Vinylacetat zeigen die Itaconate jedoch nur eine geringe Neigung zu Einbau des anderen Monomeren. Wenn das Comonomer einen α -Methylrest trägt, werden Itaconsäuremonomere aufgrund sterischer Hinderung des Wachstumsschrittes langsamer eingebaut als bei Comonomeren ohne α -Methylrest. Tabelle 5 zeigt Copolymerisationsparameter von Itaconsäure und Itaconsäureestern mit verschiedenen Comonomeren.

Tabelle 5: Copolymerisationsparameter von Itaconsäure und Itaconsäureestern mit verschiedenen Comonomeren.

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2	Literatur
Itaconsäure	Styrol	0,2	0,3	1
Itaconsäure	Acrylamid	0,574	1,17	22
Itaconsäure	N-Vinylpyrrolidon	0,407	0,64	22
Itaconsäure	Ethylmethacrylat	0,054	0,298	22
Itaconsäure	Methylmethacrylat	0,181	2,72	22
Itaconsäure	Vinylacetat	31	0,053	23
Dimethylitaconat	Styrol	0,16	0,52	17
Dimethylitaconat	MMA	0,417	1,283	24
Dimethylitaconat	N-Vinylpyrrolidon	0,5	1,51	25
Diethylitaconat	Styrol	0,2	0,59	15
Diethylitaconat	Vinylacetat	18	0,125	24
Diethylitaconat	N-Vinylpyrrolidon	0,41	1,6	25
Diisopropylitaconat	Styrol	0,11	0,56	26
Di-n-butylitaconat	Styrol	0,16	0,60	16
Di-n-butylitaconat	Methylmethacrylat	0,717	1,329	27

Die physikalischen Eigenschaften eines Copolymeren sind bestimmt durch die Sequenz, die chemische Struktur der Monomere und die Zusammensetzung des Polymeren. Der bei den Homopolymeren beobachtete Weichmachereffekt der langen Esterseitenketten tritt auch in den Copolymeren auf. So senken 30% Dimethylitaconat in Methylmethacrylat die Glasstemperatur um 10°C ab. 30% Di-n-butylitaconat senken ihn sogar um mehr als 50°C. Einbau von Monomethylitaconat und Itaconsäureanhydrid erhöht dagegen die Glasstemperatur des ursprünglichen Poly(methylmethacrylat)es. Die thermische Stabilität nimmt mit zunehmendem Itaconmonomeranteil ab.

1.1.2 Enzyme in der Polymerchemie

1.1.2.1 Enzyme

Enzyme sind die Katalysatoren biologischer Systeme. Sie zeichnen sich aus durch ihre ausgeprägte Spezifität und ihre hohe katalytische Aktivität.²⁸ Von Vorteil ist dabei, daß sie Reaktionen unter physiologischen, d.h. sehr milden Bedingungen katalysieren. Die Spezifität kann absolut sein, oder sich auf eine bestimmte Gruppe oder eine bestimmte Bindung beziehen.²⁹ Bei absoluter Spezifität wird nur eine einzige Reaktion einer bestimmten Substanz katalysiert. Enzyme, die Gruppenspezifität zeigen, katalysieren eine bestimmte Reaktion bei einer Gruppe ähnlich gebauter Substrate. Enzyme mit Bindungsspezifität stellen noch geringere Anforderungen an das Substrat, das nur eine bestimmte Art von Bindung oder Funktionalität tragen muß. Diese Art von Spezifität findet man meist bei abbauenden Enzymen. Allen Arten der Spezifität ist gemeinsam, daß die Enzyme nur eine bestimmte Reaktion katalysieren, so daß keine Nebenreaktionen auftreten.

Enzyme sind in der Regel Proteine, deren katalytisch wirksames aktives Zentrum nur einen kleinen Teil des Gesamtmoleküls ausmacht.

Die katalytische Wirksamkeit von Enzymen beruht auf der Beschleunigung der Reaktion durch die Stabilisierung von Übergangszuständen, wodurch die Aktivierungsenergie der Reaktion herabgesetzt wird. Die Bildung eines Enzym-Substratkomplexes ist deshalb meist der erste Schritt einer enzymatisch katalysierten Reaktion. Das Substrat wird dabei durch schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen, wie elektrostatische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen an das Enzym gebunden und so gezwungen, eine dem Übergangszustand möglichst nahe Konformation einzunehmen. Das Substrat induziert seinerseits eine strukturelle Veränderung im Enzym (*induced fit*), so daß für die Katalyse wichtige Aminosäureseitengruppen in die richtige Position gebracht werden, damit die Katalyse stattfinden kann.

Die Enzymaktivität kann durch verschiedene Faktoren kontrolliert werden. Oft benötigen die Enzyme sogenannte Kofaktoren, um aktiviert zu werden. Dabei handelt es sich um organische Moleküle oder Metallionen, die selbst nicht Teil der Enzymstruktur sind, sich aber reversibel an das Enzym anlagern und durch eine Konformationsänderung das aktive Zentrum für das Substrat zugänglich machen. Diese allosterische Wechselwirkung, also die

Anlagerung eines organischen Regulatormoleküls an irgendeiner Stelle des Enzyms und die dadurch bewirkte konformative Änderung des aktiven Zentrums, kann umgekehrt auch zur Inhibierung des Enzyms führen. Eine weitere Möglichkeit zur Hemmung der Enzymaktivität, ist die durch Konkurrenz-moleküle. Das sind Moleküle, die dem Substrat so ähnlich sind, daß sie an das aktive Zentrum gebunden werden können, und es so für das Substrat blockieren. Von ‚Feedback-Hemmung‘ spricht man, wenn das Reaktionsprodukt der katalysierten Reaktion als Inhibitor für das Enzym wirkt.

Die Namen der Enzyme ergeben sich in der Regel aus der Namen der katalysierten Reaktion oder des Substrates an den jeweils das Suffix ‚-ase‘ angehängt wird. Der volle systematische Name, wie er von der Enzymkommission (*International Union of Biochemistry and International Union of Pure and Applied Chemistry*, 1955) vorgeschlagen wird, beschreibt die Art der Reaktion, sowie das Substrat und enthält gegebenenfalls weitere wichtige Informationen. Man teilt die Enzyme nach der Art der von ihnen katalysierten Reaktionen in 6 Hauptgruppen ein:

- 1.) Oxidations-Reduktionsreaktionen: Oxidoreduktasen
- 2.) Gruppentransferreaktionen: Transferasen
- 3.) Hydrolytische Reaktionen: Hydrolasen
- 4.) Eliminierung unter Doppelbindungsbildung: Lyasen
- 5.) Isomerisierungsreaktionen: Isomerasen
- 6.) Reaktionen, bei denen sich zwei Moleküle unter Energieaufwand verbinden: Ligasen oder Synthetasen

Zur genaueren Kennzeichnung wird den Enzymen eine aus vier Zahlen bestehende EC-Nummer (Enzyme Commission Number) zugeordnet. Die erste Zahl beschreibt die Art der Reaktion mit den oben aufgeführten Zahlen von 1-6. Die zweite Zahl beschreibt das Substrat oder die Art der Bindung, die gespalten oder geknüpft wird. Die dritte Zahl ist eine weitere Spezifizierung der Art des Elektronenakzeptors oder der abgebauten Gruppe. Die vierte Zahl ist die Seriennummer der Enzyms in der Sub-sub-Klasse.

1.1.2.2 Enzyme in der Synthese

Da enzymatisch katalysierte Reaktionen mit hoher Selektivität (Stereoselektivität, Regioselektivität etc.), unter milden Bedingungen und ohne Nebenreaktionen ablaufen, sind sie auch für die organische Synthese und für industrielle Anwendungen von großem

Interesse. Grundsätzlich gibt es für den Einsatz von Enzymen in der Synthese zwei Möglichkeiten: den Einsatz von Multienzysystemen, d.h. intakten Organismen oder die Verwendung isolierter und gegebenenfalls immobilisierter Enzyme.²⁹ Bei Multienzysystemen handelt es sich meist um Bakterien oder Pilze. Zu den wohl ältesten Anwendungen solcher Systeme zählen die Gärung mit Hefe und die Herstellung von Käse. Bakterien oder Pilze können aber auch zur gezielten Synthese von organischen Molekülen (z.B. Itaconsäure, s. Kap.1.1.1.1) oder Polymeren (Polyester³⁰ oder Polypeptide³¹) verwendet werden.

Isolierte Enzyme haben gegenüber Multienzysystemen verschiedene Vorteile: die katalytische Aktivität ist höher, die Reaktionen sind reproduzierbarer und Nebenreaktionen, die durch andere im Multienzysystem enthaltene Enzyme katalysiert werden, laufen nicht ab.²⁹ Nachteile sind eine höhere Empfindlichkeit des Enzyms und die durch die Isolierung entstehenden hohen Kosten. Isolierte Enzyme sind nicht nur unter physiologischen Bedingungen, d.h. in gepufferten wäßrigen Lösungen, sondern auch in diversen organischen Lösungsmitteln katalytisch aktiv.^{32,33,34} Die Tatsache, daß sich die Enzyme in Wasser und organischen Lösungsmitteln unterschiedlich verhalten, kann man sich für die organische Synthese zunutze machen. Hydrolysen beispielsweise, die an der Lipid-Wasser-Grenzfläche ablaufen, werden im organischen Lösungsmittel zu Veresterungen umgekehrt, da Esterasen unter diesen Bedingungen auch andere Nucleophile als Wasser (z.B. Alkohole, Amine und Thiole) akzeptieren können.^{35,36} Zudem können Enzyme in organischen Lösungsmitteln eine veränderte Substratspezifität und erhöhte Stabilität zeigen.

In der Polymerchemie werden isolierte Enzyme sowohl zur Synthese und Modifizierung von Monomeren, als auch für Polymerisationsreaktionen verwendet. So können beispielsweise funktionalisierte optisch aktive Methacrylate, aus denen Polymere zur asymmetrischen Synthese und Trennung racemischer Gemische hergestellt werden, durch enzymatische Umesterungen mit Lipasen in organischen Lösungsmitteln, wie THF, Benzol, Hexan oder Chloroform synthetisiert³¹ werden.

In unserer Arbeitsgruppe wurden verschiedene Makromonomere durch enzymatische Veresterung von Methacrylderivaten synthetisiert. Als geeignetes Substrat hat sich dabei N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure erwiesen. So wurde dieses Monomer mit den Glucosederivaten 1-O-Methyl- α -D-glucopyranose und 3-O-Methyl- α -D-glucopyranose verestert und anschließend polymerisiert.³⁷ Die Reaktion verläuft regioselektiv an der 6-

Position der Pyranose. Die Produkte zeigen die erwartete optische Aktivität. Die anomeren Pyranosen reagieren unter den gewählten Bedingungen nicht. Durch die enzymatisch katalysierte Kondensation von Hydroxycarbonsäuren, wie 12-Hydroxylaurinsäure,³⁸ oder Cholsäure³⁹ in Gegenwart von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure lassen sich in einem Reaktionsschritt methacrylendfunktionalisierte Oligoester synthetisieren. Diese Makromonomere können dann zum Aufbau von Kammpolymeren durch radikalische Polymerisation genutzt werden.

Die meisten enzymatisch katalysierten Polymerisationen sind Kondensationsreaktionen, also Veresterungen von Dicarbonsäuren mit Diolen oder Selbstkondensationen von Hydroxycarbonsäuren. Auch Umesterungen von aktivierten Dicarbonsäureestern oder die Reaktion von zyklischen Säureanhydriden können durch Lipasen, die zu den Esterasen gehören, katalysiert werden. Die Reaktionen werden entweder in Substanz oder in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Das Substrat, eine Carbonsäure oder ein aktivierter Carbonsäureester, bildet mit dem aktiven Zentrum (Serin-Rest) des Enzyms zunächst ein Acylenzymintermediat, das dann von einem Nukleophil unter Abspaltung des Enzyms angegriffen wird (Abbildung 7).⁴⁰

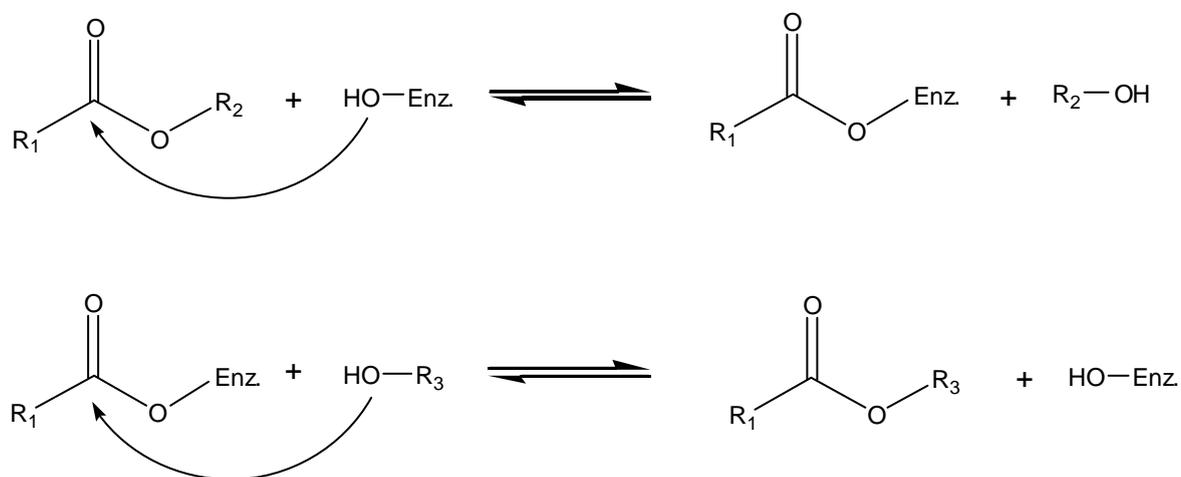


Abbildung 7: Mechanismus der enzymkatalysierten Veresterung mit Lipasen.

Der größte Vorteil der enzymatisch katalysierten Polykondensationen ist, daß die sonst für Polykondensationen benötigten drastischen Reaktionsbedingungen vermieden werden können. Man kann die Stereo- und Regioselektivität der Enzyme ausnutzen, um epoxyfunktionalisierte Polyester⁴¹ oder Polyester, die gezielt entweder cis- oder trans-Doppelbindungen tragen,⁴² zu synthetisieren. Funktionalitäten, wie etwa

Doppelbindungen, bleiben auch ohne Schutzgruppen intakt⁴³ und man kann eine hohe Einheitlichkeit der Struktur des Rückgrades erzielen, da keine cis-trans-Isomerisierungen stattfinden.⁴⁴

Problematisch sind allerdings die bei diesen Reaktionen oft geringen Molekulargewichte, da Lipasen sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion katalysieren. Zur Unterdrückung der Rückreaktion arbeitet man deshalb in hydrophoben organischen Lösungsmitteln.⁴⁵ Außerdem sollte die Abgangsgruppe so wenig nukleophil sein, daß sie die neugebildete Esterbindung nicht angreifen kann. Deshalb werden häufig Trihaloethyl- oder Vinylabgangsgruppen^{42,46} verwendet, die durch ihre Giftigkeit aber ein Problem für industrielle Anwendungen darstellen. Von Brazwell et al.⁴⁷ wurde 1995 eine Vakuummethode vorgestellt, bei der das Kondensationsprodukt kontinuierlich aus dem System entfernt wird.

Ein weiteres Problem der enzymatisch katalysierten Polykondensationen ist die Bildung von Makrozyklen, die von Brigodiot et al.^{40,43,48,49} eingehend untersucht wurde. Die zyklischen Moleküle stehen in Anwesenheit des Enzyms im Gleichgewicht mit den linearen Makromolekülen und werden durch intramolekulare Umesterungen (*back-biting*) oder die Reaktion kurzer Ketten miteinander gebildet. Je höher die Konzentration und je länger die aliphatische Kette des Monomeren ist, desto geringer ist der Anteil an Makrozyklen im Reaktionsgemisch. Von der Art des Enzyms ist die Tendenz zur Zyklisierung unabhängig. Neben den Makrozyklen entstehen durch die Selbstkondensation von Hydroxycarbonsäuren Lactone. Da sie demselben Gleichgewicht unterworfen sind, wie die Makrozyklen, eignen sich Lactone also ebenfalls zur enzymatischen Synthese von Polyestern. Diese Synthesroute wurde insbesondere von S.Kobayashi und seiner Arbeitsgruppe beschrieben.^{50,51} Ähnlich wie bei der oben beschriebenen Umesterung bildet sich zunächst ein Acylenzymintermediat, wobei der Lactonring geöffnet wird. Durch ein Nukleophil wird dann der Komplex gespalten und man erhält einen Hydroxyester, der wiederum als Nukleophil einen Enzym-Substrat-Komplex angreifen kann.⁵⁰

Bei geeigneter Auswahl des Enzyms lassen sich Lactone unterschiedlicher Größe in guten Ausbeuten polymerisieren.^{52,53} Im Gegensatz zu anionischen Lactonpolymerisationen, hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht von der Ringgröße des Lactons ab. Dadurch gelingt es, auch statistische Copolymere aus verschiedenen großen Lactonen zu synthetisieren. Die enzymatische Lactonpolymerisation erlaubt zudem eine einfache Endfunktionalisierung der Polymere, so daß sich Makromonomere oder Telechele in einem Reaktionsschritt herstellen lassen. Die Endfunktionalisierung kann über die

Initiatormethode⁵⁴ verlaufen. Dann wird die Reaktion durch einen Alkohol, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat, gestartet, so daß man einen quantitativ methacryl-
endfunktionalisierten Polyester erhält, dessen ω -Ende eine Hydroxyfunktion trägt. Oder die Endfunktionalisierung wird nach der Terminatormethode durchgeführt. In diesem Fall wird die Reaktion durch Vinylmethacrylate⁵⁵ abgebrochen und man erhält methacrylfunktionalisierte Polyester mit Carbonylgruppen am ω -Ende (Abbildung 8).

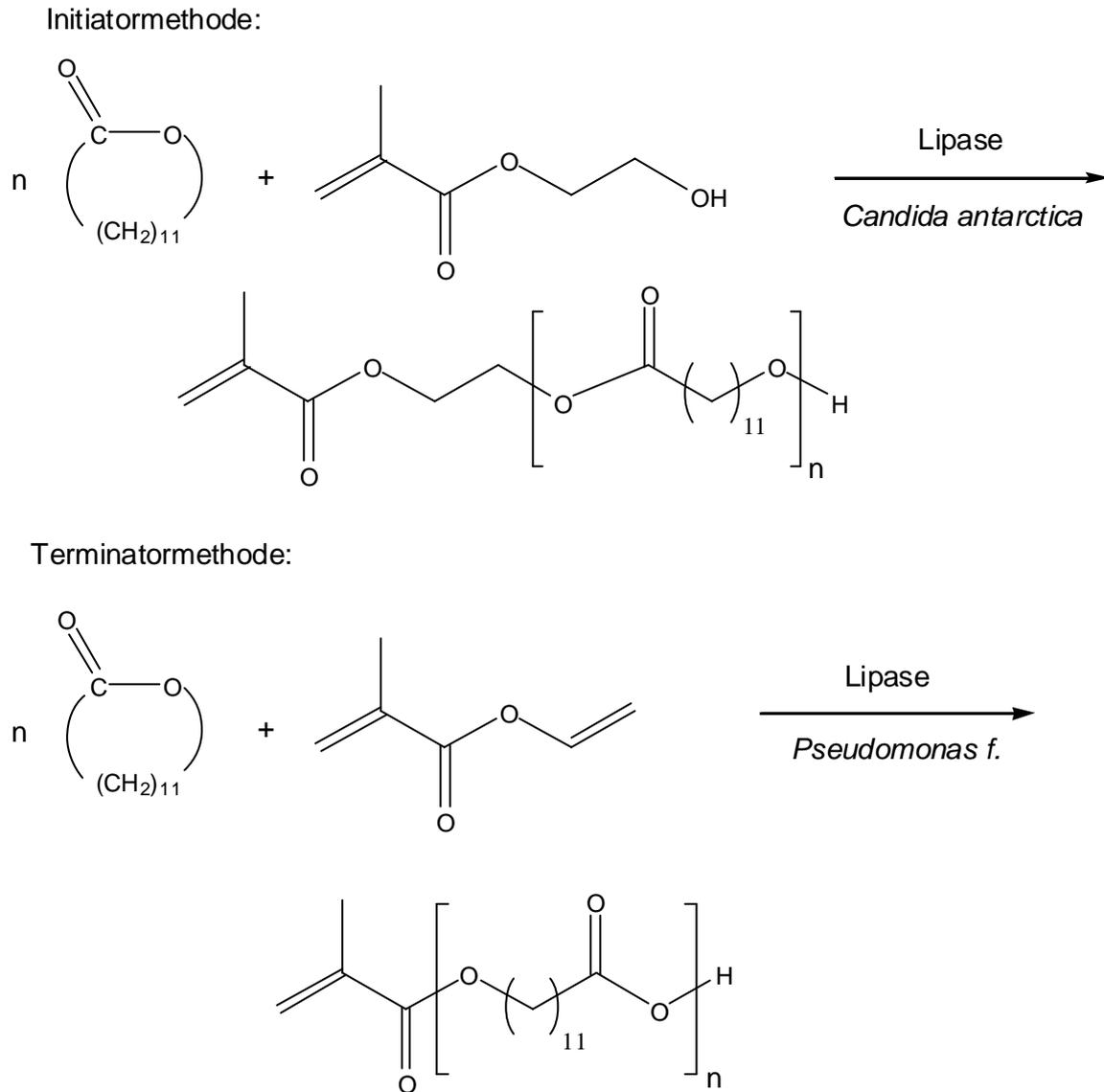


Abbildung 8: Enzymatische Synthese von Makromonomeren aus Lactonenen.⁵⁰

Telechele mit Carbonylendgruppen kann man durch Abbruch der Reaktion mit oder Carbonsäuredivinylestern⁵⁶ erhalten (Abbildung 9).

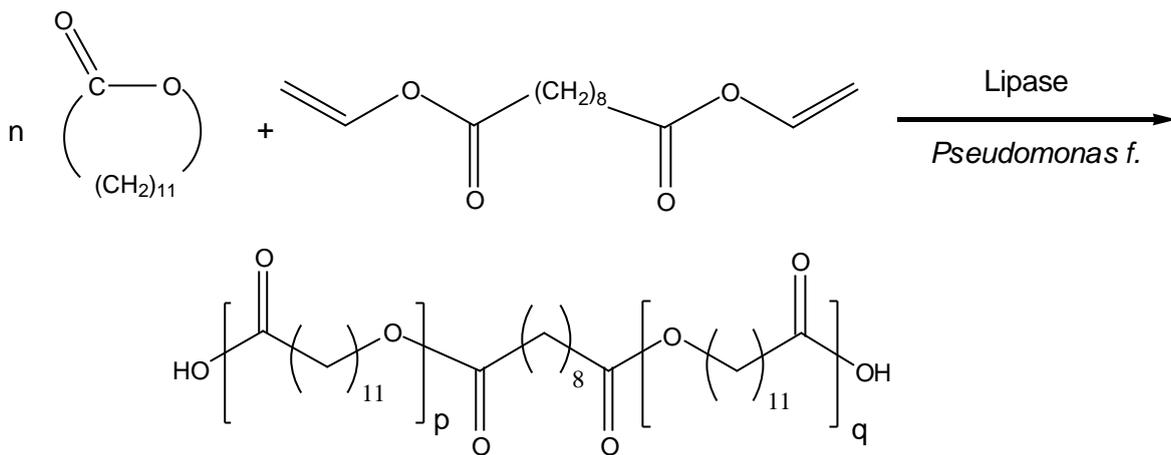


Abbildung 9: Enzymatische Synthese von Telechelen aus Lactonen.⁵⁰

Durch den Einsatz von Hydrolasen gelang es S.Kobayashi auch, diverse Polysaccharide und insbesondere Zellulose zu synthetisieren.⁵⁰ Als Substrate für diese Reaktionen werden modifizierte Saccharide verwendet, die entweder gute Abgangsgruppen tragen oder durch geeignete Substituenten in einer Konformation vorliegen, die der im Enzym-Substrat-Komplex möglichst ähnlich ist, wodurch die Reaktion zusätzlich beschleunigt wird. Diese Reaktionen laufen stereo- und regioselektiv ab,⁵⁷ so daß die Hydroxygruppen nicht geschützt werden müssen. Durch die Auswahl des Lösungsmittels gelingt es, Zellulosederivate mit ganz bestimmten Kristallstrukturen zu synthetisieren (Choroselektivität).⁵⁸

Neben Kondensationsreaktionen können auch radikalische Polymerisationen durch Enzyme gestartet werden. Der Initiator ist in diesem Fall Wasserstoffperoxid, das enzymatisch durch Glucoseoxidase aus Glucose entsteht. In Gegenwart eines Reduktionsmittels zerfällt das Wasserstoffperoxid dann in OH-Radikale, die die Kettenreaktion starten.³²

Zuletzt sei noch erwähnt, daß Enzyme nicht nur zum Aufbau von Polymeren sondern auch zu deren Abbau eingesetzt werden können.⁵⁹ Das ist beispielsweise für die Proteinanalyse von Bedeutung, da Polypeptide durch Enzyme an ganz bestimmten Stellen gespalten werden. Auch die Bioabbaubarkeit von Polyestern und Polysacchariden beruht auf enzymatisch katalysierten Reaktionen.

Die Anwendungen von Enzymen in der Polymerchemie sind vielfältig und dienen sowohl der Synthese als auch dem gezielten Abbau von Polymeren. Bisher sind in der

Polymerchemie hauptsächlich Kondensationsreaktionen beschrieben, auf die in diesem Kapitel am ausführlichsten eingegangen wurde.

1.1.3 Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen

1.1.3.1 Cyclodextrine

Cyclische Oligomere der Amylose werden als Cyclooligoamylosen, Cyclomaltooligosaccharide oder kurz als Cyclodextrine bezeichnet.⁶⁰ Es handelt sich dabei um Ringe, die aus einer unterschiedlichen Anzahl an α -(1,4) verknüpften D-(+) Glucopyranoseeinheiten aufgebaut sind und die Gestalt eines hohlen Kegelstumpfes haben.

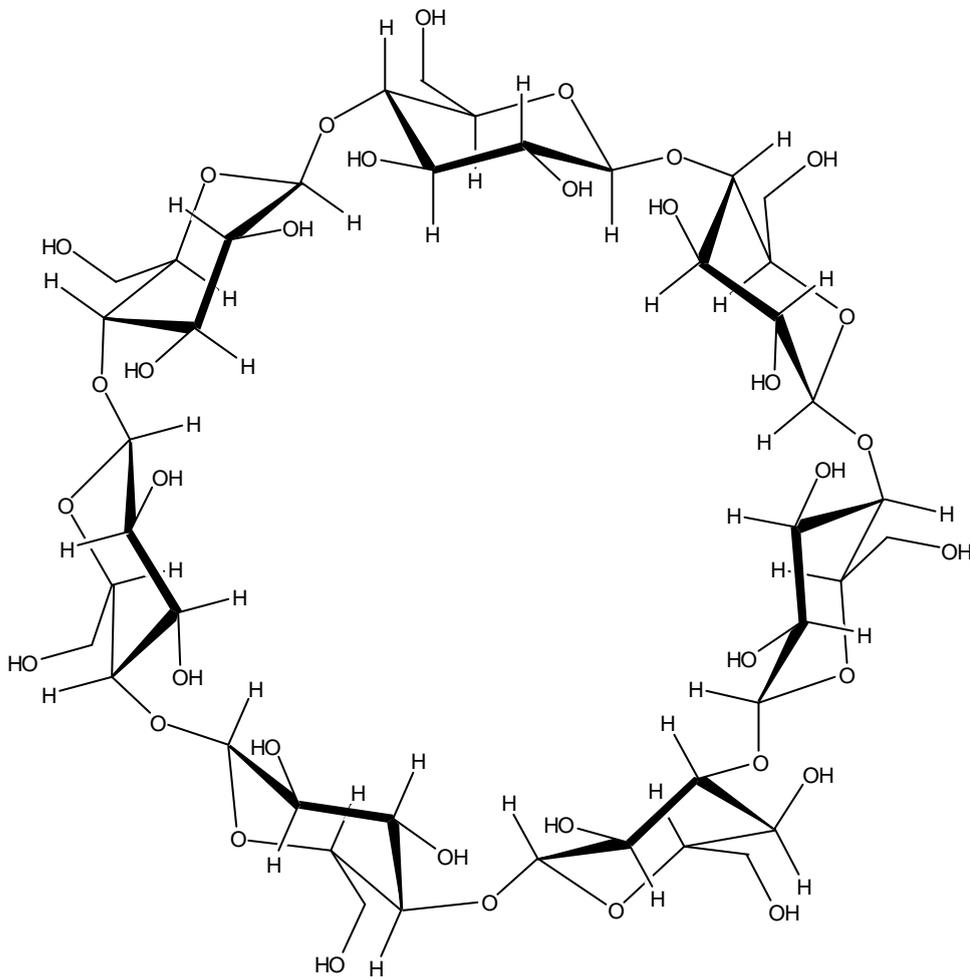


Abbildung 10: Strukturformel des β -Cyclodextrins.

Die primären Hydroxygruppen befinden sich an der engeren Öffnung des Kegelstumpfes, während die sekundären Hydroxygruppen an der weiteren Öffnung liegen. Die Glucoseeinheiten liegen im Cyclodextrinring immer in Sesselform vor,⁶¹ so daß die

sekundären Hydroxygruppen äquatorial liegen, wobei OH(2) nach innen und OH(3) nach außen gerichtet ist. Da eine vollständige Drehung der Glucosebausteine um die C(1)-O-C(4)-Bindung nicht möglich ist, liegen die Protonen H(3) und H(5) immer im Innenraum des Kegelstumpfes, die Protonen H(1), H(2) und H(4) immer an der Außenseite. Aus der Gestalt der Cyclodextrine ergibt sich, daß sie, obwohl sie selbst wasserlöslich sind, einen relativ hydrophoben Innenraum aufweisen und so in der Lage sind, mit geeigneten Gästen Einschlußverbindungen zu bilden.

Die Dimensionen der am häufigsten vorkommenden Cyclodextrine, α -Cyclodextrin (6 Glucoseeinheiten), β -Cyclodextrin (7 Glucoseeinheiten) und γ -Cyclodextrin (8 Glucoseeinheiten), sind in Tabelle 6 dargestellt. In der Höhe unterscheiden sich die Kegelstümpfe nicht.⁶² Sie beträgt 7,9-8,0 Å.

Tabelle 6: Dimensionen der Cyclodextrine.

Cyclodextrin	Molekulargewicht	Durchmesser der Cavität [Å]	Außendurchmesser [Å]
α	972	4,7-5,2	14,6±0,4
β	1135	6,0-6,4	15,4±0,4
γ	1297	7,5-8,3	17,5±0,4

Cyclodextrine werden durch den enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen^{63,64} Als aus α -(1-4)-verknüpften Glucoseeinheiten bestehendes Polysaccharid ist sie eine Vorstufe der Cyclodextrine. Cyclodextrin-Glucotransferasen, eine Spezies der Amylasen, können eine Windung aus der Stärke-Schraube herauslösen und die beiden Enden des Fragmentes zu zyklischen Molekülen verbinden. Für die industrielle Synthese hat sich die Glycosyl-Transferase aus *Bacillus* No. 38-2 als gutes Enzym erwiesen.⁶⁵ Die Enzyme schneiden allerdings nie ganz spezifisch nach der Länge, so daß Gemische aus Cyclodextrinen mit 6-12 Glucoseeinheiten entstehen. Die Anteile sind von der Art des Enzyms abhängig und können z.B. durch die Zugabe organischer Lösungsmittel beeinflusst werden. Die Hauptprodukte sind immer α -, β - und γ -Cyclodextrin. Die Isolierung eines bestimmten Cyclodextrins erfolgt durch Zugabe eines geeigneten Fällungsmittels. Da Cyclodextrin-Glucotransferasen auch in der Lage sind, verschiedene Cyclodextrine ineinander zu überführen, kann man durch kontinuierlichen Entzug eines Reaktionsproduktes erreichen, daß nur dieses Homologe gebildet wird.

Der Metabolismus von abgebauten Cyclodextrinen ist dem von Stärke vergleichbar. Allerdings werden Cyclodextrine im Körper langsamer umgesetzt als Stärke, weil sie durch α -1,4-Glucano-Hydrase langsamer als lineare Dextrine gespalten werden und durch Enzyme, die Endgruppen angreifen, nicht gespalten werden können. Sie sind ungiftig und oral verabreicht unschädlich. Zudem sind sie biologisch abbaubar, aber aus den oben erwähnten Gründen weniger empfindlich gegen den Abbau durch Mikroorganismen, als Stärke. In einigen europäischen Ländern sind sie außerdem als Nahrungsmittelzusatz zugelassen.

Die Möglichkeiten, Cyclodextrine durch die freien Hydroxygruppen auf vielfache Weise modifizieren zu können, seien hier der Vollständigkeit halber erwähnt,⁶⁰ wenn auch in dieser Arbeit keine Derivatisierungen an Cyclodextrinen durchgeführt wurden. Diese Modifizierungen können sowohl zu einer Änderung des Löslichkeitsverhaltens, als auch zur Veränderung des Komplexierungsvermögens ausgenutzt werden. Dabei ist aber zu bedenken, daß es sich bei den Derivaten meist um Produktgemische handelt, da sich viele Stellungsisomere bilden können und der Substitutionsgrad stark variiert. Die einfachste Variante der Derivatisierung ist ein elektrophiler Angriff auf die Hydroxygruppen und damit die Bildung von Estern und Ethern. Ein nucleophiler Angriff auf die C-O-Bindung setzt die Aktivierung der Sauerstoffs durch einen elektronenziehenden Rest voraus. Ein elektrophiler Angriff kann unter Spaltung der C-O-C-Bindungen zum Abbau der Cyclodextrine führen. Trotzdem sind sie im sauren Milieu erstaunlich stabil und zersetzen sich erst bei pH-Werten unter 3,5 und Temperaturen oberhalb 60°C.⁶¹

1.1.3.2 Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen

Unter Einschlußverbindungen versteht man definierte Addukte in denen ein bestimmtes Molekül (Wirt) in seinem Inneren ein Gastmolekül aufnimmt. Diese Verbindungen werden nicht durch kovalente Bindungen zusammengehalten, sondern durch schwache Wechselwirkungen, wie z. B. Van-der-Waals-Kräfte, wobei die sterischen Gegebenheiten eine große Rolle spielen. Wirt und Gast müssen von ihren Dimensionen her genau aufeinander abgestimmt sein, damit die schwachen Wechselwirkungen zum Tragen kommen.⁶¹

Einschlußverbindungen sind als Modellsysteme zur Erforschung topochemischer Probleme geeignet. Die Untersuchung von Kinetik und Bildungsmechanismen der Einschlußverbindungen kann beispielsweise wichtige Informationen zu Beschreibung von Enzym-Substrat-Komplexen liefern^{65,66} Da auch Polymere⁶⁷ im ‚Cyclodextrintunnel‘⁶⁸

eingeschlossen werden können, kann man die Einschlußverbindungen als Modell für geordnete Bulkpolymere, wie z.B. kristalline Polymere ansehen.⁶¹ Das Verhalten der individuellen Polymerkette kann von kooperativen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ketten unterschieden werden. So liefern diese Systeme Informationen über die Beiträge der einzelnen Ketten zu den Eigenschaften von festen Polymeren und beschreiben das Verhalten von geordneten Polymerketten in flüssigkristallinen oder kristallinen Phasen. Cyclodextrine sind für den Aufbau und die Erforschung von Einschlußverbindungen besonders geeignet, da sie wasserlöslich sind und in wäßriger Lösung nahezu dieselbe Konformation aufweisen, wie im kristallinen Zustand. Sie haben den Vorteil leicht herstellbar, in verschiedenen Größen verfügbar und ungiftig zu sein. Zudem bietet sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, sie zu modifizieren.

Die treibende Kraft für die Bildung von Einschlußverbindungen in Wasser ist die relative Hydrophobie im Inneren des Cyclodextrintorus. Mit der Einlagerung eines organischen Gastes ist eine hohe Enthalpieabnahme verbunden, wenn auch keine oder nur eine sehr geringe Entropiezunahme festgestellt werden kann. Die Enthalpieminimierung kommt zustande durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Teilen des Gastes und der Cavität des Wirtes und die Abgabe von energetisch ungünstigen Wassermolekülen aus der Cavität. Zudem können sich Wasserstoffbrücken zwischen polaren funktionellen Gruppen des Gastes und den Hydroxygruppen von Cyclodextrin bilden und die Komplexbildung scheint zu einer Abnahme der Spannung des Ringsystems zu führen.⁶¹ Aus diesen Gründen spielt auch die Polarität des potentiellen Gastmoleküls eine entscheidende Rolle, denn nur Moleküle, die eine geringere Hydrophilie als Wasser aufweisen, werden eingelagert. Auch geometrische Gründe sind von Bedeutung, da das Gastmolekül möglichst genau in die Höhlung des Wirtes passen muß, damit die Van-der-Waals-Kräfte, die nur eine geringe Reichweite haben, wirken. Komplexe mit Gästen, die zu klein sind, sind deshalb sehr instabil, bzw. nicht nachweisbar. Die unterschiedlich großen Cyclodextrinringe bilden deshalb mit verschieden großen Gästen Einschlußverbindungen. Alkyketten werden bevorzugt von α -Cyclodextrinen eingeschlossen. Auch mit β -Cyclodextrinen bilden sie Komplexe, allerdings sind dann die Wechselwirkungen weniger stark ausgeprägt und es sind für den Komplex kaum spektroskopische Veränderungen zu beobachten. Besser geeignete Gäste sind in diesem Fall Benzo- und Benzolderivate, sowie Naphthalinderivate. γ -Cyclodextrin bietet Platz für noch größere Reste, wie z.B. Pyren, Benzopyren, polyannelierte Ringsysteme und Steroide. Amylose bildet als polymeres Analogon der Cyclodextrine oft sehr ähnliche

Einschlußverbindungen, mit dem Unterschied, daß ihr Innenraum nicht in der Größe definiert ist und sich deshalb dem Gast anpassen kann.

Typische Gäste für den Aufbau von Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen sind polare Substanzen wie Carbonsäuren, Amine, kleine Ionen oder Halogenanionen und unpolare Moleküle, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Cyclodextrine können auch auf Polymere aufgefädelt werden^{67,69} oder man kann eingeschlossene Monomere in den Cyclodextrinringen polymerisieren.⁷⁰

Zum Aufbau der Cyclodextrin Komplexen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, die man je nach Löslichkeit des einzuschließenden Gastes anwendet. So kann man zu wasserlöslichen Verbindungen einfach eine konzentrierte wäßrige Lösung des entsprechenden Cyclodextrins geben. Der Komplex fällt dann durch seine gegenüber dem freien Cyclodextrin verringerte Löslichkeit aus. Ist der Gast nicht wasserlöslich, kann auch mit einem Lösungsmittelgemisch gearbeitet werden. Der Gast wird dann zunächst in einem organischen Lösungsmittel gelöst und zu dieser Lösung wird eine konzentrierte wäßrige Cyclodextrinlösung gegeben. In solchen Fällen wird die Komplexbildung oft erst durch sehr schnelles Rühren oder Beschallung mit Ultraschall erreicht.

Bei der industriellen Herstellung von Cyclodextrineinschlußverbindungen wird in der Regel ein Knetverfahren angewendet, bei dem ein ‚Teig‘, der aus Wirt, Gast und etwas Wasser besteht, verknetet wird.

1.1.3.3 Charakterisierung von Cyclodextrin Komplexen

Cyclodextrin Komplexe lassen sich durch physikalische Methoden gut nachweisen, indem man Veränderungen der Eigenschaften von Wirt oder Gast, oder Wechselwirkungen zwischen beiden beobachtet. Ein erster Hinweis auf das Vorliegen einer Einschlußverbindung ist das veränderte Löslichkeitsverhalten des Gastes. Wird beispielsweise ein wasserunlöslicher Gast komplett von einem Cyclodextrinmolekül eingeschlossen, ist der gebildete Komplex wasserlöslich.

Das geänderte Löslichkeitsverhalten zeigt sich auch in der Dünnschichtchromatographie. Die freie Gastkomponente zeigt in der Regel einen höheren R_f -Wert, als die entsprechende Einschlußverbindung⁷¹.

Geeignet sind auch gängige spektroskopische Methoden, wie NMR-, FTIR- oder UV-Spektroskopie. Spektren von Komplexen zeigen die Banden von Wirt und Gast, die aber im Vergleich zu den reinen Komponenten durch Wechselwirkungen untereinander Verschiebungen aufweisen. Durch verfeinerte NMR-Methoden sind atomare

Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt erkennbar, so daß sich die geometrischen Verhältnisse und ihre Dynamik in Lösung untersuchen lassen. Die Röntgenstrukturanalyse bietet hingegen die Möglichkeit, die räumliche Anordnung im Festkörper zu untersuchen.

Thermische Methoden geben ebenfalls Hinweise auf die Existenz von Einschlußverbindungen. Da die Cyclodextrine thermisch sehr stabil sind, nimmt auch die thermische Stabilität des eingeschlossenen Gastes zu. In der Thermogravimetrie beobachtet man deshalb die Zersetzung des Gastes erst bei deutlich höheren Temperaturen. Bei DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) wird für den eingeschlossenen Gast kein Schmelzpeak beobachtet.^{72,73}

Zusätzlich können auch optische Methoden, wie die Messung von Drehwerten oder eines Circular dichroismus angewendet werden, weil Cyclodextrine aus chiralen Glucoseeinheiten aufgebaut und somit optisch aktiv sind. Bei Drehwertmessungen beobachtet man eine Eigenschaftsveränderung des Cyclodextrinringes, der in Lösung ohne Gast nicht maximal aufgespannt ist, sondern als Ellipse vorliegt. Durch den Einschluß eines Gastes wird der Ring gespannt und dieser Übergang bewirkt eine Änderung des Drehwertes.⁷⁴ Cyclodextrine sind in der Lage bei eingeschlossenen Chromophoren durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Übergangsmoment des Gastmoleküls und den Bindungen des chiralen Wirtes einen Circular dichroismus zu induzieren.⁷⁵ Dabei hat der Circular dichroismus eines eingeschlossenen Moleküls ein umgekehrtes Vorzeichen gegenüber dem eines Moleküls, das sich außerhalb des Torus befindet.⁷⁶

1.1.3.4 Aktuelle Forschung

Die Fähigkeit der Cyclodextrine, Komplexe zu bilden, kann ausgenutzt werden, um supramolekulare Strukturen aufzubauen. Insbesondere besteht großes Interesse am Aufbau von Rotaxanen und Polyrotaxanen.⁶⁰ Der Begriff Rotaxan leitet sich von den lateinischen Wörtern *rota* (Rad) und *axis* (Achse) ab. Man versteht darunter Verbindungen, in denen ein stäbchenförmiges Molekül von einem Ring eingeschlossen ist, dessen Abgleiten durch große Sperrgruppen am Gast verhindert wird.⁷⁷ Einschlußverbindungen dieser Art, die keine Sperrgruppen enthalten, nennt man Pseudorotaxane, Verbindungen, die nur an einer Seite eine Sperrgruppe tragen, Semirotaxane. Polyrotaxane sind Polymerketten, auf die viele Ringe aufgefädelt sind, wie Perlen auf eine Schnur,⁷⁸ oder es handelt sich um

sogenannte Seitenkettenpolyrotaxane, bei denen die Ringe auf Seitenketten des Polymeren aufgefädelt sind.⁷⁹

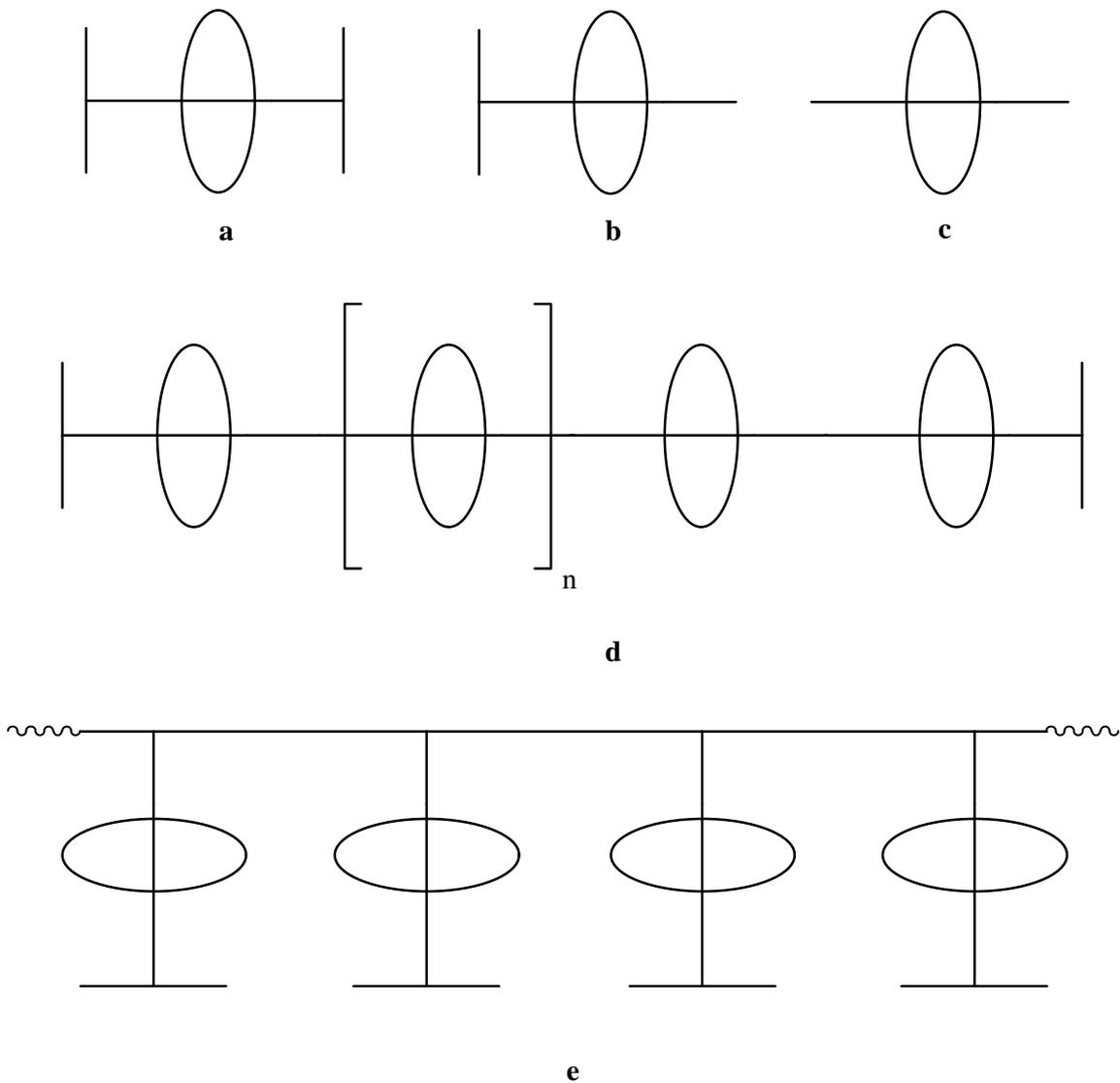


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Rotaxans (a), eines Semirotaxans (b), eines Pseudorotaxans (c), eines Polyrotaxans (d) und eines Seitenkettenpolyrotaxans (e).

Zum Aufbau von Polyrotaxanen hat man grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Man kann einerseits Polymere direkt mit Cyclodextrin komplexieren, oder man schließt Monomere ein, die dann als Einschlußverbindung radikalisch oder durch Polykondensation polymerisiert werden.

Den ersten Weg beschritten A.Harada et al.⁷⁸ beim Aufbau von Polyrotaxanen aus Polyethylenglycol und α -Cyclodextrin. Sie stellten fest, daß die Komplexe immer

stöchiometrisch aufgebaut sind und ein Cyclodextrinring zwei Polyethylenglycoleinheiten enthält.⁸⁰ Außerdem ist die Komplexierung abhängig von der Kettenlänge, denn kleine Oligomere, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol, bilden keine Einschlußverbindungen.⁸¹ Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Cyclodextrineinheiten bilden sich Kanalstrukturen.⁸² Im Gegensatz zu α -Cyclodextrin bildet β -Cyclodextrin keine derartigen Einschlußverbindungen mit Polyethylenglycol, was auf den größeren Radius der Cavität zurückzuführen ist, denn mit Polypropylenglycol können aus β -Cyclodextrin ähnliche Polyrotaxane aufgebaut werden. Tragen die Polyethylenglycole große Endgruppen, wie z.B. 2,4-Dinitrophenyl- und 3,5-Dinitrobenzylgruppen, findet aufgrund der sterischen Hinderung keine Komplexierung statt.⁸¹ Kleine Endgruppen, wie Methyl- Ethyl- oder Aminogruppen haben hingegen keinen Einfluß auf die Komplexierung.

Den zweiten Weg zur Synthese von Polyrotaxanen beschritten unter anderem Huang und Tonelli⁶¹ beim Aufbau von Komplexen mit faserbildenden Polymeren. Durch Polymerisation in Cyclodextrinkanälen erhält man hochgestreckte Fasern, die nach konventionellen Techniken versponnen werden können. Durch Polykondensation von α,ω -Aminocarbonsäuren, die von Cyclodextrinen eingeschlossen sind, kann man wasserlösliche Polyamidrotaxane erhalten.⁷⁰

In unserer Arbeitsgruppe wurden Cyclodextrine zunächst von M.Born genutzt, um Seitenkettenpolyrotaxane und Tandempolyrotaxane aufzubauen.⁸³ In polymeranalogen Reaktionen werden dabei niedermolekulare Semirotaxane an Polymerketten, wie Poly(ether-ether-ketone),⁷⁹ Poly(ethersulfone)⁸⁴ oder Poly(methacrylate),⁸⁵ die funktionelle Gruppen tragen, angebunden.

Die komplexierenden und löslichkeitsverändernden Eigenschaften der Cyclodextrine können auch ausgenutzt werden, um beispielsweise wasserunlösliche Monomere in Wasser zu polymerisieren. Dazu werden die Monomere zunächst mit Cyclodextrin komplexiert und dann in wäßriger Lösung polymerisiert. In unserer Arbeitsgruppe wurde dies anhand von verschiedenen Methacrylaten untersucht.^{74,86,87,88,89,90} Dabei stellt sich heraus, daß bei der radikalischen Polymerisation der Einschlußverbindungen in Wasser höhere Umsätze und höhere Molekulargewichte erreicht werden können, als bei Polymerisation der freien Monomere in organischen Lösungsmitteln. Die bei der Polymerisation in Wasser gebildeten Polymere fallen aus und tragen kein Cyclodextrin. Dies wird mit dem ‚Abfädeln‘ des Cyclodextrinrings während der Polymerisation erklärt, das möglich ist, weil es sich bei den Monomeren um Pseudorotaxane handelt, die keine Sperrgruppen tragen.

Auch Copolymerisationsparameter können durch die Komplexierung der Monomere mit Cyclodextrin verändert werden, wie eine Arbeit von P.Glöckner⁹¹ zeigt. Er untersuchte den Einfluß der Komplexierung mit methyliertem β -Cyclodextrin auf das Copolymerisationsverhalten von Isobornylacrylat und Butylacrylat und stellte fest, daß sich die Copolymerisationsparameter durch die Komplexierung verändern.

1.1.3.5 Anwendungen der Cyclodextrine

Cyclodextrine und deren Derivate werden für die Formulierung von Pharmaka und Kosmetika sowie in der Lebensmittelchemie und im technischen Bereich eingesetzt. Meist ist es ihre Eigenschaft, Einschlußverbindungen zu bilden und so die physikalischen Eigenschaften der eingeschlossenen Moleküle zu verändern, die ausgenutzt wird.

Die molekulare Erkennung der Cyclodextrine, die selektiv Einschlußverbindungen mit Molekülen, die durch ihre Dimensionen und ihre räumliche Anordnung möglichst genau in die Cavität passen bilden, wird für analytische Anwendungen ausgenutzt. Die aus der Chiralität der Cyclodextrine resultierende Fähigkeit, enantiomere Moleküle zu unterscheiden ermöglicht eine chromatographische Racemattrennung⁶⁰ durch immobilisierte Cyclodextrine. Zudem können sie genutzt werden, um organische Verunreinigungen aus Wasser zu entfernen.⁹²

In der Pharmaindustrie werden Cyclodextrine hauptsächlich zur Wirkstoffverkapselung verwendet. Dabei können mehrere Strategien verfolgt werden. In erster Linie dient die Verkapselung dem Schutz und der Stabilisierung des Wirkstoffs, denn insbesondere im kristallinen Zustand sind Cyclodextrine ein guter Schutzmantel. Durch die Verkapselung wird aber auch die Verfügbarkeit des Wirkstoffs durch die verbesserte Löslichkeit erhöht. Nicht zuletzt dienen Cyclodextrine auch zur Retardierung der Freigabe eines Wirkstoffes, der dann über einen längeren Zeitraum kontinuierlich abgegeben wird.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Polymerisation von Itaconsäurederivaten über die literaturbekannten Homopolymere hinaus zu untersuchen.

Aus der Literatur geht hervor, daß sich die Eigenschaften der Polyitaconate gut durch die Wahl der Esterseitenketten beeinflussen lassen (Kap. 1.1.1). Eine weitere Möglichkeit, gezielt Polymereigenschaften einzustellen, liegt in der Copolymerisation von Itaconsäuremonoestern mit Itaconsäurediestern, da sich so nicht nur die Länge der Esterseitenketten, sondern auch der Anteil an freien Säuregruppen im Polymeren variieren läßt. Solche Copolymere sind in der Literatur bisher nicht beschrieben und sollen in dieser Arbeit untersucht und ihre Eigenschaften in Hinblick auf Copolymerzusammensetzung und Länge der Esterseitenketten charakterisiert werden.

Die im Vergleich zu Methacrylsäure mit zwei Carboxygruppen hohe Funktionalitätsdichte der Itaconsäurederivate macht insbesondere die Monoester für die Synthese von Hydrogelen interessant, da sie besser polymerisieren, als Itaconsäure selbst. Die Synthese von itaconsäurebasierenden Hydrogelen und ihr Quellungsverhalten sollen deshalb ebenfalls untersucht werden.

Enzyme haben als Katalysatoren in der Polymerchemie verbreitet Anwendung gefunden. In unserer Arbeitsgruppe werden vor allem Lipasen zu Modifizierung von Methacrylsäurederivaten eingesetzt (Kap. 1.1.2.2). Entsprechende Reaktionen der Itaconsäure sind bisher noch nicht bekannt. Es soll deshalb untersucht werden, ob sich Itaconsäure und Itaconsäurederivate als Substrate für enzymatisch katalysierte Veresterungen eignen. Insbesondere sollen Itaconsäurederivate mit langen Seitenketten synthetisiert werden, so daß man durch ihre Polymerisation Kammpolymere aufbauen kann. Da Itaconsäure zwei Säuregruppen trägt, besteht außerdem die Möglichkeit durch Enzymkatalyse unter milden Bedingungen, ungesättigte Polyester zu synthetisieren.

Ein weiteres Arbeitsgebiet unserer Gruppe ist die Komplexierung verschiedener Monomere mit Cyclodextrinen (Kap. 1.1.3.4), um ihr Polymerisationsverhalten zu verändern und Haupt- und Seitenkettenrotaxene zu synthetisieren. Diese Methode soll auf Itaconsäurederivate (Itaconsäureester und Itaconsäureamide) angewendet werden. Es soll untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen Itaconsäurederivate komplexiert werden können und wie sich ihr Löslichkeits- und ihr Polymerisationsverhalten ändern. Außerdem soll geprüft werden, ob sich Itaconsäureester und -amide durch die veränderte

Löslichkeit im wässrigen Medium polymerisieren lassen. Da weder Cyclodextrine, noch Itaconsäurederivate besonders toxisch sind, könnte dies eine umweltfreundliche Möglichkeit zur Synthese von polymethacrylähnlichen Polymeren sein.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Itaconsäuremonomere

2.1.1 Itaconsäureester und Itaconsäureamide

Itaconsäure selbst ist als Monomer für radikalische Polymerisationen schon intensiv untersucht worden und hat sich nicht als ideal erwiesen, da bei der Polymerisation, wie in Kapitel 1.1.1.3 beschrieben, verschiedene Nebenreaktionen ablaufen. Auch die Mono- und Dialkylitaconate und ihre Homopolymere sind bekannt und in der Literatur beschrieben (s. Kap. 1.1.1.4). Da man durch die Wahl der Seitenketten die physikalischen Eigenschaften der Polymere gut beeinflussen kann, waren für diese Arbeit insbesondere Itaconsäureester und Itaconsäureamide als Monomere von Interesse. Ein Ziel war es, zu untersuchen, wie sich bekannte Itaconsäuremonomere copolymerisieren lassen und welche Eigenschaften diese Copolymere haben. Um eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Monomere zu erhalten, sind die Monomersynthesen hier kurz beschrieben.

Neben den schon bekannten Itaconsäureestern und -amiden wurden auch neue auf Itaconsäure basierende Monomere synthetisiert. Zum einen wurde so ein Itaconsäureester (**11**) enzymatisch mit verschiedenen Fettsäuren umgesetzt, um zu zeigen, daß sich Itaconsäurederivate als Substrate für enzymatisch katalysierte Reaktionen eignen. Zugleich konnten auf diesem Weg Monomere mit langen Seitenketten synthetisiert werden. Zum anderen wurden Cyclodextrineinschlußverbindungen mit verschiedenen Itaconsäureestern und Itaconsäureamiden hergestellt, um eine Wasserlöslichkeit der Monomere und somit ihre radikalische Polymerisation im wäßrigen Medium zu erreichen.

2.1.1.1 Synthese der Itaconsäureester

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Mono- und Dialkylitaconate wurde in Abwandlung von Vorschriften von Cowie et al. durchgeführt^{93,94} und sei hier kurz beschrieben.

Zur Synthese der Monoester wurde Itaconsäureanhydrid mit dem entsprechenden Alkohol ohne Zusatz eines Katalysators in Toluol umgesetzt. Die bei Raumtemperatur kristallinen Monoester wurden zur Reinigung aus einem Toluol/Petrolether Gemisch umkristallisiert.

Abbildungen 12 und 13 zeigen die in dieser Arbeit als Monomere eingesetzten Mono- und Dialkylitaconate.

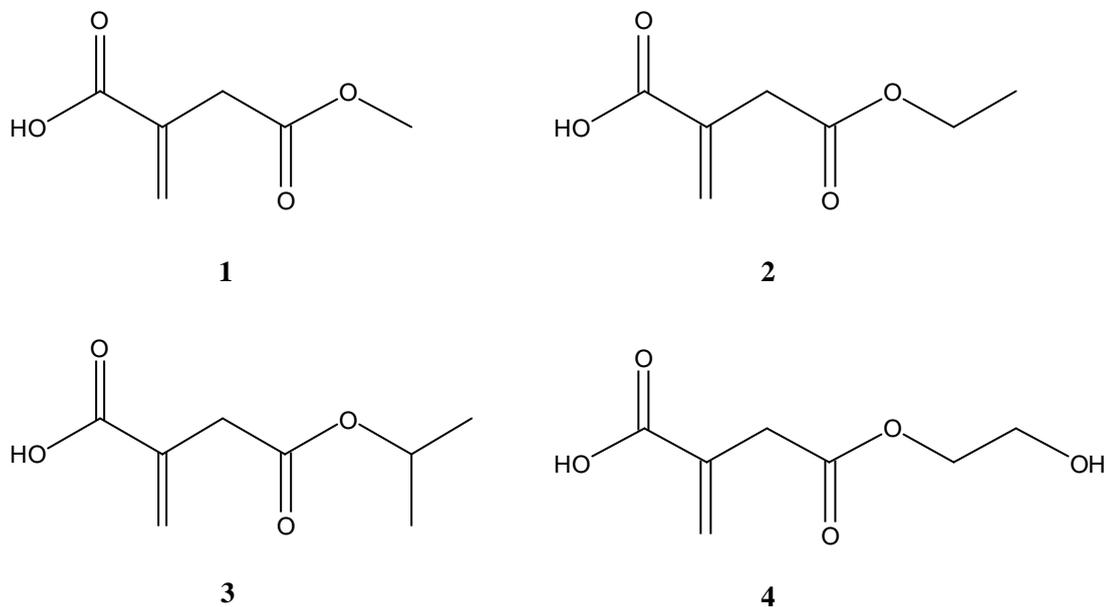


Abbildung 12: Itaconsäure-4-methylester (**1**), Itaconsäure-4-ethylester (**2**), Itaconsäure-4-isopropylester (**3**) und Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (**4**).

Der Itaconsäuredimethylester (**5**) und der Itaconsäuredi-n-butylester (**8**) waren kommerziell erhältlich. Die übrigen Diester wurden durch säurekatalysierte azeotrope Veresterung von Itaconsäure mit dem entsprechenden Alkohol in Toluol als Lösungsmittel synthetisiert. Die bei dieser Reaktion immer gleichzeitig entstehenden Mono- und Diester wurden anschließend durch fraktionierte Vakuumdestillation getrennt. Bis(2-hydroxyethyl)itaconat (**10**) und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) wurden nicht destilliert. Die Reinigung erfolgte durch Waschen einer etherischen Lösung des Rohproduktes mit verdünnter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, da wegen des hohen Siedepunktes der Reaktionsprodukte keine Destillation möglich war.

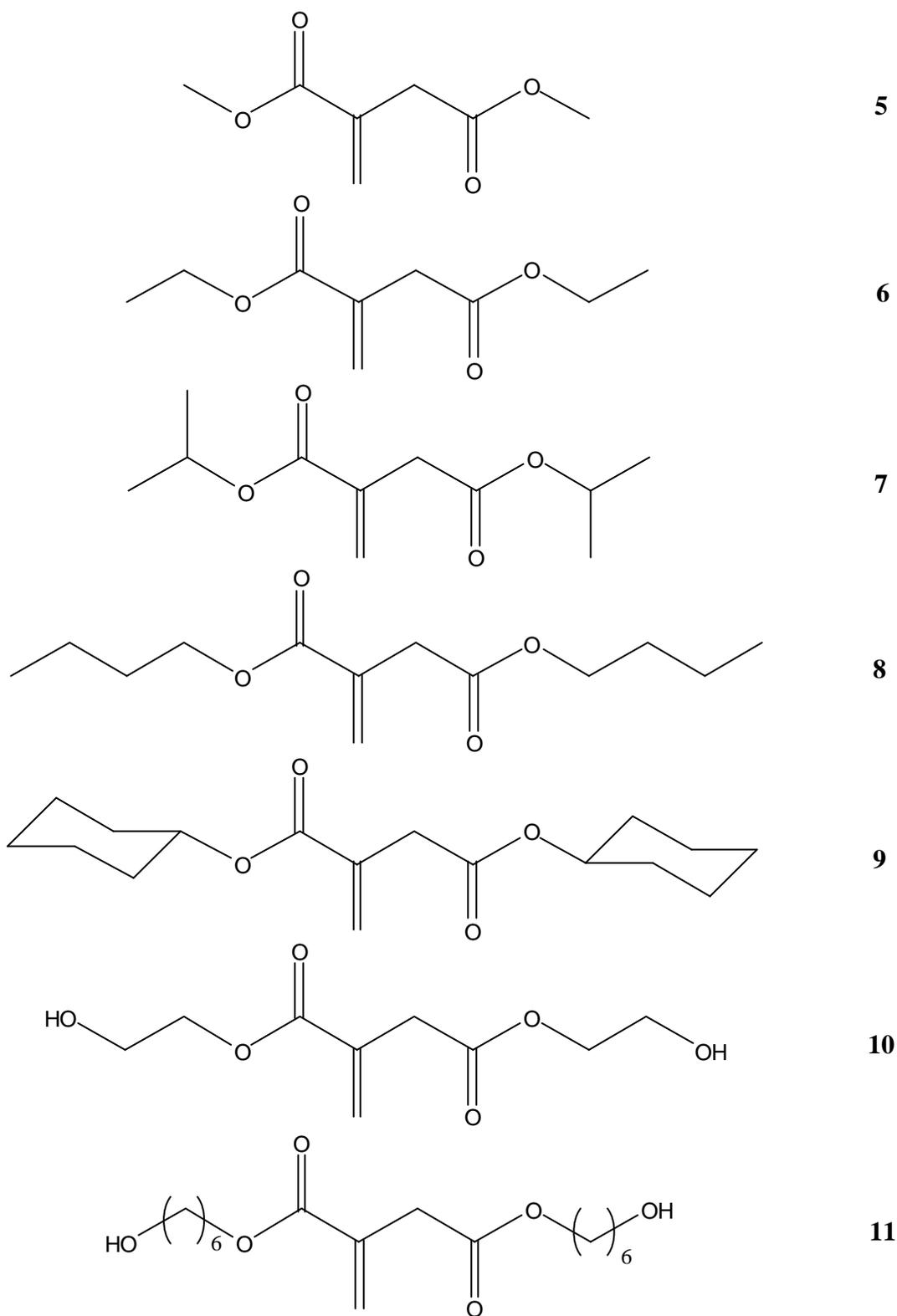


Abbildung 13: Itaconsäuredimethylester (5), Itaconsäurediethylester (6), Itaconsäurediisopropylester (7), Itaconsäuredi-n-butylester (8), Itaconsäuredicyclohexylester (9), Itaconsäuredi(2-hydroxyethyl)ester (10) und Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (11).

2.1.1.2 Synthese der Itaconsäureamide

Zur Synthese der Itaconsäureamide geht man von Itaconsäureanhydrid aus, das in THF mit dem entsprechenden primären Amin umgesetzt wird. Das Produkt kann dann durch Umkristallisation aus Cyclohexan isoliert werden. Die für diese Arbeit synthetisierten Itaconsäureamide sind in Abbildung 14 dargestellt.

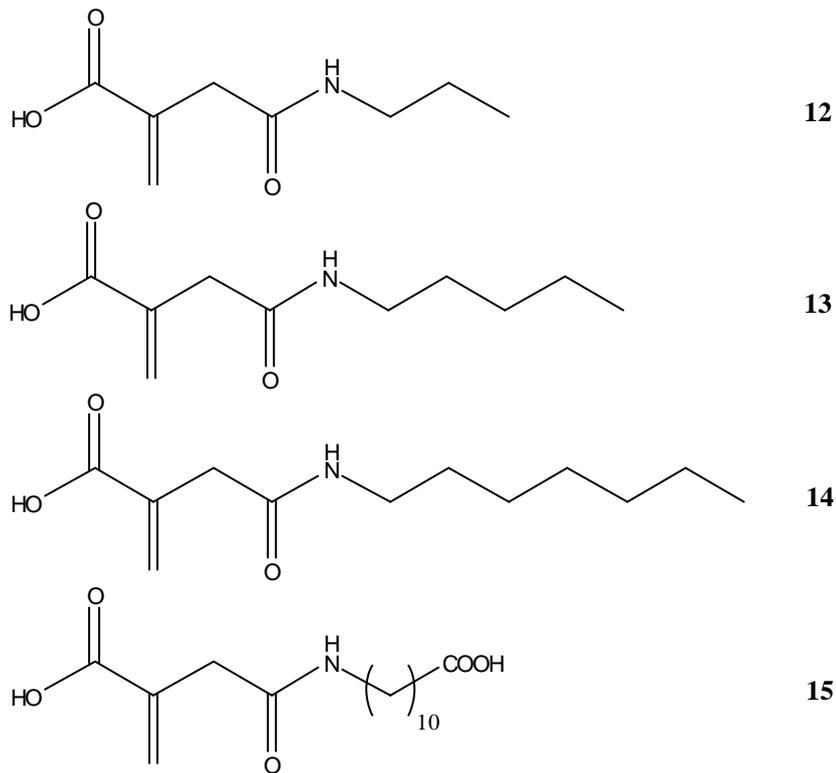


Abbildung 14: Itaconsäure-4-propylamid (**12**), Itaconsäure-4-pentylamid (**13**), Itaconsäure-4-heptylamid (**14**), N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**).

2.1.2 Itaconsäurederivate als Substrate für Enzymreaktionen

Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, werden in der Polymerchemie vielfach Enzyme als Katalysatoren eingesetzt. Da in unserer Arbeitsgruppe schon diverse Methacrylsäurederivate durch Veresterung unter der Katalyse von Lipasen modifiziert worden sind, war es interessant zu untersuchen, ob sich auch Itaconsäure und ihre Derivate in ähnlicher Weise umsetzen lassen. Zudem trägt Itaconsäure zwei Säuregruppen, so daß prinzipiell auch die Möglichkeit besteht, unter den milden Bedingungen der Enzymkatalyse einen ungesättigten Polyester zu synthetisieren.

2.1.2.1 Enzymatische Veresterung von Itaconsäure

Wie Binns et al.⁹⁵ gezeigt haben, kann man auch aus nicht aktivierten Monomeren, wie Dicarbonsäuren und Diolen, auf enzymatischem Wege in organischen Lösungsmitteln Polyester synthetisieren. Deshalb wurde zunächst Itaconsäure selbst als Substrat eingesetzt. Zur Veresterung wurde eine Lipase aus *Candida antarctica* verwendet, die die Besonderheit hat, auch bei höheren Temperaturen (40-80°C) nicht zu denaturieren.

Um zu überprüfen, ob Itaconsäure überhaupt ein geeignetes Substrat für diese Lipase ist, wurde sie zunächst mit Nonanol umgesetzt (Abbildung 15). Der Versuch verlief negativ. Sowohl durch Dünnschichtchromatographie als auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie lassen sich nur die beiden Edukte Itaconsäure und Nonanol nachweisen. Auch der Versuch Itaconsäure mit Hexandiol zu verestern blieb erfolglos.

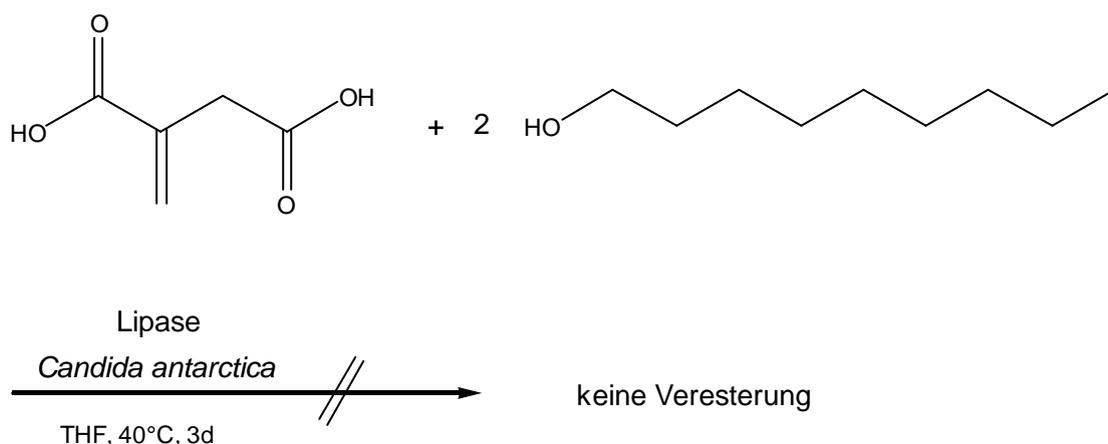


Abbildung 15: Versuche zur enzymatischen Veresterung von Itaconsäure.

Die verwendete Lipase katalysiert nicht nur Veresterungen, sondern auch Umesterungen. Zwischen Maleinsäuredimethylester und Hexandiol läuft die Reaktion erwiesenermaßen ab,⁹⁶ so daß als nächstes versucht wurde, Itaconsäuredimethylester als Substrat einzusetzen (Abbildung 16). Auch in diesem Fall fand keine Umsetzung statt. Wie das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes zeigt, handelt es sich lediglich um ein Gemisch der Edukte.

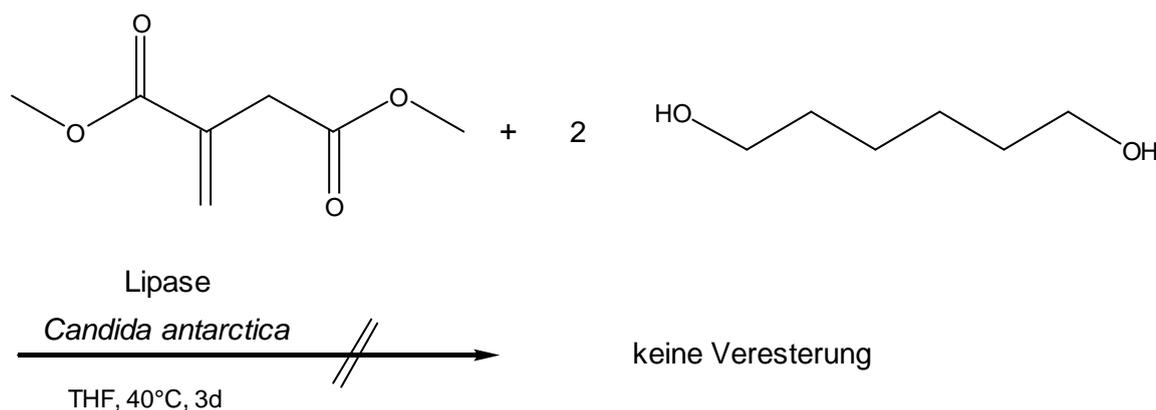


Abbildung 16: Versuch zur enzymatischen Umesterung von Itaconsäuredimethylester.

Die Reaktion mit Maleinsäuredimethylester läuft unter Verwendung des gleichen Enzyms ab.⁹⁶ Es ist deshalb zu vermuten, daß die räumliche Struktur der Itaconsäure verhindert, daß sie an das aktive Zentrum des Enzyms angelagert wird und die Veresterung so nicht katalysiert werden kann. Im Unterschied zur Maleinsäure und zu den Maleinsäureestern liegen die beiden Carbonylgruppen der Itaconsäure nicht in einer Ebene und sind auch weiter voneinander entfernt. Gleichzeitig wirkt das gesamte Molekül wesentlich sperriger, so daß es offensichtlich auch nicht möglich ist, nur eine Säuregruppe zu verestern. Es liegt deshalb nahe, zunächst einen Spacer einzuführen, so daß die enzymatische Veresterung in räumlicher Entfernung zur Doppelbindung stattfinden kann. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: der Spacer kann als Endgruppe entweder eine Hydroxygruppe oder eine Carboxygruppe tragen. Beide Möglichkeiten wurden untersucht und sind in den beiden folgenden Unterkapiteln beschrieben.

2.1.2.2 Enzymatische Veresterung von Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (11)

Um einen hydroxyendfunktionalisierten Spacer einzuführen, wurde die Itaconsäure azeotrop mit einem Überschuß an Hexandiol verestert. Der so erhaltene Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (**11**) wurde dann enzymatisch mit drei verschiedenen langkettigen

Carbonsäuren, Laurinsäure (**16**), Phenylundecansäure (**17**) und 10-Undecensäure (**18**), verestert, um Monomere mit langen Seitenketten, aus denen sich später eventuell Kammpolymere aufbauen lassen, zu erhalten. Während bei Kontrollversuchen, in denen der Ansatz kein Enzym enthielt, keine Umsetzung stattfand, konnten mit der Lipase die Reaktionsprodukte Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**) in Ausbeuten bis zu 95% erhalten werden (Abbildung 17). Eine Umesterung des eingesetzten Hexandiolesters wurde nicht beobachtet. Das Enzym katalysiert also unter den herrschenden Reaktionsbedingungen im organischen Lösungsmittel (THF) bei einer Temperatur von 40°C nur die Veresterung der freien Hydroxygruppen. Die Spaltung der vorhandenen Estergruppen wird, vermutlich durch ihre Nähe zur Doppelbindung, nicht katalysiert.

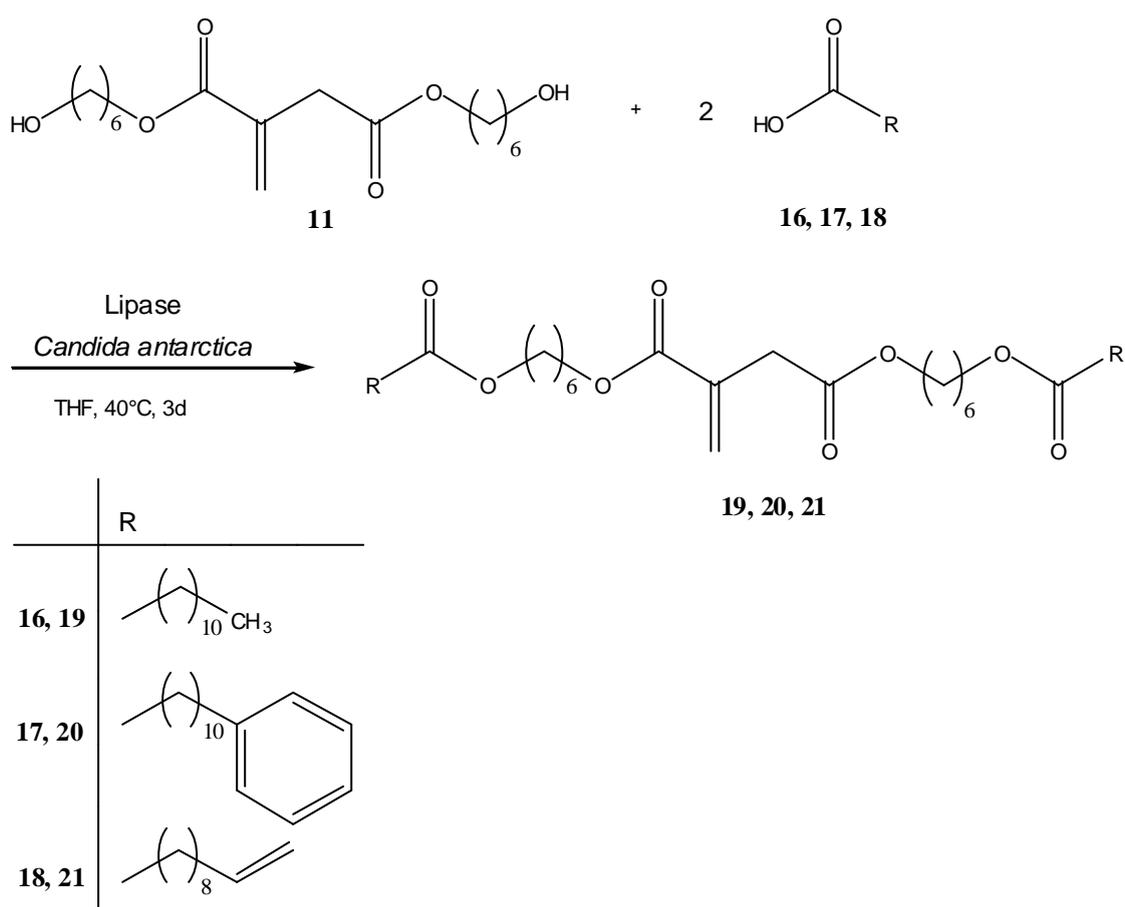


Abbildung 17: Enzymatische Veresterung von Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**).

Die maximale Ausbeute der Kondensationsreaktionen wurde nach drei Tagen erreicht, obwohl der Umsatz schon nach 24 Stunden nahe am Gleichgewichtswert lag und in den folgenden 48 Stunden nur noch geringfügig zunahm (s. Abbildung 18).

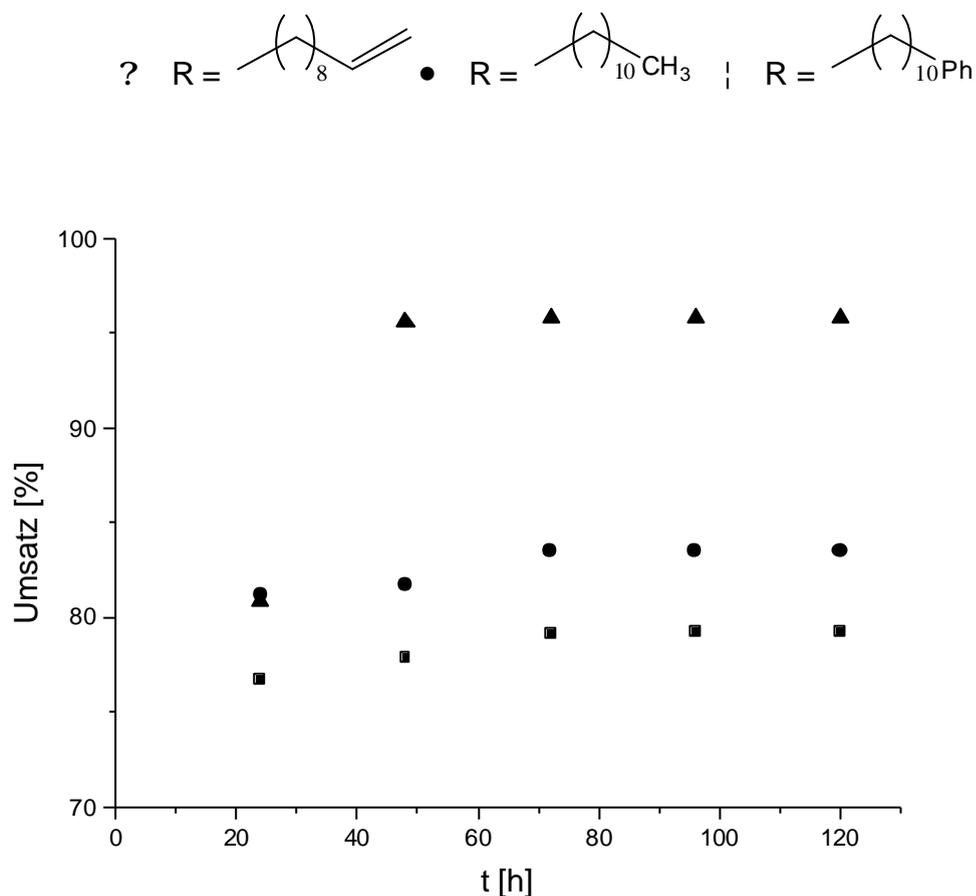


Abbildung 18: Umsatz der enzymatisch katalysierten Reaktionen in Abhängigkeit von der Zeit.

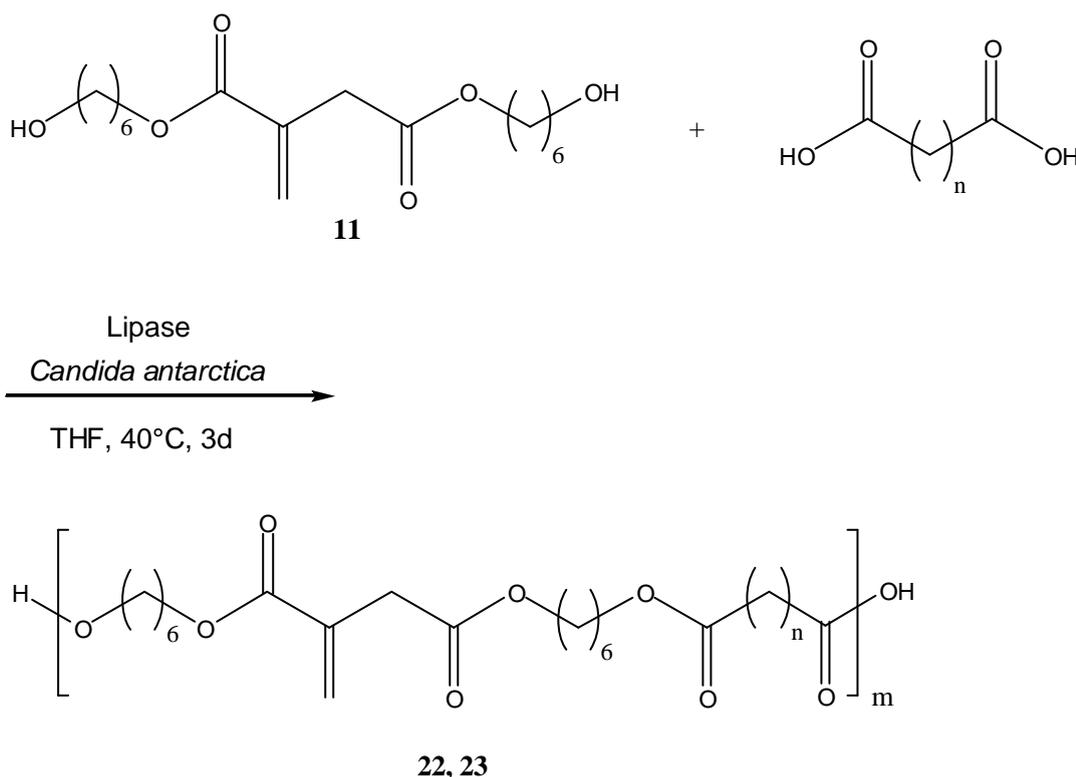
Die Aktivität des Enzyms ist gegenüber den verschiedenen Fettsäuren unterschiedlich (Tabelle 7). Das beste Ergebnis wird mit 10-Undecensäure erreicht, dann folgen Laurinsäure und Phenylundecensäure.

Tabelle 7: Maximaler Umsatz der enzymatisch katalysierten Veresterungen

Monomer	Max. Umsatz [%]
19	83,5
20	79,2
21	95,8

Die Einführung des Diolspacers ermöglicht nicht nur die enzymatische Veresterung mit langkettigen Carbonsäuren, sondern eröffnet zusätzlich die Möglichkeit, aus der so erhaltenen Diolkomponente durch Veresterung mit Dicarbonsäuren auf enzymatischem Wege Polyester zu synthetisieren. Durch die enzymatische Katalyse können die drastischen Bedingungen, unter denen die Polykondensationsreaktionen sonst ablaufen, vermieden werden, so daß auch ungesättigte Polyester zugänglich werden.

Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (**11**) wurde deshalb mit zwei verschiedenen Dicarbonsäuren, Adipinsäure und Sebacinsäure, umgesetzt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Veresterung mit langkettigen Carbonsäuren, wird mit den Dicarbonsäuren eine Veresterung zu Oligoestern beobachtet, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Verschwinden der Signale der Protonen, die den freien Hydroxygruppen benachbart sind, verfolgt werden kann.



Adipinsäure : $n = 4$ (Polyester: **22**)

Sebacinsäure : $n = 8$ (Polyester: **23**)

Abbildung 19: Enzymatische Veresterung von Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) mit Dicarbonsäuren.

Werden bei der Reaktion äquimolare Mengen an Diolkomponente (**11**) und Dicarbonsäure eingesetzt, findet man, wie bei der Reaktion mit Adipinsäure, noch freie Hydroxygruppen im Reaktionsprodukt (**22**). Aus dem Integralverhältnis der Signale der Methylenprotonen und der hydroxybenachbarten Protonen läßt sich aus dem NMR-Spektrum errechnen, daß sich in diesem Fall Oligomere bilden, die bei zwei Hydroxyendgruppen etwa 5 Itaconsäuregruppen enthalten. In der GPC wurde das Molekulargewicht zu 2800 g/mol (bezogen auf einen Polystyrolstandard) bestimmt, was ebenfalls einer Oligomerlänge von 5 Einheiten entspricht.

Wird, wie bei der enzymatischen Veresterung mit Sebacinsäure, ein Überschuß an Dicarbonsäure eingesetzt, findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes (**23**) praktisch keine freien Hydroxygruppen mehr. Das kann bedeuten, daß sich in diesem Fall längere Polymerketten gebildet haben. Andererseits könnte das Fehlen freier Hydroxygruppen auch auf die Bildung einfacher Trimere oder Makrozyklen zurückzuführen sein. In der GPC findet man in diesem Fall Molekulargewichte, die einem Polymerisationsgrad von etwa 30 entsprechen. Die Substanz zeigt in der DSC einen Glasübergang bei 28°C .

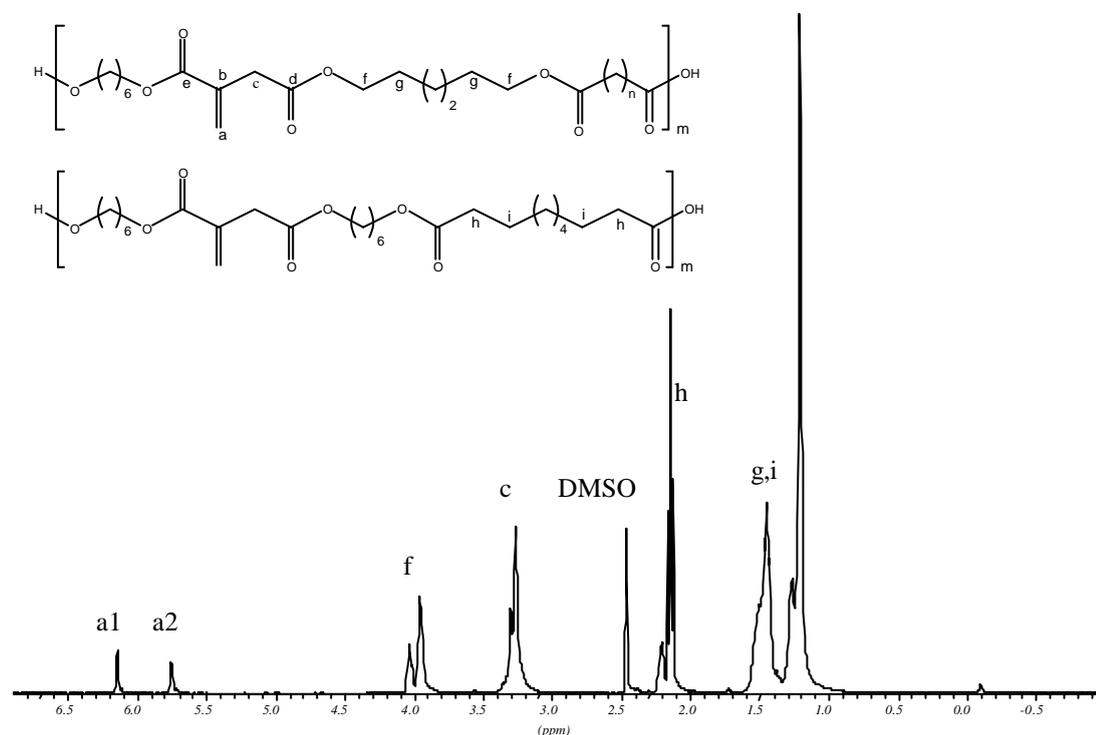


Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Poly(hexamethylsebacat-alt-hexamethylitaconat)es (**23**)

Prinzipiell ist also auch die Synthese ungesättigter Polyester durch enzymatisch katalysierte Veresterung von hydroxyendfunktionalisierten Itaconsäurederivaten möglich. Bei einem äquimolaren Einsatz von Diolkomponente und Dicarbonsäure erhält man Oligomere, wird die Dicarbonsäure im Überschuß eingesetzt, lassen sich auch längere Polyesterketten aufbauen.

2.1.2.3 Enzymatische Veresterung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (15)

Als carboxyendfunktionalisierter Spacer wurde 11-Aminoundecansäure gewählt, die mit Itaconsäureanhydrid zur N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (15) umgesetzt wurde. Dieses Itaconsäurederivat wurde dann in einer enzymatisch katalysierten Reaktion mit Cholsäure verestert. Cholsäure (3a,7a,12a-Trihydroxy-5- β -cholan-24-carbonsäure) ist eine Vorstufe zur technischen Synthese von Cortisonderivaten und wird hauptsächlich aus Schafsgalle isoliert. Sie trägt drei Hydroxygruppen, von denen aber nur die in 3-Position in äquatorialer Stellung vorliegt und somit reaktiver ist, als die beiden anderen (7- und 12-Position). Unter der Einwirkung der Lipase aus *Candida antarctica* kann sie zu Oligoestern reagieren.⁹³ Zudem ist es möglich sie in 3-Position mit anderen Carbonsäuren zu verestern.

Die Veresterung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (15) mit Cholsäure (Abbildung 21) verläuft unter den genannten Bedingungen ohne nennenswerte Nebenreaktionen ab. Bemerkenswert ist dabei die Selektivität des Enzyms in Bezug auf die Carbonsäuregruppen. Wie ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (15) und des N-Itaconyl-11-aminoundecansäurecholsäureesters (24) zeigt, erfolgt die Veresterung ausschließlich am carboxyendfunktionalisierten Spacer, während die freie Säuregruppe (C_e, Zuordnung der Atome im experimentellen Teil) des Itaconsäuramids unverändert bleibt. Für das Kohlenstoffatom C_p (Carboxylkohlenstoff des Spacers) beobachtet man einen Hochfeldshift von 2 ppm in Folge der Veresterung. Die chemische Verschiebungen von C_e und C₂₃ (Cholsäure) verändern sich dagegen nicht.

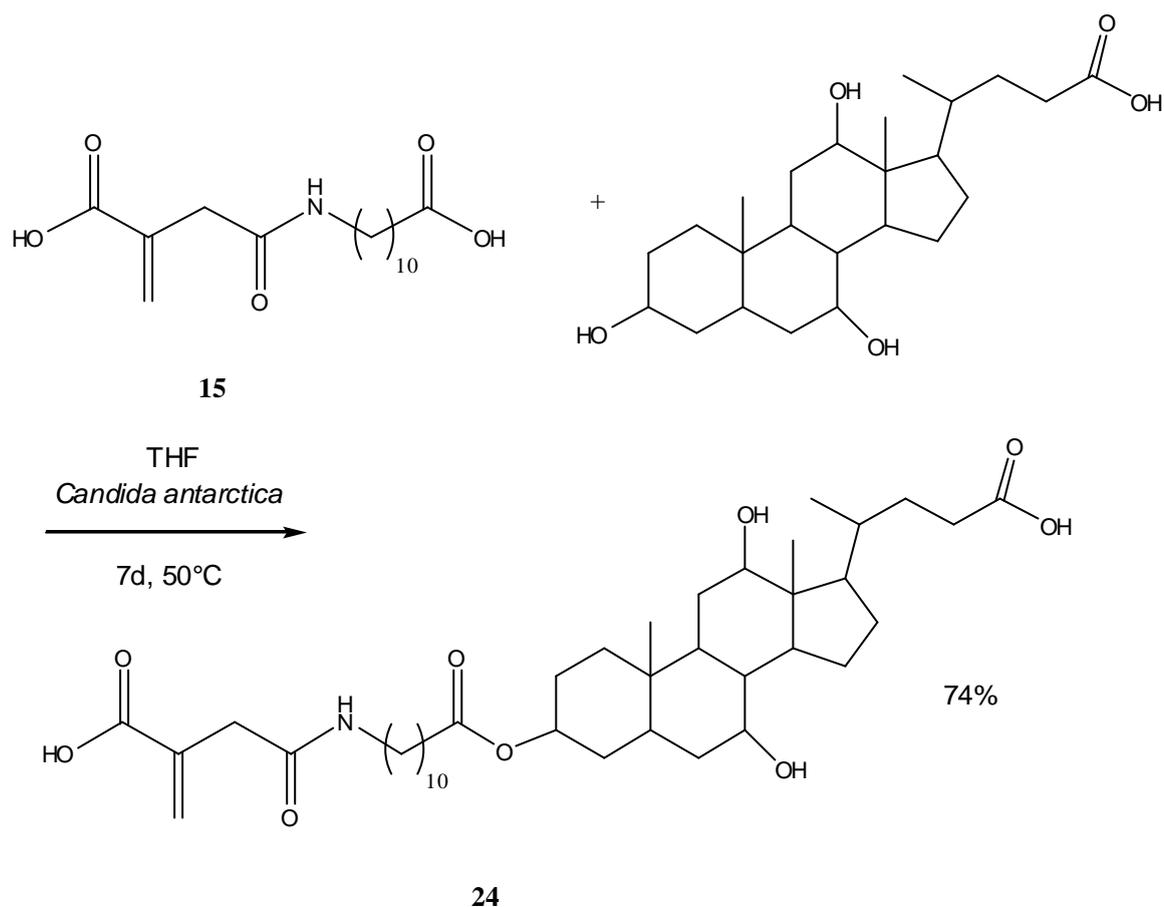


Abbildung 21: Enzymatische Veresterung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**) mit Cholsäure.

2.1.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der enzymatisch katalysierten Reaktionen

Enzymatisch katalysierte Veresterungen an Itaconsäurederivaten gelingen durch Einführung von Spacern, die entweder hydroxy- oder carboxyendfunktionalisiert sind. Bei der carboxyendfunktionalisierten N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**) beobachtet man eine Selektivität des Enzyms gegenüber der Carboxygruppe. Nur die Carboxygruppe am Ende des eingeführten Spacers wird verestert, während an der Carboxygruppe in Nachbarschaft zur Itaconsäuredoppelbindung keine Reaktion stattfindet. Mit dem zweifach hydroxyendfunktionalisierten Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) wird die enzymatisch katalysierte Synthese ungesättigter Polyester möglich.

2.1.3 Itaconsäurederivate als Gäste in Cyclodextrin Komplexen

In unserer Arbeitsgruppe wurden Cyclodextrine verwendet, um durch die Bildung von Komplexen das Polymerisationsverhalten von Methacrylverbindungen zu verändern und aus den komplexierten Monomeren Haupt- und Seitenkettenrotaxane zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob sich auch Itaconsäurederivate in Cyclodextrinen komplexieren lassen und wie ihr Polymerisationsverhalten durch die Komplexbildung beeinflusst wird. Als Gäste kommen prinzipiell alle in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Itaconsäureester und Itaconsäureamide in Frage. Als Wirte wurden verschiedene Cyclodextrine, nämlich α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin eingesetzt, wobei aber nur die Komplexbildung mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin zu befriedigenden Ergebnissen führte. In diesem Kapitel sind Synthese und Charakterisierung von Cyclodextrin Komplexen mit verschiedenen Itaconsäureestern und Itaconsäureamiden beschrieben.

2.1.3.1 Cyclodextrin Komplexe der Ester

Aus den in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Estern, Itaconsäure-4-ethylester (ME, **2**), Itaconsäure-4-isopropylester (MI, **3**), Itaconsäuredimethylester (DM, **6**), Itaconsäurediethylester (DE, **7**), Itaconsäuredi-n-butylester (DB, **8**), Itaconsäuredicyclohexylester (DC, **9**) und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (DH, **11**) wurden mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (CD) in wässriger Lösung Einschlußverbindungen gebildet. Dazu wurden die Ester in eine konzentrierte wässrige Cyclodextrinlösung gegeben und die Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Komplexbildung von Itaconsäuredi-n-butylester (**8**), Itaconsäuredicyclohexylester (**9**) und Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (**11**) wird nicht allein durch Rühren bei Raumtemperatur, sondern nur durch zusätzliche Behandlung mit Ultraschall erreicht.

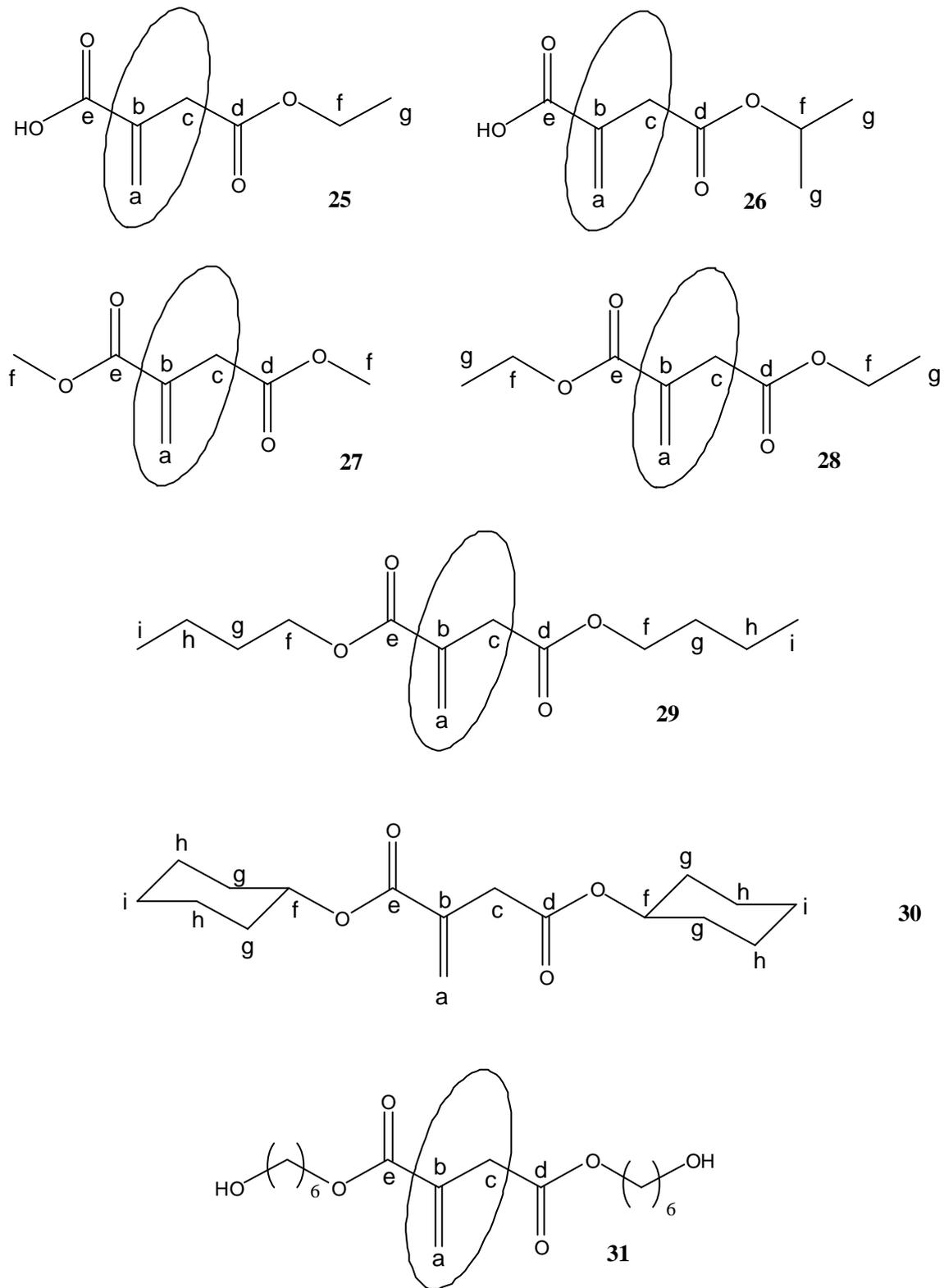


Abbildung 22: Itaconsäureester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexe. (Die Position des Wirtes auf dem Gast ist einer Dynamik unterworfen und deshalb nicht genau festgelegt. Der schematisch eingezeichnete Cyclodextrinring soll hier nur die Komplexierung des Gastes symbolisieren.)

Zur Charakterisierung der Einschlußverbindung wurden spektroskopische Methoden wie FT-IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie, sowie Differentialkalorimetrie herangezogen.

Die Bildung einer Einschlußverbindung kann in der Regel schon mit bloßem Auge verfolgt werden. Die Ester, die alleine wasserunlöslich sind, werden durch die Komplexierung mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin wasserlöslich und die zu Beginn der Reaktion trübe Dispersion wird langsam klar.

Auch im Dünnschichtchromatogramm kann die Komplexbildung sichtbar gemacht werden. Die R_f -Werte der Komplexe sind generell kleiner, als die der freien Ester. In Tabelle 8 sind die R_f -Werte der Ester und ihrer Cyclodextrin Komplexe zusammengefaßt.

Alle Dünnschichtchromatogramme zeigen nur einen Fleck, der mit Ausnahme des reinen 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins, das nicht UV-aktiv ist, durch UV-Licht sichtbar wird und sich durch Iod anfärben läßt.

Tabelle 8: R_f -Werte der Ester und ihrer Cyclodextrin Komplexe, Laufmittel: Methanol

Ester	R_f -Wert	Komplex.	R_f -Wert
ME (2)	0,60±0,02	ME/CD (25)	0,41±0,02
MI (3)	0,70±0,02	MI/CD (26)	0,38±0,02
DM (5)	0,80±0,02	DM/CD (27)	0,47±0,02
DE (6)	0,66±0,02	DE/CD (28)	0,32±0,02
DB (8)	0,81±0,02	DB/CD (29)	0,36±0,02
DC (9)	0,62±0,02	DC/CD (30)	0,37±0,02
DH (11)	0,49±0,02	DH/CD (31)	0,34±0,02
		CD	0,48±0,02

2.1.3.1.1 Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäureester durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast in der Einschlußverbindung machen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch eine Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonen bemerkbar. Wechselwirkungen eines Protons mit elektronegativen Gruppen, wie Hydroxy- oder Carbonylgruppen, haben eine Entschirmung des Kerns und damit eine Tieffeldverschiebung des NMR-Signals zur Folge. Durch Wechselwirkung mit elektropositiven Gruppen, wie Methyl- oder Methylengruppen, kommt es zu einer zusätzlichen Abschirmung der Protonen und damit zu einer Hochfeldverschiebung des

Signals.^{83,98} Anhand dieser Wechselwirkungen, kann man eine Aussage darüber machen, ob der Gast wirklich im Wirt eingeschlossen ist, und die bevorzugte Position des Cyclodextrinrings auf dem Gast abschätzen.

In den folgenden Tabellen sind die charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Ester (**2, 3, 5, 6, 8, 9, 11**), der Einschlußverbindungen (**25, 26, 27, 28, 29, 30, 31**) und des Wirtes, Dimethyl- β -cyclodextrin (CD), zusammengestellt. Tabelle 9 zeigt die chemischen Verschiebungen der in Deuteriochloroform aufgenommenen Spektren. In Tabelle 10 sind die Verschiebungen der in D_2O aufgenommenen Spektren aufgelistet. Mit Buchstaben bezeichnete Protonen sind Protonen des Gastes (s. Abbildung 22). Die Bezeichnung der Protonen des Cyclodextrins erfolgt anhand der Kohlenstoffatome der Glucoseeinheit (Abbildung 23).

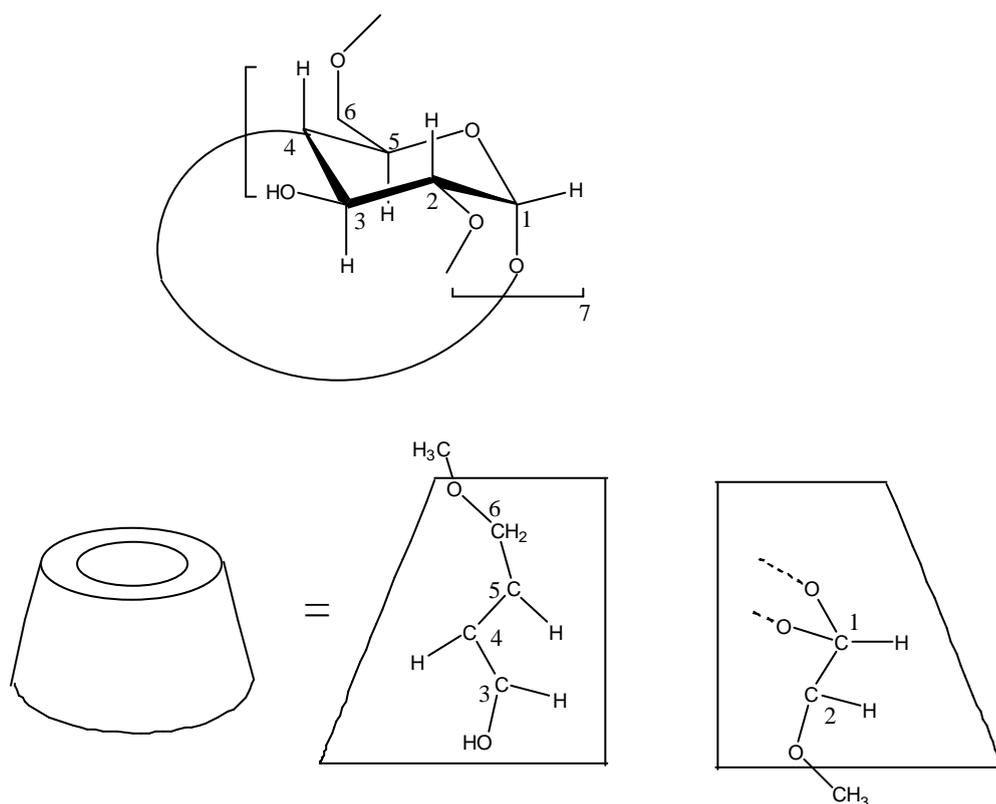
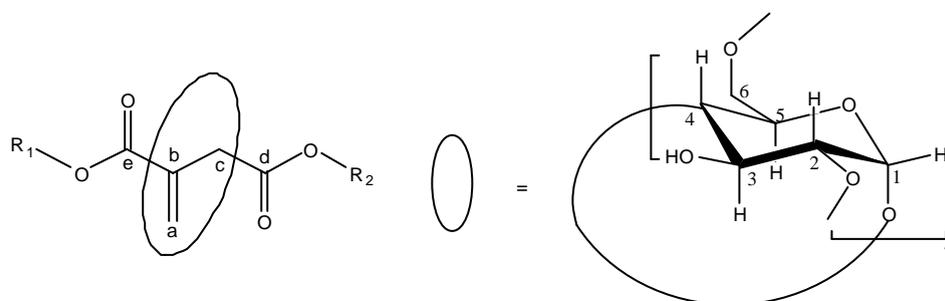


Abbildung 23: Zuordnung der Cyclodextrinprotonen. Im Schnittbild ist jeweils eine Hälfte zweier gegenüberliegender Glucoseeinheiten dargestellt.⁶⁰

Das Signal für das im Inneren des Cyclodextrinrings liegende Proton am Kohlenstoff C₃ kann in dem Spektrum, das in Deuteriochloroform aufgenommen wurde, in einem von 3,94-3,21 ppm reichenden Multipllett nicht eindeutig zugeordnet werden und ist deshalb in Tabelle 9 nicht aufgeführt. In einigen Fällen überlagern sich die Signale der f1 und f2-Protonen (Abbildung 22) des Gastes mit denen der C₃-OH und C₁-H-Protonen des Wirtes, so daß keine eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen getroffen werden kann. Diese Fälle sind in der Tabelle mit einem ‚m‘ für Multipllett gekennzeichnet.

Tabelle 9: Chemische ¹H-Verschiebungen der charakteristischen Signale der Itaconsäureester und ihrer Komplexe (CDCl₃, 400 MHz).

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	f1	f2	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
CD	-	-	4,9978	4,8708	-	-	3,6436	3,3963	3,2816
ME (2)	6,4987	5,8659	-	-	4,2062	-	-	-	-
ME/CD (25)	6,3937	5,7727	4,9775	4,8912	4,1365	-	3,6205	3,3748	3,2686
MI (3)	6,4823	5,8477	-	-	5,066	-	-	-	-
MI/CD (26)	6,3807	5,7606	m	m	m	-	3,6205	3,3742	3,2711
DM (5)	6,3361	5,7300	-	-	3,7793	3,7079	-	-	-
DM/CD (27)	6,3215	5,7080	4,9919	4,9026	m	m	3,6378	3,3908	3,2866
DE (6)	6,3081	5,6821	-	-	4,2153	4,1452	-	-	-
DE/CD (27)	6,3172	5,6884	5,0000	4,9115	4,2206	4,1552	3,6467	3,3993	3,2948
DB (8)	6,2860	5,6529	-	-	4,1371	4,0685	-	-	-
DB/CD (29)	6,2885	5,6553	4,9773	4,8944	4,1386	4,0700	3,6236	3,3766	3,2613
DC (9)	6,3033	5,6533	-	-	4,8566	4,7843	-	-	-
DC/CD (30)	6,3193	5,6721	m	m	m	m	3,6728	3,4259	3,3122
DH (11)	6,3279	5,7061	-	-	4,1793	4,1098	-	-	-
DH/CD (31)	6,2849	5,6610	4,9738	4,1541	4,1377	4,0681	3,6210	3,3731	3,2579



	ME/CD (25)	MI/CD (26)	DM/CD (27)	DE/CD (28)	DB/CD (29)	DC/CD (30)	DH/CD (31)
R ₁	H	H	Methyl	Ethyl	n-Butyl	Cyclohexyl	6-Hydroxyhexyl
R ₂	Ethyl	Isopropyl	Methyl	Ethyl	n-Butyl	Cyclohexyl	6-Hydroxyhexyl

Tabelle 10: Chemische ^1H -Verschiebungen der charakteristischen Signale der Itaconsäureester/Cyclodextrin Komplexe (D_2O , 400 MHz).

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
CD	-	-	5,2112	5,0123	3,8487	3,6423	3,5471	3,3673
ME/CD (25)	6,3243	5,8190	5,2096	5,0074	3,8275	3,6262	3,5296	3,3538
MI/CD (26)	6,3098	5,7754	5,2024	5,0015	3,8202	3,6254	3,5308	3,3513
DM/CD (27)	6,3624	5,8648	5,1974	5,0016	3,8317	3,6386	3,5529	3,3687
DE/CD (28)	6,3344	5,8171	5,1999	5,0039	3,8191	3,6300	3,5425	3,3592
DB/CD (29)	6,3124	5,7784	5,1941	5,0098	3,8511	3,6545	3,5202	3,3770
DC/CD (30)	6,2525	5,8717	5,1844	4,9978	3,8356	3,6395	3,5596	3,3622
DH/CD (31)	6,2961	5,8333	5,2004	5,0063	3,8062	3,6359	3,5424	3,3561

Die beiden folgenden Tabellen zeigen die Differenzen der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^1H -Signale zwischen Wirt bzw. Gast und Komplex. Ein positiver Wert zeigt eine Hochfeldverschiebung des Signals durch die Komplexierung an, ein negativer Wert eine Tieffeldverschiebung.

Tabelle 11: Änderung der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^1H -Signale (CDCl_3 , 400 MHz) durch die Komplexierung. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	f1	f2	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
ME/CD (25)	0,1050	0,0932	0,0203	0,0178	0,0697	-	0,0231	0,0215	0,0130
MI/CD (26)	0,1000	0,0871	m	m	m	-	0,0231	0,0221	0,0105
DM/CD (27)	0,0146	0,0220	0,0059	0,0064	m	m	0,0058	0,0055	-0,005
DE/CD (28)	-0,0091	-0,0063	-0,0025	-0,0025	-0,0053	-0,0057	-0,0031	-0,003	-0,0132
DB/CD (29)	-0,0025	-0,0024	0,0205	0,0203	-0,0015	-0,0015	0,0200	0,0197	0,0203
DC/CD (30)	-0,0160	-0,0194	m	m	m	m	-0,0292	-0,0296	-0,0306
DH/CD (31)	0,0430	0,0450	0,0240	-0,0015	0,0416	0,0417	0,0226	0,0232	0,0230

Tabelle 12: Änderung der chemischen Verschiebungen der ^1H -Signale von Dimethyl- β -Cyclodextrin (D_2O , 400 MHz) durch die Komplexierung. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

	$\text{C}_3\text{-OH}$	$\text{C}_1\text{-H}$	$\text{C}_3\text{-H}$	$\text{C}_2\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_6\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_2\text{-H}$
ME/CD (25)	0,0016	0,0049	0,0212	0,0161	0,0175	0,0135
MI/CD (26)	0,0088	0,0108	0,0285	0,0169	0,0163	0,016
DM/CD (27)	0,0138	0,0107	0,017	0,0037	-0,0056	-0,0014
DE/CD (28)	0,0113	0,0084	0,0296	0,0123	0,0046	0,0081
DB/CD (29)	0,0171	0,0025	-0,0024	-0,0122	0,0269	-0,0097
DC/CD (30)	0,0295	0,0145	0,0131	0,0028	-0,0125	0,0051
DH/CD (31)	0,0108	0,006	0,0425	0,0064	0,0047	0,0112

Für die beiden Monoester, Itaconsäure-4-ethylester (**2**) und Itaconsäure-4-isopropylester (**3**), beobachtet man im Komplex sowohl für die Protonen des Wirtes als auch für die Protonen des Gastes eine Hochfeldverschiebung. Im Spektrum, das in D_2O aufgenommen wurde, ist diese Verschiebung für das im Inneren des Cyclodextrinrings liegende $\text{C}_3\text{-H}$ -Proton mit 0,0212 ppm für MI/CD (**26**) (Abbildung 25) bzw. 0,0285 ppm für ME/CD (**25**) am größten. Da dieses Proton nur beeinflusst werden kann, wenn Wechselwirkungen im Inneren des Ringes stattfinden, ist dies ein gutes Indiz dafür, daß der Gast wirklich im Hohlraum des Dimethyl- β -cyclodextrins eingeschlossen ist. Die Hochfeldverschiebung deutet darauf hin, daß das $\text{C}_3\text{-H}$ -Proton eher mit der aliphatischen Esterseitenkette oder der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Wechselwirkung tritt, als mit der Estercarbonylgruppe.

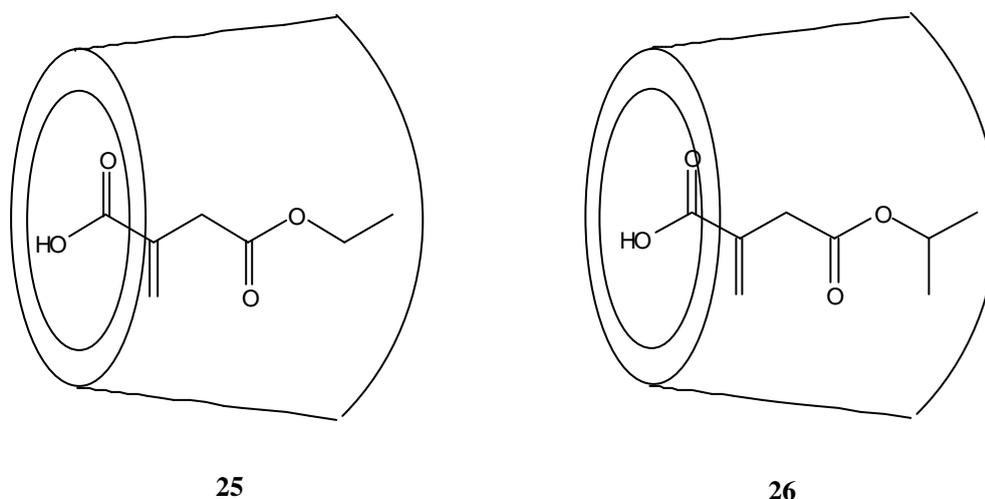


Abbildung 24: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstrukturen von **25** und **26**.

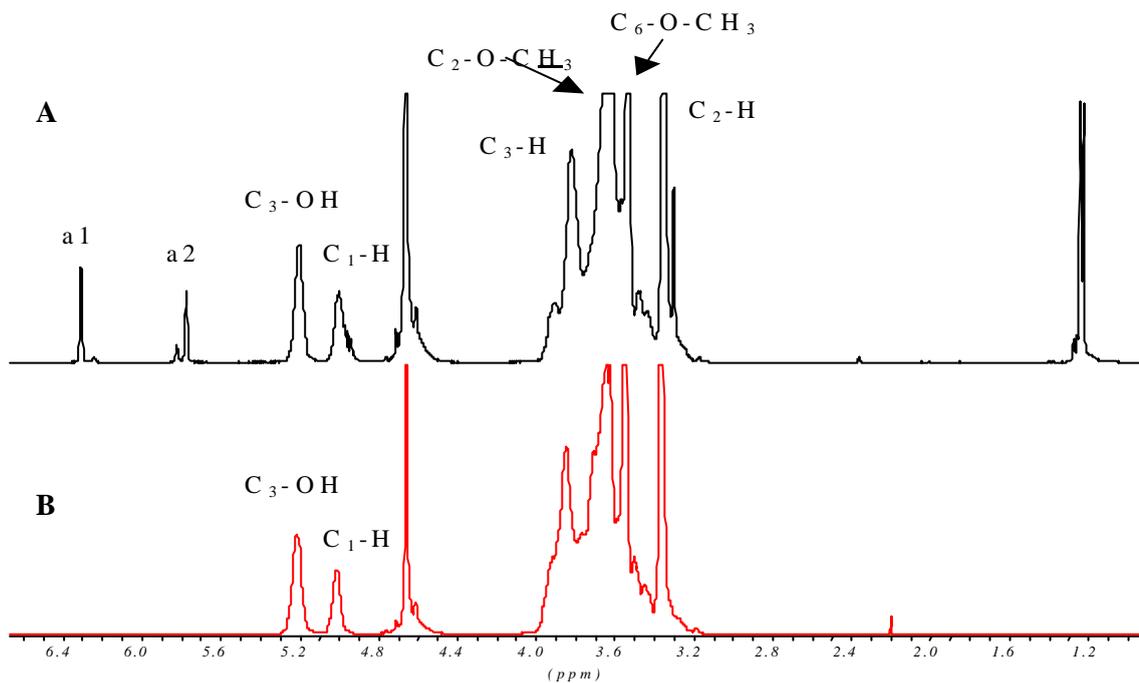
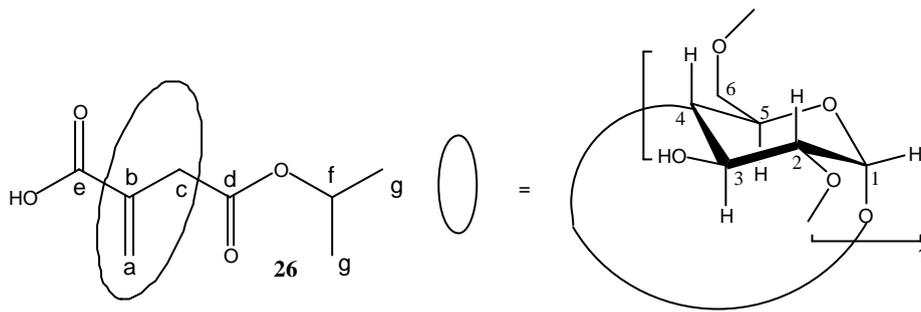


Abbildung 25: Verschiebung der Signale der Cyclodextrinprotonen am Beispiel des Itaconsäure-4-isopropylester/Cyclodextrin Komplexes (**26**) (D₂O, 400 MHz). A: Einschlußverbindung B: freies Cyclodextrin.

In CDCl₃ sind die Protonensignale der beiden Monoester alle zu höherem Feld verschoben. Insbesondere die Signale der C=C-Doppelbindung erfahren starke Verschiebungen, die zwischen 0,105 ppm und 0,087 ppm liegen (s. Abbildung 26). Diese Hochfeldverschiebung könnte durch Wechselwirkungen mit dem hydrophoben Inneren des Cyclodextrinrings erklärt werden, so daß man davon ausgehen kann, daß in beiden Fällen das gesamte Gastmolekül vom Wirt eingeschlossen ist.

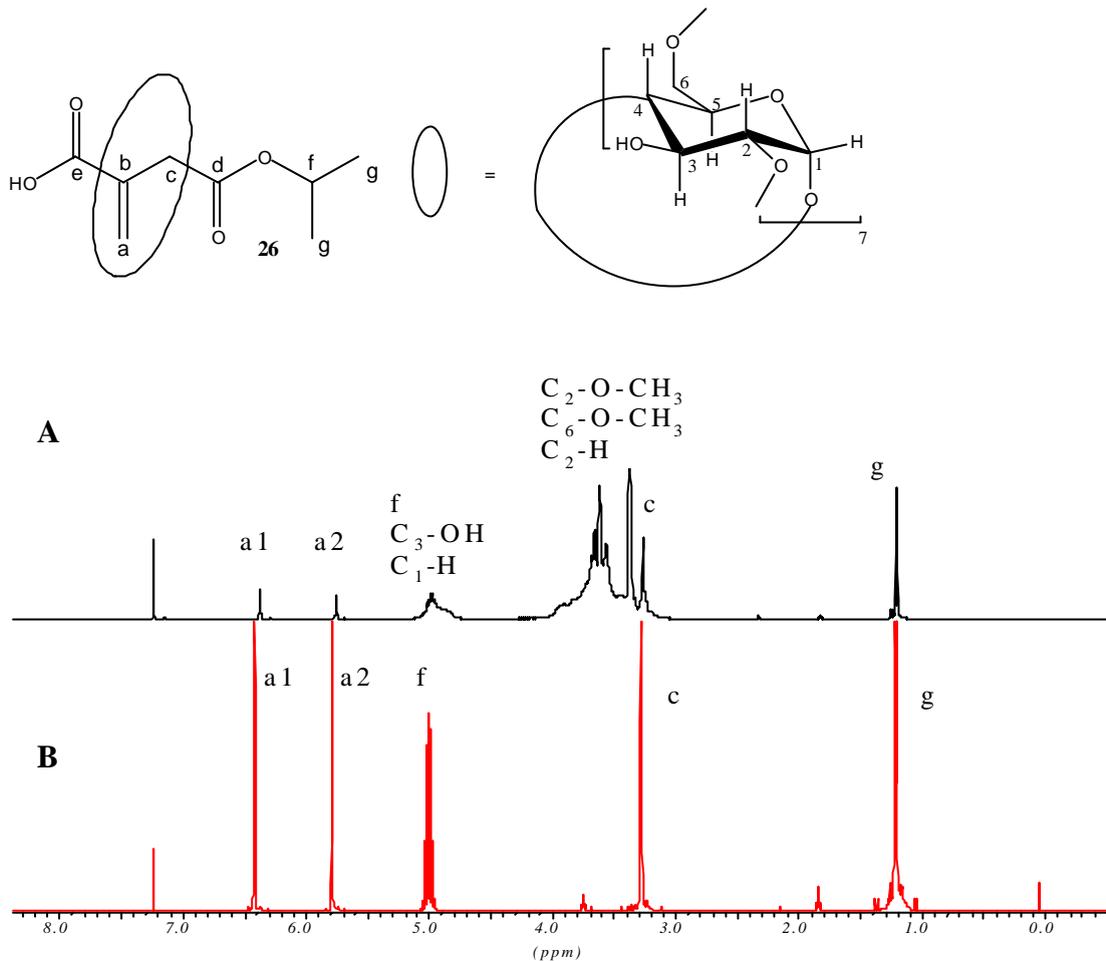


Abbildung 26: Verschiebung der Signale der Methylenprotonen am Beispiel des Itaconsäure-4-isopropylester/Cyclodextrin Komplexes (**26**) (CDCl_3 , 400 MHz). A: Einschlußverbindung, B: Itaconsäure-4-isopropylester (**3**).

Da offensichtlich auch die beiden Carbonylgruppen der Ester komplett im Cyclodextrinhohlraum eintauchen, sind sie nicht in der Lage, einen Einfluß auf die an den Öffnungen des Ringes liegenden O-H bzw. O-CH₃ Protonen des Wirtes auszuüben. Diese können also höchstens mit den Methylprotonen des Gastes in Kontakt treten, was den beobachteten Hochfeldshift ihrer Signale zur Folge hat.

Für den Komplex von Itaconsäuredimethylester (**5**) findet man in Deuteriochloroform (Tabelle 9) Hochfeldverschiebungen sowohl für den Wirt, als auch für den Gast. Das bedeutet, wie bei den beiden Monoestern, daß vermutlich das ganze Estermolekül im Cyclodextrinring eingeschlossen ist. Die O-H und O-CH₃ Protonen des Cyclodextrins treten dabei mit den beiden Methylgruppen des Esters in Wechselwirkung, die

Carbonylgruppen sind komplett eingeschlossen und üben deshalb keinen Einfluß aus. Die Änderung der chemischen Verschiebung (0,0064 ppm) des C₁-H Protons, das an der Außenseite des Cyclodextrinrings liegt, kommt nicht durch direkte Wechselwirkungen mit dem Gastmolekül, sondern durch die Konformationsänderung des Cyclodextrinringes infolge der Komplexbildung zustande, auf die es, da es direkt an der glycosidischen Bindung positioniert ist, besonders empfindlich reagiert.⁸³

In D₂O beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des C₆-O-CH₃ (0,0056 ppm) und C₂-H Signals (0,0014 ppm). Mit 0,017 ppm ist auch die Hochfeldverschiebung des C₃-H Signals im Inneren des Cyclodextrinrings deutlich zu erkennen, die anzeigt, daß der Gast sich tatsächlich im Innenraum befindet.

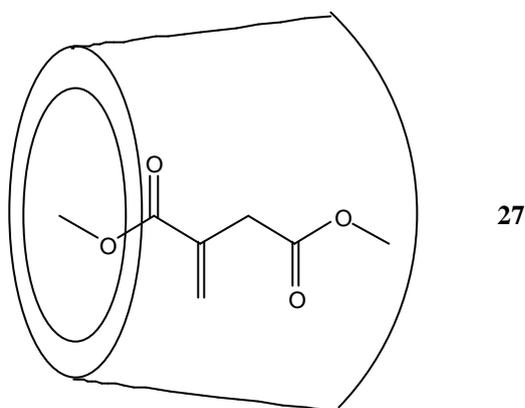


Abbildung 27: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstruktur von **27**.

Im Gegensatz zum Itaconsäuredimethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (**27**), beobachtet man für den Itaconsäurediethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (**28**) in CDCl₃ einen Tieffeldshift für alle Signale. Das bedeutet, daß der Cyclodextrinring auf dem Itaconsäurediethylester eine andere Position einnimmt, als auf dem Itaconsäuredimethylester. Zumindest eine Carboxygruppe muß dabei frei bleiben und mit den am Rand der Cyclodextrinringes befindlichen O-H und O-CH₃ Protonen des Wirtes wechselwirken und somit einen Tieffeldshift ihrer Signale hervorrufen. Die Hydroxy- und Alkoxy-Gruppen beeinflussen ihrerseits die Methylenprotonen der Doppelbindung des Gastes und verschieben die Signale zu tieferem Feld.

In D₂O findet man für alle Signale des Wirtes eine Hochfeldverschiebung. Besonders deutlich ist dabei wieder die Verschiebung des C₃-H Signals um 0,0296 ppm zu höherem

Feld. Offensichtlich nimmt der Cyclodextrinring in Wasser eine ähnliche Position auf dem Gast ein, wie in der Itaconsäuredimethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Einschlußverbindung (**27**), so daß beide Carbonylgruppen im Ring eingeschlossen sind.

Auch bei der Itaconsäuredi-n-butylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Einschlußverbindung (**29**) sind in CDCl_3 die Signale der Methylenprotonen (a1, a2) zu tieferem Feld verschoben. Die Signale des Wirtes zeigen dagegen einen Hochfeldshift. In diesem Fall sitzt der Cyclodextrinring vermutlich auf einer der beiden Seitenketten, so daß Wechselwirkungen der O-H und O- CH_3 Protonen mit C=C-Doppelbindung oder den aliphatischen Methylenprotonen des Gastes zustande kommen.

In D_2O zeigt sich für das innenliegende $\text{C}_3\text{-H}$ ein Tieffeldshift, der darauf hinweist, daß dieses Proton mit der Carbonylgruppe in Kontakt steht. Die an der weiteren Öffnung des Cyclodextrinrings liegenden $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$ und $\text{C}_2\text{-H}$ Protonen zeigen ebenfalls zu tieferem Feld verschobene NMR-Signale und liegen somit vermutlich auch in der Nähe der Carbonylgruppe des Gastes. Die Signale der $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$ Protonen sind zu höheren Feld verschoben und wechselwirken hauptsächlich mit der n-Butyl-Seitenkette.

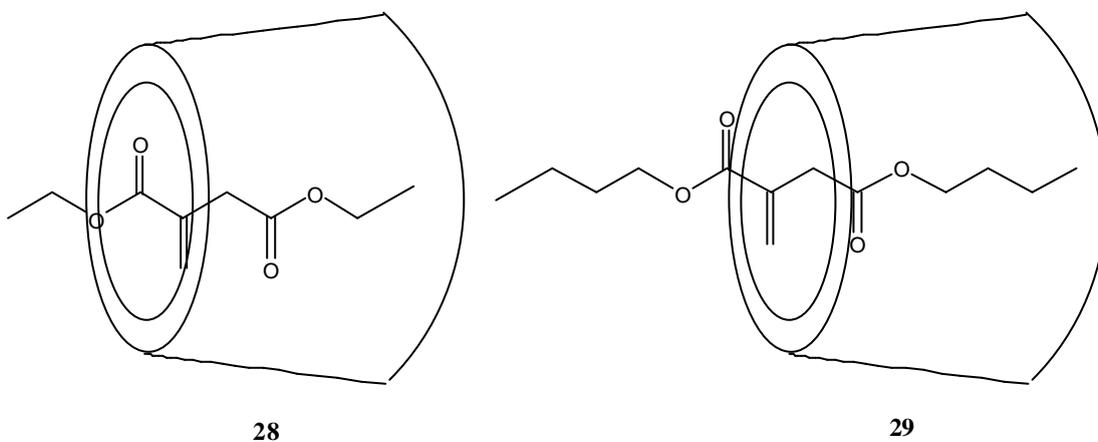


Abbildung 28: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstrukturen von **28** und **29**.

Der Itaconsäuredicyclohexylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (**30**) kann mit dem Itaconsäurediethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (**28**) verglichen werden. Auch hier sind im Komplex sowohl die Signale des Wirtes, als auch die des Gastes zu tieferem Feld verschoben. Daraus läßt sich schließen, daß der Wirt hier eine ähnliche Position auf dem Gast einnimmt, wie im Falle des Itaconsäurediethylesters. Der Cyclodextrinring könnte in diesem Fall den Cyclohexylring einer Esterseitengruppe einschließen. Dadurch

treten die O-CH₃ Protonen des Wirtes mit der Carbonylgruppe des Gastes in Wechselwirkung, so daß sich für beide Signale ein Tieffeldshift ergibt.

In D₂O kann man einen Hochfeldshift für das C₃-H Proton im Inneren der Cyclodextrinringes beobachten, was darauf schließen läßt, daß dieses Proton hauptsächlich durch den Cyclohexyrling des Gastes beeinflusst wird. Die C₆-O-CH₃ Protonen, die an der engeren Öffnung des Cyclodextrintorus lokalisiert sind, erfahren einen Tieffeldshift, während die am weiteren Ende des Cyclodextrintorus liegenden C₂-O-CH₃ Protonen eine Verschiebung zu höherem Feld erfahren.

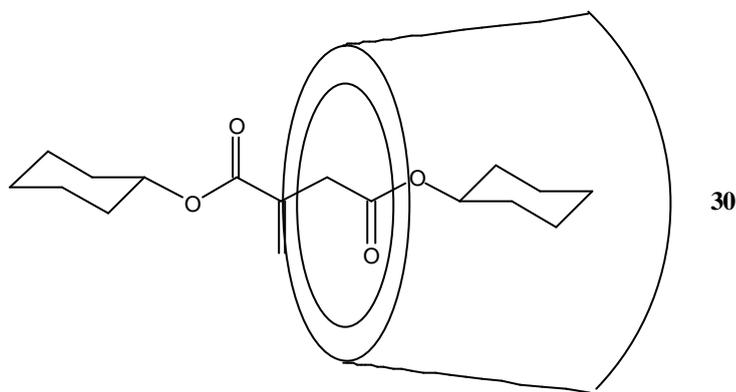


Abbildung 29: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstruktur von **30**.

Im Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat/Dimethyl-β-cyclodextrin Komplex (**31**) schließt das Cyclodextrin vermutlich, wie bei der Itaconsäuredimethylester/Dimethyl-β-cyclodextrin Einschlußverbindung (**25**), sowohl die Doppelbindung als auch die beiden Carbonylgruppen ein. Durch Wechselwirkungen der Methylenprotonen (a1 und a2) und der Protonen f1 und f2 mit dem hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins kommt es zu Hochfeldverschiebungen der Signale um 0,045-0,0416 ppm. Die Signale der C₃-OH, C₂-O-CH₃ und C₆-O-CH₃ Protonen des Wirtes werden durch die Methylprotonen des aliphatischen Anteils der Esterseitengruppen um 0,024 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Hydroxygruppen der Esterseitenketten haben offensichtlich keinen Einfluß.

Auch in D₂O findet man für alle Protonen des Wirtes einen Hochfeldshift. Deutlich ist auch hier die Verschiebung des Signals von C₃-H um 0,0425 ppm zu höherem Feld.

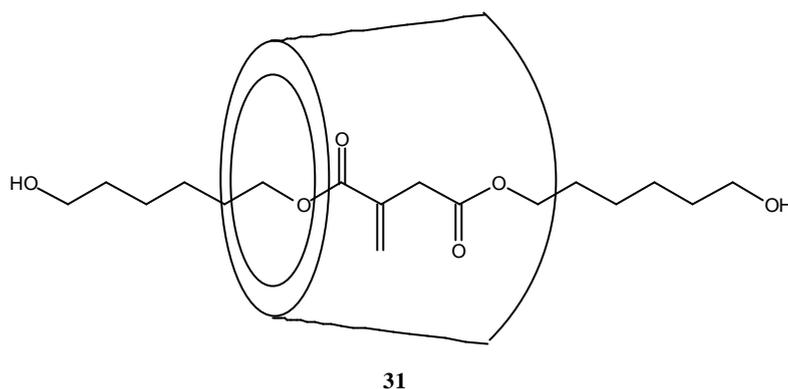


Abbildung 30: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstruktur von **31**.

Für alle hier beschriebenen Einschlußverbindungen der Mono- und Diitaconate findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Verschiebung des Signals des $\text{C}_3\text{-H}$ Protons des Dimethyl- β -Cyclodextrins. Da dieses Proton im Inneren des Cyclodextrinrings liegt, ist eine Verschiebung dieses Signals ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Gast wirklich vom Wirt eingeschlossen ist.

Im Falle von Itaconsäure-4-ethylester (**2**), Itaconsäure-4-isopropylester (**3**), Itaconsäuredimethylester (**5**) und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) liegen sowohl die Doppelbindung als auch die Carbonylgruppen des Gastes komplett im Inneren des Wirtsmoleküls. Bei den drei Diestern, Itaconsäurediethylester (**6**), Itaconsäuredi-n-butylester (**8**) und Itaconsäuredicyclohexylester (**9**) ist dagegen der Cyclodextrinring in Richtung einer der beiden Seitenketten verschoben.

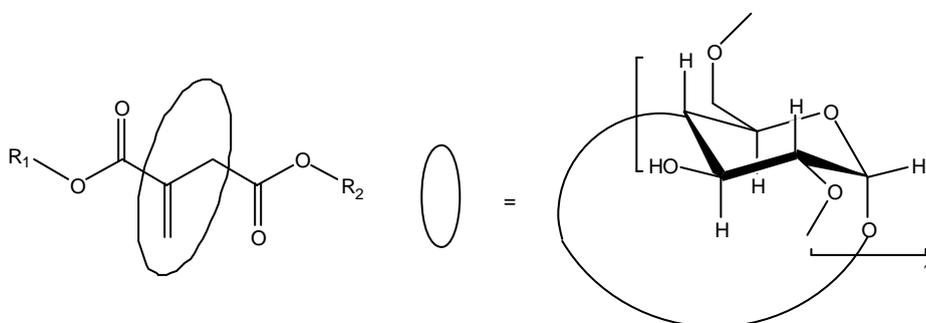
2.1.3.1.2 Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäureester durch FT-IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum kann man die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast anhand der Veränderung der Absorptionen charakteristischer funktioneller Gruppen verifizieren. Verschiebung der Absorption zu niedrigen Frequenzen bedeutet eine Schwächung der entsprechenden Bindung, eine Verschiebung zu hohen Frequenzen eine Stärkung der Bindung.⁹⁸

In Tabelle 13 sind die charakteristischen Absorptionen des Dimethyl- β -cyclodextrins, der Ester und ihrer Einschlußverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 13: IR-Absorptionsbanden der Ester und ihrer Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexe

	ν O-H	ν C-H	ν C=O	ν C=C	δ C-H	δ O-H	ν C-O
CD	3406	2928 2837			1451	1365	
ME (2)		2985 2840	1724	1631	1436		1201 1162
ME/CD (25)	3418	2927	1735	1625	1450	1365	1196 1152
MI (3)		2986	1723	1632	1435		1213 1162
MI/CD (26)	3402	2923	1727	1638	1450	1364	1196 1152
DM (5)		3009 2957	1708	1637	1450		1193 1150
DM/CD (27)	3410	2924	1721	1639	1449	1365	1195 1151
DE (6)		2982	1715	1638	1446		1189 1143
DE/CD (28)	3402	2926	1736	1639	1450	1365	1194 1151
DB (8)		2959 2874	1720	1641	1466		1187 1144
DB/CD (29)	3402	2927	1717	1639	1452	1364	1193 1152
DC (9)		2934 2858	1712	1640	1450		1190 1146
DC/CD (30)	3392	2927	1736	1637	1449	1364	1198 1152
DH (11)	3415	2941 2862	1743	1646	1463	1340	1200 1105
DH/CD (31)	3403	2928	1716	1639	1451	1363	1192 1151



ME/CD (25) MI/CD (26) DM/CD (27) DE/CD (28) DB/CD (29) DC/CD (30) DH/CD (31)

R₁ H H Methyl Ethyl n-Butyl Cyclohexyl 6-Hydroxyhexyl
R₂ Ethyl Isopropyl Methyl Ethyl n-Butyl Cyclohexyl 6-Hydroxyhexyl

Die folgende Tabelle zeigt Veränderungen der Absorptionen von Gast und Wirt durch die Komplexbildung. Hier sind nur Absorptionen berücksichtigt, bei denen sich die Signale des entsprechenden Esters nicht mit denen des Dimethyl- β -cyclodextrins überlagern. Negative Werte zeigen die Verschiebung der Signale zu höheren Frequenzen, positive Werte die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen an.

Tabelle 14: Änderung der IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von Wirt und Gast durch die Komplexbildung

	ν O-H	ν C=O	ν C=C	δ O-H	ν C-O
ME/CD (23)	-12	-11	6	0	5 10
MI/CD (24)	4	-4	-6	1	17 10
DM/CD (25)	-4	-13	-2	0	-2 -1
DE/CD (26)	4	-21	-1	0	-5 -8
DB/CD (27)	4	3	2	1	-6 -8
DC/CD (28)	14	-24	3	1	-8 -6
DH/CD (29)	-	27	7	-	8 -4

Auffällig ist, daß bei allen Estern jeweils die Absorptionsbanden der Carbonylgruppe mit Veränderungen von bis zu 27 cm^{-1} am stärksten verschoben sind. Auch auf die C=C-Doppelbindung der Ester übt das Cyclodextrin einen Einfluß aus, der aber mit Verschiebungen zwischen $1-6 \text{ cm}^{-1}$ deutlich schwächer ist. Veränderungen der Cyclodextrinabsorptionen sind nur in der O-H-Valenzschwingung deutlich sichtbar, die mit Ausnahme des Bis(6-hydroxyhexyl)itaconates (**11**) nicht von Signalen der Ester überlagert wird.

2.1.3.1.3 *Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäureester durch Differentialkalorimetrie (DSC)*

Die Differentialkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine Methode zur Messung der Wärmemenge, die von einer Probe während eines Aufheiz- oder Abkühlvorgangs aufgenommen bzw. abgegeben wird. Dazu werden eine Probe und eine Referenz in getrennt beheizbaren, identischen Öfen aufgeheizt, bzw. abgekühlt, wobei sichergestellt wird, daß die Temperatur der beiden zu jedem Zeitpunkt übereinstimmt. Vom Meßgerät wird die Differenz der Heizleistung für Probe und Referenz registriert. Dieser Wert ist proportional zur Wärmekapazität, wenn als Referenz ein leerer Probenbehälter verwendet wird. Auf diese Weise können thermodynamische Übergänge, wie Schmelz- und Kristallisationsvorgänge, Glasübergänge von Polymeren, Festkörperumwandlungen und Zersetzungen festgestellt werden.

Im Falle von Einschlußverbindungen ist zu erwarten, daß sich das thermische Verhalten des Gastes durch die Komplexierung verändert, da er in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist. Die Kristallisation des Gastes ist durch die molekulardisperse Verteilung nicht möglich. Deshalb verschwindet ein Schmelzpeak, der beim freien Gast zu beobachten ist, durch die Komplexierung mit Cyclodextrin.

In den Abbildungen 31, 32 und 33 werden die Aufheizkurven von drei Cyclodextrin Einschlußverbindungen jeweils mit der physikalischen Mischung aus Dimethyl- β -cyclodextrin und Ester verglichen. Bei der physikalischen Mischung handelt es sich um ein Gemisch aus Cyclodextrin und Gast. Die beiden Komponenten werden in einem Gewichtsverhältnis, das dem im Komplex entspricht, eingewogen und miteinander verrieben.

Nur die drei Ester Itaconsäure-4-ethylester (**2**), Itaconsäure-4-isopropylester (**3**) und Itaconsäuredimethylester (**5**) liegen in kristalliner Form vor, so daß man bei ihrem Aufheizen einen Schmelzpeak beobachten kann. Die anderen Ester liegen als Flüssigkeiten vor und zeigen einem Temperaturbereich von -60°C bis 130°C keine Übergänge.

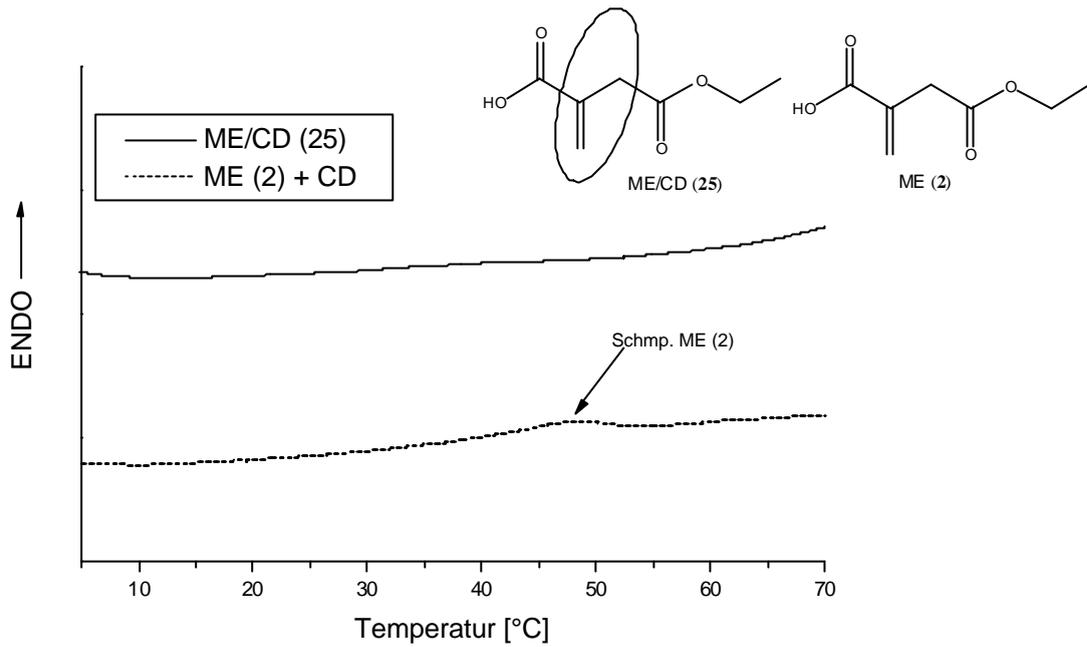


Abbildung 31: Heizkurven (a) einer physikalischen Mischung aus Itaconsäure-4-ethylester **(2)** und Dimethyl- β -cyclodextrin und (b) des Itaconsäure-4-ethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexes **(25)**.

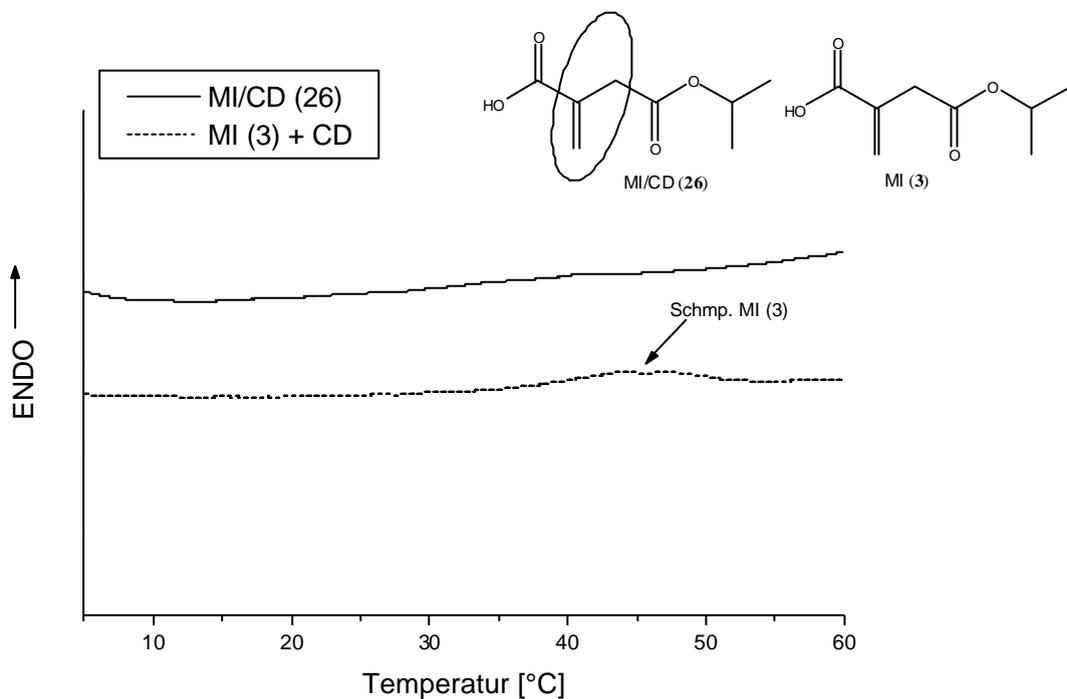


Abbildung 32: Heizkurven (a) einer physikalischen Mischung aus Itaconsäure-4-isopropylester **(3)** und Dimethyl- β -cyclodextrin und (b) des Itaconsäure-4-isopropylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexes **(26)**.

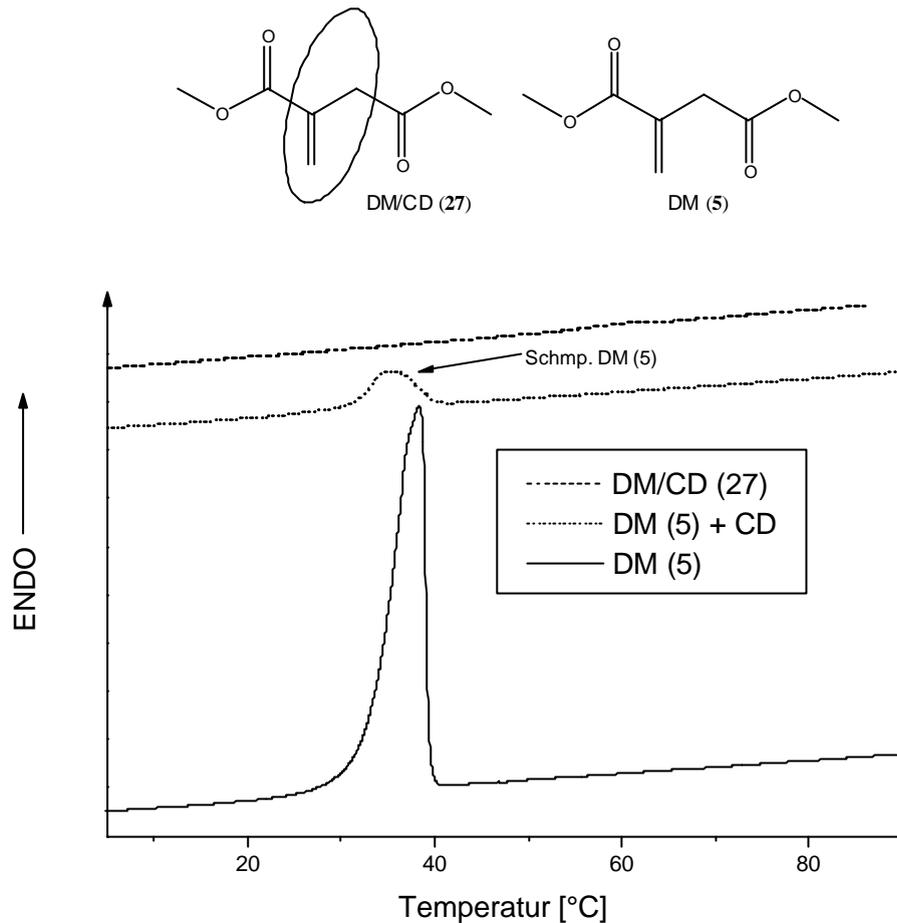


Abbildung 33 Heizkurven von (a) Itaconsäuredimethylester (5), (b) einer physikalischen Mischung aus Itaconsäuredimethylester und Dimethyl- β -cyclodextrin und (c) des Itaconsäuredimethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexes (27).

Für alle drei Ester ist der Schmelzpeak der reinen Verbindung auch in der physikalischen Mischung zu erkennen. Das Fehlen des Esterschmelzpeaks in der Einschlußverbindung zeigt, daß die Kristallisation durch die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast verhindert wird.

2.1.3.1.4 Zusammenfassung der Charakterisierung der Itaconsäureester/Cyclodextrin Komplexe

Aus der Betrachtung der Ergebnisse der hier beschriebenen Charakterisierungsmethoden ergibt sich, daß sich mit allen Itaconsäure-4-alkylestern und Itaconsäuredialkylestern, die hier untersucht wurden, mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexe gebildet haben.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich das hauptsächlich durch die Verschiebung des Signals des $\text{C}_3\text{-H}$ Protons, das im Inneren des Cyclodextrinrings liegt, und die Verschiebung des Signals des an der glycosidischen Bindung liegenden $\text{C}_1\text{-H}$ Protons, das dadurch die Konformationsänderungen des Cyclodextrins während der Komplexierung anzeigt.

Die im IR-Spektrum beobachtete starke Verschiebung der Carbonylabsorption des Gastes im Komplex steht im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie. Aus der Veränderung der chemischen Verschiebungen läßt sich schließen, daß die Carbonylgruppe des Gastes entweder komplett vom Cyclodextrinring eingeschlossen wird, oder aber mit den Hydroxy- oder Alkoxygruppen des Dimethyl- β -cyclodextrins wechselwirkt.

DSC-Messungen, die nur für die kristallinen Gäste Itaconsäure-4-ethylester (**2**), Itaconsäure-4-isoropylester (**3**) und Itaconsäuredimethylester (**5**) aussagekräftig sind, zeigen, daß sich das thermische Verhalten der eingeschlossenen Gäste verändert. Durch die Komplexierung wird die Kristallisation des eingeschlossenen Esters verhindert, so daß man beim Aufheizen der Verbindung den Schmelzpunkt des Gastes nicht mehr beobachten kann.

2.1.3.2 Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureamide

Die in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebenen Itaconsäureamide Itaconsäure-4-propylamid (**12**), Itaconsäure-4-pentylamid (**13**), Itaconsäure-4-heptylamid (**14**) und N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**) wurden, wie die Ester, in gesättigten wäßrigen Cyclodextrinlösungen komplexiert. Allerdings bilden sich die Komplexe nicht allein durch Rühren der Lösung, sondern es ist eine intensive Scherung mit Ultraschall notwendig. Auch in diesem Fall ist das 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin am besten zur Komplexierung geeignet.

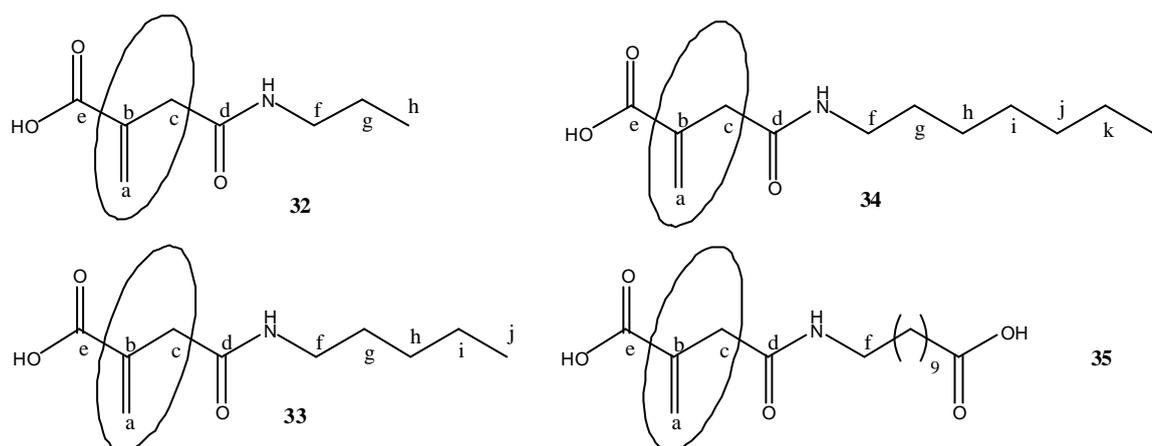


Abbildung 34: Itaconsäureamid/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplexe (Die Position des Wirtes auf dem Gast ist einer Dynamik unterworfen und deshalb nicht genau festgelegt. Der schematisch eingezeichnete Cyclodextrinring soll hier nur die Komplexierung des Gastes symbolisieren.)

In den Dünnschichtchromatogrammen der Einschlußverbindung zeigt sich jeweils nur ein Fleck. Freies Cyclodextrin kann hier nicht nachgewiesen werden. Tabelle 15 zeigt die R_f -Werte der Amide und ihrer Einschlußverbindungen. Das verwendete Laufmittel ist Methanol.

Tabelle 15: R_f -Werte der Amide und ihrer Cyclodextrin Komplexe. Laufmittel: Methanol

Amid	R_f -Wert	Einschlußverb.	R_f -Wert
A3 (12)	0,66±0,02	A3/CD (32)	0,55±0,02
A5 (13)	0,60±0,02	A5/CD (33)	0,49±0,02
A7 (14)	0,64±0,02	A7/CD (34)	0,50±0,02
A11 (15)	0,62±0,02	A11/CD (35)	0,42±0,02
		CD	0,48±0,02

2.1.3.2.1 Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäureamide durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Wirt, Gast und Einschlußverbindung findet man Verschiebungen der charakteristischen Signale, die durch Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast entstehen und nur im Fall der Komplexierung auftreten.

Die beiden folgenden Tabellen 16 und 17 zeigen die chemischen Verschiebungen der einzelnen Verbindungen in den in DMSO und in D₂O aufgenommenen Spektren.

Tabelle 16: Chemische Verschiebungen der charakteristischen Signale der Itaconsäureamide und ihrer Komplexe. (DMSO, 400 MHz)

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H	c	f
CD			5,0416	4,9589	3,5302	3,4577	3,3636		
A3 (12)	6,0581	5,6014	-	-	-	-	-	3,0381	2,9551
A3/CD (32)	6,0411	5,5830	5,0405	4,9583	3,6824	3,4774	3,3588	3,0335	m
A5 (13)	6,0545	5,5954	-	-	-	-	-	3,0299	2,9802
A5/CD (33)	6,0319	5,5684	5,0382	4,9568	3,5301	3,4766	3,3494	3,0232	2,9769
A7 (14)	6,0498	5,5918	-	-	-	-	-	3,0286	2,9791
A7/CD (34)	6,0203	5,5259	5,0409	4,9587	3,5326	3,4782	3,3619	3,0143	m
A11 (15)	6,0775	5,6176	-	-	-	-	-	3,056	3,0050
A11/CD (35)	6,0369	5,5742	5,039	4,9564	3,5289	3,4666	3,356	3,0204	2,9715

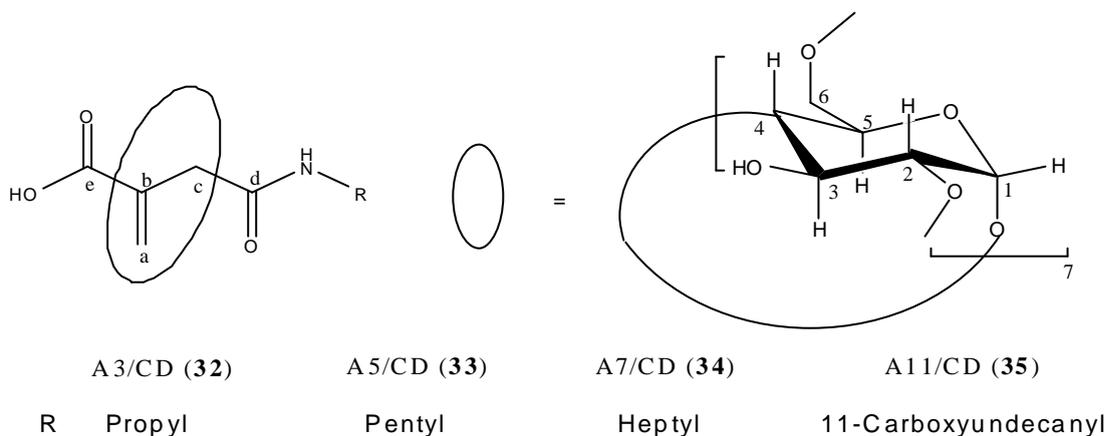


Tabelle 17: Chemische Verschiebungen der charakteristischen Signale der Itaconsäureamid/Cyclodextrin Komplexe. (D₂O., 400 MHz)

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H	c	f
CD	-	-	5,1538	4,9440	3,7412	3,5387	3,4411	3,2703	-	-
A3/CD (32)	6,1419	5,6491	5,1416	4,9342	3,7363	3,5411	3,4435	3,2703	3,1312	3,0312
A5/CD (33)	6,1810	5,6686	5,1343	4,9342	3,7387	3,5435	3,4508	3,2678	3,1263	m
A7/CD (34)	6,1665	5,653	5,2246	5,0174	3,7386	3,5284	3,3534	3,2874	3,1997	m
A11/CD (35)	6,2542	5,7420	5,2182	5,0149	3,8238	3,5327	3,3535	-	3,2124	m

Tabellen 18 und 19 zeigen die Differenzen der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^1H -Signale zwischen Wirt bzw. Gast und Komplex. Ein positiver Wert zeigt eine Hochfeldverschiebung des Signals durch die Komplexierung an, ein negativer Wert eine Tieffeldverschiebung.

Tabelle 18: Änderung der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^1H -Signale (DMSO, 400 MHz) durch die Komplexierung. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

	a1	a2	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H	c	f
A3/CD (32)	0,017	0,0184	0,0011	0,0006	-0,0008	-0,0197	0,0048	0,0046	m
A5/CD (33)	0,0226	0,027	0,0034	0,0021	0,0001	-0,0189	0,0142	0,0067	0,0033
A7/CD (34)	0,0295	0,0659	0,0007	0,0002	-0,0021	-0,0205	0,0017	0,0143	m
A11/CD (35)	0,0406	0,0434	0,0026	0,0025	0,0013	-0,0089	0,0076	0,0356	0,0335

Tabelle 19: Änderung der chemischen Verschiebungen der ^1H -Signale von Dimethyl- β -cyclodextrin (D₂O, 400 MHz) durch die Komplexierung. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
A3/CD (32)	0,0122	0,0098	0,0049	-0,0024	-0,0024	0
A5/CD (33)	0,0195	0,0098	0,0025	-0,0048	-0,0124	0,0025
A7/CD (34)	-0,0708	-0,0734	0,0026	0,0103	0,0877	-0,0170
A11/CD (35)	-0,0644	-0,0709	-0,0826	0,0060	0,0876	-

Im Spektrum des Itaconsäure-4-propylamid/Cyclodextrin Komplexes (32), das in DMSO aufgenommen wurde, beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der charakteristischen Signale von Itaconsäure-4-propylamid (12), die durch die Wechselwirkungen zwischen den Protonen des Amids und dem hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins zustande kommt. Die Signale der Protonen C₃-OH, C₁-H und C₂-H des Dimethyl- β -Cyclodextrins sind ebenfalls durch die Komplexierung zu höherem Feld verschoben, wechselwirken also vermutlich bevorzugt mit der Propylseitenkette des Amids. Der Komplex ist in diesem Fall

offensichtlich auch in DMSO stabil. In D_2O findet man dasselbe Verhalten. Deutlich ist dabei auch die Verschiebung des Signals des im Inneren des Cyclodextrinrings liegenden C_3 -Protons erkennbar.

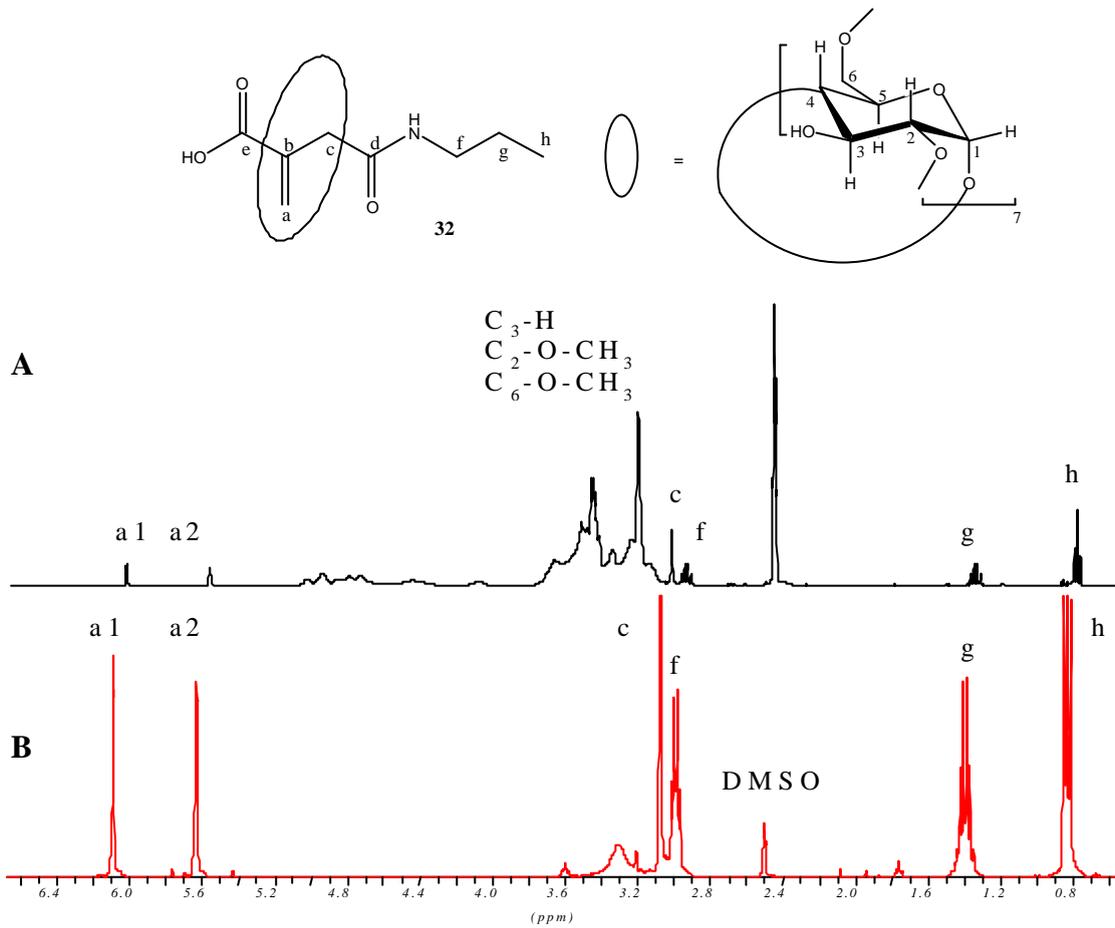


Abbildung 35: Verschiebung der Signale des Gastes am Beispiel des Itaconsäure-4-propylamid/Cyclodextrin Komplexes (**32**) (DMSO, 400 MHz). A: Einschlußverbindung, B: Itaconsäure-4-propylamid (**12**).

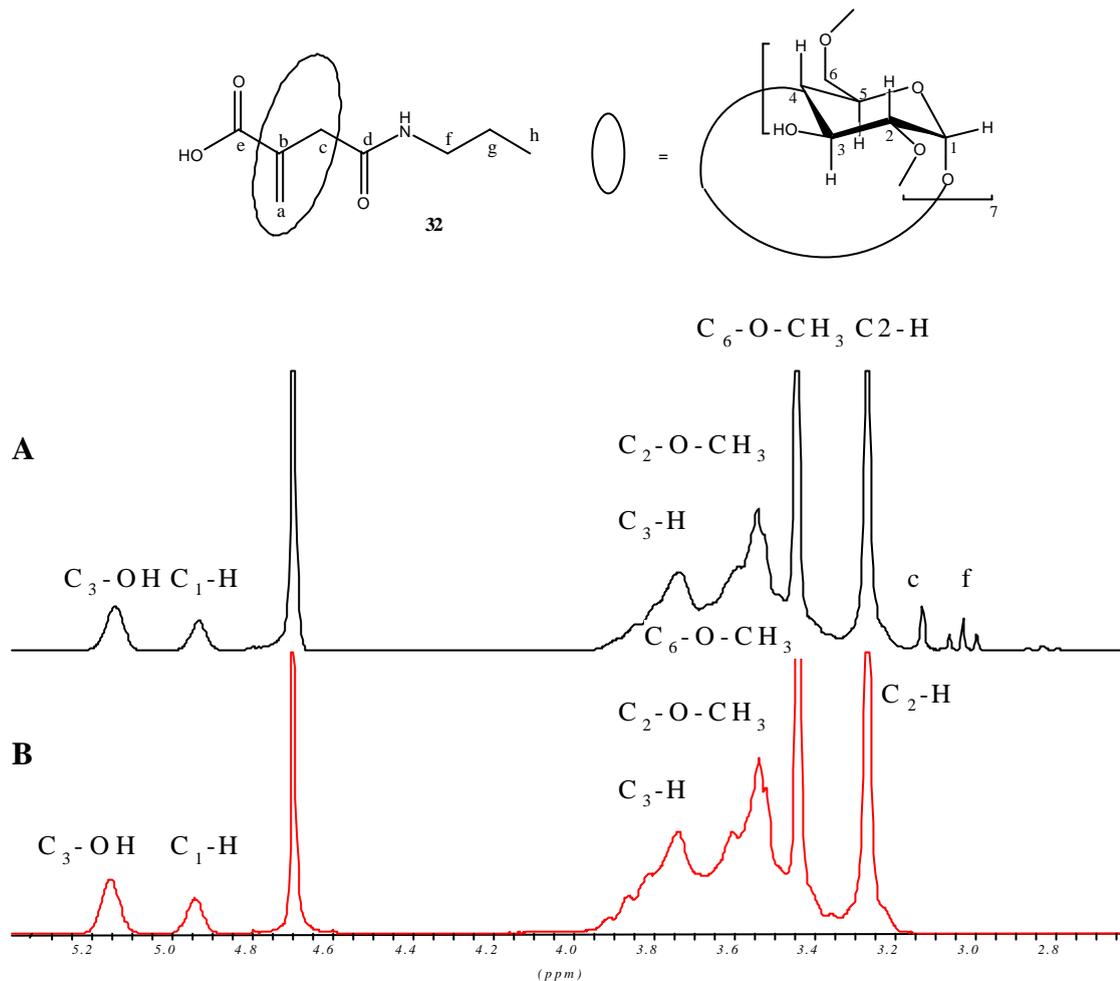


Abbildung 36: Verschiebung der Signale der Cyclodextrinprotonen am Beispiel des Itaconsäure-4-propylamid/Cyclodextrin Komplexes (**32**) (D_2O , 400 MHz). A: Einschlußverbindung, B: freies Cyclodextrin.

Für das Itaconsäure-4-pentylamid (**13**) ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch hier sind sämtliche Signale des Gastes durch Wechselwirkung mit dem hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins zu höherem Feld verschoben. Die Protonen, die sich an der weiteren Öffnung des Cyclodextrinrings befinden (C_3-OH , C_1-H , C_2-O-CH_3 , C_2-H) zeigen durch die Komplexierung einen Hochfeldshift. Einzig das Signal der Methylprotonen der Alkoxygruppe an C_6 zeigt eine Verschiebung zu tieferem Feld. In D_2O ist wieder die deutliche Verschiebung des C_3 -Protons zu erkennen, die anzeigt, daß sich der Innenraum des Cyclodextrinrings verändert hat.

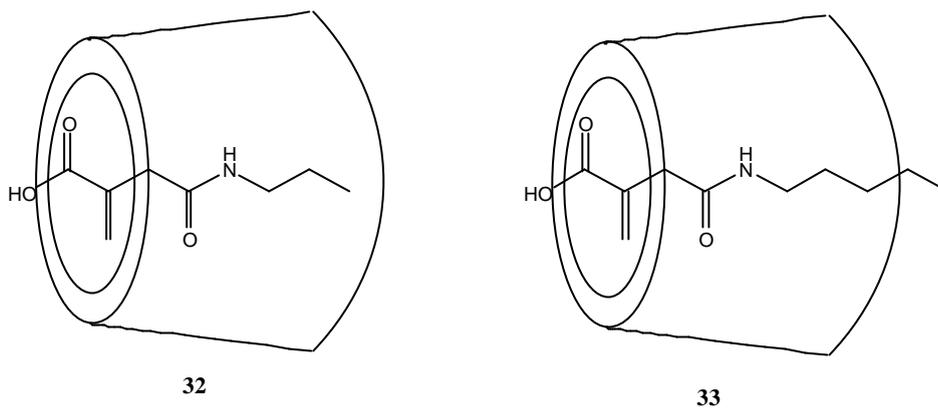


Abbildung 37: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstrukturen von **32** und **33**.

Auch im Falle des Itaconsäure-4-heptylamids (**14**) sind die Signale des Gastes durch die Komplexierung zu höherem Feld verschoben. Die Protonen der Alkoxygruppe am Kohlenstoff 6 des Cyclodextrins sind vermutlich durch Wechselwirkung mit der Amidgruppe zu tieferem Feld verschoben, so daß der Ring auf dem Gast offenbar eine ähnliche Position einnimmt, wie auf dem Itaconsäure-4-propylamid (**12**) oder Itaconsäure-4-pentylamid (**13**).

In D_2O ergibt sich für die Protonen, die am weiteren Ende des Cyclodextrinorus positioniert sind und nach außen weisen, eine Tieffeldverschiebung ihrer Signale, die durch Wechselwirkung mit der Amidgruppe oder der Carboxylgruppe des Gastes entstanden sein könnte. Das C_3 -Proton im Inneren des Rings ist zu höherem Feld verschoben und wird vermutlich von der $C=C$ -Doppelbindung des Gastes am stärksten beeinflusst.

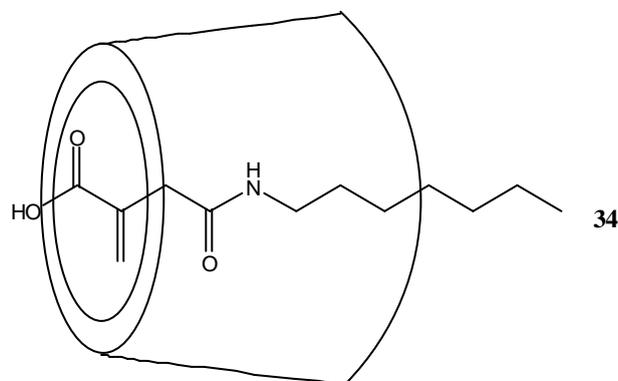


Abbildung 38: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstruktur von **34**.

Die Einschlußverbindung der N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**), verhält sich ebenso, wie die der anderen beschriebenen Amide. Protonen des Gastes sind zu höherem Feld verschoben, genau wie die Protonen an der weiteren Öffnung des Cyclodextrinrings. Die Protonen der Alkoxygruppe an C₆ sind durch Wechselwirkung mit der Amidgruppe oder einer der Carboxygruppen des Gastes zu tieferem Feld verschoben. In D₂O beobachtet man wie beim Heptylamid eine Verschiebung der Signale der Protonen an der weiteren Öffnung zu tieferem Feld.

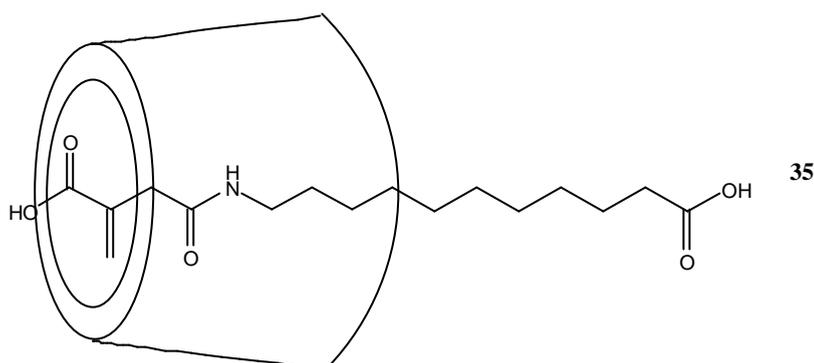


Abbildung 39: Schematische Darstellung der gemäß NMR-Untersuchungen bevorzugten Komplexstruktur von **35**.

Die Verschiebung des Signals von C₃-H in D₂O, die für alle hier beschriebenen Einschlußverbindungen zwischen Dimethyl- β -cyclodextrin und den Itaconsäuramiden gefunden wird, zeigt, daß sich der Innenraum des Cyclodextrins durch Wechselwirkung mit dem Gast verändert haben muß. Außerdem beobachtet man für alle Gastverbindungen eine deutliche Verschiebung der Methylenprotonensignale, die auf Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast zurückzuführen sind.

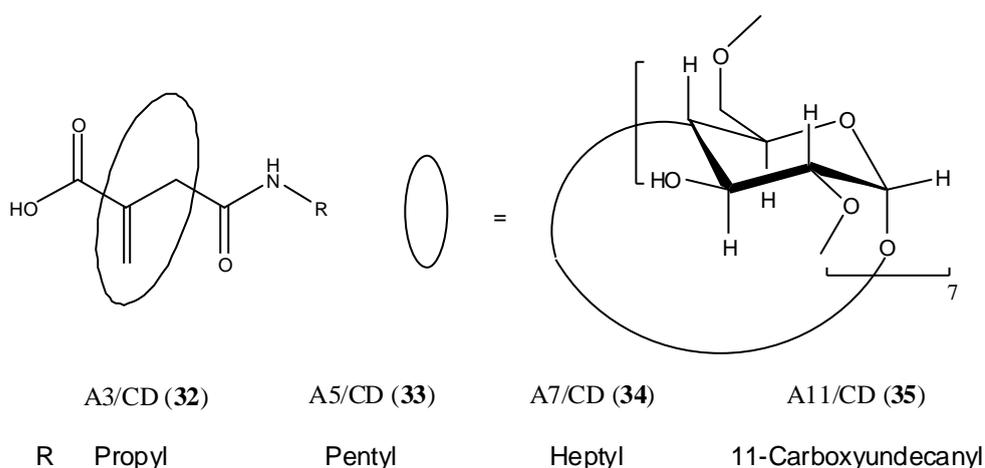
2.1.3.2.2 Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäureamide durch FT-IR-Spektroskopie

Die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast werden auch in den IR-Spektren deutlich, da sich die Absorptionen der charakteristischen funktionellen Gruppen verschieben. Durch Schwächung der Bindung wird die Absorption zu niedrigeren Frequenzen verschoben, verstärkt sich die Bindung, beobachtet man die Verschiebung der Absorption zu höheren Frequenzen.

Tabelle 20 zeigt die charakteristischen Absorptionen des Dimethyl- β -Cyclodextrins, der Itaconsäureamide und ihrer Einschlußverbindungen.

Tabelle 20: IR-Absorptionen der Itaconsäureamide und ihrer Cyclodextrin Einschlußverbindungen.

	ν O-H	Amid	ν C-H	ν C=O	Amid I	Amid II	δ C-H	δ O-H	ν C-O
CD	3406		2928 2837				1451	1365	
A3 (12)		3308	2958 2871	1679	1628	1538	1436	1347	1226 1165
A3/CD (32)	3391	-	2927	1712	1657	1546	1450	1364	1196 1152
A5 (13)		3311	2951-2869	1679	1629	1535	1434	1348	1227 1166
A5/CD (33)	3392	-	2925	1716	1652	-	1451	1364	1196 1152
A7 (14)		3311	2951-2864	1680	1629	1534	1434	1348	1227 1166
A7/CD (34)	3420	-	2927	1734	-	-	1450	1365	1216 1152
A11 (15)		3335	2919-2849	1681	1631	1526	1423	1346	1223 1167
A11/CD (35)	3408	-	2922	1725	1658	-	1450	1365	1195 1152



In der folgenden Tabelle sind die Veränderungen der Absorptionen von Wirt und Gast durch die Komplexbildung zusammengefaßt. Die Auswahl beschränkt sich auf die

funktionellen Gruppen, deren Absorptionen sich nicht überlagern. Negative Werte zeigen die Verschiebung der Signale zu höheren Frequenzen, positive Werte die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen an.

Tabelle 21: Änderung der IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von Wirt und Gast durch die Komplexbildung

	ν O-H	ν C=O	AmidI	δ C-H	δ O-H	ν C-O
A3/CD (32)	15	-83	-29	-14	-17	30 13
A5/CD (33)	14	-37	-23	-17	-16	31 14
A7/CD (34)	-14	-54	-	-16	-17	11 14
A11/CD (35)	-2	-44	-27	-27	-19	28 15

Wie bei den Estern ist auch bei den Amidien die Carbonylgruppe durch die Komplexbildung am stärksten beeinflusst. Die Absorptionsbande zeigt dabei Verschiebungen zu höheren Frequenzen von bis zu 83 cm^{-1} . Auch die AmidI-Bande ist in allen Fällen relativ stark zu höheren Frequenzen verschoben. Veränderungen der Cyclodextrinabsorptionen werden bei der O-H-Valenzschwingung deutlich sichtbar.

2.1.3.2.3 Charakterisierung der Komplexe der Itaconsäuramide durch Differentialkalorimetrie (DSC)

Alle hier beschriebenen Itaconsäuramide sind kristallin und zeigen in der DSC einen scharfen Schmelzpeak, so daß diese Methode für alle Amide geeignet ist, um die Komplexbildung durch das Cyclodextrin nachzuweisen. Für keines der vier komplexierten Itaconsäuramide kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C ein Schmelzpeak beobachtet werden. Eine Mischung aus Gast und Wirt, die durch einfaches Verreiben der beiden Komponenten hergestellt wurde, zeigt dagegen in allen Fällen den für den Gast charakteristischen Schmelzpeak. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 22: Ergebnisse der DSC-Messungen an Itaconsäuramiden, ihren Cyclodextrin Komplexen und ihren physikalischen Mischungen mit Cyclodextrin.

Gast	Schmp.	Gast + CD	Schmp.	Komplex	Schmp.
A3 (12)	115°C	A3 (12) + CD	98°C	A3/CD (32)	-
A5 (13)	122°C	A5 (13) + CD	96°C	A5/CD (33)	-
A7 (14)	126°C	A7 (14) + CD	83°C	A7/CD (34)	-
A11 (15)	107°C	A11 (15) + CD	78°C	A11/CD (35)	-

2.1.3.2.4 Zusammenfassung der Charakterisierung der Itaconsäureamid/Cyclodextrin Komplexe

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle hier beschriebenen Itaconsäureamide mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin Einschlußverbindungen bilden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wird dies besonders durch die Verschiebung des Signals des C_3 -Protons, das im Inneren des Cyclodextrinrings liegt, deutlich. Durch Wechselwirkung mit dem hydrophoben Innenraum des Wirts werden die Signale der Methylenprotonen des Gastes zu höherem Feld verschoben. Der Ring schließt also in allen Fällen die C=C-Doppelbindung des Gastes ein.

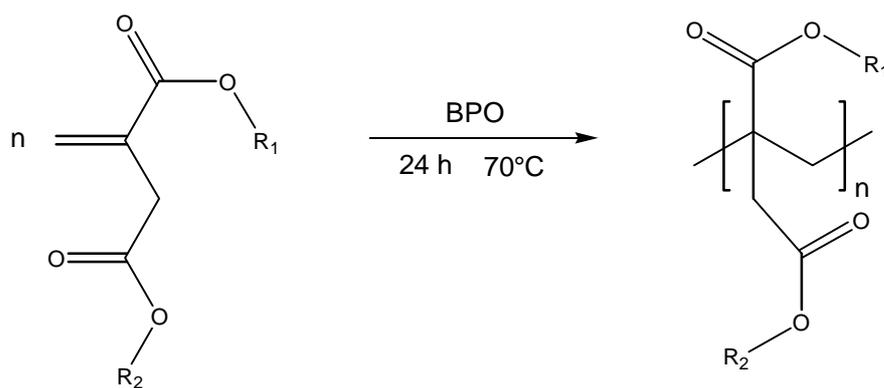
DSC-Messungen ergeben, daß der Schmelzpeak des Gastes durch die Komplexierung verschwindet. Auch das ist ein Indiz dafür, daß sich eine Einschlußverbindung gebildet hat, da der Gast vom Wirt daran gehindert wird, in der gewohnten Weise zu kristallisieren.

2.2 Polymere

2.2.1 Polymere der Itaconsäureester und Itaconsäureamide

Die Homopolymere der Itaconsäureester sind bekannt und ihre Eigenschaften sind in der Literatur bereits ausführlich beschrieben (s. Kap. 1.1.1.4). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Homopolymere einiger Itaconsäuremono- und -diester synthetisiert, da ihre Eigenschaften mit den Produkten verglichen werden sollten, die durch Polymerisation der Cyclodextrin Einschlußverbindungen in Wasser gewonnen wurden.

Die Itaconsäureester lassen sich am besten in Essigsäureethylester (EE) polymerisieren. Als Initiator können z.B. Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (BPO) verwendet werden.



	P4M (36)	P4E (37)	P4I (38)	PDM (39)	PDE (40)	PDnB (41)
R ₁	H	H	H	Methyl	Ethyl	n-Butyl
R ₂	Methyl	Ethyl	Isopropyl	Methyl	Ethyl	n-Butyl

Abbildung 40: Homopolymerisation der Itaconsäureester.

Die Eigenschaften folgender Homopolymere sind in Tabelle 23 zusammengefaßt: Poly(itaconsäure-4-methylester) (P4M, 36), Poly(itaconsäure-4-ethylester) (P4E, 37), Poly(itaconsäure-4-isopropylester) (P4I, 38), Poly(itaconsäuredimethylester) (PDM, 39), Poly(itaconsäurediethylester) (PDE, 40) und Poly(itaconsäuredi-n-butylester) (PDnB, 41).

Wie in der Literatur beschrieben, beobachtet man für die Poly(diitaconate) eine Abnahme der Glasübergangstemperatur mit zunehmender Länge der Esterseitenkette. Die Poly(monoitaconate) zersetzen sich bei etwa 115-130°C. Der eigentliche Glasübergang sollte erst bei einer höheren Temperatur stattfinden und wird aufgrund der Anhydridbildung nicht beobachtet.^{19,20}

Tabelle 23: Eigenschaften der Homopolymere der Itaconsäureester. (M_n , M_w aus GPC, Polystyrolstandard)

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n	T_g
P4M (36)	13800	20600	1,49	Zers. bei 130°C
P4E (37)	41800	42500	1,02	Zers. bei 130°C
P4I (38)	15900	20900	1,31	Zers. bei 115°C
PDM (39)	16100	25000	1,55	70°C
PDE (40)	13100	22000	1,68	39°C
PDnB (41)	19200	25600	1,33	15°C

Neben den Itaconsäureestern wurden auch einige Itaconsäureamide radikalisch in organischer Lösung polymerisiert. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet. Die Polymere wurden aus Diethylether gefällt. Die Molekulargewichte der Poly(itaconsäureamide) Poly(itaconsäure-4-propylamid) (PA3, **42**), Poly(itaconsäure-4-pentylamid) (PA5, **43**) und Poly(itaconsäure-4-heptylamid) (PA7, **44**) sind in zusammengefaßt.

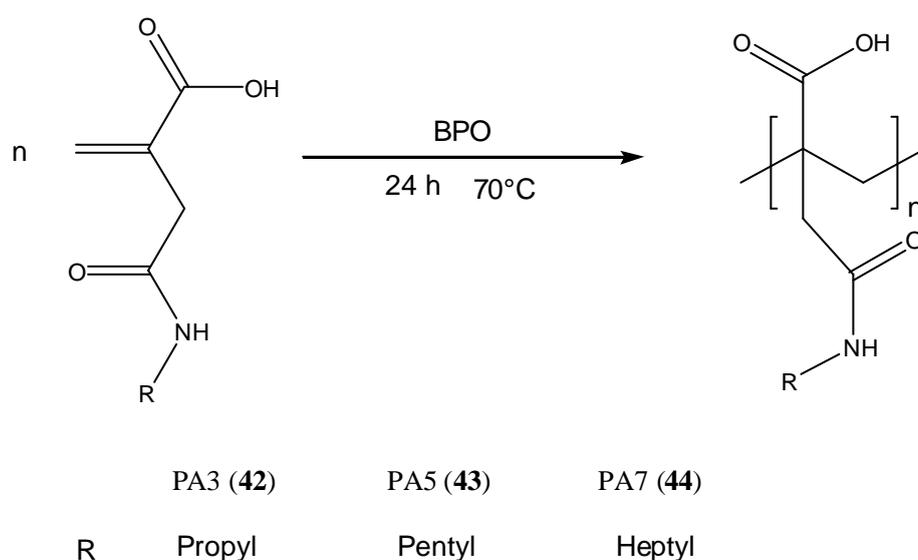


Tabelle 41: Homopolymere der Itaconsäureamide.

Tabelle 24: Molekulargewichte der Homopolymere der Itaconsäureamide. (GPC, Polystyrolstandard)

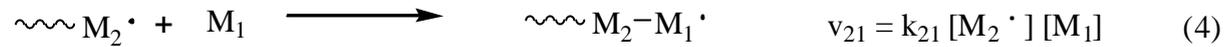
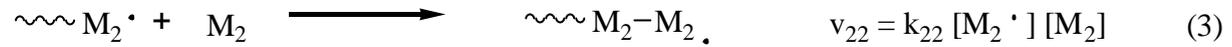
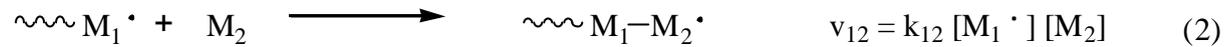
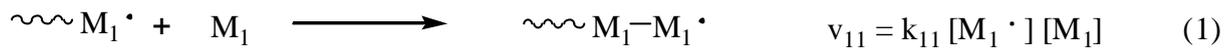
Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
PA3 (42)	9930	10100	1,02
PA5 (43)	7170	8220	1,15
PA7 (44)	6290	10300	1,64

2.2.1.1 Copolymere der Itaconsäureester

Neben den Homopolymeren von Itaconsäure und Itaconsäureestern sind auch ihre Copolymere mit verschiedenen Monomeren in der Literatur beschrieben (s. Tabelle 5 in Kp. 1.1.1.6). Über Copolymere aus Mono- und Diitaconaten ist dagegen wenig bekannt, obwohl gerade die Copolymerisation eine interessante Möglichkeit sein könnte, die Eigenschaften des Polymeren gezielt zu beeinflussen. Dazu muß untersucht werden, wie sich das Einbauverhältnis von Mono- und Diester und die Länge der Esterseitenketten auf die Eigenschaften des Copolymeren auswirken. Um Polymere mit einem bestimmten Einbauverhältnis von Mono- und Diester zu synthetisieren, ist es notwendig, die Copolymerisationsparameter zu kennen. In Abschnitt 2.2.1.1.1 ist deshalb die Bestimmung der Copolymerisationsparameter von drei Monoitaconaten und drei Diitaconaten beschrieben. Einige Eigenschaften der Copolymere werden in Abschnitt 2.2.1.1.2 untersucht.

2.2.1.1.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von Itaconsäuremonoestern und Itaconsäurediestern

Die Copolymerisation zweier unterschiedlicher Monomere läßt sich am besten anhand der Copolymerisationsparameter beschreiben. Meistens genügt es dabei, das Terminal-Modell zu betrachten, das einer Markoff-Statistik erster Ordnung entspricht.⁹⁹ Dabei wird angenommen, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten nur durch die letzten Einheiten in der wachsenden Kette beeinflußt werden. Damit ergeben sich folgende Möglichkeiten für einen Wachstumsschritt:



Das Verhältnis v_{11}/v_{12} gibt an, wieviele Homopolymerisationsschritte pro Wechselschritt erfolgen, so daß sich für die Sequenzlänge l_1 des Monomerbausteins M_1 ergibt:

$$l_1 = \frac{v_{11}}{v_{12}} + 1 = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (5)$$

Und entsprechend für M_2 :

$$l_2 = \frac{v_{22}}{v_{21}} + 1 = r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1 \quad (6)$$

Zur Vereinfachung definiert man dazu die Copolymerisationsparameter

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ und } r_2 = k_{22}/k_{21}.$$

Das Einbauverhältnis im Polymeren ergibt sich zu:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \quad (7)$$

Wobei n_1 und n_2 die Anzahl an M_1 - bzw. M_2 -Sequenzen sind. Für genügend lange Ketten ist $n_1 = n_2$, so daß aus (7) folgt:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_1}{l_2} \quad (8)$$

Durch Einsetzen der Geschwindigkeitsgleichungen für die vier verschiedenen Wachstumsschritte ergibt sich die Lewis-Mayo-Gleichung:¹⁰⁰

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (9)$$

Diese Copolymerisationsgleichung gilt unter den Voraussetzungen, daß der Umsatz sehr klein ist, so daß die Monomierzusammensetzung als konstant angesehen werden kann, daß die Wachstumsreaktionen irreversibel sind und daß keine Nebenreaktionen wie z.B. Übertragung stattfinden.

Für die Copolymerisationsparameter r kann man fünf Fälle unterscheiden:

$r = 0$: das aktive Kettenende lagert nur das jeweils andere Monomer an

$r < 0$: das andere Monomer wird bevorzugt addiert

$r = 1$: beide Monomere werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit addiert

$r > 1$: das gleiche Monomer wird bevorzugt addiert

$r = \infty$: es wird ausschließlich das gleiche Monomer addiert

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter gibt es verschiedene Möglichkeiten der Linearisierung der Lewis-Mayo-Gleichung (9).

Die einfachste Linearisierung ist die nach Fineman und Ross.¹⁰¹ Die Lewis-Mayo-Gleichung wird umgeformt zu:

$$G = r_1 \cdot F - r_2 \quad (10)$$

mit

$$G = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \quad (11)$$

und

$$F = \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} \quad (12)$$

Das Verhältnis M_1/M_2 ist das Molverhältnis der beiden Monomere in der Polymerisationslösung während der Polymerisation. m_2/m_1 gibt das momentane Einbauverhältnis im Polymeren wieder. Wenn man nur zu kleinen Umsätzen ($< 10\%$)

polymerisiert, kann M_1/M_2 durch die Einwaage der Monomere und m_2/m_1 durch die Zusammensetzung der Polymere angenähert werden. Bei der Fineman-Ross-Linearisierung ergibt sich allerdings das Problem, daß die experimentellen Daten nicht gleichmäßig gewichtet sind und extreme Werte für M_1 und M_2 den größten Einfluß auf die Steigung der Ausgleichsgeraden haben. Ein Inversion der Daten führt deshalb in der Regel nicht zum gleichen Ergebnis. Kelen und Tüdös¹⁰² führten deshalb den Gewichtungsfaktor

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad (13)$$

ein. Damit ergibt sich die linearisierte Lewis-Mayo-Gleichung zu:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (14)$$

Zur Auswertung wird $G/(\alpha + F)$ gegen $F/(\alpha + F)$ aufgetragen. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 lassen sich dann aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmen.

Für die folgenden Copolymere wurden die Copolymerisationsparameter bestimmt:

Poly(itaconsäure-4-methylester-co-itaconsäuredimethylester) (PMM, **45**)

Poly(itaconsäure-4-ethylester-co-itaconsäuredimethylester) (PEM, **46**)

Poly(itaconsäure-4-isopropylester-co-itaconsäuredimethylester) (PIM, **47**)

Poly(itaconsäure-4-methylester-co-itaconsäurediethylester) (PME, **48**)

Poly(itaconsäure-4-methylester-co-itaconsäurediisopropylester) (PMI, **49**)

Poly(itaconsäure-4-ethylester-co-itaconsäurediisopropylester) (PEI, **50**)

Dazu wurden jeweils vier Polymere mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung synthetisiert. Die Polymerisation erfolgte, wie im Fall der Homopolymere, in Essigsäureethylester mit Dibenzoylperoxid als Initiator. Da nur zu kleinen Umsätzen polymerisiert werden sollte, wurde die Reaktion nach fünf Stunden abgebrochen und die Polymere entweder aus Diethylether oder aus Petrolether gefällt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde vor dem Fällen eine Probe gezogen, von der ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Aus dem Verhältnis der Integrale der Doppelbindungsprotonen ($\delta = 6,3$ ppm und $\delta = 5,7$ ppm) und der Protonen des Polymerrückgrades ($\delta = 2 - 3$ ppm) kann der Umsatz bestimmt werden. Bei allen in der Auswertung berücksichtigten Polymeren liegt der Umsatz bei unter 10%.

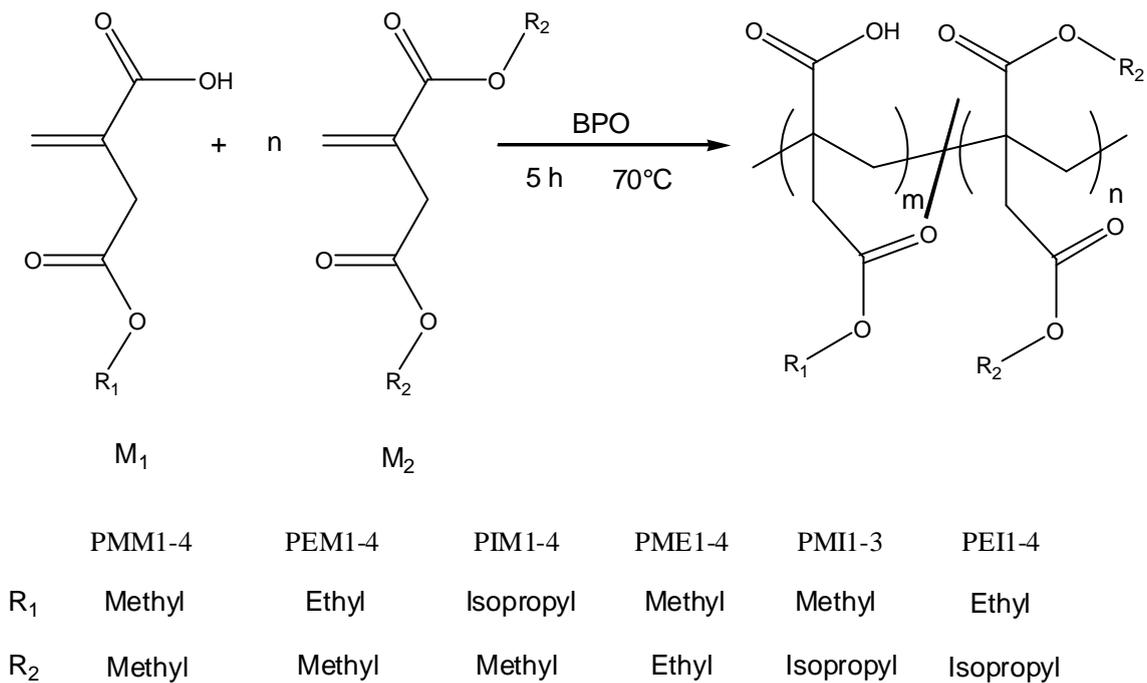


Abbildung 42: Copolymerisation von Itaconsäuremonoestern und Itaconsäurediestern.

Die Copolymerzusammensetzung wurde durch Titration einer methanolischen Lösung der Polymere mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung bestimmt.

Die Auswertung erfolgte sowohl durch Linearisierung nach Fineman und Ross, als auch nach Kelen und Tüdös.

Die Tabellen 25 und 26 zeigen die Ergebnisse der Linearisierungen und die Copolymerisationsparameter, die sich für die Mono- und Diitaconate ergeben. Details zu ihrer Bestimmung, wie Einwaageverhältnis (M_1/M_2) der Monomere, das Einbauverhältnis der Monomere im Polymeren (m_2/m_1) und die sich daraus ergebenden Linearisierungsparameter finden sich im experimentellen Teil (Kap. 4.6.3) Der Index 1 ist immer dem Itaconsäuremonoester zugeordnet, der Index 2 entsprechend dem Diester.

In Abbildung 43 und 44 sind am Beispiel von Poly(itaconsäure-4-isopropylester-co-itaconsäuredimethylester) (PIM) die Regressionsgeraden für die Linearisierung nach Fineman und Ross und nach Kelen und Tüdös gezeigt.

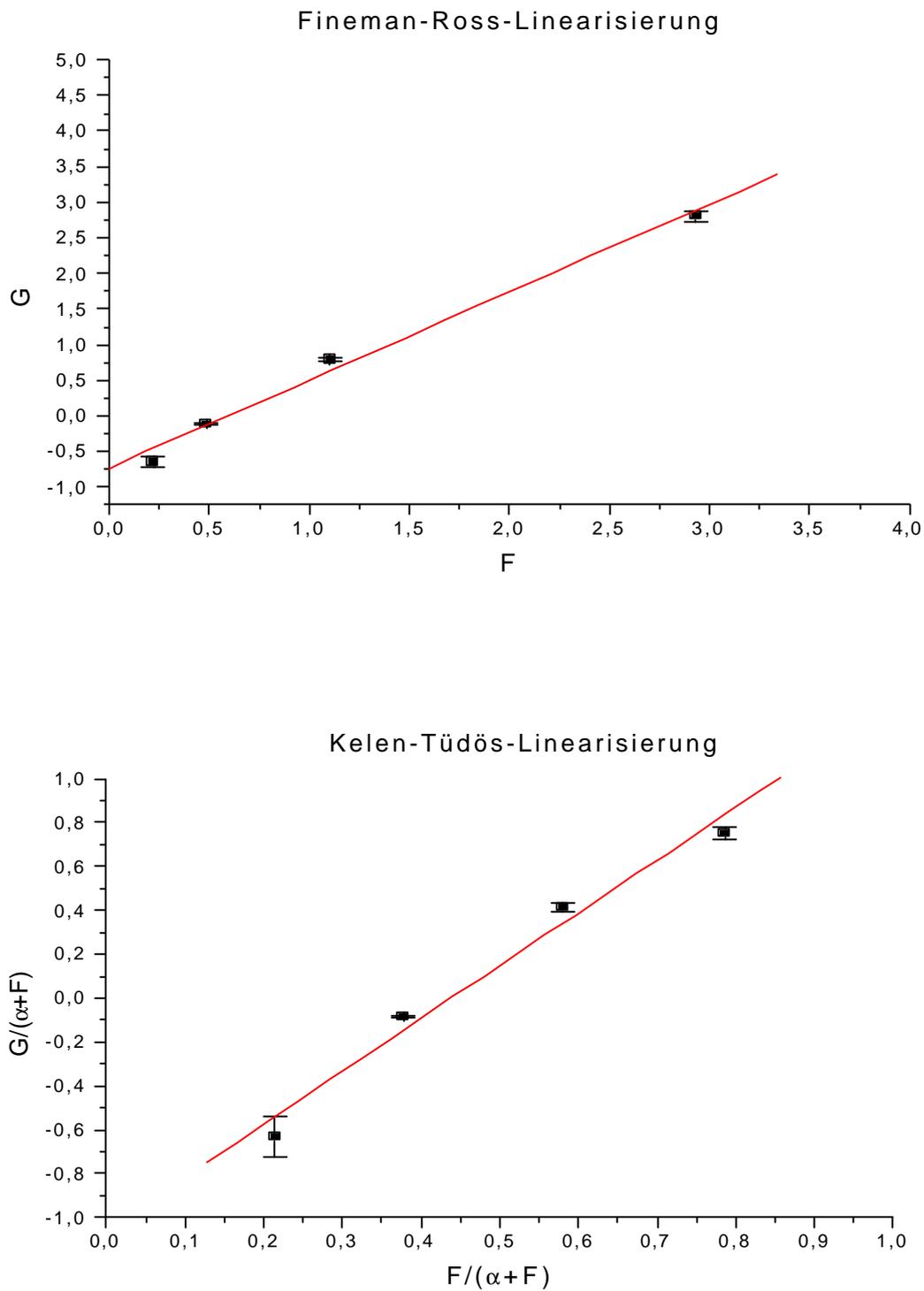


Abbildung 43: Linearisierung nach Fineman-Ross und Kelen-Tüdös am Beispiel des Poly(itaconsäure-4-isopropylester-co-itaconsäuredimethylester)s (PIM).

Tabelle 25: Copolymerisationsparameter der Mono- und Diitaconate nach Fineman und Ross (R_1 und R_2 wie in Abbildung 42).

Polymer	R_1 (Monoester)	R_2 (Diester)	Regressions- gleichung	r^*	r_1	r_2
PMM	Methyl	Methyl	$G=0,8099F-0,9521$	0,93	$0,8\pm 0,$	$0,9\pm 0,4$
PEM	Ethyl	Methyl	$G=1,0704F-1,0656$	0,98	$1,1\pm 0,1$	$1,1\pm 0,2$
PIM	Isopropyl	Methyl	$G=1,2333F-0,7498$	0,99	$1,2\pm 0,1$	$0,7\pm 0,1$
PME	Methyl	Ethyl	$G=0,905F-0,1632$	0,92	$0,9\pm 0,2$	$0,2\pm 0,3$
PMI	Methyl	Isopropyl	$G=1,8812F+0,0029$	0,99	$1,9\pm 0,1$	$0,003\pm 0,001$
PEI	Ethyl	Isopropyl	$G=0,8927F-0,152$	0,98	$0,9\pm 0,1$	$0,15\pm 0,12$

* Korrelationskoeffizient

Tabelle 26: Copolymerisationsparameter der Mono- und Diitaconate nach Kelen und Tüdös (R_1 und R_2 wie in Abbildung 42).

Polymer	R_1 (Monoester)	R_2 (Diester)	Regressions- gleichung ^A	r^*	r_1	r_2
PMM	Methyl	Methyl	$y=1,8794x-0,8852$	0,82	$0,9\pm 0,5$	$1,2\pm 0,4$
PEM	Ethyl	Methyl	$y=2,2771x-1,0941$	0,95	$1,2\pm 0,2$	$1,2\pm 0,2$
PIM	Isopropyl	Methyl	$y=2,4081x-1,0657$	0,98	$1,3\pm 0,2$	$0,8\pm 0,1$
PME	Methyl	Ethyl	$y=0,7534x-0,0185$	0,74	$0,7\pm 0,6$	$0,006\pm 0,001$
PMI	Methyl	Isopropyl	$y=1,8928x-0,0032$	0,99	$1,8\pm 0,7$	$0,002\pm 0,001$
PEI	Ethyl	Isopropyl	$y=1,9204x-0,1739$	0,80	$1,7\pm 0,8$	$0,09\pm 0,08$

^A $x = F/\alpha + F$, $y = G/\alpha + F$

* Korrelationskoeffizient

Die durch die unterschiedlichen Linearisierungsmethoden bestimmten Copolymerisationsparameter stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die Linearisierungen nach Fineman und Ross sind in der Regel besser, als die nach Kelen und Tüdös.

Aus den Copolymerisationsparametern geht hervor, daß in erster Linie die Struktur des Diesters für das Copolymerisationsverhalten der Itaconate verantwortlich ist. In der Reihe PMM, PEM, PIM haben alle Copolymerisationsparameter etwa den Wert 1, d.h. Mono- und Diester werden etwa gleichmäßig eingebaut. Mit zunehmendem Volumen der Esterseitenkette des Monoesters zeigt sich eine leichte Tendenz zum bevorzugten Einbau des Monoitaconates. Diese Beobachtung paßt zu dem in Kapitel 1.1.1.4 beschriebenen Einfluß der Esterseitenketten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein großer

Substituent in 4-Position bewirkt eine Zunahme, während sie durch Substituenten in 2-Position nicht so stark beeinflusst wird. Der Itaconsäure-4-isopropylester (**3**) sollte also schneller polymerisieren, als der Dimethylester (**5**) und wird deshalb bevorzugt in des Copolymer eingebaut. Der Einfluß der Struktur des Monoesters auf das Copolymerisationsverhalten ist aber geringer als der der Struktur des Diesters.

Trägt der Diester nämlich längere Esterseitenketten, beobachtet man, daß der Einbau des Monoesters deutlich bevorzugt ist. Die Copolymerisationsparameter (r_2) von Itaconsäurediethylester (**6**) und Itaconsäurediisopropylester (**7**) liegen bei der Copolymerisation mit Itaconsäure-4-methylester (**1**) (Polymere PME und PMI) bzw. Itaconsäure-4-ethylester (**2**) (Polymer PEI) nahe Null, d.h. der Monoester wird bevorzugt eingebaut. Diese deutliche Bevorzugung des Monoesters hat vermutlich vor allem sterische Gründe. Vergleicht man die Copolymerisationsparameter von Itaconsäurediisopropylester (**7**) für Copolymerisation mit Itaconsäure-4-methylester (**1**) und Itaconsäure-4-ethylester (**2**) (Polymere PMI und PEI), wird auch hier deutlich, daß der Einfluß der Struktur des Monoesters auf das Copolymerisationsverhalten eher gering ist.

Generell beobachtet man bei der Copolymerisation von Mono- und Diitaconaten einen bevorzugten Einbau des Monoesters. Je größer und voluminöser die Estergruppe des Diesters wird, desto stärker ist der Einbau des Monoesters bevorzugt. Der Einfluß der Struktur des Monoesters auf das Copolymerisationsverhalten ist dagegen gering.

2.2.1.1.2 Eigenschaften der Copolymere

Die Auswirkung von Copolymerzusammensetzung und Länge der Esterseitenkette in den Poly(monoitaconat-co-diitaconat)en soll hier anhand von zwei Eigenschaften beschrieben werden: der Löslichkeit in wäßrigen Medien in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Glasübergangstemperatur.

Die Polyitaconate sind bei entsprechend kurzen Esterseitenketten in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol und Ethanol löslich. Durch die freie Carboxygruppe der Itaconsäuremonoester kann die Löslichkeit in polaren Medien noch verbessert werden, so daß die Polymere auch in wäßrigen Natriumhydroxidlösungen löslich sind. In stark sauren wäßrigen Lösungen sind die Poly(monoitaconat-co-diitaconat)e dagegen unlöslich. Es war daher von Interesse, herauszufinden, bei welchem pH-Wert die Copolymere löslich werden und ob ein Zusammenhang zwischen diesem pH-Wert und der Polymerzusammensetzung bzw. der Art der Esterseitenketten besteht.

Da es leichter ist, den Zeitpunkt des Auftretens eines Niederschlages zu beobachten, als den der vollständigen Auflösung einer Substanz, wurden die Copolymere in einer wäßrigen NaOH-Lösung gelöst. Dann wurde solange wäßrige HCl-Lösung zugegeben, bis sich ein bleibender Niederschlag gebildet hatte. Der zu diesem Zeitpunkt bestimmte pH-Wert, ist der Wert, bei dem das Polymer in Lösung gegangen wäre, wenn man von sauer nach basisch titriert hätte. Die Ergebnisse dieser Titration sind in Tabelle 27 zusammengefaßt. Copolymere, die Itaconsäuredimethyl- und Itaconsäurediethylester enthalten, sind in 0,1 n NaOH löslich. Copolymere bei denen als Diester der Itaconsäurediisopropylester eingebaut ist, können nur in 1 n NaOH gelöst werden.

Tabelle 27: pH-abhängige Löslichkeit der Poly(monoitaconat-co-diitaconat)e (R_1 und R_2 wie in Abbildung 42)

Polymer	R_1 (Monoester)	R_2 (Diester)	Monoesteranteil [%]	pH
PMM1	Methyl	Methyl	15	4,2
PMM2	Methyl	Methyl	41	4,4
PMM3	Methyl	Methyl	63	3,6
PMM4	Methyl	Methyl	77	2,6
PEM1	Ethyl	Methyl	16	5,0
PEM3	Ethyl	Methyl	64	3,8
PEM4	Ethyl	Methyl	81	3,3
PIM1	Isopropyl	Methyl	22	4,9
PIM2	Isopropyl	Methyl	46	4,5
PIM3	Isopropyl	Methyl	67	4,1
PIM4	Isopropyl	Methyl	81	3,5
PME1 ^A	Methyl	Ethyl	56	3,5
PME4 ⁴	Methyl	Ethyl	82	2,7
PMI1 ^A	Methyl	Isopropyl	66	3,4
PMI2 ^A	Methyl	Isopropyl	72	2,5
PMI3 ^A	Methyl	Isopropyl	89	fällt nicht
PEI1 ^B	Ethyl	Isopropyl	45	-
PEI2 ^A	Ethyl	Isopropyl	71	5,5
PEI3 ^A	Ethyl	Isopropyl	76	2,6
PEI4 ^A	Ethyl	Isopropyl	82	2,4

^A nur in 1 n NaOH löslich, ^B unlöslich in 0,1 n und 1 n NaOH

Beim Vergleich der Copolymere, die sich nur in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, wird deutlich, daß zwischen dem im Polymer enthaltenen Anteil an Monoester und dem pH-Wert, bei dem das Polymer ausfällt, ein Zusammenhang besteht. Je mehr Monoester im

Copolymer eingebaut ist, desto besser löslich ist das Polymer und desto niedriger ist der pH-Wert bei dem es ausfällt. Soll ein Copolymer nur im alkalischen, nicht aber im sauren Milieu löslich sein, so darf es nicht mehr als 10 % Monoester enthalten.

Den Zusammenhang zwischen der Länge der Esterseitenketten und dem Fällungs-pH kann man untersuchen, wenn man Copolymere vergleicht, die aus unterschiedlichen Mono- und Diestern aufgebaut sind, aber ähnliche Copolymerzusammensetzungen haben.

Vergleicht man den Fällungs-pH-Wert der Poly(monomethylitaconat-co-dialkylitaconat)e PMM4 (23% Diester, Fällungs-pH 2,6), PME4 (18% Diester, Fällungs-pH 2,7) und PMI3 (28% Diester, Fällungs-pH 2,5), so scheint der Einfluß der Länge der Seitenketten des Diesters auf das Löslichkeitsverhalten des Copolymeren gering zu sein. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die Copolymere nur relativ wenig Diester enthalten, so daß der Einfluß ihrer Esterseitenkette möglicherweise deshalb nicht ins Gewicht fällt.

Bei den Poly(monoalkyl-co-dimethylitaconat)en hängt die Löslichkeit von der Länge der Seitenkette der Monoester ab. Wie sich aus dem Vergleich der Fällungs-pH-Werte der Reihen PMM3 (63% Monoester, Fällungs-pH 3,6) PEM3 (64% Monoester, Fällungs-pH 3,8), PIM3 (67% Monoester, Fällungs-pH 4,08) und PMM4 (77% Monoester, Fällungs-pH 2,6), PEM4 (80% Monoester, Fällungs-pH 3,3), PIM4 (81% Monoester, Fällungs-pH 3,5) ergibt, ist das Copolymer bei gleicher Zusammensetzung umso besser löslich, je kürzer die Esterseitenkette des Monoesters ist.

Wenn der Diester längere Seitenketten trägt, ist der Einfluß der Seitenketten der Monoester geringer. Aber auch hier ist des Copolymer besser löslich, dessen Monoester die kürzere Seitenkette hat (s. PMI2, 73% Monoester, Fällungs-pH 2,5 und PEI3, 76% Monoester, Fällungs-pH 2,6).

Die Glasübergangstemperaturen der hier untersuchten Copolymere liegen oberhalb der Raumtemperatur. Die Polymere sind fest und pulvrig, zum Teil auch spröde. Tabelle 28 zeigt die Glaspunkte der einzelnen Polymere.

Die Poly(monoitaconat)e zeigen keinen beobachtbaren Glasübergang (s. Kap. 1.1.1.5), da vorher die Anhydridbildung einsetzt. Die Glasübergangstemperaturen der Poly(diitaconat)e liegen deutlich unterhalb der Temperatur, bei der die Polymere der Monoester Anhydride bilden. Die Glastemperatur des Copolymeren sollte deshalb umso höher sein, je mehr Monoester es enthält. Dieses Verhalten wird auch hier weitgehend beobachtet.

Tabelle 28: Glasübergangstemperaturen der Copolymere. (R_1 und R_2 wie in Abbildung 42)

Polymer	R_1 (Monoester)	R_2 (Diester)	Monoesteranteil [%]	T_g [°C]
PMM1	Methyl	Methyl	15	58
PMM2	Methyl	Methyl	41	65
PMM3	Methyl	Methyl	63	63
PMM4	Methyl	Methyl	77	68
PEM1	Ethyl	Methyl	16	49
PEM3	Ethyl	Methyl	64	64
PEM4	Ethyl	Methyl	81	64
PIM1	Isopropyl	Methyl	22	60
PIM2	Isopropyl	Methyl	46	64
PIM3	Isopropyl	Methyl	67	66
PIM4	Isopropyl	Methyl	81	68
PME1	Methyl	Ethyl	56	61
PME4	Methyl	Ethyl	82	63
PMI2	Methyl	Isopropyl	72	62
PMI3	Methyl	Isopropyl	89	68
PEI1	Ethyl	Isopropyl	45	52
PEI2	Ethyl	Isopropyl	71	48
PEI3	Ethyl	Isopropyl	76	62
PEI4	Ethyl	Isopropyl	82	60

Bei den Copolymeren PMM4, PME4 und PMI2, die etwa gleiche Zusammensetzung haben, sich aber in der Länge der Seitenkette der Diester unterscheiden nimmt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Länge der Esterseitenkette ab. Das gleiche Verhalten wird auch für PEM4 und PEI4 beobachtet. Der Effekt ist relativ gering, da der in Polymeren enthaltene Anteil an Diester bei nur etwa 20% liegt.

Der Einfluß der Esterseitenkette des Monoesters scheint bei den hier betrachteten Copolymeren eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen von PMM3 (63% Monoester), PEM3 (64% Monoester) und PIM3 (67%), so stellt man fest, das die Glasübergangstemperatur leicht zunimmt, je länger die Seitenkette des Monoesters ist, obwohl eigentlich eine Abnahme zu erwarten wäre. Allerdings stimmen die drei Copolymere in ihrer Zusammensetzung nicht exakt überein, so daß der Glasübergangstemperatur absenkende Effekt der längeren Esterseitenkette durch den höheren Gehalt an Monoester ausgeglichen sein könnte. Trägt der Diester längere

Seitenketten, wird der Einfluß der Seitenkette des Monoesters noch geringer, denn PMI2 und PEI3 unterscheiden sich in ihrer Glasübergangstemperatur nicht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die hier ausgewerteten Daten über die Eigenschaften der Copolymere noch nicht ausreichen, um sie umfassend zu beschreiben. Insbesondere zur Untersuchung der verschiedenen Einflüsse auf die Glasübergangstemperaturen müßten noch Copolymere synthetisiert werden, die in ihrer Zusammensetzung exakt übereinstimmen und sich nur in der Länge der Seitenketten der Mono- bzw. Diester unterscheiden.

Durch die Copolymerisation von Mono- und Diitaconaten kann der Anteil an freien Carboxygruppen im Polymeren gezielt eingestellt werden. Die Löslichkeit der Polymere in wäßrigen alkalischen Lösungen wird in erster Linie durch den Anteil an eingebautem Monoalkylitaconat bestimmt. Die Länge der Seitenkette spielt, zumindest bei den hier untersuchten Polymeren mit relativ kurzen Esterseitenketten, eine eher untergeordnete Rolle.

Der Einfluß der Esterseitenketten auf die Glastemperatur ist ebenfalls nicht sehr groß. Der Anteil an Monoester im Copolymeren scheint auch hier die entscheidendere Rolle zu spielen.

2.2.1.2 Hydrogele aus Itaconsäurederivaten

2.2.1.2.1 Hydrogele

Als Hydrogele bezeichnet man in Wasser gequollene Polymernetzwerke. Durch ihre weiche, gummiartige Konsistenz, geringe Grenzflächenspannung und ihren Wassergehalt, sind sie oft sehr biokompatible Materialien.^{103,104,105} In der Medizin werden sie als Coatings für Katheter, Sensoren und als blutkompatible Materialien eingesetzt. Sie werden außerdem für Kontaktlinsen, Delivery Devices, Implantate und zur Wundabdeckung verwendet.

Es handelt sich dabei meist um vernetzte Acrylate, Methacrylate oder Acrylamide, sowie Polysaccharide. Sie zeichnen sich aus durch einen geringen Vernetzungsgrad, eine hohe Kettenflexibilität, starke Wechselwirkungen mit Wasser und ein starkes osmotisches Potential.

Wird ein solches getrocknetes Polymernetzwerk in Wasser gegeben, dringt das Wasser durch Kapillarkräfte und aufgrund des osmotischen Drucks, der zwischen den Hohlräumen

im Polymer und dem umgebenden Wasser herrscht, in das Polymer ein. Durch starke positive Wechselwirkungen zwischen polaren funktionellen Gruppen des Polymeren und dem eingedrungenen Wasser wird die Quellung noch verstärkt. Das Polymernetzwerk muß sich durch das eindringende Wasser ausdehnen. Dadurch wird das Polymer gezwungen eine Konfiguration einzunehmen, die entropisch nicht so günstig ist, wie die des ungequollenen Netzwerkes, so daß eine Kraft auftritt, die der Quellung entgegenwirkt. Wenn der osmotische Druck und die Kraft, die durch die Ausdehnung der Polymerketten entsteht, im Gleichgewicht sind, ist der Gleichgewichtsquellungsgrad erreicht. Durch unflexible Ketten oder eine Erhöhung der Netzwerkdichte werden die Kräfte verstärkt, die einer Quellung entgegen wirken.

Wie bereits erwähnt, werden zum Aufbau von Hydrogelen meist Acrylate, Methacrylate und Acrylamide verwendet. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang das N-Isopropylacrylamid (NIPAM). Hydrogele, die aus NIPAM aufgebaut sind zeigen bei 36-37°C eine Lower Critical Solution Temperature (LCST),^{106,107,108,109} d.h. bei dieser Temperatur gibt das gequollene Hydrogel plötzlich Wasser ab und man beobachtet ein Schrumpfen des Netzwerkes.

Ein weiteres wichtiges Monomer zur Synthese von biokompatiblen Hydrogelen ist das 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), das für viele biomedizinische Anwendungen von großer Bedeutung ist. Poly(HEMA) kann als Matrixpolymer einen weiten Bereich von Quellungsgraden und physikalischen Eigenschaften abdecken.¹¹⁰ Generell liefert es relativ weiche und flexible Hydrogele.¹¹¹

Als gängige Vernetzer werden Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und Methylenbisacrylamid (MBA) eingesetzt.

Die Synthese der Hydrogele erfolgt durch radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere in Gegenwart eines Vernetzers in Wasser,^{109,112,113} Suspension^{114,115} oder in Substanz,¹¹⁶ wobei meist nur geringe Mengen an Vernetzer (0,5-1 Gew-%) eingesetzt werden.

Das Quellungsverhalten der Hydrogele kann sich je nach Struktur und Zusammensetzung der Polymere in Abhängigkeit von der Temperatur, dem pH-Wert, der Lösungsmittelzusammensetzung oder einem elektrischen Feld ändern. Meistens wird deshalb zur Charakterisierung der Hydrogele der Quellungsgrad in Abhängigkeit von einem dieser Parameter bestimmt.

Der Quellungsindex ist definiert durch¹¹⁷

$$Q = \frac{m_{\text{gequ.}} - m_{\text{ungequ.}}}{m_{\text{ungequ.}}} \quad (15)$$

und kann gravimetrisch bestimmt werden. Analog kann der Quellungsindex auch über das Volumen bestimmt werden, indem man die Ausdehnung eines Hydrogels mit definierten Dimensionen während der Quellung beobachtet.

Das Quellungsverhalten kann auch durch DSC-Messungen untersucht werden. Im Thermogramm eines gequollenen Hydrogels beobachtet man für das enthaltene Wasser einen oder zwei Schmelzpeaks, die zusätzlich Schultern aufweisen können. Sie kommen zustande, weil das Wasser im Hydrogel in unterschiedlicher Form vorliegen kann. Man unterscheidet mindestens drei Arten von Wasser:

- freies kristallisierendes Wasser (Schmelzpeak bei 0°C)
- gebundenes kristallisierendes Wasser (Schmelzpeak < 0°C, durch Bindung wird die Struktur unregelmäßiger)
- gebundenes nicht kristallisierendes Wasser (erzeugt in der DSC keinen Peak).

Aus der Schmelzenthalpie, die sich aus der Fläche unter dem Schmelzpeak ergibt, läßt sich der Gehalt an kristallisierendem Wasser im Hydrogel bestimmen. Entsprechende Experimente wurden in der vorliegenden Arbeit anhand einiger Beispiele durchgeführt.

2.2.1.2.2 *Hydrogele auf Basis von Itaconsäurederivaten*

Zum Aufbau von Hydrogelen eignen sich von den Itaconsäurederivaten die Itaconsäuremonoester durch ihre freie Carboxygruppe am besten. Die Esterseitenkette sollte nicht zu lang sein, damit hydrophile Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem Polymernetzwerk zustande kommen. Von den Monoestern wurde deshalb der Itaconsäure-4-methylester (**1**) ausgewählt. Die Seitenkette des Itaconsäure-4-isopropylester (**3**) ist eher hydrophob, so daß ein daraus synthetisiertes Hydrogel eventuell LCST-Verhalten zeigen könnte. Außerdem wurden die beiden HEMA-analogen Itaconsäurederivate Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (**4**) und Itaconsäuredi(2-hydroxyethyl)ester (**10**) eingesetzt. Als Vernetzer wurde in allen Fällen EGDMA verwendet.

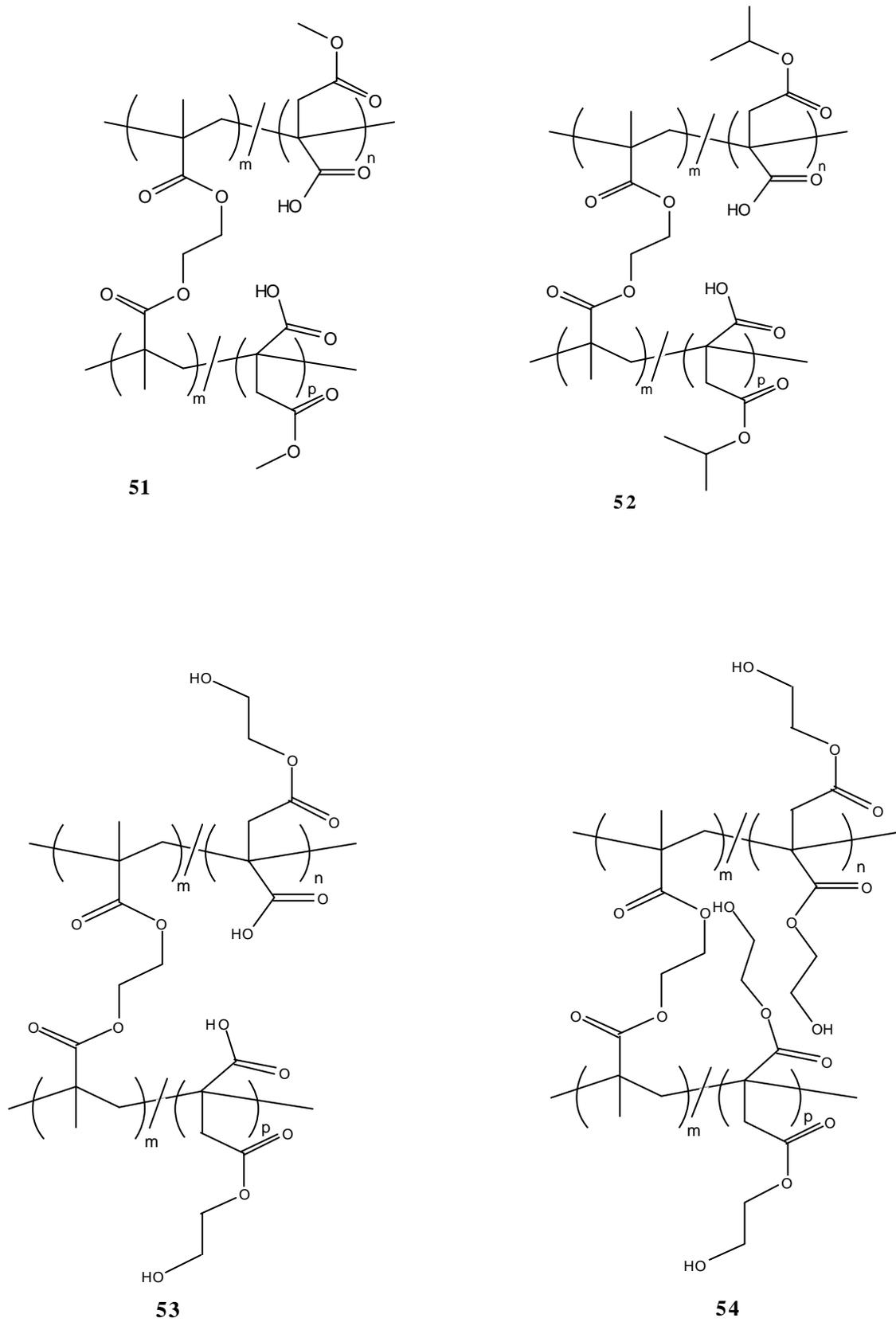


Abbildung 44: Synthetisierte Itaconsäurehydrogele. (PMV1, PMV2 (51), PIV1 (52), P4HEV1, P4HEV2 (53), PDHEV1 (54)).

Der Aufbau des Netzwerkes erfolgte durch radikalische Polymerisation entweder in Lösung oder in Substanz. Da in allen Fällen unlösliche Polymere erhalten werden, erwies sich die Charakterisierung der Netzwerke als schwierig, denn somit blieb als Charakterisierungsmethode nur die IR-Spektroskopie. In den IR-Spektren der Polymernetzwerke fehlen die Absorptionsbanden der Doppelbindung bei 1635 cm^{-1} und 824 cm^{-1} , die in den IR-Spektren der Monomere zu sehen sind, so daß man davon ausgehen kann, daß eine vollständige Polymerisation stattgefunden hat. Da EGDMA keine anderen funktionellen Gruppen enthält, als die Itaconsäuremonomere, ist durch die IR-Spektroskopie nicht festzustellen, ob und wieviel Vernetzer im Polymeren enthalten ist. Die Unlöslichkeit ist allerdings ein Indiz dafür, daß der Vernetzer tatsächlich eingebaut wurde.

Tabelle 29 gibt eine Übersicht über die Itaconsäurehydrogele und die Bedingungen unter denen sie synthetisiert wurden.

Tabelle 29: Synthesebedingungen der Itaconsäurehydrogele (s. Abbildung 44)

Polymer	Monomer	Methode	mol-% Vernetzer (EGDMA)
PMV1 (51)	Itaconsäure-4-methylester (1)	Lösung (THF)	5
PMV2 (51)	Itaconsäure-4-methylester (1)	Substanz	0,5
PIV1 (52)	Itaconsäure-4-isopropylester (3)	Lösung (THF)	5
P4HEV1 (53)	Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (4)	Lösung (THF)	5
P4HEV2 (53)	Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (4)	Substanz	0,5
PDHEV1 (54)	Itaconsäuredi(2-hydroxyethyl)ester (10)	Substanz	0,5

Die temperaturabhängige Quellung der Itaconsäurehydrogele wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde eine Hydrogelprobe für 24 h bei konstanter Temperatur in Wasser gequollen. Das Wasser wurde abfiltriert und die Probe mit Filterpapier trockengetupft. Dann wurde das Gewicht bestimmt (m_{gequ} in Gleichung (15)). Die Probe wurde im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Trockengewicht ist m_{ungequ} in Gleichung (15). Nach Gleichung (15) wurde der Quellungsindex der Polymernetzwerke bestimmt. In Abbildung 45 ist die temperaturabhängige Quellung aller in Tabelle 29 aufgeführten Hydrogele dargestellt. Die Streuung der Werte ist auf die Meßmethode zurückzuführen, da nicht möglich ist, das auf der Oberfläche des Hydrogels adsorbierte Wasser immer gleichmäßig und vollständig zu entfernen.

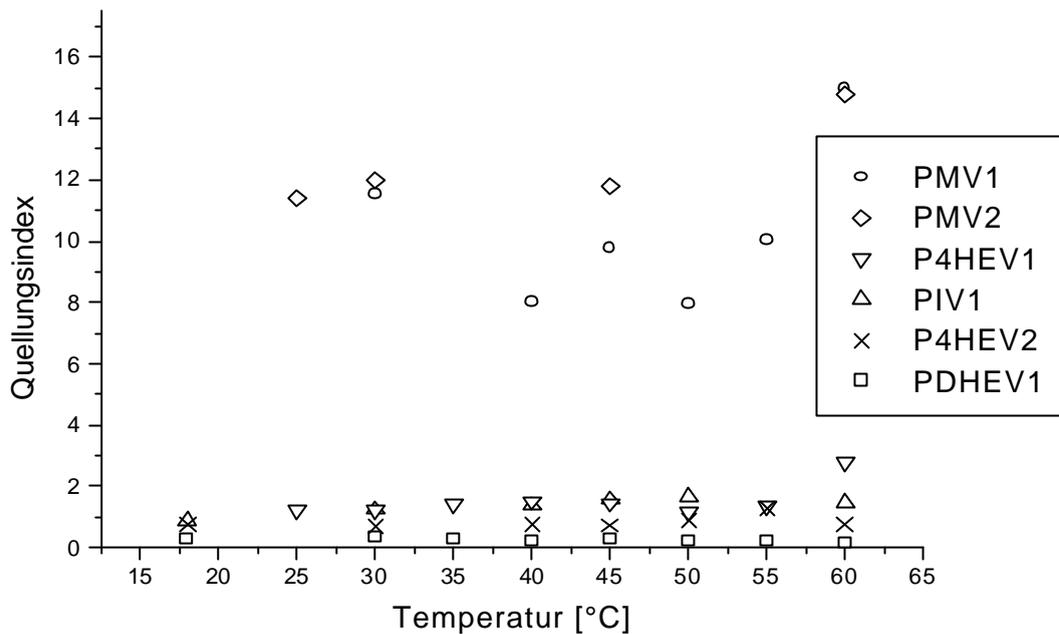


Abbildung 45: Temperaturabhängige Quellung der Itaconsäurehydrogele.

Die stärkste Quellung zeigen demnach die beiden Poly(itaconsäure-4-methylester)-Hydrogele PMV1 und PMV2. Nur bei diesen beiden Hydrogelen wird eine gewisse Temperaturabhängigkeit des Quellungsverhaltens beobachtet, da der Quellungsindex bei 60°C zunimmt. Bei den anderen Hydrogelen ist der Quellungsindex weitgehend temperaturunabhängig.

Vergleicht man PMV1 und PMV2, so stellt man fest, daß das durch Polymerisation in Lösung hergestellte Hydrogel besser quillt, als das in Substanz hergestellte. Vermutlich werden während der Lösungspolymerisation Lösungsmittelmoleküle in das Polymernetzwerk eingeschlossen. Beim Trocknen des Hydrogels werden diese Lösungsmittelmoleküle abgegeben und hinterlassen gleichsam Poren im Netzwerk, die die anschließende Quellung mit Wasser erleichtern können.

Durch Neutralisation der freien Carboxylgruppen kann die Wasseraufnahmefähigkeit der Hydrogele gesteigert werden. Als Beispiel wurde PMV1 mit einer äquimolaren Menge NaOH in wäßriger Lösung neutralisiert (PMV1n) und die Temperaturabhängigkeit des Quellungsverhaltens untersucht. In Abbildung 46 wird das neutralisierte mit dem ursprünglichen Hydrogel verglichen.

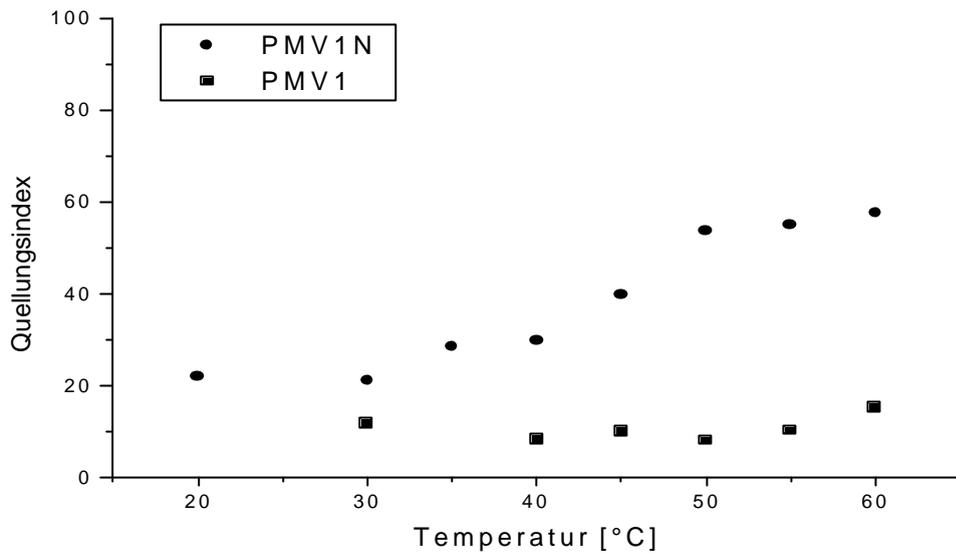


Abbildung 46: Vergleich der Quellung von PMV1 und PMV1n.

Das neutralisierte Hydrogel kann deutlich mehr Wasser aufnehmen, da die Wechselwirkung mit Wasser durch die Carboxylationen verstärkt wird. Die Quellungsindex des neutralisierten Hydrogels nimmt mit steigender Temperatur stark zu.

Abbildung 47 vergleicht die drei Hydrogele P4HEV2, PDHEV1 und PHEMA1 (s. Tabelle 31) miteinander. Alle wurden in Substanz mit EGDMA als Vernetzer hergestellt.

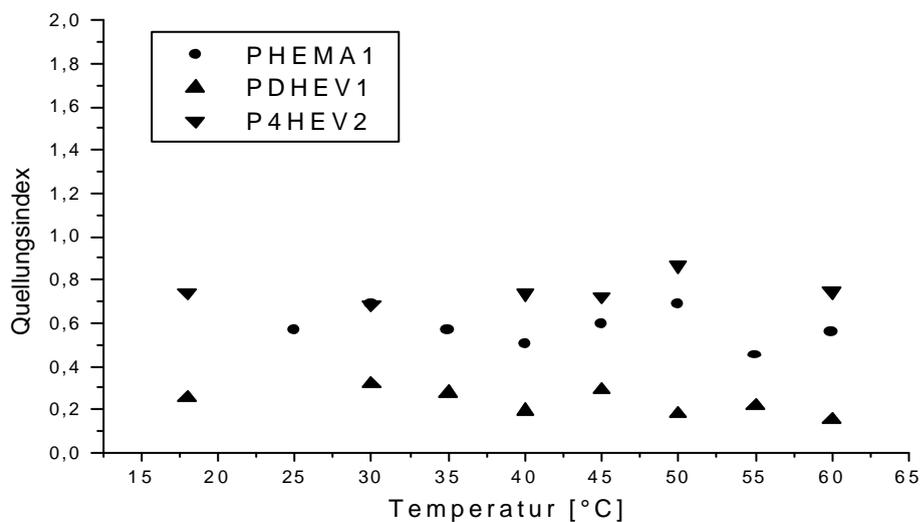


Abbildung 47: Vergleich der Quellung von P4HEV2, PDHEV1 und PHEMA1.

Eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Quellungsverhaltens dieser Hydrogele ist nicht zu erkennen. Die Quellung ist jedoch offensichtlich vom Substituenten abhängig. Am besten quillt P4HEV2, das zusätzlich zu den Hydroxyethylgruppen noch freie Carboxygruppen trägt. Die Veresterung dieser zweiten Carboxygruppe durch Ethylenglycol führt zu einer Abnahme des Quellungsindex (PDHEV1). PHEMA1 trägt statt der zweiten Carboxygruppe eine Methylgruppe und nimmt eine Zwischenstellung zwischen den beiden anderen Hydrogelen ein, da die Methylgruppe einerseits weniger hydrophil, als die Carboxygruppe in P4HEV2, andererseits aber auch weniger sperrig, als die Hydroxyethylgruppe in PDHEV1 ist.

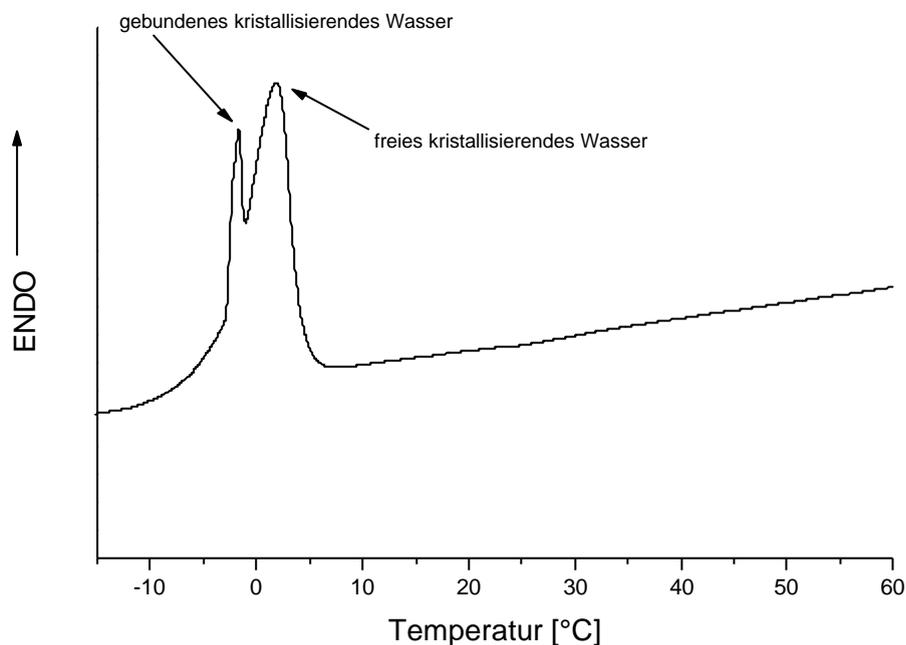
Die bei Raumtemperatur gequollenen Proben PMV1, PMV2, PIV1, P4HEV1 und P4HEV2 wurden auch in der DSC untersucht. Wie erwartet, wird beim Aufheizen der Proben ein breiter extothermer Peak bei ca. 0°C gefunden, der das Schmelzen des eingeschlossenen Wassers anzeigt. Bei einigen Proben hat der Peak zwei Spitzen oder zeigt Schultern, so daß man erkennen kann, daß es sich um verschiedene Arten kristallisierendes Wassers (s. 2.2.1.2.1) handelt. Die Peaks liegen immer so nah zusammen, daß man die Peakflächen nicht voneinander unterscheiden kann, so daß es nicht möglich ist, aus den Thermogrammen den Anteil an gebundenem kristallisierendem Wasser und freiem kristallisierendem Wasser zu berechnen. Aus der gesamten Peakfläche läßt sich jedoch der Gesamtgehalt an kristallisierendem Wasser im Hydrogel bestimmen. Der Gehalt an nicht kristallisierendem Wasser kann bestimmt werden, wenn man die gravimetrisch bestimmte insgesamt aufgenommene Wassermenge kennt:

$$X_{nm} = X_{ges.} - X_m \quad (16)$$

In der folgenden Tabelle sind die aus den DSC-Messungen bestimmten Daten für die Hydrogele PMV1, PMV2, PIV1, P4HEV1 und P4HEV2 zusammengefaßt. Peak1 zeigt den Schmelzpunkt des gebundenen kristallisierenden Wassers, Peak2 ist der Schmelzpunkt des freien kristallisierenden Wassers. In den Fällen, in denen sich die Peaks nicht unterscheiden lassen, sind sie als Peak2 eingetragen. Abbildung 48 zeigt eine typische Aufheizkurve des gequollenen Hydrogels am Beispiel von P4HEV2.

Tabelle 30: Ergebnisse der DSC-Messungen an gequollenen Hydrogelen.

Hydrogel	Peak1 [°C]	Peak2 [°C]	X _m [%]	X _{ges.} [%]	X _{nm} [%]
PMV1		4,7	84	95	11
PMV2		2,6	81	93	12
PIV1		5,6	30	46	16
P4HEV1	-2,3	1,3	11	50	39
P4HEV2	-1,3	1,9	13	42	29

**Abbildung 48:** DSC-Heizkurve des gequollenen Hydrogels P4HEV2.

PMV1 und PMV2 nehmen am meisten Wasser auf. Der überwiegende Anteil des aufgenommenen Wassers ist, wie auch bei PIV1, kristallisierendes Wasser. Die Hydrogele P4HEV1 und P4HEV2 nehmen bei Raumtemperatur deutlich weniger Wasser auf, der Anteil an nichtkristallisierendem Wasser ist jedoch höher, als bei PMV1, PMV2 und PIV1. Daraus kann man schließen, daß die Wechselwirkungen des Wassers mit Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester in P4HEV1 und P4HEV2 stärker sind, als mit Itaconsäure 4-methylester (PMV1 und PMV2) oder Itaconsäure-4-isopropylester (PIV1). Das Wasser wird stärker gebunden und so an der Kristallisation gehindert.

2.2.1.2.3 Itaconsäurederivate als Vernetzer

Itaconsäurederivate können bei der Synthese von Hydrogelen auch als Vernetzer eingesetzt werden. Durch Umsetzung von Itaconsäuranhydrid mit Diolen oder Diaminen kann man unter geeigneten Reaktionsbedingungen Derivate herstellen, die ähnlich wie MBA oder EGDMA zwei Doppelbindungen enthalten.

Für diese Arbeit wurde der auf Itaconsäure basierender Vernetzer α,ω -Bisitaconylpolyethylenglycol (IV1, **55**) synthetisiert, der relativ langkettig und flexibel ist.

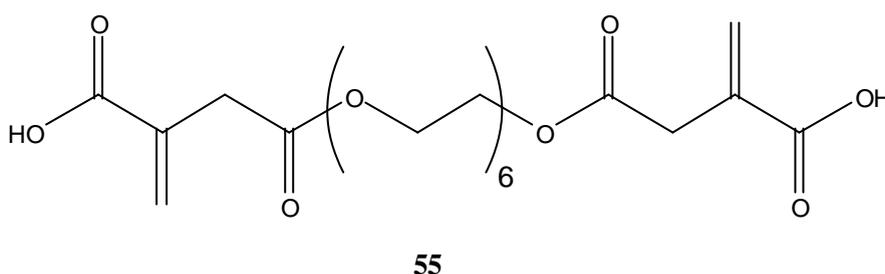


Abbildung 49: α,ω -Bisitaconylpolyethylenglycol (IV1, **55**)

Um den Vernetzer zu testen, wurde er in ein HEMA-Polymer eingebaut und das resultierende Hydrogel mit einem EGDMA-vernetzten und einem unvernetzten HEMA-Polymeren verglichen. Die Synthese der Hydrogele erfolgte in Substanz mit Dibenzoylperoxid als Initiator. Die Synthesebedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 31: Synthesebedingungen der Poly(HEMA)-Hydrogele

Hydrogel	Vernetzer	mol-% Vernetzer
PHEMA1	EGDMA	0,5
PHEMA2	IV1	0,5
PHEMA3	ohne	0

Alle Polymere sind unlöslich und deshalb nur durch IR-Spektroskopie zu charakterisieren. Das Fehlen der Absorptionsbanden der Doppelbindung bei 1365 cm^{-1} und 824 cm^{-1} in den IR-Spektren der Hydrogele zeigt, daß die Polymerisation stattgefunden hat. EGDMA und IV1 (**55**) tragen dieselben funktionellen Gruppen, wie HEMA, so daß man anhand des IR-Spektrums nicht feststellen kann, ob der Vernetzer tatsächlich eingebaut ist.

Die temperaturabhängige Quellung dieser PHEMA-Hydrogele wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Der Quellungsindex ist in Abbildung 50 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

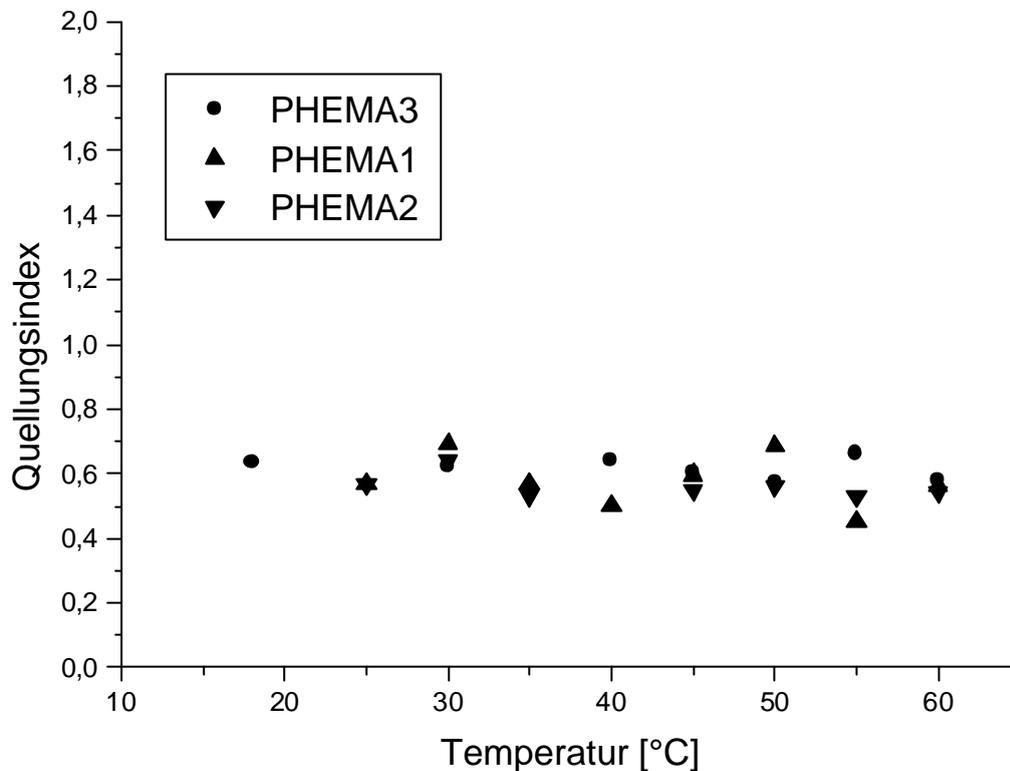


Abbildung 50: Temperaturabhängige Quellung der PHEMA-Hydrogele.

Die Quellung der PHEMA-Hydrogele zeigt, wie die der hydroxyethylfunktionalisierten Itaconsäurehydrogele (P4HEV2, PDHEV1) keine Temperaturabhängigkeit und liegt auch in derselben Größenordnung. Die Art des Vernetzers scheint keinen Einfluß auf das Quellungsverhalten der PHEMA-Polymere zu haben.

Die bei Raumtemperatur gequollenen PHEMA-Hydrogele wurden ebenfalls durch DSC vermessen. Wie bei den Itaconsäurehydrogelen findet man bei etwa 0°C den breiten Schmelzpeak des kristallisierenden Wassers, der bei einigen Proben zwei Spitzen, für gebundenes und freies kristallisierendes Wasser hat. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

Tabelle 32: Ergebnisse der DSC-Messungen an gequollenen Hydrogelen

Hydrogel	Peak1 [°C]	Peak2 [°C]	X _m [%]	X _{ges.} [%]	X _{nm} [%]
PHEMA1 (56)	-2	-0,6	2	36	34
PHEMA2 (57)	-0,8	0,1	4	36	32
PHEMA3 (58)	-1,5	-0,5	3	39	36

Wie die hydroxyethylfunktionalisierten Itaconsäurehydrogele enthalten auch die PHEMA-Hydrogele im gequollenen Zustand etwa 30 % nicht kristallisierendes Wasser. Der Gehalt an kristallisationsfähigem Wasser im gequollenen Hydrogel ist dagegen sehr gering, d.h. die Wechselwirkungen zwischen dem aufgenommenen Wasser und dem Polymernetzwerk sind bei den PHEMA-Hydrogelen sehr stark ausgeprägt.

2.2.2 Polymerisation der enzymatisch synthetisierten Monomere

2.2.2.1 Homopolymerisation

Die in Kapitel 2.1.2.2 beschriebenen durch Enzymkatalyse synthetisierten Monomere **19**, **20** und **21** wurden radikalisch polymerisiert. Als Lösungsmittel wurde THF eingesetzt. Der Initiator war AIBN.

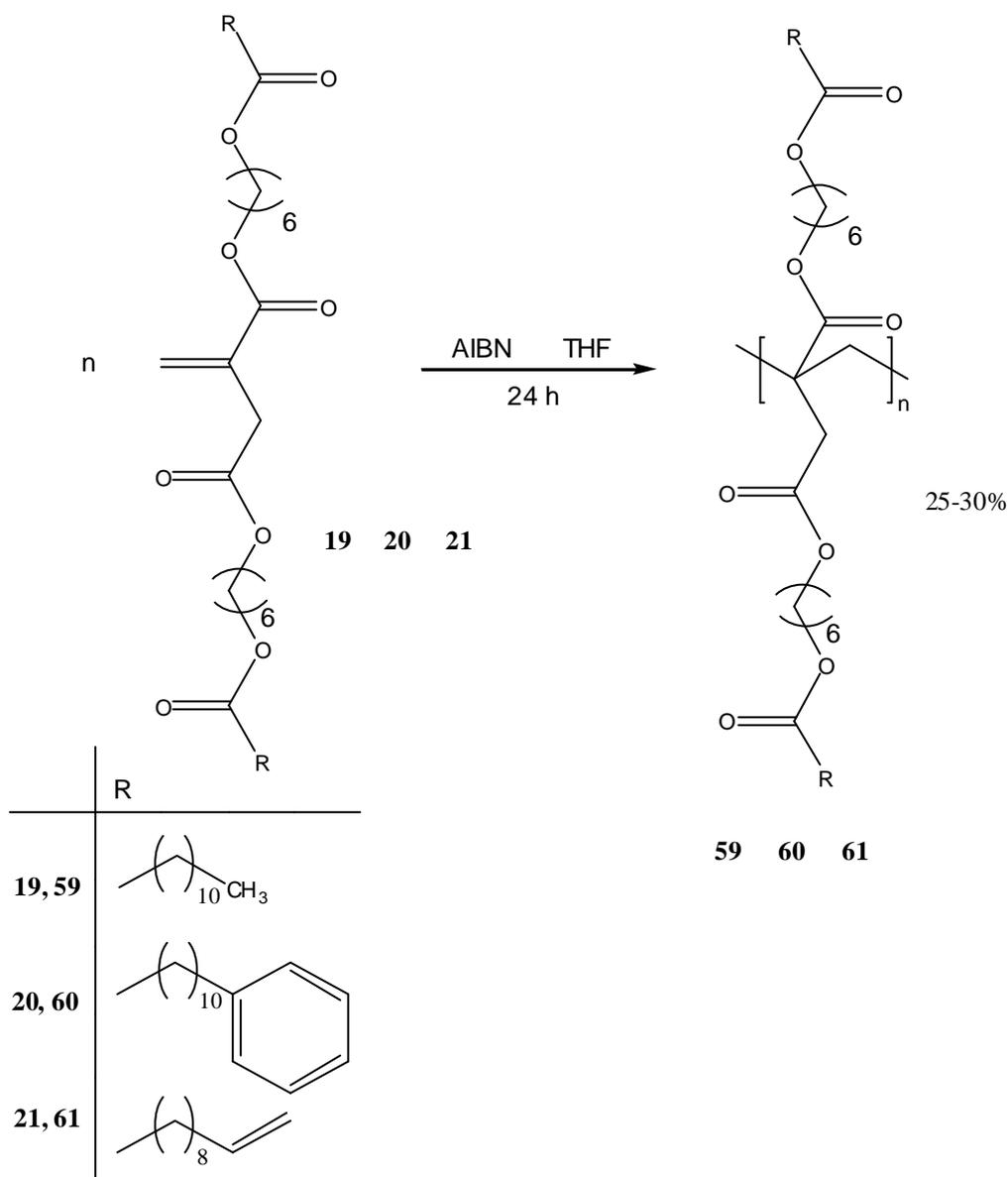


Abbildung 51: Homopolymerisation der enzymatisch synthetisierten Monomere.

Die drei Itaconsäureester Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**) polymerisieren unter diesen Reaktionsbedingungen nur zu Oligomeren, wie aus

Tabelle 33 ersichtlich ist. Ein Grund dafür ist die sterische Hinderung der Monomere durch die langen Esterseitenketten, die die Diffusion des Monomeren in der Lösung und die Anlagerung an das Radikalkettenende erschwert. Dazu kommt, daß eine Kettenübertragung zum Monomer, bei der reaktive Radikale gebildet werden, die die Kette nicht fortsetzen, durch den allylischen Charakter der Itaconsäuredoppelbindung sehr wahrscheinlich ist. Außer in THF wurde die Polymerisation auch in Substanz und verschiedenen anderen organischen Lösungsmitteln, wie Essigsäureethylester, Hexan und Cyclohexan versucht. Zusätzlich wurden Versuche zur die Emulsionspolymerisation der Itaconsäurederivate Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**) durchgeführt. In allen Fällen konnte aber nur das unveränderte Monomer zurückgewonnen werden.

Tabelle 33: Eigenschaften der Oligomere (M_n , M_w : GPC, Polystyrolstandard).

Polymer	M_n	M_w	Schmp. (DSC)
PL (59)	3790	5590	-5°C, 33°C
PP (60)	1930	3550	-44°C
PU (61)	6480	11200	-23°C, -42°C

Bei DSC-Messungen findet man für alle Oligomere bei niedrigen Temperaturen einen oder mehrere Schmelzpeaks, die vermutlich durch verschieden lange Oligomere verursacht werden.

Auffällig ist, daß bei der Polymerisation von Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**) nur die Itaconyl-Doppelbindung angegriffen wird, während die Doppelbindung der 10-Undecensäure aufgrund ihres allylischen Charakters unberührt bleibt, wie man dem ¹H-NMR Spektrum entnehmen kann.

2.2.2.2 Copolymerisation mit Styrol

Um den Einfluß zu untersuchen, den Itaconsäurederivate mit langen Esterseitengruppen auf die Eigenschaften von anderen Polymeren haben, wurden die drei Itaconsäurederivate Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**) mit Styrol copolymerisiert (PLS **62**), PPS (**63**), PUS (**64**). Die Monomere wurden dabei im Molverhältnis 1 : 40

Obwohl die Monomere im Molverhältnis 1 : 40 (Itaconsäurederivat : Styrol) eingesetzt werden, wird nur ein geringer Anteil des jeweiligen Itaconsäurederivates (ca. 0,8%) in das Polymer eingebaut, da Styrol leichter polymerisierbar ist.

Trotzdem kann auch solch eine kleine Menge an Comonomer einen nicht unwesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymeren haben. Die Glas temperatur des Styrols wird durch die Copolymerisation mit Itaconsäurederivaten herabgesetzt. Selbst kleinste Mengen dieser langkettigen Itaconsäureester wirken also als Weichmacher.

2.2.3 Polymere der Cyclodextrin Komplexe

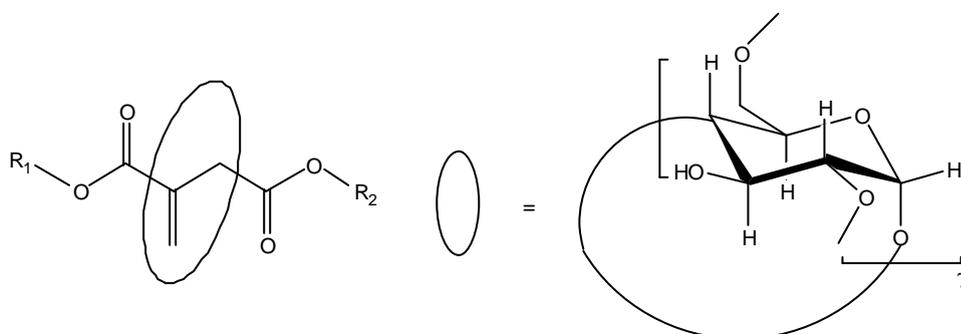
2.2.3.1 Polymere der Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureester

Die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Cyclodextrin-Komplexe sind wasserlöslich, so daß es möglich ist, sie in wäßriger Lösung zu polymerisieren. Bei den Cyclodextrineinschlußverbindungen der Methacrylate bildet sich während der Polymerisation ein Niederschlag. Das Polymer fällt aus, weil der Cyclodextrinring durch den Polymerisationsvorgang vom Monomeren abgestreift wird.⁹⁰ Für die Itaconsäureester wird dieses Verhalten mit Ausnahme des Itaconsäuredi-n-butylesters, nicht beobachtet. Die Polymere der Cyclodextrin-Einschlußverbindungen bleiben weiterhin wasserlöslich, so daß man davon ausgehen kann, daß zumindest ein Teil des Cyclodextrins aufgefädelt bleibt.

Daß der Gast polymerisiert wurde, kann durch NMR-Spektroskopie (s. 2.2.3.1.1) und Gelpermeationschromatographie (GPC) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der GPC sind in Tabelle 35 zusammengefaßt. Die hohen Molekulargewichte zeigen, daß eine Polymerisation stattgefunden hat.

Tabelle 35: GPC-Werte der Poly(itaconsäureester)/Cyclodextrin Komplexe.

Monomer	Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
ME/CD (25)	PME/CD (65)	132700	135700	1,02
MI/CD (26)	PMI/CD (66)	128100	146000	1,14
DM/CD (27)	PDM/CD (67)	56700	57100	1,01
DE/CD (28)	PDE/CD (68)	237100	256900	1,08
DB/CD (29)	PDB/CD (69)	161300	204100	1,27
PDC/CD (30)	PDC/CD (70)	518900	880100	1,70



	ME/CD (25)	MI/CD (26)	DM/CD (27)	DE/CD (28)	DB/CD (29)	DC/CD (30)	DH/CD (31)
R_1	H	H	Methyl	Ethyl	n-Butyl	Cyclohexyl	6-Hydroxyhexyl
R_2	Ethyl	Isopropyl	Methyl	Ethyl	n-Butyl	Cyclohexyl	6-Hydroxyhexyl

Die Polymere zeigen relativ enge Molekulargewichtsverteilungen, was ein Hinweis darauf sein könnte, daß Übertragungs- und Abbruchreaktionen durch die Komplexbildung mit Cyclodextrinen unterdrückt werden.

2.2.3.1.1 NMR-Spektroskopie der Polymere aus Itaconsäureester/Cyclodextrin Komplexen

Die NMR-Spektroskopie erfüllt bei der Charakterisierung der Polymere der Cyclodextrineinschlußverbindungen gleich zwei Aufgaben. Zum einen kann durch das Verschwinden der Signale der Methylenprotonen des Gastes ($\delta \approx 6,3$ ppm und $5,7$ ppm), die Verschiebung der Signale der Esterprotonen ($\delta \approx 4,2$ ppm) zu höherem Feld und die Signale der Protonen des Polymerrückgrades ($\delta \approx 2 - 3$ ppm) - letztere sind wegen des geringen Gewichtsanteils des Gastes im Komplex und durch die Breite des Peaks nicht immer gut zu erkennen - nachgewiesen werden, daß der Gast polymerisiert wurde. Zum anderen kann anhand der Verschiebungen der Signale des Cyclodextrins festgestellt werden, ob es noch auf dem Polymer aufgefädelt ist. Die folgende Tabelle gibt die chemischen Verschiebungen der Cyclodextrinprotonen des jeweiligen Polymeren wieder. Polymerisiert wurden der Itaconsäure-4-ethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (PME/CD, **65**), der Itaconsäure-4-isopropylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (PMI/CD, **66**), der Itaconsäuredimethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (DM/CD, **67**), die Itaconsäurediethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (PDE/CD, **68**), der Itaconsäuredi-n-butylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (PDB/CD, **69**) und der Itaconsäuredicyclohexylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (PDC/CD, **70**). PDB/CD ist in der Tabelle nicht mit aufgelistet, da das Polymer ausfällt und das Cyclodextrin vermutlich, wie bei den Methacrylaten, während der Polymerisation abgestreift wird. Im NMR-Spektrum des Niederschlages werden die charakteristischen Signale des Polymeren gefunden, Signale des Cyclodextrins werden nicht beobachtet.

Tabelle 37 zeigt, wie in Kap. 2.1.3.1.1 die Änderung der Verschiebungen der Cyclodextrinsignale an.

Tabelle 36: Chemische Verschiebungen der charakteristischen Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins, A: gemessen in D_2O , 400 MHz, B: gemessen in $CDCl_3$, 400 MHz.

Monomer	Polymer	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
	CD ^A	5,2112	5,0123	3,8487	3,6426	3,5471	3,3673
	CD ^B	4,9978	4,8708	-	3,6436	3,3963	3,2816
ME/CD (25)	PME/CD ^A	5,2212	5,0180	-	3,6438	3,5234	3,3521
MI/CD (26)	PMI/CD ^A	5,2177	5,0137	3,8268	3,6445	3,5251	3,3531
DM/CD (27)	PDM/CD ^B	5,0052	4,9168	-	3,6513	3,4043	3,2897
DE/CD (28)	PDE/CD ^B	5,0085	4,9222	-	3,6513	3,4064	3,2913
PDC/CD (30)	PDC/CD ^A	5,2132	5,0162	3,8328	3,6225	3,5333	3,3539

Tabelle 37: Änderung der chemischen Verschiebungen charakteristischer ¹H-Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins in den Polymeren. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

Polymer	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
PME/CD ^A	-0,01	-0,0057	-	-0,0015	0,0237	0,0152
PMI/CD ^A	-0,0065	-0,0014	0,0219	-0,0019	0,0220	0,0142
PDM/CD ^B	-0,0074	-0,0078	-	-0,0077	-0,0080	-0,0080
PDE/CD ^B	-0,0087	-0,0132	-	-0,0077	-0,0101	-0,0097
PDC/CD ^A	-0,0020	-0,0039	0,0159	0,0198	0,0132	0,0134

Für alle in Tabelle 36 und Tabelle 37 beschriebenen Polymere verschwinden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der Doppelbindungsprotonen des Gastes. Die Signale der Esterprotonen des Gastes verschieben sich durch das Wegfallen der benachbarten Doppelbindung und liegen dadurch unter den Signalen des Cyclodextrins zwischen 4,5 ppm und 3,5 ppm, so daß sie nicht einzeln ausgewertet werden können. Die Anwesenheit des Gastes zeigt sich in allen Spektren durch Signale im Bereich zwischen 1-2 ppm.

Da während der Polymerisation kein Niederschlag ausfällt, kann man davon ausgehen, daß das Cyclodextrin auch den polymeren Gast in Lösung hält. Die charakteristischen Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins sind auch in den Polymerspektren gegenüber dem Signalen des reinen 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins verschoben, was den Schluß zuläßt, daß zumindest ein Teil des Cyclodextrins entweder auf der Haupt- oder der Seitenkette aufgefädelt ist. Das wird besonders deutlich in den Fällen, in denen man das Signal des im Inneren des Cyclodextrins liegenden Protons C₃-H genau zuordnen kann (PMI/CD,

PDC/CD), denn die Verschiebung dieses Signals zeigt, daß sich der Gast im Inneren des Cyclodextrintorus befindet.

2.2.3.1.2 Enzymatischer Abbau des Cyclodextrins

Da die komplexierten Itaconsäureester auch nach der Polymerisation wasserlöslich bleiben, ist es schwierig, eventuell abgefädelt freies Cyclodextrin vom Polymerkomplex abzutrennen. Dieses freie Cyclodextrin macht sich aber insbesondere in der Gelpermeationschromatographie (GPC) deutlich bemerkbar. In den Chromatogrammen der Poly(itaconsäureester)/Cyclodextrin Einschlußverbindungen findet man immer eine Fraktion mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 g/mol, die auf freies 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin zurückzuführen ist. Um die Molekulargewichte der in wäßriger Lösung hergestellten Poly(itaconsäureester) mit denen zu vergleichen, die durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln synthetisiert wurden, muß auch das Cyclodextrin entfernt werden, das noch starke Wechselwirkungen mit dem Polymeren zeigt.

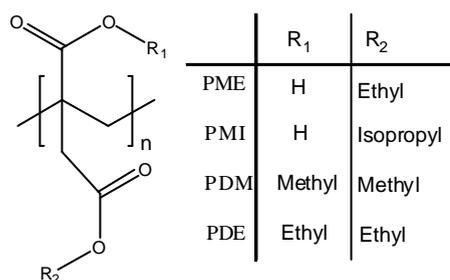
Das Cyclodextrin kann enzymatisch abgebaut werden. Es verliert dann seine Fähigkeit das Polymer in wäßriger Lösung zu halten, so daß das Polymer ausfällt und abgetrennt werden kann.

Zum Abbau des Cyclodextrins wird eine wäßrige Amyloglucosidase-Lösung verwendet, die zu einer wäßrigen Lösung der polymeren Einschlußverbindung gegeben wird. Nach 24 Stunden rühren bei leicht erhöhter Temperatur fallen die freien Polymere aus. Die Abtrennung des Cyclodextrins auf diesem Weg ist nicht immer vollständig, so daß ein Teil der Polymere noch immer Cyclodextrinreste enthält.

Die Molekulargewichte der freien Polymere wurden nach der Abtrennung des Cyclodextrins bestimmt (Tabelle 38).

Tabelle 38: GPC-Werte der Poly(itaconsäureester) nach Abspaltung des Cyclodextrins. (*enthält noch Cyclodextrin)

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
PME	26700	28600	1,07
PMI	21400	24100	1,13
PDM	51500	54800	1,16
PDE*	106400	124300	1,17



Durch die Abspaltung des Cyclodextrins wird des Molekulargewicht der Polymere erwartungsgemäß geringer. Im Vergleich zu den Poly(itaconaten), die in organischen Lösungsmitteln polymerisiert wurden (Tabelle 23), zeigen die in wäßriger Lösung unter Cyclodextrinkomplexierung polymerisierten Poly(itaconate) höhere Molekulargewichte und zum Teil auch überraschend enge Molekulargewichtsverteilungen. Durch die Komplexierung mit Cyclodextrin werden vermutlich Übertragungs- und Abbruchreaktionen unterdrückt, da das Polymerradikal sterisch anspruchsvoller wird.

2.2.3.2 Polymere der Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureamide

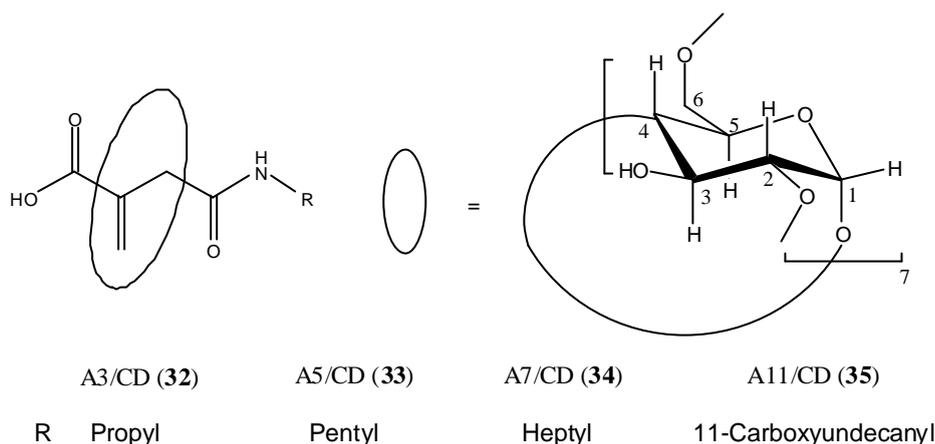
Analog zu den Itaconsäureestern können auch die Einschlußverbindungen der Itaconsäureamide in wäßriger Lösung polymerisiert werden. Während der Polymerisation bildet sich kein Niederschlag, so daß man davon ausgehen kann, daß ein Teil des Cyclodextrins auf dem Polymeren verbleibt. Allerdings findet man in der GPC auch immer soviel freies Cyclodextrin, daß es mit der vorhandenen Software nicht möglich ist, den relativ kleinen Peak des Polymeren getrennt auszuwerten.

2.2.3.2.1 NMR-Spektroskopie der Polymere aus Itaconsäureamid/Cyclodextrin Komplexen

Die NMR-Spektren der polymerisierten Einschlußverbindungen zeigen, daß in allen Fällen eine Polymerisation erfolgt ist, da für alle Itaconsäureamide die Signale der Doppelbindungsprotonen verschwinden. Tabelle 39 zeigt die chemischen Verschiebungen charakteristischer Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins in der polymeren Einschlußverbindung.

Tabelle 39: Chemische Verschiebungen der charakteristischen Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins (D_2O , 400 MHz).

Monomer	Polymer	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
	CD	5,2112	5,0123	3,8487	3,6426	3,5471	3,3673
A3/CD (32)	PA3/CD (71)	5,2176	5,0164	3,8325	3,6456	3,5279	3,3532
A5/CD (33)	PA5/CD (72)	5,2211	5,0176	3,8295	3,6455	3,5286	3,3529
A7/CD (34)	PA7/CD (73)	5,2213	5,0183	3,8310	3,6463	3,5276	3,3527
PA11/CD (35)	PA11/CD (74)	5,2144	5,0127	3,8228	3,6231	3,5328	3,3531

**Tabelle 40:** Änderung der chemischen Verschiebungen charakteristischer 1H -Signale des 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrins in den Polymeren. Positive Werte zeigen eine Hochfeld-, negative Werte eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals an.

Polymer	C ₃ -OH	C ₁ -H	C ₃ -H	C ₂ -O-CH ₃	C ₆ -O-CH ₃	C ₂ -H
PA3/CD	-0,0064	-0,0041	0,0162	-0,003	0,0192	0,0141
PA5/CD	-0,0099	-0,005	0,0192	-0,0032	0,0185	0,0144
PA7/CD	-0,0101	-0,006	0,0177	-0,004	0,0195	0,0146
PA11/CD	-0,0032	-0,0004	0,0254	0,0192	0,0143	0,0142

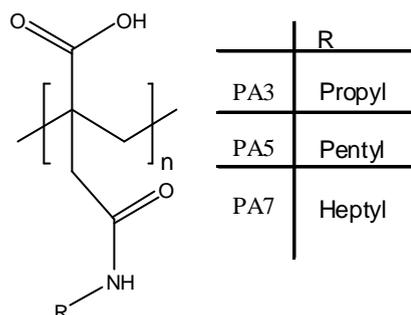
Wie bei den Itaconsäureestern beobachtet man auch bei der Polymerisation der Einschlußverbindungen der Itaconsäureamide kein Ausfallen des Polymeren. Das Cyclodextrin hält auch die Polymere weiterhin in Lösung. Betrachtet man die in Tabelle 40 gezeigten Veränderungen der Signale der Cyclodextrinprotonen gegenüber dem freien Cyclodextrin, so wird deutlich, daß Cyclodextrin auch im Polymer noch aufgefädelt sein muß. Besonders auffällig ist, daß die Veränderung des Signals des C₃-H immer relativ groß ist. Dieses Proton befindet sich im Inneren der Cyclodextrinrings und kann nur mit dem Gast wechselwirken, wenn dieser im Torus eingeschlossen ist.

2.2.3.2.2 *Enzymatischer Abbau des Cyclodextrins*

Um die Molekulargewichte der Poly(itaconsäureamide) zu bestimmen wurde das aufgefädelt Cyclodextrin genau wie bei den Poly(itaconsäureestern) enzymatisch mit Amyloglucosidase abgetrennt. Die Molekulargewichte wurden mittels GPC bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 wiedergegeben.

Tabelle 41: GPC-Werte der Poly(itaconsäureamide) nach Abspaltung des Cyclodextrins.

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
PA3	25600	28400	1,11
PA5	11700	15400	1,32
PA7	18100	22200	1,23



Wie bei der Polymerisation der Einschlußverbindungen der Itaconsäureester, werden auch bei der Polymerisation der Einschlußverbindungen der Itaconsäureamide in wäßriger Lösung höhere Molekulargewichte erzielt, als bei der Polymerisation der freien Amide in organischen Lösungsmitteln, da Abbruch- und Übertragungsreaktionen durch die Komplexierung mit Cyclodextrin unterdrückt werden.

2.2.3.3 **Zusammenfassung**

Sowohl die Einschlußverbindungen der Itaconsäureester, als auch die der Itaconsäureamide, lassen sich in wäßriger Lösung polymerisieren. Die Polymere fallen nicht aus, sondern bleiben durch das Cyclodextrin, das zumindest teilweise aufgefädelt ist, in Lösung.

Der Itaconsäuredi-n-butylester ist der einzige Ester, der bei der Polymerisation ausfällt. Das NMR-Spektrum des Niederschlags zeigt, daß es sich um ein Polymer handelt, das kein Cyclodextrin enthält. Das Molekulargewicht ist höher, als bei der Polymerisation von Itaconsäuredi-n-butylester (**8**) im organischen Lösungsmittel. Bis(6-hydroxyhexylitaconat) (**11**) läßt sich weder im organischen Lösungsmittel noch als Cyclodextrin Einschlußverbindung in wäßriger Lösung polymerisieren. Der freie Itaconsäuredicyclohexylester läßt sich in organischen Lösungsmitteln ebenfalls nicht polymerisieren. Es ist aber möglich aus der Einschlußverbindung in wäßriger Lösung ein Polymer zu erhalten.

Die Polymerisation der Einschlußverbindungen der Itaconsäurediester und der Itaconsäureamide in wäßriger Lösung liefert nach der Abspaltung des Cyclodextrins Polymere deren Molekulargewichte höher sind, als die der im organischen Lösungsmittel polymerisierten Ester und Amide. Bei den Monoestern, die auch in organischer Lösung besser polymerisieren, als die Diester, ist der Unterschied nicht so auffällig. Die Polymerisation des Itaconsäure-4-methylesters liefert im organischen Lösungsmittel höhere Molekulargewichte.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Synthese diverser Itaconsäurederivate. Mit dem Ziel der Copolymerisation wurden verschiedene Mono- und Diester der Itaconsäure synthetisiert.

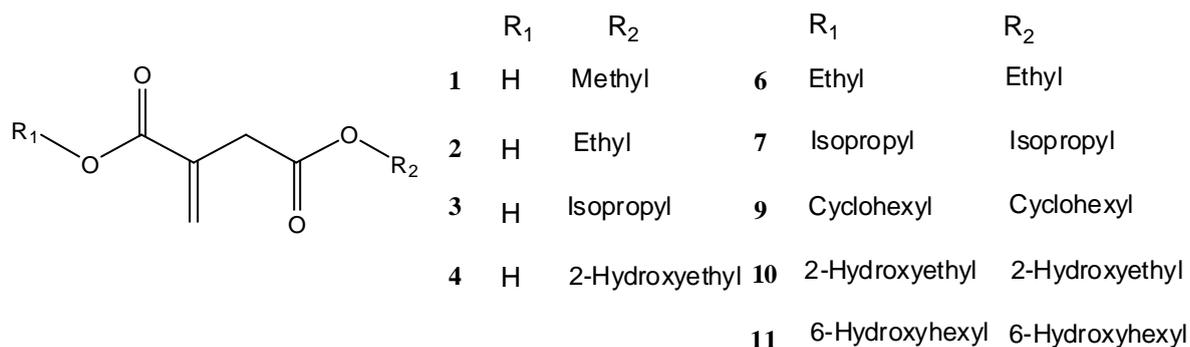


Abbildung 53: Mono- und Diester der Itaconsäure

An zwei Itaconsäurederivaten (Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) und N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**)) wurden enzymatisch katalysierte Veresterungen durchgeführt. So konnten drei neue Itaconsäuremonomere mit langen Esterseitenketten synthetisiert werden (Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**)).

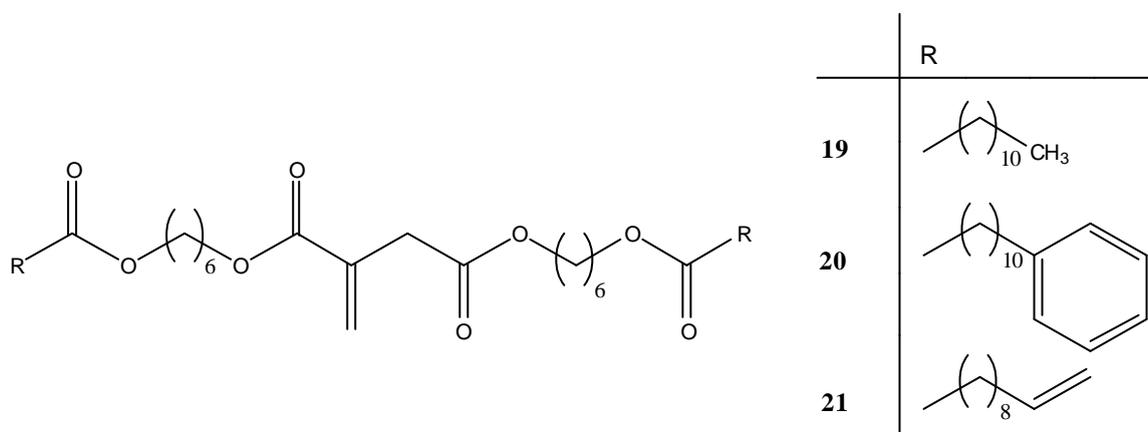


Abbildung 54: Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) und Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**).

Es wurde gezeigt, daß man durch die Umsetzung von Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (**11**) mit Adipinsäure oder Sebacinsäure unter geeigneten Bedingungen auf enzymatischen Wege Polyester synthetisieren kann. Bei der enzymatisch katalysierten Veresterung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**) mit Cholsäure zeigt sich eine Selektivität des Enzyms gegenüber den beiden Carboxygruppen der N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**). Veresterung wird nur an der Säuregruppe beobachtet, die am Ende des Amidspacers lokalisiert ist.

Aus den Itaconsäureestern Itaconsäure-4-ethylester (**2**), Itaconsäure-4-isopropylester (**3**), Itaconsäuredimethylester (**5**), Itaconsäurediethylester (**6**), Itaconsäuredi-n-butylester (**8**), Itaconsäuredicyclohexylester (**9**) und Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (**11**) und den Itaconsäureamiden Itaconsäure-4-propylamid (**12**), Itaconsäure-4-pentylamid (**13**), Itaconsäure-4-heptylamid (**14**) und N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (**15**) wurden Einschlußverbindungen mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin hergestellt.

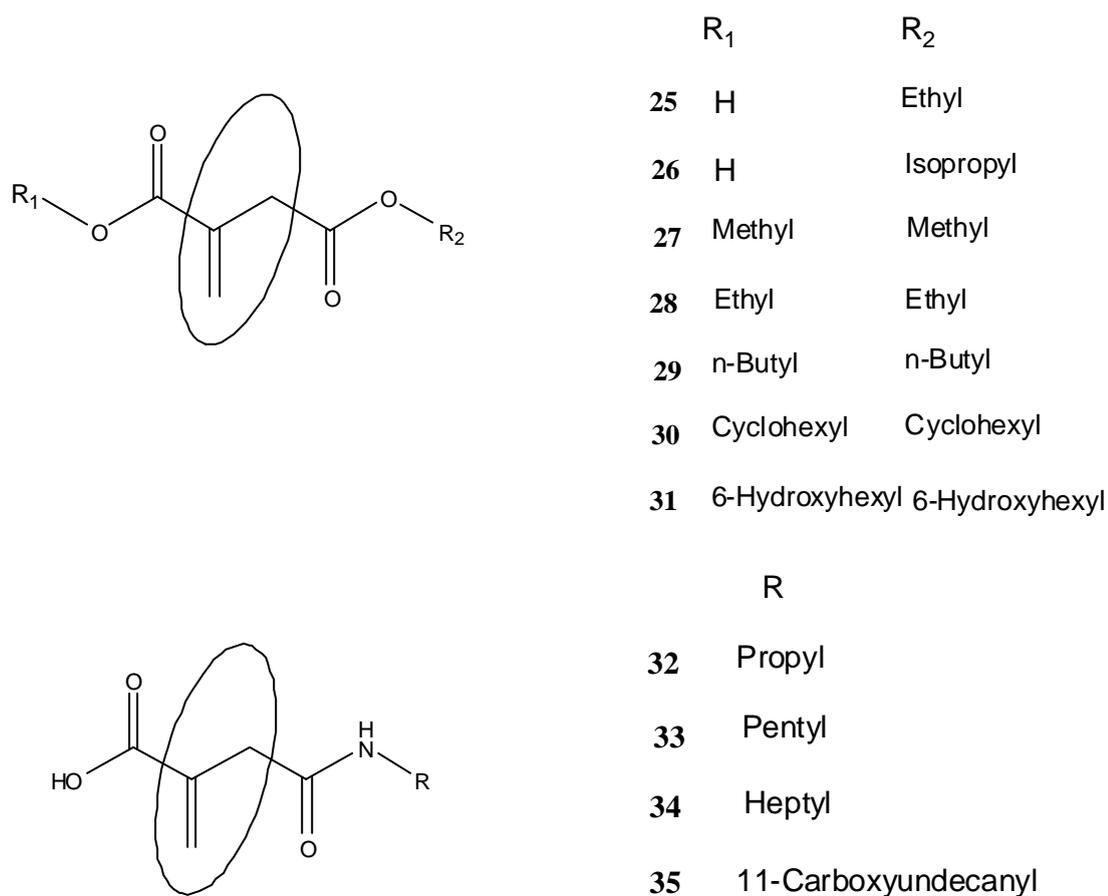
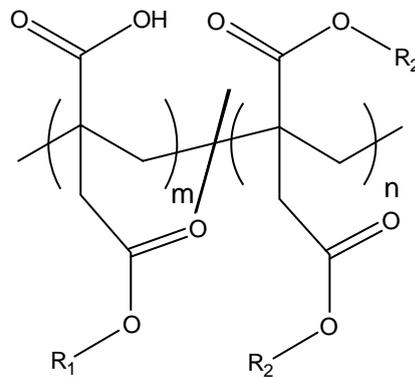


Abbildung 55: Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäureester und der Itaconsäuramide.

Die Komplexierung erfolgte in wäßriger Lösung und durch Beschallung mit Ultraschall. Die Einschlußverbindungen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Differentialkalorimetrie charakterisiert.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Itaconsäurederivate wurden radikalisch polymerisiert. Das Copolymerisationsverhalten der Itaconsäureester bei der Copolymerisation von Mono- und Diestern wurde untersucht und die Copolymerisationsparameter bestimmt. Die Monoester werden im Vergleich zu den Diestern bevorzugt in das Polymer eingebaut. Diese Bevorzugung wird umso deutlicher, je größer die Seitenkette des Diesters ist. Die Seitenkette des Monoesters spielt eine eher untergeordnete Rolle.



	PMM1-4	PEM1-4	PIM1-4	PME1-4	PMI1-3	PEI1-4
R ₁	Methyl	Ethyl	Isopropyl	Methyl	Methyl	Ethyl
R ₂	Methyl	Methyl	Methyl	Ethyl	Isopropyl	Isopropyl

Abbildung 56: Copolymere der Itaconsäuremono- und -diester.

Die Copolymere sind in wäßrigen Natriumhydroxidlösungen löslich, fallen aber bei abnehmenden pH-Wert aus. Es wurde untersucht, wie die Löslichkeit der Copolymere mit ihrer Zusammensetzung zusammenhängt und festgestellt, daß pH-Wert bei dem ein Polymer ausfällt umso niedriger ist, je mehr Monoester im Copolymer enthalten ist und je kürzer die Esterseitenketten sind. Die Glasübergangstemperatur der Copolymere steigt mit steigendem Anteil an Monoester. Die Esterseitenketten senken die Glasübergangstemperatur mit steigender Kettenlänge ab. Beide Effekte können sich in den Copolymeren überlagern.

Aus Itaconsäure-4-methylester (**1**), Itaconsäure-4-isopropylester (**3**), Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (**4**) und Itaconsäuredi(2-hydroxyethyl)ester (**10**) wurden durch Vernetzung mit EGDMA Hydrogele synthetisiert. Ihr Quellungsverhalten wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die hier beschriebenen Hydrogele zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit ihres Quellungsverhaltens. Die in Lösung hergestellten Hydrogele quellen besser, als die in Substanz polymerisierten. Durch Neutralisation der Säuregruppen kann die Quellfähigkeit deutlich gesteigert werden.

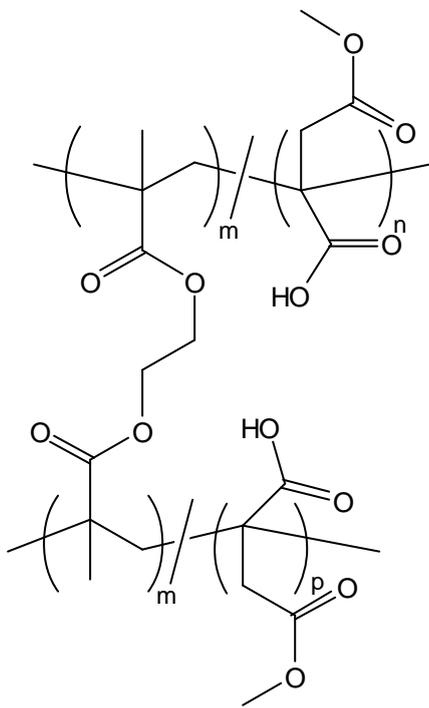


Abbildung 57: Beispiel eines Hydrogelnetzwerkes.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen, auf enzymatischen Weg hergestellten Itaconsäurederivate mit langen Seitenketten (Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (**19**), Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (**20**) Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (**21**), Abbildung 54) wurden radikalisch polymerisiert. Die Polymerisation liefert hauptsächlich Oligomere. Vermutlich ist durch die langen Seitenketten die Diffusion des Monomeren in Lösung und die Anlagerung an das Radikalkettenende erschwert.

Die drei Monomere wurden außerdem mit Styrol copolymerisiert. Obwohl nur sehr geringe Mengen der Itaconsäurederivate im Copolymeren eingebaut sind, beobachtet man einen Einfluß auf die Glasübergangstemperatur des Polystyrols. Die langen Seitenketten wirken als interne Weichmacher und senken die Glasübergangstemperatur ab.

Zuletzt wurden die Cyclodextrin Komplexe der Itaconsäurederivate in wäßriger Lösung polymerisiert. Anders als bei der Polymerisation von Einschlußverbindungen ähnlicher Methacryl-derivate, fallen die Polymere während der Polymerisation nicht aus. Es wird deshalb vermutet, daß das Cyclodextrin auch nach der Polymerisation noch auf dem Polymeren aufgefädelt ist. Das Cyclodextrin wurde enzymatisch abgespalten und die so erhaltenen Polymere der Itaconsäureester und -amide mit Poly(itaconsäureester)n und Poly(itaconsäuramid)en verglichen, die in organischer Lösung polymerisiert worden waren. Die Polymerisation der Cyclodextrin Einschlußverbindungen liefert Polymere mit höheren Molekulargewichten und meist auch engeren Molekulargewichtsverteilungen.

Es hat sich gezeigt, daß die Möglichkeiten, Itaconsäurederivate in der Polymerchemie einzusetzen, durch die einfache Homopolymerisation der Itaconsäureester und ihre Copolymerisation mit bekannten Monomeren noch längst nicht ausgeschöpft sind. Diese Arbeit kann nur der Anfang einer weiteren diesbezüglichen Evaluierung des Potentials von Itaconsäurederivaten sein.

Itaconsäurederivate können durch enzymkatalysierte Reaktionen modifiziert werden und es ist möglich, auf diesem Weg Polyester herzustellen. Eine weiter interessante Möglichkeit könnte in der polymeranalogen enzymatischen Modifizierung von Itaconsäurepolymeren liegen.

Durch die Einkapselung mit Cyclodextrin werden Itaconsäureester wasserlöslich und können in wäßriger Lösung polymerisiert werden. Ein Vergleich der auf diesem Weg erhaltenen Homopolymere der Itaconsäureester und Itaconsäureamide mit den entsprechenden durch konventionelle Lösungspolymerisation hergestellten Polymeren, wurde dieser Arbeit vorgestellt. Zusätzlich könnte man untersuchen, ob und wie sich das Copolymerisationsverhalten dieser Itaconsäurederivate durch Komplexierung mit Cyclodextrinen verändert.

Auch bei der Untersuchung der Copolymere aus Itaconsäurediestern und Itaconsäuremonoestern wurde erst ein Anfang gemacht. Um den Einfluß der Länge der Esterseitenketten auf die Eigenschaften der Copolymere, insbesondere den Glasübergang, zu untersuchen, müßten Copolymere von Estern mit längeren Seitenketten, als die in dieser Arbeit eingesetzten, synthetisiert werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verzeichnis der verwendeten Hilfsmittel und Geräte

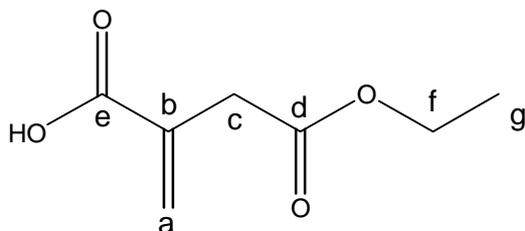
¹ H-NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 400 (400,1 MHz) Standard: TMS, $\delta = 0,00$ ppm
¹³ C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 400 (100,6 MHz)
IR-Spektroskopie:	Perkin Elmer Ratio recording Infrared Spectrometer 1420 Jasco IR Report-100 Nicolet Protégé 460 IR-spectrometer
DSC:	Perkin Elmer DSC7
GPC:	Pumpe: Jasco PU-980
Detektoren:	Jasco RI-930 (RI), Jasco UV-975 (UV) Viscotek Model T60 (Viskosität)
Elementaranalysen:	Perkin Elmer 104 B Elementar Analyzer
Polarimeter:	Perkin Elmer 241 MC polarimeter Natrium-Dampflampe, $\lambda = 588,9$ nm
Schmelzpunkte:	Büchi Melting point Determinator 510

4.2 Itaconsäureester

4.2.1 Synthese der Monoester

0,06 mol Itaconsäureanhydrid und 0,066 mol des entsprechenden Alkohols werden in 300 mL Toluol für eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Anschließend werden Lösungsmittel und nicht umgesetzter Alkohol am Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus einem Gemisch aus Toluol und Petrolether (1:1) umkristallisiert. Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (**4**) wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: Essigsäureethylester).

Bezeichnung der Protonen im NMR-Spektrum am Beispiel von Itaconsäure-4-ethylester:



Itaconsäure 4-methylester (1)

Schmp.: 66°C

Ausbeute: 67%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,51 (1H, s, Ha1), 5,87 (1H, s, Ha2), 3,75 (3H, s, Hf), 3,38 (2H, s, Hc)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm] = 171,45 (1C, d), 171,02 (1C, e), 133,19 (1C, b), 131,11 (1C, a), 52,17 (1C, f), 36,98 (1C, c)

IR (Transmission): 3000 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 2841 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} (O-H), 1722 cm^{-1} (C=O, Ester), 1685 cm^{-1} (C=O, Säure), 1635 cm^{-1} (C=C), 1198 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} (C-O), 824 cm^{-1} (C=C)

MS: m/z (%): 144 (10) $[\text{M}]^+$, 113 (16) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 85 (29) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 68 (23) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$, 59 (32) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 55 (7) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$, 45 (17) $[\text{CHO}_2]^+$, 42 (9) $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$

EA: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (144,13)	Ber.:	C 50,00	H 5,59	O 44,4
	Gef.:	C 49,86	H 5,57	O 44,57

Itaconsäure-4-ethylester (2)

Schmp.: 57°C

Ausbeute: 70%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,49 (1H, s, Ha1), 5,86 (1H, s, Ha2), 4,20 (2H, q, $J_{g-f} = 7,14$ Hz, Hf), 3,43 (2H, s, Hc), 1,24 (t, 3H, $J_{g-f} = 7,14$ Hz, Hg)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm] = 171,50 (1C, d), 170,57 (1C, e), 133,48 (1C, b), 130,55 (1C, a), 60,97 (1C, f), 37,24 (1C, c), 13,98 (1C, g)

IR (Transmission): 2985 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} (C-H), 2620 cm^{-1} (O-H), 1724 cm^{-1} (C=O, Ester), 1689 cm^{-1} (C=O, Säure), 1631 cm^{-1} (C=C), 1201 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} (C-O), 867 cm^{-1} (C=C)

MS: m/z (%): 158 (6) $[\text{M}]^+$, 113 (49) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 68 (19) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$, 45 (23) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$, 42 (100) $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$

EA: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (158,15)	Ber.:	C 53,16	H 6,37	O 40,47
	Gef.:	C 52,98	H 6,32	O 40,70

Itaconsäure-4-isopropylester (3)

Schmp.: 50°C

Ausbeute: 67%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,48 (1H, s, Ha1), 5,84 (1H, s, Ha2), 5,07 (1H, q, $J_{f-g} = 6,18$ Hz, Hf), 3,33 (2H, s, Hc), 1,27 (6H, d, $J_{f-g} = 6,18$ Hz, Hg)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 171,59 (1C, d), 170,08 (1C, e), 133,542 (1C,b), 68,47 (1C, f), 37,62 (1C, c), 21,60 (2C, g)

IR (Transmission): 2986 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} (O-H), 1723 cm^{-1} (C=O, Ester), 1693 cm^{-1} (C=O, Säure), 1632 cm^{-1} (C=C), 1213 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} (C-O), 842 cm^{-1} (C=C)

MS: m/z (%): 172 (3) $[\text{M}]^+$, 130 (28) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4]^+$, 113 (85) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 85 (74) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 68 (34) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$, 59 (38) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 43 (100) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$

EA: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (172,18)	Ber.:	C 55,81	H 7,02	O 37,17
	Gef.:	C 55,78	H 6,86	O 37,36

Itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester (4)

Ausbeute: 57 %

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,12 (1H, s, Ha1), 5,73 (1H, s, Ha2), 3,99 (2H, t, $J_{f-g} = 5,01$ Hz, Hf), 3,52 (6H, d, $J_{f-g} = 5,01$ Hz, Hg), 3,36 (2H, s, Hc)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 170,52 (1C, d), 168,01 (1C, e), 134,37 (1C,b), 68,11 (1C, f), 63,30 (1C, g), 37,62 (1C, c)

MS: m/z (%): 174 (3) $[\text{M}]^+$, 157 (4,75) $[\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4]^+$, 144 (53) $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4]^+$, 130 (26) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4]^+$, 113 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 86 (91) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 68 (78) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$, 45 (91) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$

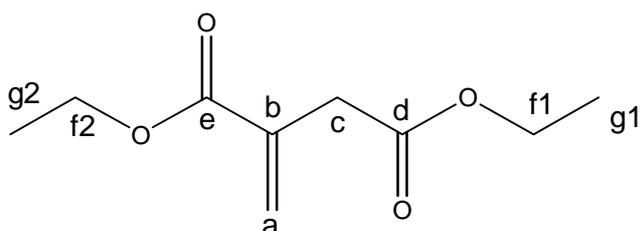
EA: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ (174,05)	Ber.:	C 48,28	H 5,79	O 45,94
	Gef.:	C 48,03	H 5,58	O 46,39

4.2.2 Synthese der Diester

0,05 mol Itaconsäure werden mit 0,15 mol des entsprechenden Alkohols umgesetzt. Die Edukte werden unter Zugabe von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator und Toluhydrochinon als Inhibitor in 300 mL Toluol gelöst und das Gemisch für 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung des Rohproduktes wird eine Vakuumdestillation durchgeführt

Die Diester werden als farblose Flüssigkeiten isoliert.

Bezeichnung der Protonen im NMR-Spektrum am Beispiel von Itaconsäurediethylester:



Itaconsäurediethylester (6)Sdp.: 58°C (1·10⁻³ mbar)

Ausbeute: 57%

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,31 (1H, s, Ha1), 5,68 (1H, s, Ha2), 4,21 (2H, q, J_{f1-g1} = 7,13 Hz, Hf1), 4,14 (2H, q, J_{f2-g2} = 7,15 Hz, Hf2), 3,35 (2H, s, Hc), 1,32 (3H, t, J_{g1-f1} = 7,13 Hz, Hg1), 1,28 (3H, t, J_{g2-f2} = 7,15 Hz, Hg2)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ [ppm] = 170,55 (1C, d), 166,127 (1C, e), 134,09 (1C, b), 127,97 (1C, a), 60,91 (2C, f), 37,72 (1C, c), 14,02 (2C, g)

IR (Transmission): 2982 cm⁻¹, 2820 cm⁻¹ (C-H), 1715 cm⁻¹ (C=O, Ester), 1638 cm⁻¹ (C=C), 1189 cm⁻¹, 1143 cm⁻¹ (C-O), 861 cm⁻¹ (C=C)

MS: m/z (%): 187(3) [M-H]⁺, 186 (27) [M]⁺, 157 (10) [C₇H₉O₄]⁺, 141 (97) [C₇H₉O₃]⁺, 113 (98) [C₅H₅O₃]⁺, 85 (97) [C₃H₅O₂]⁺, 68 (89) [C₄H₄O]⁺, 55 (6) [C₃H₃O]⁺, 42 (15) [C₂H₂O]⁺

EA: C ₉ H ₁₄ O ₄ (186,21)	Ber.:	C 58,05	H 7,58	O 34,37
	Gef.:	C 57,89	H 7,39	O 34,72

Itaconsäurediisopropylester (7)Sdp.: 67°C (1,4·10⁻² mbar)

Ausbeute: 75%

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,30 (1H, s, Ha1), 5,67 (1H, s, Ha2), 5,12-5,01 (2H, m, Hf1, Hf2), 3,31 (2H, s, Hc), 1,30-1,25 (12H, m, Hg)

¹³C-NMR(CDCl₃, 100,6 MHz): δ [ppm] = 170,27 (1C, d), 167,66 (1C, e), 134,58 (1C, b), 127,99 (1C, a), 68,39 (1C, f2), 67,951 (1C, f1), 37,53 (1C, c), 21,58 (4C, g)

IR (Transmission): 2980 cm⁻¹, 2860 cm⁻¹ (C-H), 1714 cm⁻¹ (C=O, Ester), 1638 cm⁻¹ (C=C), 1198 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹ (C-O), 867 cm⁻¹ (C=C)

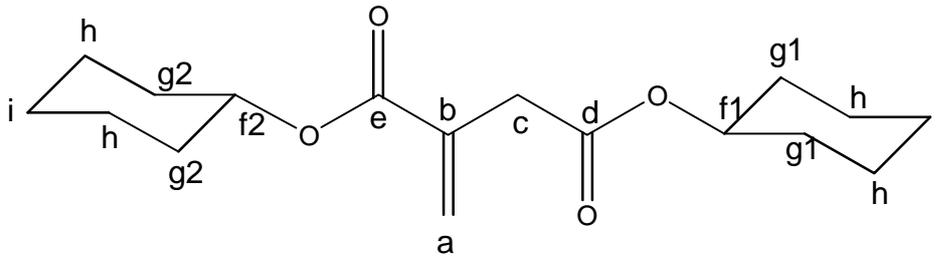
MS: m/z (%): 214 (5) [M]⁺, 131 (78) [C₅H₅O₄]⁺, 113 (100) [C₅H₅O₃]⁺, 85 (64) [C₃H₅O]⁺, 67 (77) [C₄H₃O]⁺, 55 (78) [C₃H₃O]⁺, 42 (25) [C₂H₂O]⁺

EA: C ₁₁ H ₁₈ O ₄ (214,26)	Ber.:	C 61,66	H 8,47	O 29,87
	Gef.:	C 61,29	H 8,32	O 30,39

Itaconsäuredicyclohexylester (9)Sdp.: 138°C (1·10⁻³ mbar)

Ausbeute:74%

Bezeichnung der Protonen im NMR-Spektrum:



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,30 (1H, s, Ha1), 5,65 (1H, s, Ha2), 4,88-4,75 (2H, m, Hf1, Hf2), 3,32 (2H, s, Hc), 1,87-1,75 (4H, m, Hg1), 1,73-1,69 (4H, m, Hg2), 1,56-1,22 (12h, m, Hh, Hi)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ [ppm] = 170,16 (1C, d), 165,6 (1C,e), 134,77 (1C, b), 127,51 (1C, a), 73,23 (1C, f2), 73,06 (1C, f2), 38,21 (1C, c), 31,46 (1C, g2), 31,40 (1C, g1), 25,40 (2C, i), 23,53 (4C, h)

IR (Transmission): 2934 cm⁻¹, 2858 cm⁻¹ (C-H), 1712 cm⁻¹ (C=O, Ester), 1640 cm⁻¹ (C=C), 1190 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹ (C-O)

EA: C₁₇H₂₆O₄ (294,39) Ber.: C 69,36 H 8,9 O 21,74

Gef.: C 68,98 H 8,7 O 22,32

4.2.3 Bis(2-hydroxyethyl)itaconat (10) und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (11)

6,5 g (0,05 mol) Itaconsäure werden zusammen mit einem 2,5-fachen Überschuß an Hexandiol (14,5 g, 0,125 mol) bzw. Ethandiol (7,75 g, 0,125 mol) in 250 mL Toluol gelöst. Es werden 0,25 g p-Toluolsofonsäure als Katalysator und eine Spatelspitze Hydrochinon, um die Polymerisation der Itaconsäure zu verhindern, zugegeben. Die Lösung wird für vier Stunden am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mehrmals mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Etherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Produkte fallen als gelbliche Öle an.

Bis(2-hydroxyethyl)itaconat (10)

Ausbeute: 81 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm]= 6,36 (1H, s, Ha1), 5,77 (1H, s, Ha2), 4,25 (2H, t, $J_{\text{f1-g1}} = 7,14$ Hz, Hf1), 4,13 (2H, t, $J_{\text{f2-g2}} = 7,18$ Hz, Hf2), 3,79 (2H, t, $J_{\text{g1-f1}} = 7,14$, Hg1), 3,77 (2H, t, $J_{\text{g2-f2}} = 7,18$ Hz, Hg2), 3,37 (2H, s, Hc)

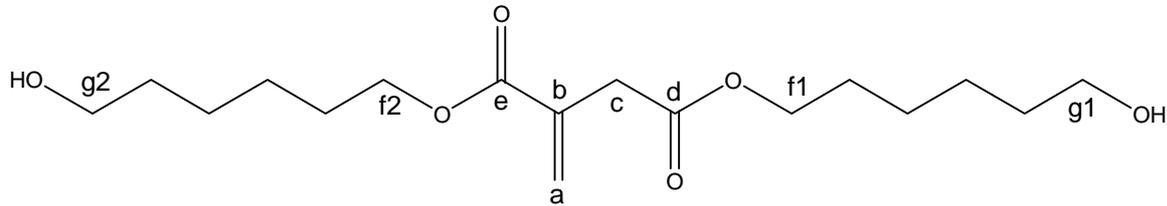
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm]= 170,59 (1C, d), 166,02 (1C, e), 133,92 (1C, b), 128,33 (1C, a), 64,85 (1C, f2), 64,30 (1C, f1), 62,16 (1C, g2), 62,11 (1C, g1) 37,61 (1C, c)

MS: m/z (%): 219 (1) $[\text{M-H}]^+$, 201 (6) $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6]^+$, 113 (82) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 95 (5) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 83 (57) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 55 (100) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$, 42 (73) $[\text{C}^2\text{H}^2\text{O}]^+$

EA: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218,20)	Ber.:	C 49,54	H 6,47	O 43,99
	Gef.:	C 49,29	H 6,21	O 44,50

Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat (11)

Bezeichnung der Protonen im NMR-Spektrum:



Ausbeute: 83%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm]= 6,33 (1H, s, Ha1), 5,71 (1H, s, Ha2), 4,18 (2H, t, Hf), 4,11 (2H, t, Hf), 3,65 (2H, t, Hg), 3,64 (2H, t, Hg), 3,35 (2H, s, Hc), 1,96-1,36 (16H, m, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm]= 170,71 (1C, d), 166,13 (1C, e), 133,95 (1C, b), 128,47 (1C, a), 65,18 (1C, f2), 64,72 (1C, f1), 62, 41 (1C, k), 37,59 (1C, c), 32, 35 (2C, j), 28,40 (1C, g2), 28,28 (1C, g1), 25,44 (2C, h), 25,34 (2C, i)

IR (KBr): 3500-3300 cm^{-1} (O-H), 2940 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} (C-H), 1730 cm^{-1} (C=O, Ester), 1635 cm^{-1} (C=C).

MS: m/z (%): 331 (1) $[\text{M-H}]^+$, 113 (82) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 101 (69) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3]^+$, 83 (100) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 55 (97) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$

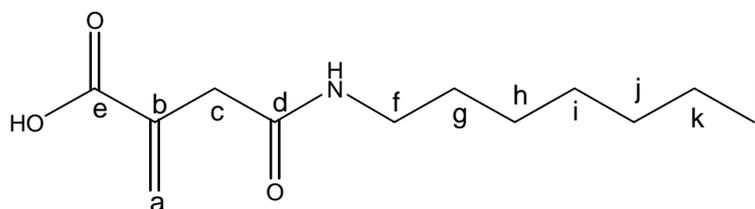
EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (330,42)	Ber.:	C 61,8	H 9,15	O 29,05
	Gef.:	C 61,9	H 8,97	O 29,13

4.3 Itaconsäureamide

4.3.1 Primäre aliphatische Amide

0,01 mol (1,12 g) Itaconsäureanhydrid werden in 100 mL getrocknetem THF gelöst. Dann werden 0,01 mol des entsprechenden Amins langsam zugetropft und die Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das so erhaltene Rohprodukt aus wenig Cyclohexan umkristallisiert.

Bezeichnung der Protonen am Beispiel von Itaconsäure-4-heptylamid:



Itaconsäure-4-propylamid (12)

Schmp.: 115°C

Ausbeute: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,72 (1H, s, -NH-), 6,06 (1H, s, Ha1), 5,60 (1H, s, Ha2), 3,04 (1H, s, Hc), 2,97-2,93 (2H, m, Hf), 1,36 (2H, sext., $J_{g-f} = J_{g-h} = 7,19$ Hz, Hg), 0,80 (3H, t, $J_{h-g} = 7,19$, Hh)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): δ [ppm] = 169,23 (1C, d), 167,65 (1C, e), 136,27 (1C, b), 126,69 (1C, a), 40,39 (1C, f), 38,56 (1C, c), 22,34 (1C, g), 11,32 (1C, h)

FT-IR (Transmission): 3308 cm^{-1} (Amid), 2958 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} (C-H), 2632 cm^{-1} (O-H, Säure), 1679 cm^{-1} (C=O, Amid), 1628 cm^{-1} (Amid 1), 1538 cm^{-1} (Amid 2)

MS: m/z (%): 171 (33) $[\text{M}]^+$, 113 (20) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 86 (100) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 68 (27) $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$, 57 (13) $[\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}]^+$, 41 (91) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$

EA: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (171,19)	Ber.:	C 56,13	H 7,65	O 28,04	N 8,18
	Gef.:	C 55,89	H 7,63	O 28,42	N 8,06

Itaconsäure 4-pentylamid (13)

Schmp.: 122°C

Ausbeute: 47%

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 7,72 (1H, s, -NH-), 6,05 (1H, s, Ha1), 5,60 (1H, s, Ha2), 3,03 (2H, s, Hc), 2,98 (2H, q, Hf), 1,38-1,15 (6H, m, Hg, Hh, Hi), 0,82 (3H, t, J_{j-i} = 7,0, Hi)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100,6 MHz): δ [ppm] = 169,07 (1C, d), 167,60 (1C, e), 136,26 (1C, b), 126,56 (1C, a), 40,13 (1C, f), 38,5 (1C, c), 31,39 (1C, g), 28,51 (1C, h), 21,77 (1C, i), 13,82 (1C, j)

FT-IR (Transmission): 3311 cm⁻¹ (Amid), 2951 cm⁻¹, 2869 cm⁻¹ (C-H), 2600 cm⁻¹ (O-H, Säure), 1679 cm⁻¹ (C=O, Amid), 1629 cm⁻¹ (Amid 1), 1535 cm⁻¹ (Amid 2)

MS: m/z (%): 199 (9) [M]⁺, 113 (12) [C₅H₅O₃]⁺, 86 (75) [C₃H₆O]⁺, 71 (47) [C₄H₇O]⁺, 57 (10) [C₂H₃NO]⁺, 55 (16) [C₃H₃O]⁺, 43 (100) [C₂H₃O]⁺

EA: C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199,25)	Ber.:	C 60,28	H 8,6	O 24,09	N 7,03
	Gef.:	C 60,19	H 8,49	O 24,42	N 6,90

Itaconsäure 4-heptylamid (14)

Schmp.: 126°C

Ausbeute: 41%

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 7,71 (1H, s, -NH-), 6,05 (1H, s, Ha1), 5,59 (1H, s, Ha2), 3,03 (2H, s, Hc), 2,97 (2H, q, Hf), 1,37-1,21 (10H, m, Hg, Hh, Hi, Hj, Hk), 0,82 (3H, t, J_{l-k} = 6,82, Hl)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100,6 MHz) δ [ppm] = 169,10 (1C, d), 167,63 (1C,e), 136,23 (1C,b), 126,47 (1C, a), 40,13 (1C, f), 31,19 (1C, j), 29,05 (1C, g), 28,37 (1C, i), 26,29 (1C, h), 22,00 (1C, k), 13,86 (1C, l)

FT-IR (Transmission): 3311 cm⁻¹ (Amid), 2951 cm⁻¹, 2864 cm⁻¹ (C-H), 2632 cm⁻¹ (O-H), 1680 cm⁻¹ (C=O, Amid), 1629 cm⁻¹ (Amid 1), 1534 cm⁻¹ (Amid 2)

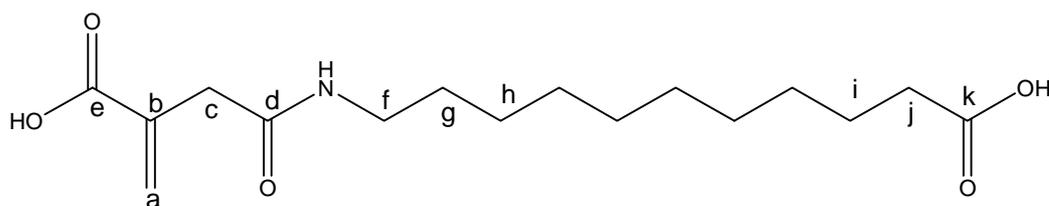
MS: m/z (%): 227 (7) [M]⁺, 113 (14) [C₃H₅O₃]⁺, 86 (88) [C₃H₆O]⁺, 68 (32) [C₄H₄O]⁺, 57 (100) [C₂H₃NO]⁺, 41 (95) [C₃H₅]⁺

EA: C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ (227,3)	Ber.:	C 63,41	H 9,31	O 21,12	N 6,16
	Gef.:	C 63,3	H 9,18	O 21,38	N 6,14

4.3.2 N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (15)

Itaconsäureanhydrid (1,12 g, 0,01 mol) wird mit der äquimolaren Menge 11-Amino-undecansäure (2 g, 0,01 mol) in 200 mL trockenem THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das Produkt als weißer Niederschlag an. Dieser wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

Bezeichnung der Protonen im NMR-Spektrum:



Schmp.: 107°C

Ausbeute: 74%

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 6,08 (1H, s, Ha1), 5,62 (1H, s, Ha2), 3,05 (2H, s, Hc), 3,01 (2H, q, J_{f-g} = 6,7 Hz, Hf), 2,17 (2H, t, J_{j-i} = 7,2 Hz, Hj), 1,48 (2H, dd, J_{i-j} = 7,2 Hz, Hi), 1,36 (2H, dd, J_{g-f} = J_{g-h} = 6,7 Hz, Hg), 1,23 (12H, s, -CH₂-)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100,6 MHz): 174,42 (1C, k), 169,09 (1C, e), 167,608 (1C, d), 136,24 (1C, b), 126,58 (1C, a), 40,13 (1C, f), 33,65 (1C, j), 30,39 (1C, g), 29,04-28,69 (5C, -CH₂-), 26,33 (1C, h), 24,47 (1C, i)

IR (KBr): 3340 cm⁻¹ (Amid), 2920 cm⁻¹, 2840 cm⁻¹ (C-H), 1680 cm⁻¹ (C=O Amid), 1630 cm⁻¹ (Amid 1), 1525 cm⁻¹ (Amid 2)

MS: m/z (%): 313 (4) [M], 295 (3) [C₁₆H₂₅NO₄], 268 (2) [C₁₅H₂₅NO₄]⁺, 112 (25) [C₅H₄O₃], 86 (16) [C₃H₆O]⁺, 55 (47) [C₃H₃O]⁺, 40 (100) [C₃H₄]

EA: C ₁₆ H ₂₇ NO ₅ (313,39)	Ber.:	C 61,32	H 8,68	O 25,53	N 4,47
	Gef.:	C 61,26	H 8,60	O 25,51	N 4,63

4.4 Enzymatische Umsetzungen

4.4.1 Enzymatische Umsetzungen an Itaconsäure und Itaconsäuredimethylester

4.4.1.1 Versuch der enzymatischen Veresterung von Itaconsäure mit Nonanol

0,195 g Itaconsäure (0,0015 mol), 0,216 g Nonanol (0,0015 mol) und 0,3 g des immobilisierten Enzyms aus *Candida antarctica* werden in 10 mL getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird für zwei Tage bei 40°C gerührt. Anschließend wird das Enzym abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Veresterung wird nicht beobachtet. Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie beweisen, daß die Edukte wieder isoliert wurden.

DC (Laufmittel: Essigsäureethylester): R_f = 0,5 (Itaconsäure), R_f = 0,62 (Nonanol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,42 (1H, s, Ha1), 5,79 (1H, s, Ha2), 3,62 (6H, t, HO-CH₂-, Nonanol), 3,31 (2H, s, Hc), 1,61-0,84 (m, Methylen- und Methylprotonen)

4.4.1.2 Versuch der enzymatischen Veresterung von Itaconsäure und Itaconsäuredimethylester mit Hexandiol

1,416 g Hexandiol (0,012 mol) und 1,896 g Itaconsäuredimethylester (0,012 mol) bzw. 1,56 g Itaconsäure (0,012 mol) werden zusammen mit 0,5g des immobilisierten Enzyms aus *Candida antarctica* in 50 mL getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird für zwei Tage bei 40°C gerührt. Das Enzym wird abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es findet keine Veresterung statt.

Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie beweisen, daß die Edukte wieder isoliert wurden.

Itaconsäure und Hexandiol

DC (Laufmittel: Essigsäureethylester): $R_f = 0,5$ (Itaconsäure), $R_f = 0,29$ (Hexandiol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,34 (1H, s, Ha1), 5,72 (1H, s, Ha2), 3,65 (4,7 H, t, H_{1(Hexandiol)}), 3,39 (2H, s, Hc), 1,70-1,38 (9,4 H, m, $-\text{CH}_2-$ (Hexandiol))

Itaconsäuredimethylester und Hexandiol

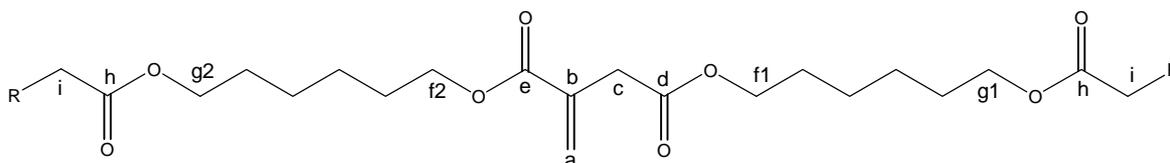
R_f -Werte DC (Laufmittel: Essigsäureethylester): $R_f = 0,7$ (Itaconsäuredimethylester), $R_f = 0,29$ (Hexandiol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,36 (1H, s, Ha1), 5,74 (1H, s, Ha2), 3,8 (3H, s, Hf1), 3,73 (3H, s, Hf2), 3,67 (4,5 H, t, H_{1(Hexandiol)}), 3,37 (2H, s, Hc) 1,7-1,4 (9H, m, $-\text{CH}_2-$ (Hexandiol))

4.4.2 Enzymatische Umsetzungen an Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat

1,2 mmol Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat, 3 mmol der entsprechenden Säure und 0,5 g des immobilisierten Enzyms aus *Candida antarctica* werden in 50 mL getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird 3 Tage lang bei 60°C gerührt. Dann wird das Enzym abfiltriert und mehrmals mit THF gewaschen, bevor das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen wird. Die Ester werden durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei ein Gemisch aus Petrolether und Essigester (10:3) als Laufmittel verwendet wird. Alle Ester liegen als gelbliche, viskose Öle vor.

Bezeichnung der Protonen:



Bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat (19)

Ausbeute: 86%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,31 (1H, s, Ha1), 5,70 (1H, s, Ha2), 4,18-4,05 (8H, m, Hf, Hg), 3,33 (2H, s, Hc), 2,37-2,27 (4H, m, Hi), 1,70-1,27 (52 H, m, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (6H, t, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm]: 173,95 (2C, h), 170,72 (1C, d), 166,17 (1C, e), 134,08 (1C, b), 128,05 (1C, a), 64,91 (2C, f), 64,10 (2C, g), 37,73 (1C, c), 33,96 (2C, i), 29,49 (18C, $-\text{CH}_2-$), 14,03 (2C, $-\text{CH}_3$)

IR (KBr): 2920 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} (C-H), 1730 cm^{-1} (C=O, Ester), 1630 cm^{-1} (C=C)

MS: m/z (%): 695 (1) $[\text{M}]^+$, 183 (30) $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}]^+$, 113 (17) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 101 (62) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3]^+$, 83 (100) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 55 (62) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$

EA: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_8$ (694,02)	Ber.:	C 70,85	H 10,73	O 18,42
	Gef.:	C 70,29	H 10,73	O 18,98

Bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat (20)

Ausbeute: 62%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,30-7,12 (10H, m, phenyl), 6,32 (1H, s, Ha1), 5,70 (1H, s, Ha2), 4,20-4,03 (8H, m, Hf, Hg), 3,34 (2H, s, Hc), 2,39-2,21 (4H, m, Hi), 1,70-1,11 (52 H, m, $-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm]: 173,91 (2C, h), 170,72 (1C, d), 166,18 (1C, e), 147,93 (2C, phenyl 1), 134,10 (1C, a), 128,15 (1C, b), 127,67 (4C, phenyl 2), 126,96 (4C, phenyl 3), 125,71 (2C, phenyl 4) 64,90 (2C, f), 64,11 (2C, g), 38,40 (1C, c), 34,05 (2C, i)

IR (KBr): 2940 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} (C-H), 1740 cm^{-1} (C=O, Ester), 1620 cm^{-1} (C=C), 760 cm^{-1} , 700 cm^{-1} (phenyl)

MS: m/z (%): 818 (2) $[\text{M}]^+$, 245 (28), $[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}]^+$, 145 (14) $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3]^+$, 101 (74) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3]^+$, 83 (100) $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 55 (70) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$

EA: C ₅₃ H ₈₂ O ₈ (847,21)	Ber.:	C 75,14	H 9,76	O 15,11
	Gef.:	C 75,72	H 9,33	O 14,95

Bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat (21)

Ausbeute: 64%

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,31 (1H, s, Ha1), 5,86-5,77 (2H, m, -CH₂-CH=CH₂), 5,70 (1H, s, Ha2), 5,03-4,92 (4H, m, -CH₂-CH=CH₂), 4,18-4,02 (8H, m, f, g), 3,33 (2H, s, Hc), 2,37-2,27 (4H, m, Hi), 2,05 (4H, q, -CH₂-CH=CH₂), 1,70-1,30 (40 H, m, -CH₂-)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz): δ [ppm]: 173,91 (2C, h), 170,69 (1C, d), 166,14 (1C, e), 139,07 (2C, -CH₂-CH=CH₂), 134,05 (1C, a), 128,04 (1C, b), 114,08 (2C, -CH₂-CH=CH₂), 64,79 (2C, f), 64,09 (2C, g), 37,68 (1C, c), 33,93 (2C, i)

IR (KBr): 2920 cm⁻¹, 2840 cm⁻¹ (C-H), 1740 cm⁻¹ (C=O, Ester), 1630 cm⁻¹ (C=C)

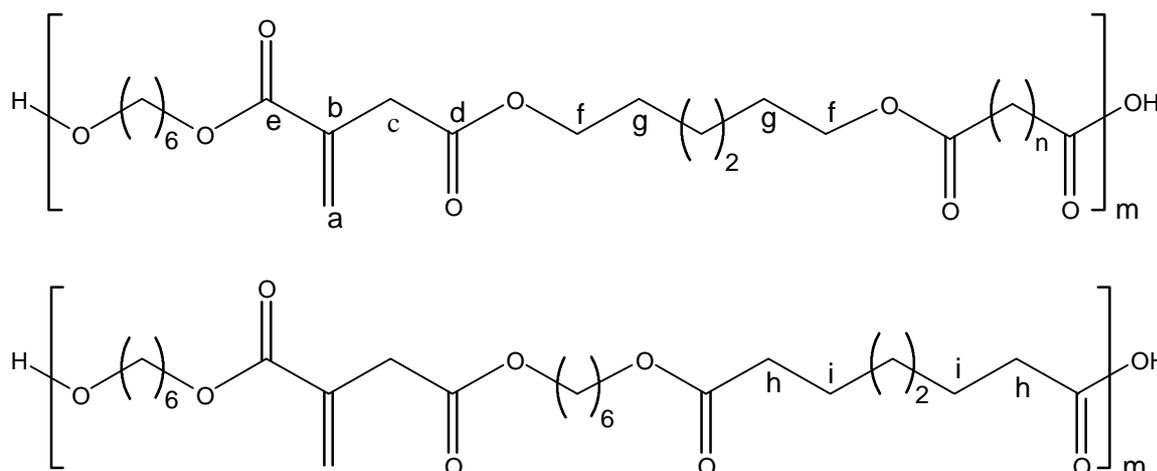
MS: m/z (%): 663 (3) [M-H]⁺, 662 (3) [M]⁺, 167 (9), [C₁₁H₁₉O]⁺, 113 (9) [C₅H₅O₃]⁺, 101 (24) [C₄H₃O₃]⁺, 83 (96) [C₄H₃O₂]⁺, 55 (100) [C₃H₃O]⁺

EA: C ₃₉ H ₆₆ O ₈ (662,94)	Ber.:	C 70,66	H 10,03	O 19,31
	Gef.:	C 69,97	H 9,78	O 20,25

4.4.2.1 Poly(hexamethylen adipat-alt-hexamethylen itaconat) (22)

0,495 g Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (0,0015 mol), 0,219 g Adipinsäure (0,0015 mol) und 0,3 g der immobilisierten Lipase aus *Candida antarctica* werden in 10 mL getrocknetem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 40°C gerührt. Anschließend wird das Enzym abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit verdünnter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und wiederum am Rotationsverdampfer abgezogen.

Bezeichnung der Protonen:



Ausbeute: 46%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,28 (1H, s, Ha1), 5,67 (1H, s, Ha2), 4,17-4,04 (6H, m, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3,82 (0,76H, m, $\text{HO}-\text{CH}_2-$), 3,3 (2H, s, Hc), 2,34-2,16 (4H, m, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$), 1,65-1,54 (m, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,4-1,11 (m, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

GPC (THF): $M_n = 2020$ $M_w = 2960$ $M_p = 2810$ $M_w/M_n = 1,47$

4.4.2.2 Poly(hexamethylen sebacat-alt-hexamethylen itaconat) (23)

1,32 g Itaconsäuredi(6-hydroxyhexyl)ester (0,004 mol), 2,02 g Sebacinsäure (0,01 mol) und 1 g der immobilisierten Lipase aus *Candida antarctica* werden in 25 mL getrocknetem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 40°C gerührt. Anschließend wird das Enzym abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in Chloroform aufgenommen und dreimal mit verdünnter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und wiederum am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 58%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,14 (1H, s, Ha1), 5,75 (1H, s, Ha2), 4,04-3,95 (6H, m, -CO-O-CH $_2$ -), 3,26 (2H, s, Hc), 2,21-2,12 (4H, m, -O-CO-CH $_2$ -), 1,5-1,43 (m, -O-CO-CH $_2$ -CH $_2$ -, -O-CH $_2$ -CH $_2$ -), 1,37-1,21 (m, -O-CO-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -, -O-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -)

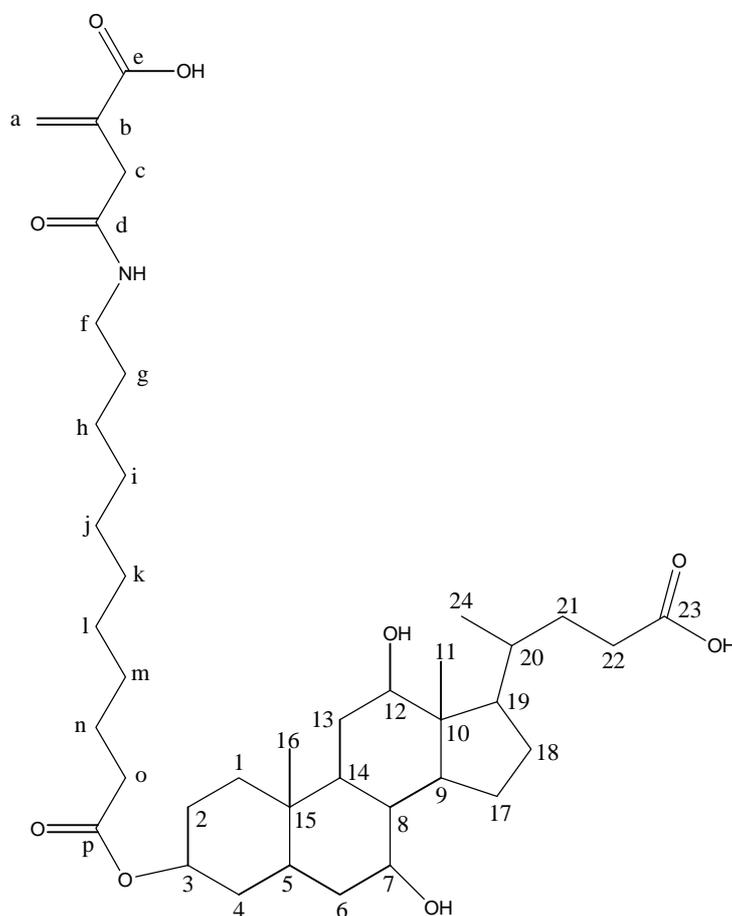
GPC (THF): $M_n = 13\,800$ $M_w = 14\,500$ $M_p = 15\,200$ $M_w/M_n = 1,05$

DSC (Heizrate: 10 K/min): $T_g = 28^\circ\text{C}$

4.4.3 Enzymatische Umsetzung an N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (24)

1,57 g N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (0,005 mol), 2,04 g (0,005 mol) Cholsäure und 0,5 g der immobilisierten Lipase aus *Candida antarctica* werden in 50 mL getrocknetem THF gelöst.

Das Reaktionsgemisch wird für eine Woche bei 50°C mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt. Anschließend wird das immobilisierte Enzym abfiltriert. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Ethylacetat) isoliert.



Ausbeute: 73%

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,13 (1H, s, Ha1), 5,64 (1H, s, Ha2), 4,46 (1H, s, C₃-H), 3,83 (1H, s, C₇-OH), 3,68 (1H, s, C₁₂-OH), 3,57 (1H, s, C₁₂-H), 3,53 (1H, s, C₇-H), 3,07 (2H, q, Hf), 3,02 (2H, s, Hc), 2,91-0,83 (m, -CH₂-, -CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100,6 MHz): 174,87 (1C, C₂₃), 172,31 (1C, p), 169,05 (1C, e), 167,60 (1C, d), 136,27 (1C, b), 126,51 (1C, a), 73,78 (1C, C₁₂), 7,96 (1C, C₃), 66,225 (1C, C₇)

MS: m/z (%): 689 (0,5) [M], 590 (1) [C₃₄H₅₆NO₇]⁺, 329 (3) [C₁₇H₃₁NO₅]⁺, 313 (4) [C₁₆H₂₇NO₅], 112 (33) [C₃H₄O₃], 69 (45) [C₄H₅O]⁺, 55 (85) [C₃H₃O]⁺, 40 (100) [C₃H₄]

EA: C ₃₉ H ₆₃ NO ₉ (689,92)	Ber.:	C 67,89	H 9,21	O 20,87	N 2,03
	Gef.:	C 67,14	H 9,84	O 21,08	N 1,94

4.5 Cyclodextrin Komplexe

4.5.1 Komplexe mit Itaconsäurediestern und Itaconsäure-4-monoestern

5 g (0,0037 mol) 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin werden in 10 mL Wasser gelöst. Der Itaconsäurediester oder Itaconsäure-4-monoester wird in äquimolarer Menge zugegeben und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen.

Die Komplexe mit Itaconsäuredi-n-butylester, Itaconsäuredicyclohexylester und Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat können nicht allein durch Rühren bei Raumtemperatur erhalten werden. In diesen Fällen wird die wäßrige Lösung für 15 min in ein Ultraschbad gestellt und anschließend für 12 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wird.

Itaconsäure-4-ethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (25)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 6,39 (1H, s, Ha1), 5,77 (1H, s, Ha2), 4,98 (7H, C₃-OH), 4,89 (7H, C₁-H), 4,14 (2H, q, J_{f-g} = 7,12 Hz, Hf), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,37 (21H, C₆-O-CH₃), 3,26 (2H, s, Hc), 3,27 (7H, C₂-H), 1,23 (3H, t, J_{g-f} = 7,12 Hz, Hg)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,32 (1H, s, Ha1), 5,82 (1H, s, Ha2), 5,21 (7H, C₃-OH), 5,01 (7H, C₁-H), 4,16 (2H, q, $J_{f-g} = 7,12$ Hz, Hf), 3,83 (7H, C₃-H), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,52 (21H, C₆-O-CH₃), 3,35 (7H, C₂-H), 1,22 (3H, t, $J_{g-f} = 7,12$ Hz, Hg)

FT-IR (Transmission): 3418 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1735 cm^{-1} (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäure-4-isopropylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (26)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,38 (1H, s, Ha1), 5,76 (1H, s, Ha2), 5,07-4,89 (15H, m, C₃-OH, C₁-H, Hf), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,37 (21H, C₆-O-CH₃), 3,27 (7H, C₂-H), 1,21 (6H, d, $J_{g-f} = 6,23$ Hz, Hg)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,31 (1H, s, Ha1), 5,77 (1H, s, Ha2), 5,20 (7H, C₃-OH), 5,00-4,94 (8H, m, C₁-H, Hf), 3,82 (7H, C₃-H), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,53 (21H, C₆-O-CH₃), 3,35 (7H, C₂-H), 1,23 (6H, d, $J_{g-f} = 6,15$ Hz, Hg)

FT-IR (Transmission): 3402 cm^{-1} (O-H), 2923 cm^{-1} (C-H), 1727 cm^{-1} (C=O), 1638 cm^{-1} (C=C), 1450 cm^{-1} (C-H), 1364 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäuredimethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (27)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,32 (1H, s, Ha1), 5,71 (1H, s, Ha2), 4,99 (7H, C₃-OH), 4,90 (7H, C₁-H), 3,64 (7H, C₂-O-CH₃), 3,39 (21H, C₆-O-CH₃), 3,29 (7H, C₂-H)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,36 (1H, s, Ha1), 5,86 (1H, s, Ha2), 5,20 (7H, C₃-OH), 5,00 (7H, C₁-H), 3,83 (7H, C₃-H), 3,63 (21H, C₂-O-CH₃), 3,55 (21H, C₆-O-CH₃), 3,37 (7H, C₂-H)

FT-IR (Transmission): 3410 cm^{-1} (O-H), 2924 cm^{-1} (C-H), 1721 cm^{-1} (C=O), 1639 cm^{-1} (C=C), 1449 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1195 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäurediethylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (28)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,32 (1H, s, Ha1), 5,69 (1H, s, Ha2), 5,00 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 4,91 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 4,22 (2H, q, $J_{\text{f1-g}} = 7,13$ Hz, Hf1), 4,16 (2H, q, $J_{\text{f2-g2}} = 7,15$ Hz, Hf2), 3,65 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,40 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,29 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,32-1,14 (6H, m, Hg)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,33 (1H, s, Ha1), 5,81 (1H, s, Ha2), 5,20 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,00 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,82 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,63 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,54 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,36 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,28-1,21 (6H, m, Hg)

FT-IR (Transmission): 3402 cm^{-1} (O-H), 2926 cm^{-1} (C-H), 1736 cm^{-1} (C=O), 1639 cm^{-1} (C=C), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1194 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäuredi-n-butylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (29)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,28 (1H, s, Ha1), 5,65 (1H, s, Ha2), 4,97-4,89 (14H, m, $\text{C}_3\text{-OH}$, $\text{C}_1\text{-H}$), 4,13 (2H, t, $J_{\text{f1-g}} = 6,62$ Hz, Hf1), 4,07 (2H, t, $J_{\text{f2-g2}} = 6,67$ Hz, Hf2), 3,62 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,37 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,30 (2H, s, Hc), 3,26 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,65-1,11 (8H, m, Hh, Hi), 0,92 (3H, t, Hj1), 0,90 (3H, t, Hj2)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,31 (1H, s, Ha1), 5,78 (1H, s, Ha2), 5,19 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,01 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 4,15-4,02 (4H, m, Hf), 3,85 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,65 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,52 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,38 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,6-1,23 (8H, m, Hh, Hi), 0,91-0,81 (6H, m, Hj)

FT-IR (Transmission): 3402 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1717 cm^{-1} (C=O), 1639 cm^{-1} (C=C), 1452 cm^{-1} (C-H), 1364 cm^{-1} (O-H), 1193 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäuredicyclohexylester/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (30)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,32 (1H, s, Ha1), 5,67 (1H, s, Ha2), 5,02-4,77 (16H, m, $\text{C}_3\text{-OH}$, $\text{C}_1\text{-H}$, Hf1, Hf2), 3,67 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,42 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,31 (1H, s, Hc), 3,31 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 2,08-1,29 (20H, m, Hg, Hh, Hi)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,25 (1H, s, Ha1), 5,87 (1H, s, Ha2), 5,19 (7H, C₃-OH), 5,00 (7H, C₁-H), 3,84 (7H, C₃-H), 3,64 (21H, C₂-O-CH₃), 3,56 (21H, C₆-O-CH₃), 3,36 (7H, C₂-H), 1,83-1,36 (20H, m, Hg, Hh, Hi)

FT-IR (Transmission): 3392 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1736 cm^{-1} (C=O), 1637 cm^{-1} (C=C), 1449 cm^{-1} (C-H), 1364 cm^{-1} (O-H), 1198 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Bis(6-hydroxyhexyl)itaconat/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (31)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,28 (1H, s, Ha1), 5,66 (1H, s, Ha2), 4,97-4,88 (14H, m, C₃-OH, C₁-H), 4,15-4,04 (4H, Hf1, Hf2), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,37 (21H, C₆-O-CH₃), 3,33 (1H, s, Hc), 3,26 (7H, C₂-H), 1,65-1,34 (16H, -CH₂-)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,29 (1H, s, Ha1), 5,83 (1H, s, Ha2), 5,20 (7H, C₃-OH), 5,01 (7H, C₁-H), 4,16-4,09 (4H, m, Hf1, Hf2), 3,81 (7H, C₃-H), 3,64 (21H, C₂-O-CH₃), 3,54 (21H, C₆-O-CH₃), 3,36 (7H, C₂-H), 1,67-1,3 (16H, m, -CH₂-)

FT-IR (Transmission): 3403 cm^{-1} (O-H), 2928 cm^{-1} (C-H), 1716 cm^{-1} (C=O), 1639 cm^{-1} (C=C), 1451 cm^{-1} (C-H), 1363 cm^{-1} (O-H), 1192 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

4.5.2 Komplexe mit Itaconsäureamiden

4 g (0,003 mol) 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin werden in 100 mL Wasser gelöst. Das entsprechende Itaconsäureamid wird in äquimolarer Menge zugegeben und die Lösung für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen.

Itaconsäure-4-propylamid/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (32)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,78 (1H, s, -NH-), 6,04 (1H, s, Ha1), 5,58 (1H, s, Ha2), 5,04 (7H, C₃-OH), 4,95 (7H, C₁-H), 3,53 (21H, C₂-O-CH₃), 3,48 (21H, C₆-O-CH₃), 3,36 (7H, C₂-H), 3,03 (2H, s, Hc), 2,98-2,93 (2H, m, Hf), 1,36 (2H, q, J_{g-h} = 7,31 Hz, Hg), 0,80 (3H, t, J_{h-g} = 7,31, Hh)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,14 (1H, s, Ha1), 5,64 (1H, s, Ha2), 5,14 (7H, C₃-OH), 4,93 (7H, C₁-H), 3,74 (7H, C₃-H), 3,54 (21H, C₂-O-CH₃), 3,44 (21H, C₆-O-CH₃), 3,27 (7H, C₂-H), 3,13 (1H, s, Hc), 3,03 (2H, t, Hf), 1,39-1,29 (2H, m, Hg), 0,88-0,72 (3H, m, Hh)

FT-IR (Transmission): 3308 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1712 cm^{-1} (C=O), 1657 cm^{-1} (Amid 1), 1546 cm^{-1} (Amid 2), 1450 cm^{-1} (C-H), 1364 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäure-4-pentylamid/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (33)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,74 (1H, s, -NH-), 6,03 (1H, s, Ha1), 5,56 (1H, s, Ha2), 5,04 (7H, C₃-OH), 4,96 (7H, C₁-H), 3,68 (7H, C₃-H), 3,53 (21H, C₂-O-CH₃), 3,47 (21H, C₆-O-CH₃), 3,35 (7H, C₂-H), 3,02 (1H, s, Hc), 3,00-2,95 (2H, m, Hf), 1,36 (6H, m, Hg, Hh, Hi), 0,82 (3H, t, J_{h-g} = 7,12, Hj)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,18 (1H, s, Ha1), 5,67 (1H, s, Ha2), 5,13 (7H, C₃-OH), 4,93 (7H, C₁-H), 3,74 (7H, C₃-H), 3,54 (21H, C₂-O-CH₃), 3,45 (21H, C₆-O-CH₃), 3,26 (7H, C₂-H), 3,13 (1H, s, Hc), 3,10-3,03 (2H, m, Hf), 1,54-1,18 (6H, m, Hg, Hf, Hi), 0,80-0,74 (3H, m, Hj)

FT-IR (Transmission): 3392 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1716 cm^{-1} (C=O), 1652 cm^{-1} (Amid 1), 1451 cm^{-1} (C-H), 1364 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Itaconsäure-4-heptylamid/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (34)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,02 (1H, s, Ha1), 5,53 (1H, s, Ha2), 5,04 (7H, C₃-OH), 4,96 (7H, C₁-H), 3,68 (7H, C₃-H), 3,53 (21H, C₂-O-CH₃), 3,48 (21H, C₆-O-CH₃), 3,36 (7H, C₂-H), 3,01 (1H, s, Hc), 3,00-2,9 (2H, m, Hf), 1,13 (10H, m, Hg-k), 0,83 (3H, t, J_{h-g} = 7,12, Hl)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,17 (1H, s, Ha1), 5,65 (1H, s, Ha2), 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,02 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,74 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,53 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,35 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,29 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 3,20 (1H, s, Hc), 3,17-3,12 (2H, m, Hf), 1,34-1,17 (10H, m, Hg-k), 0,86-0,84 (3H, m, Hl)

FT-IR (Transmission): 3420 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1734 cm^{-1} (C=O), 1638 cm^{-1} (Amid 1), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1216 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

4.5.3 Komplexierung von N-Itaconyl-11-aminoundecansäure

Zu einer äquimolaren Mischung aus N-Itaconyl-11-aminoundecansäure (1,873 g, 0,006 mol) und 2,6 Dimethyl- β -cyclodextrin (7,986 g, 0,006 mol) werden 100 mL Wasser gegeben und auf 40°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird solange THF zugegeben, bis alles gelöst ist.

Die Lösung wird für drei Tage bei 40°C gerührt, dann wird das THF am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Niederschlag wird abfiltriert und die klare wässrige Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt.

N-Itaconyl-11-aminoundecansäure/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex (35)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,04 (1H, s, Ha1), 5,57 (1H, s, Ha2), 5,03 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 4,96 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,68 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,53 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,47 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,36 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 3,02 (1H, s, Hc), 2,99-2,94 (2H, m, Hf), 1,44-0,1,12 (20H, m, $-\text{CH}_2-$)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,25 (1H, s, Ha1), 5,74 (1H, s, Ha2), 5,21 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,01 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,82 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,53 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,35 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,21 (1H, s, Hc), 3,17-3,14 (2H, m, Hf), 1,53-1,12 (20H, m, Methylenprotonen)

IR (Transmission): 3408 cm^{-1} (O-H), 2922 cm^{-1} (C-H), 1725 cm^{-1} (C=O), 1658 cm^{-1} (Amid 1), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1195 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

4.6 Polymere

4.6.1 Polymere der Itaconsäureester

Die Itaconsäureester werden in Essigsäureethylester (EE) polymerisiert. Die Monomerkonzentration beträgt 3 mol/L, die Initiatorkonzentration $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Der entsprechende Ester wird eingewogen und im EE gelöst. Die Lösung wird für zehn Minuten durch Einleitung von Stickstoff entgast, dann wird der Initiator Dibenzoylperoxid (BPO) zugegeben und der Kolben verschlossen. Die Reaktionslösung wird unter Rühren für 24 Stunden auf 70°C erhitzt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer wird aus Petrolether gefällt. Zur Reinigung wird das Polymer nocheinmal in Methanol gelöst und erneut aus Petrolether oder Diethylether gefällt.

Poly(monomethylitaconat) (36)

Ausbeute: 73%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,78-3,34 (m, Hf), 2,51-1,8 (m, Polymerrückgrad)

DSC (Heizrate: 10 K/min): Zers. bei 130°C

GPC: $M_n = 13800$ $M_w = 20600$ $M_w/M_n = 1,49$ $M_p = 21000$

Poly(monoethylitaconat) (37)

Ausbeute: 69%

$^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,21-3,82 (m, Hf), 3,0-1,8 (m, Polymerrückgrad), 1,23 (s, Methyl)

DSC (HR: 10 K/min): Zers. bei 130°C

GPC: $M_n = 41800$ $M_w = 42500$ $M_w/M_n = 1,02$ $M_p = 44200$

Poly(monoisopropylitaconat) (38)

Ausbeute: 77%

 $^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,49-3,44 (m, Hf), 2,74-1,85 (m, Polymerrückgrad), 1,23-1,14 (s, Methyl)

DSC (HR: 10 K/min): Zers. bei 115°C

GPC: $M_n = 15900$ $M_w = 20900$ $M_w/M_n = 1,31$ $M_p = 20500$ Poly(dimethylitaconat) (39)

Ausbeute: 74%

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,77–3,56 (m, Hf), 2,84-2,13 (m, Polymerrückgrad), 1,27 (s, Methyl)DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 70^\circ\text{C}$ GPC: $M_n = 16100$ $M_w = 25000$ $M_w/M_n = 1,55$ $M_p = 24800$ Poly(diethylitaconat) (40)

Ausbeute: 75%

 $^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,11-4,07 (m, Hf), 2,84-2,3 (m, Polymerrückgrad), 1,37-1,2 (m, Methyl)DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 38^\circ\text{C}$ GPC: $M_n = 13100$ $M_w = 22000$ $M_w/M_n = 1,68$ $M_p = 21300$ Poly(di-n-butylitaconat) (41)

Ausbeute: 82%

 $^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,06-3,77 (m, Hf), 2,92-2,04 (m, Polymerrückgrad), 1,83-0,86 (m, Methyl und Methylen)

DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 15^\circ\text{C}$

GPC: $M_n = 19200$ $M_w = 25600$ $M_w/M_n = 1,33$ $M_p = 20500$

4.6.2 Polymerisation der Itaconsäureamide

5 mmol des entsprechenden Amids werden in 3 mL THF gelöst. Die Lösung wird für 10 Minuten durch Einblasen von Stickstoff entgast. Dann werden 0,015 g AIBN (Initiatorkonzentration 0,03 mol/l) zugegeben und die Lösung auf 60°C erhitzt. Nach 24 Stunden wird das Polymer aus Diethylether gefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Poly(itaconsäure-4-propylamid) (42)

Ausbeute: 59%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,77 (-NH-), 3,03 (Hc), 2,98-2,10 (Polymerrückgrad), 1,35 (Hg), 0,80 (Hh)

GPC: $M_n = 9930$ $M_w = 10100$ $M_w/M_n = 1,02$ $M_p = 11300$

Poly(itaconsäure 4-pentylamid) (43)

Ausbeute: 62%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,74 (-NH-), 3,03 (Hc), 2,98-2,10 (Polymerrückgrad), 1,48-1,18 (Hg, Hh, Hi), 0,82 (Hj)

GPC: $M_n = 7170$ $M_w = 8220$ $M_w/M_n = 1,15$ $M_p = 6440$

Poly(itaconsäure 4-heptylamid) (44)

Ausbeute: 54%

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,72 (-NH-), 3,02 (Hc), 2,87-2,05 (Polymerrückgrad), 1,37-1,20 (Hg, Hh, Hi, Hj, Hk), 0,82 (Hl)

GPC: $M_n = 6290$ $M_w = 10300$ $M_w/M_n = 1,64$ $M_p = 10800$

4.6.3 Copolymere

Die Copolymerisation der Itaconsäuremono- und diester erfolgt in Essigsäureethylester (EE). Die Gesamtmonomerkonzentration beträgt 3 mol/L, die Initiatorkonzentration $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Der entsprechende Ester wird eingewogen und im EE gelöst. Die Lösung wird für zehn Minuten durch Einleitung von Stickstoff entgast, dann wird der Initiator Dibenzoylperoxid (BPO) zugegeben und der Kolben verschlossen. Die Reaktionslösung wird unter Rühren für ca. fünf Stunden auf 70°C erhitzt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer wird aus Petrolether gefällt. Zur Reinigung wird das Polymer nocheinmal in Methanol gelöst und erneut aus Petrolether oder Diethylether gefällt.

Tabelle 42: GPC-Werte der Copolymere (Polystyrolstandard).

Polymer	Monoester	Diester	M_n	M_w	M_w/M_n
PMM1	Methyl	Methyl	9270	12000	1,29
PMM2	Methyl	Methyl	12800	17100	1,34
PMM3	Methyl	Methyl	6300	10800	1,71
PMM4	Methyl	Methyl	7510	13800	1,84
PEM1	Ethyl	Methyl	14800	25900	1,75
PEM2	Ethyl	Methyl	18400	41300	2,24
PEM3	Ethyl	Methyl	8110	13300	1,64
PEM4	Ethyl	Methyl	8820	13800	1,56
PIM1	Isopropyl	Methyl	12000	19200	1,6
PIM2	Isopropyl	Methyl	14800	20800	1,41
PIM3	Isopropyl	Methyl	11800	19900	1,69
PIM4	Isopropyl	Methyl	11500	20700	1,80
PME1	Methyl	Ethyl	38800	58300	1,50
PME2	Methyl	Ethyl	11200	16400	1,46
PME3	Methyl	Ethyl	10200	17700	1,74
PME4	Methyl	Ethyl	6700	17400	2,59
PMI1	Methyl	Isopropyl	14900	21100	1,42
PMI2	Methyl	Isopropyl	9290	13900	1,50
PMI3	Methyl	Isopropyl	6060	13700	2,26
PEI1	Ethyl	Isopropyl	12700	19700	1,55
PEI2	Ethyl	Isopropyl	9160	16400	1,78
PEI3	Ethyl	Isopropyl	14800	26600	1,80
PEI4	Ethyl	Isopropyl	6930	12200	1,76

Die Copolymerzusammensetzung kann durch Titration einer methanolischen Lösung des Polymeren mit methanolischer KOH-Lösung bestimmt werden. Dazu werden 50 mg des Copolymeren in 2 mL Methanol gelöst und mit 0,1 n methanolischer KOH titriert. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt grafisch aus der Titrationskurve.

In der folgenden Tabelle sind Einwaageverhältnis (M_1/M_2) der Monomere, das Einbauverhältnis der Monomere im Polymeren (m_2/m_1) und die sich daraus ergebenden Linearisierungsparameter zusammengefaßt. F und G sind die Werte, die bei der Fineman-Ross-Linearisierung gegeneinander aufgetragen werden. Bei der Kelen-Tüdös-Linearisierung werden $F/\alpha + F$ und $G/\alpha + F$ gegeneinander aufgetragen. Die in der Tabelle angegebenen Fehler wurden gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ermittelt. Der Index 1 ist immer dem Itaconsäuremonoester zugeordnet, der Index 2 entsprechend dem Diester.

Polymer	M_1/M_2	m_2/m_1	F	G	$F/\alpha + F$	$G/\alpha + F$
PMM1	0,2552	0,1712	$0,37 \pm 0,05$	$-1,23 \pm 0,08$	$0,219 \pm 0,007$	$-0,71 \pm 0,08$
PMM2	0,6437	0,6878	$0,60 \pm 0,03$	$-0,29 \pm 0,01$	$0,308 \pm 0,002$	$-0,15 \pm 0,01$
PMM3	1,4917	1,7264	$1,28 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,02$	$0,488 \pm 0,001$	$0,24 \pm 0,01$
PMM4	4,0260	3,368	$4,81 \pm 0,08$	$2,83 \pm 0,07$	$0,781 \pm 0,004$	$0,45 \pm 0,02$
PEM1	0,2356	0,1841	$0,30 \pm 0,04$	$-1,04 \pm 0,15$	$0,215 \pm 0,006$	$-0,74 \pm 0,15$
PEM2	0,9794	0,7572	$0,61 \pm 0,03$	$-0,22 \pm 0,01$	$0,356 \pm 0,002$	$-0,13 \pm 0,01$
PEM3	1,6620	1,8149	$1,52 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,02$	$0,579 \pm 0,002$	$0,28 \pm 0,01$
PEM4	4,1481	4,2698	$4,03 \pm 0,11$	$3,17 \pm 0,08$	$0,785 \pm 0,003$	$0,62 \pm 0,02$
PIM1	0,2453	0,2763	$0,22 \pm 0,02$	$-0,64 \pm 0,06$	$0,214 \pm 0,002$	$-0,63 \pm 0,09$
PIM2	0,6425	0,8526	$0,48 \pm 0,02$	$-0,111 \pm 0,006$	$0,377 \pm 0,001$	$-0,09 \pm 0,006$
PIM3	1,5193	2,0947	$1,10 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,02$	$0,579 \pm 0,001$	$0,42 \pm 0,02$
PIM4	3,6149	4,4626	$2,93 \pm 0,08$	$2,80 \pm 0,08$	$0,786 \pm 0,003$	$0,75 \pm 0,03$
PME1	0,2341	1,2755	$0,04 \pm 0,001$	$0,050 \pm 0,002$	$0,1067 \pm 0,0001$	$0,136 \pm 0,008$
PME2	0,6782	1,3434	$0,34 \pm 0,01$	$0,173 \pm 0,006$	$0,4877 \pm 0,0005$	$0,25 \pm 0,01$
PME3	1,9518	2,0572	$1,85 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,03$	$0,837 \pm 0,002$	$0,45 \pm 0,02$
PME4	3,6848	4,5201	$3,01 \pm 0,07$	$2,86 \pm 0,06$	$0,893 \pm 0,002$	$0,85 \pm 0,03$
PMI1	0,5449	1,9930	$0,149 \pm 0,005$	$0,271 \pm 0,009$	$0,2237 \pm 0,0002$	$0,41 \pm 0,02$
PMI2	0,9574	2,8509	$0,322 \pm 0,009$	$0,62 \pm 0,02$	$0,3835 \pm 0,0003$	$0,74 \pm 0,03$
PMI3	3,8436	8,2480	$1,79 \pm 0,04$	$3,38 \pm 0,08$	$0,776 \pm 0,001$	$1,46 \pm 0,04$
PEI1	0,2543	0,8376	$0,077 \pm 0,005$	$-0,049 \pm 0,003$	$0,1307 \pm 0,0003$	$-0,084 \pm 0,006$
PEI2	0,6820	2,4988	$0,188 \pm 0,006$	$0,41 \pm 0,01$	$0,2683 \pm 0,0002$	$0,58 \pm 0,03$
PEI3	1,4184	3,0916	$0,651 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$	$0,5591 \pm 0,0006$	$0,82 \pm 0,03$
PEI4	4,0085	4,7069	$3,41 \pm 0,09$	$3,16 \pm 0,09$	$0,869 \pm 0,003$	$0,80 \pm 0,03$

Tabelle 43: Einwaage und Einbauverhältnis der Monomere und die sich daraus ergebenden Linearisierungsparameter (Fehler bestimmt durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung)

4.6.4 Hydrogele

4.6.4.1 Polymerisation in Lösung

0,05 mol des Itaconsäuremonomers und 0,0025 mol (5 mol-%) Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) werden in 17,5 mL THF gelöst. Die Lösung wird durch Einleitung von Stickstoff für zehn Minuten entgast. Dann werden 0,086 g AIBN zugegeben. Die Lösung wird für 24 Stunden bei 60°C gerührt. Im Verlauf dieser Zeit bildet sich ein Gel, das im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird.

Poly(itacnosäure-4-methylester-co-ethylenglycoldimethacrylat) PMV1 (51)

IR (Transmission): 3000-2750 cm^{-1} (C-H), 2616 cm^{-1} (O-H, Säure), 1722 cm^{-1} (C=O, Ester), 1686 cm^{-1} (C=O, Säure), 1198 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} (C-O)

Poly(itacnosäure-4-isopropylester-co-ethylenglycoldimethacrylat) PIV1 (52)

IR (Transmission): 3500-2700 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} (O-H, Säure), 1722 cm^{-1} (C=O, Ester), 1696 cm^{-1} (C=O, Säure), 1164 cm^{-1} , 1144 cm^{-1} (C-O)

Poly(itaconsäure-4-(2-hydroxyethyl)ester-co-ethylenglycoldimethacrylat) P4HEV1 (53)

IR (Transmission): 3500-3000 cm^{-1} (O-H), 2920 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} (O-H, Säure), 1705 cm^{-1} (C=O, Ester), 1684 cm^{-1} (C=O, Säure), 1195 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} (C-O)

4.6.4.2 Polymerisation in Substanz

7 mmol des Monomeren werden mit 0,035 mmol (0,5 mol-%) des Vernetzers vermischt. Die Mischung wird durch Einleiten von Stickstoff entgast, dann werden 0,5 gew-% Dibenzoylperoxid zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und für zunächst auf 40°C geheizt. Nach drei Stunden wird die Temperatur auf 50°C und nach weiteren drei Stunden auf 60°C erhöht. Nach 48 Stunden bei 60°C wird noch einmal für 12 Stunden auf 80°C geheizt, dann läßt man die Lösung langsam abkühlen.

Poly(itaconsäure 4-methylester-co-ethylenglycoldimethacrylat) PMV2 (51)

Vernetzer: EGDMA

IR (Transmission): 3000 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 2841 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} (O-H, Säure), 1722 cm^{-1} (C=O, Ester), 1685 cm^{-1} (C=O, Säure), 1635 cm^{-1} (C=C), 1198 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} (C-O), 824 cm^{-1} (C=C)

Poly(itaconsäure 4-(2-hydroxyethyl)ester-co-ethylenglycoldimethacrylat) P4HEV2 (53)

Vernetzer: EGDMA

IR (Transmission): 3500-3500 cm^{-1} (O-H), 2940 cm^{-1} (C-H), 2620 cm^{-1} 1705 cm^{-1} (C=O, Ester), 1688 cm^{-1} (C=O, Säure), 1203 cm^{-1} , 1147 cm^{-1} (C-O),

Poly(itaconsäuredi(2-hydroxyethyl)ester-co-ethylenglycoldimethacrylat) PDHEV1 (54)

Vernetzer: EGDMA

IR (Transmission): 3500-3100 cm^{-1} (O-H), 2952 cm^{-1} (C-H), 1717 cm^{-1} (C=O, Ester), 1249 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Poly(2-hydroxyethylmethacrylat-co-ethylenglycoldimethacrylat), PHEMA1 (56)

Vernetzer: EGDMA

IR (Transmission): 3500-3000 cm^{-1} (O-H), 2936 cm^{-1} (C-H), 2630 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} (C=O, Ester), 1243 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} (C-O)

Poly(2-hydroxyethylmethacrylat-co- α,ω -bisitaconylpolyethylenglycol) PHEMA2 (57)Vernetzer: α,ω -Bisitaconylpolyethylenglycol (IV1, 55)

IR (Transmission): 3500-3000 cm^{-1} (O-H), 2944 cm^{-1} (C-H), 1700 cm^{-1} (C=O, Ester), 1243 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} (C-O)

Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) PHEMA4 (58)

Vernetzer: ohne

IR (Transmission): 3500-3000 cm^{-1} (O-H), 2944 cm^{-1} (C-H), 1704 cm^{-1} (C=O, Ester), 1242 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} (C-O)

4.6.4.3 Synthese des Vernetzers **a,w-Bisitaconylpolyethylenglycol (55)**

Itaconsäureanhydrid (2,24g, 0,02 mol) und Polyethylenglycol (M = 300, 3g, 0,01 mol) werden für drei Stunden in 50 mL Toluol zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mehrmals mit Wasser extrahiert. Dann wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig THF aufgenommen und durch Säulenchromatographie gereinigt. (Laufmittel: EE).

Ausbeute: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 6,37 (1H, s, Ha1), 5,74 (1H, s, Ha2), 4,37-4,26 (4H, m, Hf), 3,75-3,65 (20 H, m, Hg), 3,38 (1H, s, Hc)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ [ppm] = 171,51 (2C, d), 170,32 (2C, e), 137,33 (2C, b), 125,74 (2C, a), 69,53 (10 C, g), 67,58 (2C, f), 36,31 (2C, c)

IR (Transmission): 3500-3000 cm^{-1} (O-H), 2942 cm^{-1} (C-H), 1708 cm^{-1} (C=O, Ester), 1241 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} (C-O)

4.6.5 Polymerisation der enzymatisch synthetisierten Monomere

4.6.5.1 Homopolymerisation

Die Polymerisation von **19**, **20** und **21** wird in THF mit AIBN als Initiator durchgeführt. Die Monomerkonzentration ist 3 mol/L, die Initiatorkonzentration ist $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Zuerst wird das Monomer eingewogen und in THF gelöst. Die THF-Lösung wird dann für zehn Minuten durch die Einleitung von Stickstoff entgast, bevor der Initiator zugegeben wird. Der Kolben wird verschlossen und für 24 Stunden auf 60°C erhitzt. Das Polymer wird aus Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

Poly(bis(6-dodecanoyloxyhexyl)itaconat) (59)

Ausbeute: 25%

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,07-4,02 (8H, m, Hf, Hg), 2,37-2,27 (4H, m, Hi), 2,17 (2H, s, Hc), 1,71-1,27 (52H, m, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (6H, t, $-\text{CH}_3$) $M_w = 5590$ $M_n = 3790$ $M_w/M_n = 1,47$ DSC (HR: 10 K/min): Schmp₁. = -5°C , Schmp₂. = 33°C Poly(bis(6-phenylundecanoyloxyhexyl)itaconat) (60)

Ausbeute: 29%

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,28-7,12 (10H, m, phenyl), 4,18-4,05 (8H, m, Hf, Hg), 2,49-2,23 (8H, Hi, Hc), 1,7-1,16 (52 H, CH_2) $M_w = 3550$ $M_n = 1930$ $M_w/M_n = 1,84$ DSC (HR: 10 K/min): Schmp₁. = -44°C Poly(bis(6-(10-undecenoyl)oxyhexyl)itaconat) (61)

Ausbeute: 30%

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5,86-5,77 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,02-4,92 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,07-4,02 (8H, m, Hf, Hg), 2,45-2,27 (6H, m, Hi, Hc), 2,05 (4H, q, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,71-1,16 (40 H, m, CH_2) $M_w = 11200$ $M_n = 6480$ $M_w/M_n = 1,73$ DSC (HR: 10 K/min): Schmp₁. = -42°C , Schmp₂. = -23°C

4.6.5.2 Copolymerisation

Die Copolymerisation von Styrol und den Itaconsäuremonomeren **19**, **20**, und **21** wird in n-Hexan mit AIBN als Initiator durchgeführt. (Monomerkonzentration 1,5 mol/L, Initiatorkonzentration $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Styrol und Itaconsäuremonomer werden im Molverhältnis 40 : 1 eingewogen, in n-Hexan gelöst und die Lösung für zehn Minuten durch Einleitung von Stickstoff entgast. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und für 24 Stunden auf 60°C erhitzt. Das Polymer wird aus Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet.

Poly(bis(6-dodecanyloxyhexyl)itaconat-co-styrol) (**62**)

Ausbeute: 35%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,27-6,35 (CH_{arom} , Styrol), 4,15-4,0 (Hf, Hg), 3,37 (Hc), 2,37-0,9 ($-\text{CH}_2-$)

$M_w = 197400$ $M_n = 85200$ $M_w / M_n = 2,31$

Molverhältnis **19** : Styrol = 1 : 100 (berechnet aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum)

DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 67^\circ\text{C}$

Poly(bis(6-phenylundecanyloxyhexyl)itaconat-co-styrol) (**63**)

Ausbeute: 66%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,27-6,37 (CH_{arom} , Styrol, Phenyl), 4,1-3,94 (Hf, Hg), 3,36 (Hc), 1,88-1,14 ($-\text{CH}_2-$)

$M_w = 70700$ $M_n = 13400$ $M_w / M_n = 5,27$

Molverhältnis: **20** : Styrol = 1 : 125 (berechnet aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum)

DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 72^\circ\text{C}$

Poly(bis(6-(10-undecenyl)oxyhexyl)itaconat-co-styrol) (64)

Ausbeute: 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7,27-6,37 (CH_{arom} , Styrol), 5,98-5,75 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,05-4,9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,15-4,0 (Hf, Hg), 3,36 (Hc), 2,06-0,84 ($-\text{CH}_2-$)

 $M_w = 59100$ $M_n = 9360$ $M_w / M_n = 6,31$ Molverhältnis: **21** : Styrol = 1 : 125 (berechnet aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum)DSC (HR: 10 K/min): $T_g = 66^\circ\text{C}$ **4.6.6 Polymere der Cyclodextrin Komplexe****4.6.6.1 Polymerisation**

1 g der monomeren Einschlußverbindung wird in 10 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird für zehn Minuten durch Einblasen von Stickstoff entgast. Dann wird eine Mischung aus 8,1 mg ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 3,6 mg ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) KHSO_3 zugegeben und die Lösung für 24 Stunden bei 60°C gerührt. Wenn sich kein Niederschlag bildet, wird das Wasser anschließend am Rotationsverdampfer abgezogen.

Poly(itaconsäure-4-ethylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex(PME/CD, **65**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,02 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 4,3-3,65 (m, Hf, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,64 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,52 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,21-1,01 (m, Hg)

FT-IR (Transmission): 3313 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1725 cm^{-1} (C=O), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

GPC:

 $M_n = 132700$ $M_w = 135700$ $M_w/M_n = 1,02$ $M_p = 128500$

Poly(itaconsäure-4-isopropylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PMI/CD, **66**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,01 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,83 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,64 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,53 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,22-1,11 (Hg)

FT-IR (Transmission): 3402 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1727 cm^{-1} (C=O), 1451 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

GPC: $M_n = 128100$ $M_w = 146000$ $M_w/M_n = 1,14$ $M_p = 125600$

Poly(itaconsäuredimethylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PDM/CD, **67**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5,00 ($\text{C}_3\text{-OH}$), 4,92 ($\text{C}_1\text{-H}$), 3,65 ($\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,40 ($\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,29 ($\text{C}_2\text{-H}$), 3,22 – 2,29 (Polymerrückgrad)

FT-IR (Transmission): 3412 cm^{-1} (O-H), 2969 cm^{-1} (C-H), 1736 cm^{-1} (C=O), 1451 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1197 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

GPC: $M_n = 56700$ $M_w = 57100$ $M_w/M_n = 1,01$ $M_p = 54400$

Poly(itaconsäurediethylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PDE/CD, **68**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5,01 ($\text{C}_3\text{-OH}$), 4,92 ($\text{C}_1\text{-H}$), 3,65 ($\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,41 ($\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,29 ($\text{C}_2\text{-H}$), 3,23 – 2,38 (Polymerrückgrad), 1,30-1,15 (Hg)

FT-IR (Transmission): 3408 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1736 cm^{-1} (C=O), 1448 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1216 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

GPC: $M_n = 237100$ $M_w = 256900$ $M_w/M_n = 1,08$ $M_p = 312700$

Poly(itaconsäuredi-n-butylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex(PDB/CD, **69**)

(Fällt während der Polymerisation aus. Der abgetrennte Niederschlag enthält kein Cyclodextrin)

$^1\text{H-NMR}$ (Methanol- d_4 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,08-3,72 (m, Hf), 2,95-2,12 (m, Polymerrückgrad), 1,63-0,78 (m, Methyl und Methylen)

FT-IR (Transmission): 2927 cm^{-1} (C-H), 1735 cm^{-1} (C=O), 1451 cm^{-1} (C-H), 12193 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

GPC: $M_n = 161300$ $M_w = 204100$ $M_w/M_n = 1,27$ $M_p = 198000$

Poly(bis(6-hydroxyhexyl)itaconat)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(Polymerisiert nicht, man erhält isoliert das Edukt)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 6,30 (1H, s, Ha1), 5,83 (1H, s, Ha2), 5,20 (7H, C₃-OH), 5,01 (7H, C₁-H), 4,16-4,09 (4H, m, Hf1, Hf2), 3,81 (7H, C₃-H), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,54 (21H, C₆-O-CH₃), 3,36 (7H, C₂-H), 1,67-1,3 (16H, m, Methylenprotonen)

FT-IR (Transmission): 3394 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1717 cm^{-1} (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C), 1451 cm^{-1} (C-H), 1363 cm^{-1} (O-H), 1193 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

Poly(itaconsäuredicyclohexylester)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex(PDC/CD, **70**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,21 (7H, C₃-OH), 5,02 (7H, C₁-H), 3,83 (7H, C₃-H), 3,62 (21H, C₂-O-CH₃), 3,53 (21H, C₆-O-CH₃), 3,35 (7H, C₂-H), 1,92-1,19 (m, Hg, Hh, Hi)

FT-IR (Transmission): 3392 cm^{-1} (O-H), 2927 cm^{-1} (C-H), 1736 cm^{-1} (C=O), 1447 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1197 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} (C-O)

GPC: $M_n = 518900$ $M_w = 880100$ $M_w/M_n = 1,7$ $M_p = 557200$

Poly(itaconsäure-4-propylamid)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PA3/CD, **71**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,02 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,83 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,64 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 5,2 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,73-0,79 (m, Hg, Hh)

FT-IR (Transmission): 3391 cm^{-1} (O-H), 2924 cm^{-1} (C-H), 1708 cm^{-1} (C=O), 1657 cm^{-1} (Amid 1), 1546 cm^{-1} (Amid 2), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1196 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Poly(itaconsäure-4-pentylamid)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PA5/CD, **72**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,02 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,83 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,65 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,53 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 2,74-0,81 (m, Hg, Hh, Hi, Hj)

FT-IR (Transmission): 3402 cm^{-1} (O-H), 2926 cm^{-1} (C-H), 1726 cm^{-1} (C=O), 1652 cm^{-1} (Amid 1), 1451 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1193 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Poly(itaconsäure-4-heptylamid)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PA7/CD, **73**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,22 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,02 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,83 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,62 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,52 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,43-1,17-0,84 (m, Hg-l)

FT-IR (Transmission): 3408 cm^{-1} (O-H), 2900 cm^{-1} (C-H), 1735 cm^{-1} (C=O), 1637 cm^{-1} (Amid 1), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1195 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

Poly(N-itaconyl-11-aminoundecansäure)/Dimethyl- β -cyclodextrin Komplex

(PA11/CD, 74)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): δ [ppm] = 5,21 (7H, $\text{C}_3\text{-OH}$), 5,01 (7H, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,82 (7H, $\text{C}_3\text{-H}$), 3,62 (21H, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$), 3,53 (21H, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$), 3,35 (7H, $\text{C}_2\text{-H}$), 1,72-1,12 (m, $-\text{CH}_2-$)

IR (Transmission): 3393 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1727 cm^{-1} (C=O), 1639 cm^{-1} (Amid 1), 1450 cm^{-1} (C-H), 1365 cm^{-1} (O-H), 1195 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} (C-O)

4.6.6.2 Enzymatische Abspaltung des Cyclodextrins

0,25 g der Polymeren werden in 10 mL Wasser gelöst. Dann werden 2,5 mL Enzymlösung (Amyloglucosidasen aus *Aspergillus niger*) zugegeben. Die Lösung wird bei 40°C für 24 Stunden gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen.

Poly(itaconsäure-4-ethylester)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,5-3,3 (m, Hf), 2,9-2,1 (Polymerrückgrad), 1,15-1,00 (m, Hg)

GPC: $M_n = 26700$ $M_w = 28600$ $M_w/M_n = 1,07$ $M_p = 27100$

Poly(itaconsäure-4-isopropylester)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,3-3,5 (m, Hf), 2,5-1,9 (Polymerrückgrad), 1,22-1,11 (Hg)

GPC: $M_n = 21400$ $M_w = 24100$ $M_w/M_n = 1,13$ $M_p = 22000$

Poly(itaconsäuredimethylester)

(Abspaltung des Cyclodextrins nicht komplett)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5,00 ($\text{C}_3\text{-OH}$), 4,01-3,2 (m, $\text{C}_1\text{-H}$, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_2\text{-H}$, Hf), 3,22 – 2,29 (Polymerrückgrad)

GPC: $M_n = 51500$ $M_w = 54800$ $M_w/M_n = 1,06$ $M_p = 54200$

Poly(itaconsäurediethylester)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,8-3,4 (Hf), 3,23 – 2,38 (Polymerrückgrad), 1,30-1,15 (Hg)

GPC: $M_n = 106400$ $M_w = 124300$ $M_w/M_n = 1,17$ $M_p = 105200$

Poly(itaconsäure-4-propylamid)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 5,25-5,0 ($\text{C}_3\text{-OH}$, $\text{C}_1\text{-H}$), 3,95-3,1 ($\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_2\text{-H}$, Hf), 1,73-0,79 (m, Hg, Hh)

GPC: $M_n = 25600$ $M_w = 28400$ $M_w/M_n = 1,11$ $M_p = 25800$

Poly(itaconsäure-4-pentylamid)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 4,02-3,22 (m, $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_2\text{-H}$, Hf), 2,5-2,0 (Polymerrückgrad), 1,74-0,81 (m, Hg, Hh, Hi, Hj)

GPC: $M_n = 11700$ $M_w = 15400$ $M_w/M_n = 1,32$ $M_p = 14700$

Poly(itaconsäure-4-heptylamid)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 3,9-3,2 ($\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_2\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_6\text{-O-CH}_3$, $\text{C}_2\text{-H}$, Hf), 2,63-2,11 (Polymerrückgrad), 1,43-1,17-0,84 (m, Hg-l)

GPC: $M_n = 18100$ $M_w = 22200$ $M_w/M_n = 1,23$ $M_p = 21200$

5 Literatur

- ¹ B.E.Tate in *Adv. in Polymer.Sci.* **5**, 214-232 (1967)
- ² B.E.Tate in *Encyclopaedia of Poymer Science and Engineering*, 2nd Edtion, , Wiley-Interscience, New York, 1987 Vol.13, 865-873
- ³ Ullmann, (5) A1, 161-176, A9, 441-454,
- ⁴ B.E.Tate, in E.C.Leonard, ed., *Vinyl and Diene Monomers*, Wiley-Interscience, New York,1979, pp 206-261
- ⁵ K.Yahiro, S.Shibata, S.Jia, Y.Park, M.Okabe, *J.Ferm.Bioeng.* **84**, 375-377 (1997)
- ⁶ J.M.G.Cowie, S.A.E.Henshall, I.J.McEwen, J.Velickovic, *Polymer* **18**, 612-616 (1977)
- ⁷ P.Ferraboschi, E.Santaniello, *Tetrahedron* **50**, 3251-3258 (1994)
- ⁸ C.S.Marvel, T.H.Shepherd, *J.Org.Chem.* **24**, 599-605 (1959)
- ⁹ S.Nagai, K.Yoshida, *Chem.High Polymers, Japan* **17**, 746 (1960)
- ¹⁰ M.R:Lock, M.S.El-Aasser, A.Klein, J.W.Vanderhoff, *J.Appl.Polym.Sci.* **39**, 2129-2140 (1990)
- ¹¹ D.Braun, I.A.A.El Sayed, *Makromol.Chem.* **96**, 100-121 (1966)
- ¹² J.E.O'Donnell, *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **5**, 489-494 (1984)
- ¹³ J.Velickovic, S.Vasovic, *Makromol.Chem.* **153**, 207-218 (1972)
- ¹⁴ I.G.Popovic et al., *Macromol.Chem.Phys.* **200**, 2421-2427 (1999)
- ¹⁵ T.Sato et al., *Macromol. Chem.* **192**, 2909-2914 (1991)
- ¹⁶ T.Otsu, H.Watanabe, *Eur.Polym.J.* **29**, 167-174 (1993)
- ¹⁷ Z.Yang, T.Otsu, *Macromol.Chem.Rapid Com.* **12**, 205-209 (1991)
- ¹⁸ T.Otsu, K.Yamagishi, A.Matsumoto, M.Yoshiola, H.Watanabe, *Macromolecules* **26**, 3026-3029 (1993)
- ¹⁹ J.M.G.Cowie, *Pure&Appl.Chem.* **51**, 2331-2343 (1979)
- ²⁰ J.M.G.Cowie, Z.Haq, *Br.Polm.J.* 241-245 (1977)
- ²¹ J.M.G.Cowie, Z.Haq, I.J.McEwen, J.Velickovic, *Polymer* **22**, 327-332 (1981)
- ²² S.M. Mokhtar, *J.M.S.- Pure Appl.Chem.* **A34**, 865-879 (1997)
- ²³ L.Kotzeva, R.Mateva, *J.Polym.Sci.A* **27**, 1325-1332 (1989)
- ²⁴ M.Fernandez-Garcia, E.L.Madruga *Polymer*, **38**, 1367-1371 (1997)
- ²⁵ D.Radic, L.Gargallo, *Macromolecules* **30**, 817-825 (1997)
- ²⁶ T.Sato et al., *Eur.Polym.J.* **30**, 347-352 (1994)
- ²⁷ E.L.Madruga, M.Fernandez-Garcia, *Eur.Polym.J.* **31**, 1103-1107 (1995)

- ²⁸ L.Stryer, *Biochemie*, 4. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996
- ²⁹ N.C.Price, L.Stevens, *Fundamentals of Enzymology*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, New York, 1989
- ³⁰ D.P.Mobley, *Plastics from Microbes*, Hansa Verlag, München, Wien, New York, 1994
- ³¹ H.Ritter in *Desk Reference of Functional Polymers: Synthesis and Applications*, R.Arshady, Ed., American Chemical Society, 1997
- ³² S.Riva, J.Chopineau, A.P.G.Kieboom, A.M.J.Klibanov, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 584-589 (1988)
- ³³ M.Therisod, A.M.J.Klibanov, *J.Am.Chem.Soc.* **108**, 5683-5640 (1986)
- ³⁴ G.Kirchner, M.P.Scollar, A.M.J. Klibanov, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 7072-7076 (1985)
- ³⁵ D.A.Abramowicz, C.R.Keese, *Biotech. & Bioeng.* **33**, 149-156 (1989)
- ³⁶ Y.Y.Limko, J.Seppälä, *Chemtech.* **8/96**, 25-31(1996)
- ³⁷ U.Geyer, D.Klemm, K.Pavel, H.Ritter, *Macromol.Rapid Commun.* **16**, 337-341 (1995)
- ³⁸ K.Pavel, H.Ritter, *Macromol.Chem Phys.* **192**, 1941-1949 (1991)
- ³⁹ O.Noll, H.Ritter, *Macromol.Rapid Commun.* **17**, 553-557 (1996)
- ⁴⁰ T.Lalot et al., *Macromolecules* **30**, 7729-7734 (1997)
- ⁴¹ J.S.Wallace, C.J.Morrow, *J.Polym.Sci. A Chem.* **27**, 2553-2567 (1989)
- ⁴² S.Geresh, Y.Gilboa, *Biotech. & Bioeng.* **36**, 270-274 (1990)
- ⁴³ M.Brigodiot, *Macromol.Chem.Phys.* **197**, 3581-3592 (1996)
- ⁴⁴ J.S.Wallace, C.J.Morrow, *J.Polym.Sci. A Chem.* **27**, 3271-3284 (1989)
- ⁴⁵ D.Knani, D.H.Kohn, *J.Polym.Sci. A Chem.* **31**, 2887-2897 (1993)
- ⁴⁶ H.Uyama, S.Kobayashi, *Chem.Lett.* 1687-1690 (1994)
- ⁴⁷ M.Brazwell, D.Y.Filos, C.J.Morrow, *J.Polym.Sci. A Chem.* **33**, 89-95 (1995)
- ⁴⁸ G.Mezoul, T.Lalot, M.Brigodiot, E.Marechal, *Macromol.Rapid.Commun.* **16**, 613-620 (1995)
- ⁴⁹ M.Brigodiot et al., *Macromol. Symp.* **122**, 129-135 (1997)
- ⁵⁰ S.Kobayashi, *J.Polym.Sci. A Chem.* **37**, 3041-3056 (1999)
- ⁵¹ D.Knani, A.L.Gutman, D.H.Kohn, *J.Polym.Sci. A Chem.* **31**, 1221-1232 (1993)
- ⁵² H.Uyama, K.Takeya, S.Kobayashi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **68**, 56-61 (1995)
- ⁵³ S.Kobayashi, H.Uyama, S.Namekawa, H.Hayakawa, *Macromolecules* **31**, 5655-5659 (1998)
- ⁵⁴ H.Uyama, S.Suda, S.Kobayashi, *Acta polym.* **49**, 700-703 (1998)

- ⁵⁵ H.Uyama, H.Kikuchi, S.Kobayashi, *Chem.Lett.* 1047-1048 (1995)
- ⁵⁶ H.Uyama, H.Kikuchi, S.Kobayashi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 1691-1695 (1997)
- ⁵⁷ S.Shoda, K.Obata, O.Karthauss, S.Kobayashi, *JCS, Chem.Comm.* 1402-1404 (1993)
- ⁵⁸ S.Kobayashi et al., *J.Macromol.Sci., Pure&Appl.Chem.* **A34**, 2135-2142 (1997)
- ⁵⁹ J.E.Glass, G.Swift, Eds., *Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization*, ACS Symposium Series 433, American Chemical Society: Washington, DC, 1990
- ⁶⁰ G.Wenz, *Angew.Chem.* **106**, 851-870 (1994)
- ⁶¹ L.Huang, A.E.Tonelli, *J.M.S.-Rev.Macromol.Chem.Phys.* **C38**, 781-837 (1998)
- ⁶² M.L.Bender, M.Komiyama, *Cycodextrin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- ⁶³ K.Freudenberg, E.Plankenhorn, H.Knauber, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **558**, 1-10 (1947)
- ⁶⁴ D.French, M.L.Levine, J.H.Pazur, E.Norberg, *J.Am.Chem.Soc.* **71**, 353-356 (1949)
- ⁶⁵ W.Saenger, *Angew.Chem.* **92**, 343-361 (1980)
- ⁶⁶ E.Rizzarelli, G.Vecchio, *Coordination.Chem.Rev.* **188**, 343-364 (1999)
- ⁶⁷ A.Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **23**, 2821-2823 (1990)
- ⁶⁸ W.Saenger, in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (J.Atwood, J.Davies, D.Mac-Nicol, Eds.), Academic, London, 1984,
- ⁶⁹ L.Huang, E. Allen, E.Tonelli, *Polymer* **39**, 4857-4865 (1998)
- ⁷⁰ G.Wenz, M.B.Steinbrunn, K.Landfester, *Tetrahedron* **53**, 15575-15592 (1997)
- ⁷¹ J.Szejtli, *Stärke* **30**, 427-432 (1978)
- ⁷² L.Szente, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3, p 268, Pergamon, Oxford 1996
- ⁷³ J.Jeromin, H.Ritter, *Macromolecules* **32**, 5136-5239 (1999)
- ⁷⁴ J.Jeromin, Dissertation, 1999, Wuppertal
- ⁷⁵ M.Kodaka, *J.Am.Chem.Soc.* **115**, 3702-3705 (1993)
- ⁷⁶ M.Kodaka, *J.Phys.Chem.* **95**, 2110-2112 (1991)
- ⁷⁷ A.Harada, *Acta Polymerica* **49**, 3-17 (1998)
- ⁷⁸ A.Harada, J.Li, M.Kamachi, *Nature* **356**, 325-327 (1992)
- ⁷⁹ M.Born, T.Koch, H.Ritter, *Macromol.Chem.Phys.* **196**, 1761-176 (1995)
- ⁸⁰ A.Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **23**, 2821-2823 (1990)
- ⁸¹ A.Harada, J.Li, M.Kamachi, *Macromolecules* **26**, 5698-5703 (1993)
- ⁸² A.Harada, J.Li, M.Kamachi, *Macromolecules* **27**, 4538-4543 (1994)
- ⁸³ M.Born, Dissertation, 1995, Wuppertal
- ⁸⁴ M.Born, H.Ritter, *Adv.Mater.* **8**, 149-151 (1996)

-
- ⁸⁵ M.Born, H.Ritter, *Macromol.Rapid.Communic.* **17**, 197-202 (1996)
- ⁸⁶ O.Noll, H.Ritter, *Macromol.Rapid.Communic.* **18**, 53-58 (1997)
- ⁸⁷ J.Jeromin, H.Ritter, *Macromol.Rapid.Communic.* **19**, 377-379 (1998)
- ⁸⁸ O.Noll, H.Ritter, *Macromol.Chem.Phys.* **199**, 791-794 (1998)
- ⁸⁹ J.Jeromin, O.Noll, H.Ritter, *Macromol.Chem.Phys.* **199**, 2641-2645 (1998)
- ⁹⁰ J.Jeromin, H.Ritter, *Macromolecules* **32**, 5236-5239 (1999)
- ⁹¹ P.Glückner, H.Ritter, *Macromol.Rapid Commun.* **20**, 602-605 (1999)
- ⁹² G.Grini et al., *J.Appl.Polym.Sci.* **68**, 1973-1978 (1998)
- ⁹³ J.M.G.Cowie, I.J.McEwen, J.Velickovic, *Polymer* **16**, 869-872 (1975)
- ⁹⁴ J.M.G.Cowie, Z.Haq, *Br.Polym.J.* 241-245 (1977)
- ⁹⁵ F.Binns, S.M.Roberts, A.Taylor, C.F.Williams, *JCS Perkin Trans.* **1**, 899-904 (1993)
- ⁹⁶ G.Mezoul, T.Lalot, M.Brigodiot, E.Marechal, *Macromol.Rapid.Communic.* **16**, 613-620 (1995)
- ⁹⁷ O.Noll, H.Ritter, *Macromol.Rapid Commun.* **17**, 553-557 (1996)
- ⁹⁸ J.Jeromin, Dissertation, 1999, Wuppertal
- ⁹⁹ H.G. Elias, *Makromoleküle*, 5.Auflage, Hüthig&Wepf Verlag Basel, 1990
- ¹⁰⁰ F.R.Mayo, F.M.Lewis, *J.Am.Chem.Soc.* **66**, 1594 (1966)
- ¹⁰¹ M. Fineman, S.D.Ross, *J.Polym.Sci.* **5** 269 (1950)
- ¹⁰² T.Kelen, F.Tüdös, *J.Macromol.Sci-Chem.* **A9**(1), 1-27 (1975)
- ¹⁰³ G.Pedley, P.J.Skelley, B.J.Tighe, *British Poly.J.* **12**, 99 (1980)
- ¹⁰⁴ R.Langer, H.Bernstein, L.Brown, I.Chima, *Chemical Eng.Sci.* **45**, 1967 (1990)
- ¹⁰⁵ *Comprehensive Polymer Science*, Vol.7, Sir G.Allen, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1989, p. 221-226
- ¹⁰⁶ T.Tanaka, *Phys.Rev.Lett* **40**, 820-823 (1978)
- ¹⁰⁷ T.Tanaka, D.Fillmore, S.T.Sun, I.Nishio, G.Swislow, A.Shah, *Phys.Rev.Lett.* **45**, 1636-1639 (1980)
- ¹⁰⁸ T.Amiya, Y.Hirokawa, Y.Hirose, Y.Li, T.Tanaka, *J.Chem.Phys.* **86**, 2375-2379 (1987)
- ¹⁰⁹ S.Hirotsu, Y.Hirokawa, T.Tanaka, *J.Chem.Phys.* **87**, 1392-1395 (1987)
- ¹¹⁰ J.P.Montheard, M.Chatzipoulos, D.Chappard, *J.Macromol.Sci., Rev.Macromol.Chem.Phys.* **32**, 1 (1992)
- ¹¹¹ K.H.Hsieh, T.H.Young in *Polymer Materials Encyclopedia*, Vol.5, J.C.Salomone, Ed., CRC-Press, New York, 1996, p. 3086-3092
- ¹¹² K.Otake, H.Inomata, M.Konno, S.Saito, *Macromolecules* **23**, 283-289 (1990)
- ¹¹³ W.F.Lee, C.H.Shieh, *J.Appl.Polym.Sci.* **71**, 221-231 (1999)

- ¹¹⁴ E.S.Matsuo, T.Tanaka, *J.Chem.Phys.* **89**, 1695-1703 (1988)
- ¹¹⁵ K.Kesenci, E.Piskin, *Macromol.Chem.Phys.* **199**, 385-391 (1998)
- ¹¹⁶ D.Hariharan, N.A.Peppas, *Polymer* **37**, 149-161 (1996)
- ¹¹⁷ *Enc.Polym.Sci.Eng.*, 2nd ed., Vol.7, J.I.Kroshwitz, Ed., John Wiley&Sons, New York, 1987, p. 783-806