

**Synthese und Charakterisierung von
Poly(epoxynorbornan)
und
Poly(epoxycyclohexan)**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Michael Flugel

aus Kirchhain

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

als Dissertation angenommen am:	12. April 1999
Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Heitz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. J. H. Wendorff
Tag der mündlichen Prüfung:	13. April 1999

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2	REAKTIONSMCHANISMEN DER RINGÖFFNENDEN POLYMERISATION VON SAUERSTOFFHALTIGEN HETEROCYCLEN	3
2.1	Anionische Polymerisation.....	3
2.2	Kationische Polymerisation	5
3	POLYMERISATION VON CYCLOHEXENOXID	10
3.1	Kationische Polymerisation mit Edelmetall-Verbindungen und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan	10
3.2	Aluminium-Komplexe von Porphinen und Schiff-Basen.....	11
3.3	Metallalkoholate und -phenolate.....	14
3.3.1	Aluminiumalkoholate	15
3.3.2	Aluminiumphenolate	16
3.3.3	Isopropanolate von Lanthanoiden	17
3.3.4	Zinkalkoholate	18
3.3.5	Zinkphenolate	21
3.3.6	Bimetallische Alkoxide	23
3.3.7	Aktivierung von Titan- <i>i</i> -propanolat mit <i>p</i> -Bromphenol	24
3.4	Modifizierte Aluminiumalkyle	25
3.5	Methylaluminoxan (MAO) als (Co-) Initiator	27
3.6	Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen.....	28
3.7	Charakterisierung	30
3.7.1	Spektroskopische Untersuchungen.....	30
3.7.2	Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen.....	33

4	POLYMERISATION VON NORBORNENOXID	35
4.1	Versuche zur anionischen Polymerisation mit metallfreien Initiatoren.....	35
4.2	Methylaluminoxan (MAO)	38
4.3	Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen.....	39
4.4	Charakterisierung	40
4.4.1	NMR-Spektroskopie	40
4.4.2	Infrarotspektroskopie.....	44
4.4.3	MALDI-TOF-Untersuchungen.....	46
4.4.4	Thermische Eigenschaften.....	48
4.4.5	Röntgenographische Untersuchungen	51
4.4.6	Molekulardynamische Berechnungen	52
4.5	Versuche zur Darstellung von Kronenethern	54
4.6	Endgruppenfunktionalisierte Polyether	55
4.6.1	Acetatfunktionalisierte Polynorbornenoxide	57
4.6.2	Bestimmung der Übertragungskonstanten.....	59
4.6.3	MALDI-TOF-Untersuchungen.....	61
4.7	Poly(ether-ester)	65
4.7.1	Endgruppenfunktionalisierte Polynorbornenoxide als Monomere für Polykondensationsreaktionen	65
4.7.2	Copolymerisation von Norbornenoxid mit Dicarbonsäureanhydriden.....	67
5	COPOLYMERISATION VON CYCLOHEXENOXID MIT NORBOR- NENOXID	70
6	BLENDVERSUCHE	72
7	EXPERIMENTELLER TEIL	75
7.1	Synthese und Charakterisierung monomerer Verbindungen	75
7.1.1	Darstellung von Norbornenoxid	75
7.1.2	Darstellung von <i>trans</i> -2,3-Norbornandiol	76
7.1.3	Oxidation und Hydrolyse von Norbornen unter sauren Bedingungen	77
7.1.4	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphin (TPPH ₂)	78
7.1.5	Darstellung von 1,3-Diamino- <i>N,N'</i> -disalicyliden-propan (Sal ₂ PnH ₂)	79

7.2 Initiatorsynthesen	80
7.2.1 Darstellung von $[(n\text{-BuO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$	80
7.2.2 Darstellung von $[(i\text{-PrO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$	80
7.2.3 Darstellung von $[(\text{Zn}(\text{MP})_2)_2 \bullet (\text{EtZnMP})_2]$ ($[\text{Zn-MP}]_{2,2}$)	81
7.2.4 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \bullet (\text{EtZnOMe})_6]$	82
7.2.5 Darstellung von Ethylzink- <i>i</i> -propanolat $(\text{EtZnOi-Pr})_4$	82
7.2.6 Darstellung von Ethylzink- <i>t</i> -butanolat $(\text{EtZnOt-Bu})_4$	83
7.2.7 Darstellung von Ethylzink-2,6-di(<i>t</i> -butyl)-4-methylphenolat [EtZnIonol] ₂	84
7.2.8 Darstellung von Chloraluminiumkomplexen von TPPH ₂ und Sal ₂ PnH ₂ ..	85
7.2.9 AAV 1: Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen.....	85
7.2.10 AAV 2: (Co-) Initiatorlösungen aus Metallalkylen und substituierten Phenolen	86
7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Polymerisation von Cyclo- hexenoxid und von Norbornenoxid	86
7.3.1 Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Anionen	86
7.3.2 Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) als Initiator	87
7.3.3 Versuche zur Polymerisation von Cyclohexenoxid und von Norbornenoxid mit <i>n</i> -Butyllithium.....	87
7.4 Polymerisation von Cyclohexenoxid	88
7.4.1 Modifizierte Aluminiumalkyle	88
7.4.2 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Alkoholaten und mit Methylaluminium- bzw. Ethylzinkalkoholaten	88
7.4.3 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Phenolaten von Metallalkylen..	89
7.4.4 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit TPPAlCl/MeAl(Ionol) ₂	90
7.4.5 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Edelmetall-Verbindungen und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan.....	90

7.5 Polymerisation von Norbornenoxid	91
7.5.1 Versuche zur anionischen Polymerisation von Norbornenoxid mit der Phosphazenenbase <i>t</i> -Bu-P ₄	91
7.5.2 Polymerisation von Norbornenoxid in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid als Überträger	91
7.5.2.1 Polymerisationen mit vollständigen Umsätzen	91
7.5.2.2 Polymerisationen mit Umsätzen < 10 %	92
7.5.2.3 Bestimmung von Acetat-Endgruppen	93
7.5.2.4 Umesterung: Einsatz von funktionalisierten Oligo- Norbornenoxiden als Makromonomere	94
7.5.3 Copolymerisation von Norbornenoxid mit <i>cis</i> -5-Norbornen- <i>endo</i> -2,3- dicarbonsäureanhydrid.....	94
7.5.4 Versuche zur Darstellung von Oligo-Norbornenoxiden aus Norbornandiolen.....	95
7.5.5 Versuche zur Darstellung von Kronenethern auf der Basis von Norbornenoxid.....	96
7.6 Etherspaltung von Polynorbornenoxid mit <i>n</i>-Butyllithium	97
7.7 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel	97
7.8 Meßmethoden und Geräte	103
8 ZUSAMMENFASSUNG	106
9 AUSBLICK	108
10 LITERATURVERZEICHNIS	109
11 ANHANG	112

ABKÜRZUNGEN

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
a.u.	arbitrary units
Ac	Acylium
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
acac	Acetylaceton
ACE	Active Chain End
AMM	Activated Monomer Mechanism
b	breit
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CB	Chlorbenzol
CHO	Cyclohexenoxid
Cp	Cyclopentadien, Cyclopentadienyl
cps	counts per second
d	Doublett, Tag(e)
δ	chemische Verschiebung
d*	pseudo-Doublett
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EE	Essigsäureethylester
Et	Ethyl
exp	experimentell
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n), Heptett
η_{inh}	inhärente Viskosität
IR	Infrarot
K	Konstante
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett, mittel
M	mol/L , Molmasse
m/z	Molmasse/Ladung
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl

min.	Minuten
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n.b.	nicht bestimmt
NBO	$C_7H_{10}O$ -Einheit, Norbornenoxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ntc	Nortricyclyl
PC	Poly(bisphenol-A-carbonat)
PCHO	Polycyclohexenoxid
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
P_n	Polymerisationsgrad
PNBO	Polynorbornenoxid
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PPO	Poly(2,6-dimethylphenyloxid)
PS	Polystyrol
q	Quartett
Θ	Streuwinkel
q*	pseudo-Quartett
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
s*	pseudo-Singulett
ss	sehr stark
t	Triplett, Reaktionszeit
t*	pseudo-Triplett
T_g	Glasübergangstemperatur
theor	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TSC	Terephthalsäuredichlorid
VPO	Dampfdruckosmometrie
w	schwach
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Durch die vinyliche Polymerisation von Norbornen werden Polymere mit interessanten mechanischen und optischen Eigenschaften erhalten. Für eine Rotation der starren Norbornan-Einheiten gegeneinander müssen hohe Energiebarrieren überwunden werden [1], so daß die Polymerketten in ihren Konformationsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind. Untersuchungen haben gezeigt, daß Polynorbornen nicht zu den starren stäbchenförmigen Polymeren gehört. Es handelt sich vielmehr um ein starres knäueelförmiges Polymeres und bildet somit das Bindeglied zwischen der Gruppe der starren Stäbchen und der Gruppe der flexiblen Knäuel. DE GENNES [2] hat für solche Polymeren den Begriff der "Einkettengläser" geprägt. Sie vereinigen typische Merkmale der flexiblen Knäuel, wie deren amorpher Charakter, mit denen von starren Stäbchen, wie deren hohe Glastemperaturen, in einem Polymeren. Zudem besitzt Polynorbornen einen hohen Brechungsindex und gute Barriere-Eigenschaften.

Die Verwendung als Verpackungsmaterial für Medikamente und Lebensmittel wäre denkbar, da hier Materialien mit niedriger Luft- und Feuchtigkeitsdurchlässigkeit benötigt werden. Da Polynorbornen weder aus der Schmelze noch aus Lösung verarbeitet werden kann, wurde das Polymerrückgrat modifiziert. Die Copolymerisation von Norbornen mit Ethylen liefert amorphe Materialien, die je nach Norbornan-Gehalt im Polymeren hohe Glastemperaturen bei verbesserter Löslichkeit und Schmelzbarkeit besitzen.

Umgekehrt läßt dies den Schluß zu, daß die Modifikation von Polyethylen durch das Einbringen von Norbornan-Einheiten in die Hauptkette die Glastemperatur erhöht und die Kristallinität vermindert [3]. Diese Beobachtung wurde auch bei der analogen Modifikation von linearen aliphatischen Polyamiden gemacht. Durch den Einsatz von 2,3-Norbornandicarbonsäure für die Polykondensation mit α,ω -Diaminen wurden amorphe Polymere hergestellt, deren Glastemperaturen gegenüber vergleichbaren linearen aliphatischen Polyamiden deutlich erhöht sind [4]. Es ist also anzunehmen, daß sich dieses Konzept auch auf andere Polymerrückgrate anwenden läßt.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen zum Polynorbornen analogen Polyether zu synthetisieren. Wie Ethylenoxid sollte *cis,exo*-2,3-Epoxy-norbornan, welches im folgenden mit Norbornenoxid bezeichnet wird, einer ringöffnenden Polymerisation unterzogen werden. Die Eigenschaften des resultierenden Polyethers sollten zwischen denen von Polyethylenoxid und Polynorbornen anzusiedeln sein. Es ist zu erwarten, daß Polynorbornenoxid eine hohe Glasatemperatur besitzt, die jedoch niedriger sein sollte als die von Polynorbornen, da durch das Einbringen einer Etherverknüpfung weitere Rotationsfreiheitsgrade zur Verfügung stehen. Des weiteren sollten die erhaltenen Polyether nicht zur Kristallisation neigen und im Vergleich zu Polynorbornen eine bessere Löslichkeit besitzen.

Polynorbornenoxid wurde bereits mit Molekulargewichten zwischen 500 g/mol und 750 g/mol durch kationische Polymerisation von Norbornenoxid mit Triphenylmethyl-Salzen dargestellt [5]. Die erhaltenen Polymeren wurden hinsichtlich ihrer Taktizitäten untersucht. Auf die Möglichkeit carbokationischer Zwischenstufen, die stark zu Umlagerungsreaktionen neigen, wurde jedoch nicht eingegangen. CRIVELLO hat auf diese Nebenreaktion hingewiesen, als er Norbornenoxid und seine Derivate einer kationischen Fotopolymerisation [6] unterzogen hat.

Da die kationische Polymerisation von Epoxiden meist von vielen Nebenreaktionen begleitet ist, sollte auch die anionische Polymerisation untersucht werden. Um die Reaktivität der verwendeten Initiatorsysteme zu testen, wurde *cis*-1,2-Epoxy-cyclohexan (Cyclohexenoxid) als käuflich erhältliche Modellsubstanz eingesetzt. Des weiteren sollten die dargestellten Polycyclohexenoxide für den Vergleich der Eigenschaften des strukturell verwandten Polynorbornenoxids herangezogen werden.

2 REAKTIONSMECHANISMEN DER RINGÖFFNENDEN POLYMERISATION VON SAUERSTOFFHALTIGEN HETEROCYCLEN

Die Darstellung von Polyethern erfolgt durch ringöffnende Polymerisation von cyclischen Ethern oder Epoxiden. Niedermolekulare Polyepoxide können leicht durch saure oder basische Katalyse hergestellt werden. STAUDINGER hat 1933 das erste hochmolekulare Polyepoxid beschrieben [7]. Es handelt sich hierbei um Polyethylenoxid, ein wasserlösliches thermoplastisches Polymeres, das seit 1957 von der UNION CARBIDE CORPORATION vertrieben wird. Dabei wird Ethylenoxid anionisch unter Verwendung der Carbonate von Calcium oder Strontium polymerisiert [8]. Durch kationische Polymerisation werden nur Molekulargewichte unter 100 000 g/mol erreicht.

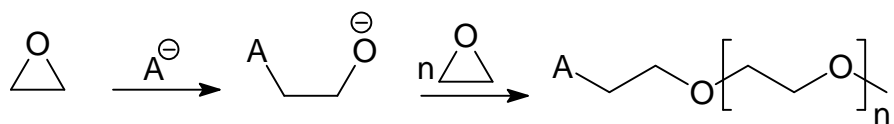
Der kommerzielle Einsatz von Polypropylenoxid wurde seit 1955 von der DOW CHEMICAL COMPANY vorangetrieben. Das Reaktionsprodukt aus Eisenchlorid und Propylenoxid liefert sowohl hochmolekulare, kristalline Polymere als auch amorphe Elastomere.

In den folgenden Jahrzehnten war die Entwicklung neuer Initiatoren für die Darstellung hochmolekularer Polyether Ziel intensiver Forschung. Dabei wurden Reaktionsmechanismen und die Stereochemie untersucht.

2.1 Anionische Polymerisation

Ethylenoxid kann sowohl kationisch als auch anionisch (Schema 2.1) polymerisiert werden. Bei der anionischen Polymerisation wird nach dem nucleophilen Angriff des Initiators ein Alkoholat-Anion gebildet. Aus der Anlagerung weiterer Monermoleküle resultiert immer wieder das gleiche aktive Kettenende. Ist die Basizität des wachsenden Kettenendes nicht ausreichend, um weiteres Monomeres unter Ringöffnung anzulagern, so kann die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung durch Koordination an ein Metallzentrum aktiviert werden. In diesem Fall ist von einer "koordinativen anionischen Polymerisation" die Rede.

Nebenreaktionen spielen bei der anionischen Polymerisation meist nur eine untergeordnete Rolle und lassen sich bei geeigneter Reaktionsführung sogar ganz eliminieren. Damit sind die Grundvoraussetzungen für eine lebende Polymerisation geschaffen.



Schema 2.1: Anionische Polymerisation von Ethylenoxid

Die anionische Polymerisation neigt weniger zu Nebenreaktionen und ist deshalb der kationischen vorzuziehen, sie stellt jedoch höhere Ansprüche an das Monomere. Zum einen muß der nucleophile Angriff des Initiators bzw. des wachsenden Kettenendes auf ein Kohlenstoff-Atom des Epoxid-Rings aus sterischer Sicht möglich sein, und zum anderen muß die Nucleophilie der wachsenden Spezies groß genug sein, um den Epoxid-Ring von weiteren Monomeren öffnen zu können. Norbornenoxid ist sterisch sehr anspruchsvoll, so daß ein nucleophiler Angriff durch die *endo*-ständigen Protonen an C2 und C3 sowie durch das *syn*-ständige Proton an C7 erschwert wird (Abb. 2.1). Der elektrophile Angriff auf das Sauerstoff-Atom des Epoxid-Rings ist dagegen leicht möglich und führt zu einem kationischen Reaktionsmechanismus.

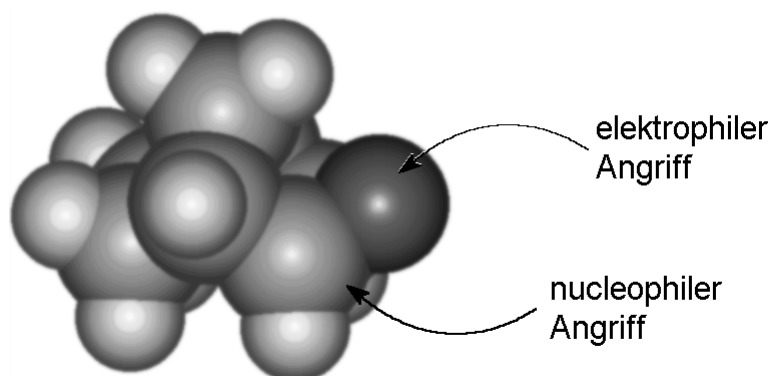
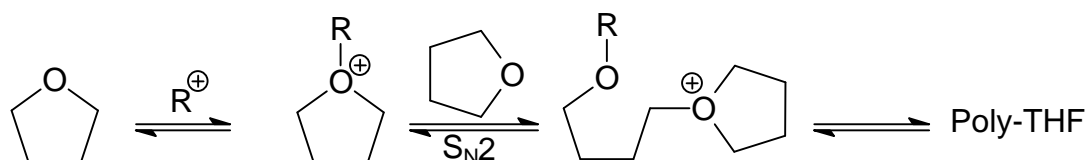


Abb. 2.1: Sterischer Anspruch von Norbornenoxid

2.2 Kationische Polymerisation

Triebkraft für die ringöffnende Polymerisation von cyclischen Ethern oder Epoxiden ist die Ringspannung, die mit kleiner werdenden Ringen zunimmt. Während Epoxide meist sowohl anionisch als auch kationisch polymerisierbar sind, ist Polytetrahydrofuran nur auf kationischem Weg zugänglich (Schema 2.2). Für diese Reaktion wird folgender Mechanismus [9] vorgeschlagen: Nach dem elektrophilen Angriff des initiierenden Kations auf das Monomere erfolgt die Bildung eines Oxonium-Ions, welches als eigentliche Initiatorspezies anzusehen ist.

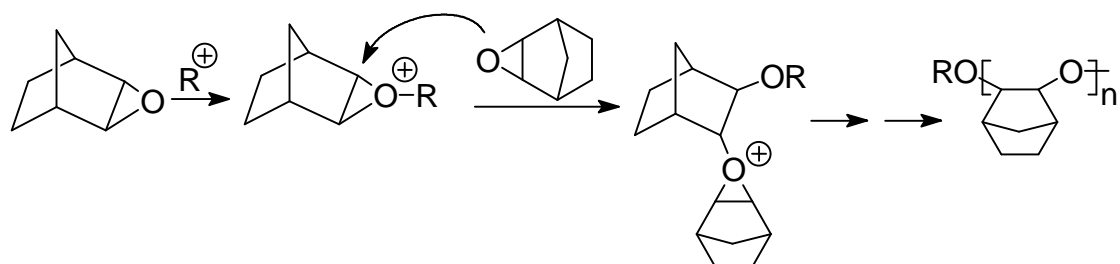
Das Kettenwachstum verläuft dann im wesentlichen über Substitutionsreaktionen vom S_N2 -Typ. Die ringöffnende Polymerisation von THF ist eine Gleichgewichtsreaktion, und die Ceiling-Temperatur beträgt $80\text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Oberhalb dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Monomeren.



Schema 2.2: Kationische Polymerisation von THF

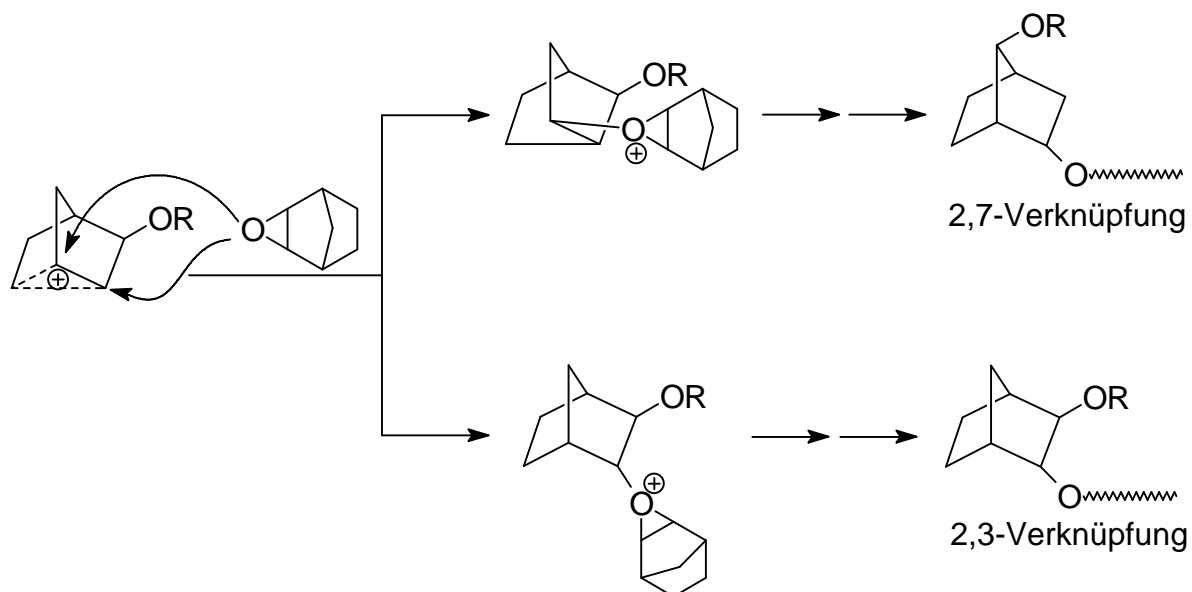
Bei der Polymerisation von Epoxiden sind solche Gleichgewichtsreaktionen zu vernachlässigen. Der elektrophile Angriff auf den Oxiran-Sauerstoff ist, besonders im Fall von Norbornenoxid, aus sterischen Gründen leichter als der nucleophile. Während das wachsende Kettenende bei der anionischen Polymerisation aus einem Alkoholat besteht, welches kaum zu Nebenreaktionen neigt, sind bei der kationischen Polymerisation verschiedene Zwischenstufen am Kettenwachstum beteiligt.

Nach dem elektrophilen Angriff des Initiators auf den Oxiran-Sauerstoff kann das Kettenwachstum über ein Oxonium-Ion (Schema 2.3) verlaufen. Das resultierende Polynorbornenoxid weist in diesem Fall eine 2,3-Verknüpfung auf.



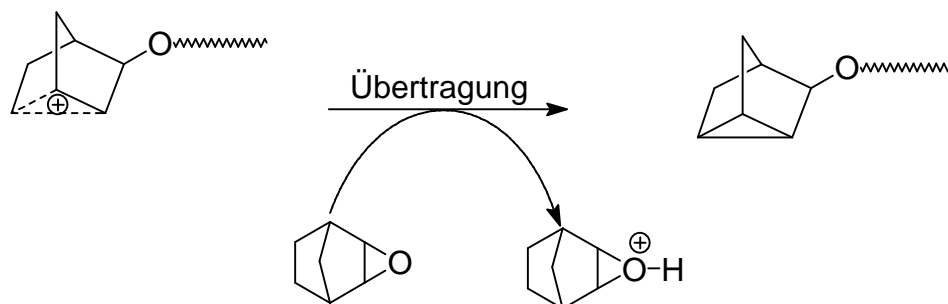
Schema 2.3: Kettenwachstum über Oxonium-Ionen: Ausbildung von 2,3-Verknüpfungen im Polymeren

Das Kettenwachstum kann auch über ein Carbeniumion verlaufen, welches wie das unsubstituierte Norbornyl-Kation einen nicht klassischen Charakter [11] besitzen könnte, so daß die positive Ladung über zwei Kohlenstoff-Atome delokalisiert wäre. Wird das Carbeniumion (Schema 2.4) von einem weiteren Monomeren angegriffen, so ist dies an zwei Positionen möglich, woraus zwei verschiedene Verknüpfungsarten resultieren. Neben der bereits beschriebenen 2,3-Verknüpfung kann es auch zu einer 2,7-Verknüpfung kommen [12].



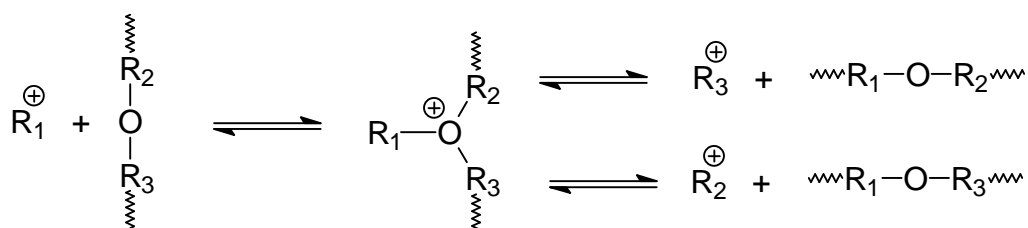
Schema 2.4: Kettenwachstum über Carbenium-Ionen: Ausbildung von 2,3- und 2,7-Verknüpfung im Polymeren

Formal ist dieses Carbeniumion als protoniertes Nortricyclanderivat anzusehen. Durch die Übertragung eines Protons (Schema 2.5) auf ein weiteres Monomermolekül wird die wachsende Kette abgebrochen und eine neue gestartet. Als Endgruppe wird so eine Nortricyclan-Einheit gebildet.



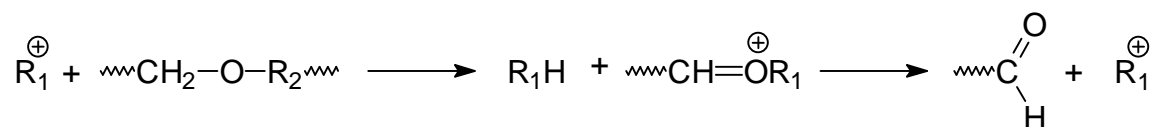
Schema 2.5: Ausbildung von Nortricyclan-Endgruppen durch Protonenübertragung

Weitere Nebenreaktionen können zu verminderten Molekulargewichten führen: Die Sauerstoff-Atome bereits vorhandener Polymerketten können durch andere aktive Kettenenden oder durch Initiatormoleküle elektrophil angegriffen werden. Das so entstandene Oxonium-Ion (Schema 2.6) kann in verschiedenen Richtungen unter Ausbildung eines neuen aktiven Zentrums zerfallen.



Schema 2.6: Kettenübertragung durch elektrophilen Angriff auf Ether-Gruppen im Polymeren

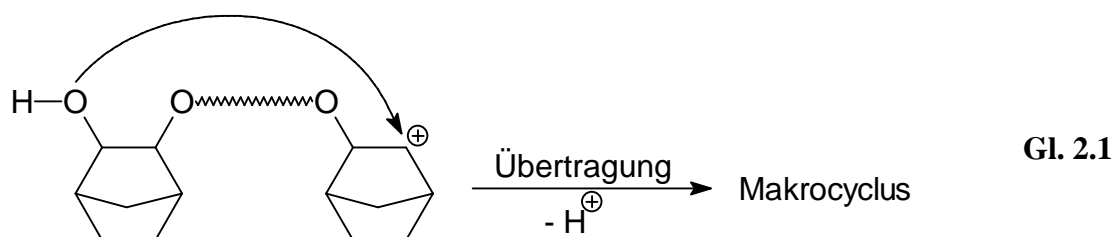
Die Polymerkette kann auch als Hydrid-Donor fungieren. Als Akzeptoren stehen positiv geladene aktive Kettenenden oder kationische Initiatormoleküle zur Verfügung. Das gebildete Polymer-Kation kann anschließend in zwei Fragmente zerfallen.



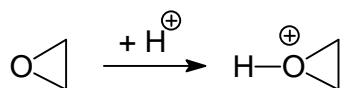
Schema 2.7: Hydrid-Übertragungsreaktionen

Diese Hydrid-Übertragung spielt jedoch bei der Verwendung von Epoxiden cyclischer oder bicyclischer Olefine nur eine untergeordnete Rolle.

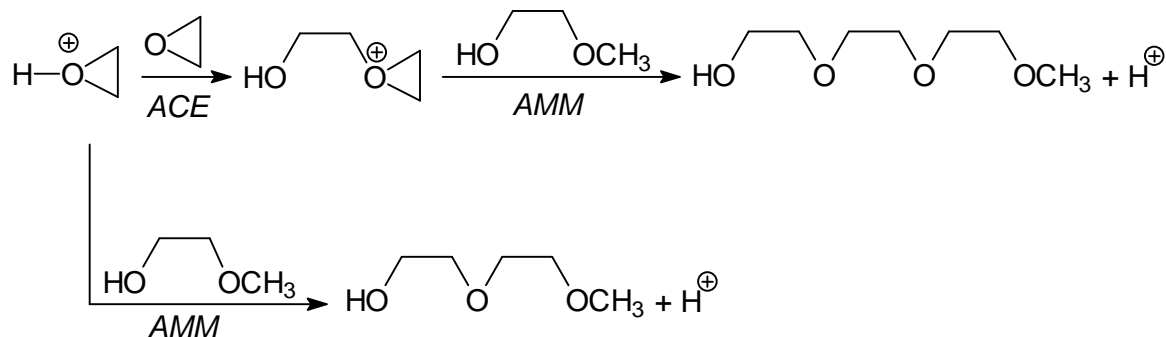
Eine weitaus wichtigere Nebenreaktion ist die Ausbildung von Makrocyclen durch *Back-Biting*. Ist die Startgruppe empfindlich gegenüber einem elektrophilen Angriff, so kann sie mit dem aktiven kationischen Kettenende unter Ringschluß (Gl. 2.1) reagieren. Es ist bekannt, daß beispielsweise Propylenoxid bei der Behandlung mit MEERWEIN-Salzen [13] bis zu 40 % cyclische Tetramere liefert [14]. Da es sich bei dieser Cyclisierung um eine intramolekulare Reaktion handelt, sollte sie in verdünnter Lösung stärker ins Gewicht fallen als in konzentrierter.



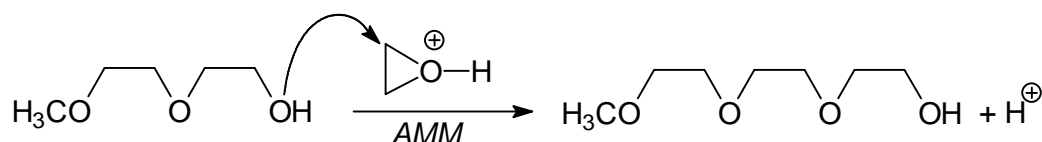
Diese Nebenreaktion spielt bei Polymerisationen, die nach dem sog. *Activated Monomer Mechanism* (AMM) verlaufen, keine Rolle. Im Gegensatz zum konventionellen *Active Chain End* (ACE) Mechanismus ist die wachsende Spezies hier neutral. Wird die kationische Polymerisation von Ethylenoxid in Gegenwart von 2-Methoxyethanol durchgeführt (Schema 2.8), so verläuft die Reaktion zu einem gewissen Anteil nach dem AMM [15]. Im ersten Schritt wird das Monomere protoniert. Reagiert das entstandene Oxonium-Ion mit weiterem Ethylenoxid, so findet ein ACE-Kettenwachstum statt, bei dem die jeweils aktive Spezies wiederum aus einem Oxonium-Ion besteht. Durch den Zusatz von 2-Methoxyethanol werden solche Kationen in neutrale Spezies umgewandelt (Schritt 2). Dabei werden Protonen freigesetzt, die weitere Monomermoleküle aktivieren. In einem Wachstumsschritt reagieren die so gebildeten Oxonium-Ionen mit den Hydroxyl-Gruppen der entstandenen Oligo- bzw. Polyether (Schritt 3).



Schritt 1: Aktivierung des Monomeren



Schritt 2: Bildung ungeladener Kettenenden



Schritt 3: Kettenwachstum

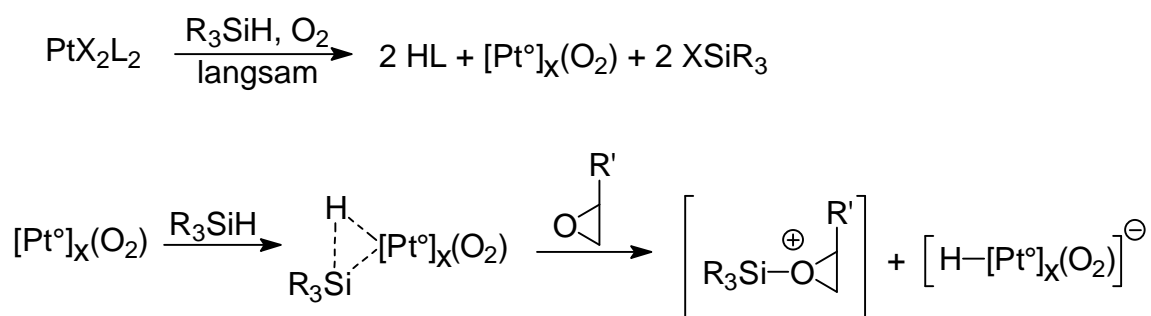
Schema 2.8: Kationische Polymerisation von Ethylenoxid nach dem *Activated Monomer Mechanism* (AMM)

In Schema 2.8 wird deutlich, daß ein Kettenwachstum nach dem AMM als Konkurrenzreaktion zu dem herkömmlichen ACE-Mechanismus durchgeführt werden kann. Um den letztgenannten zu unterdrücken oder auszuschließen, müssen je nach verwendetem System optimale Reaktionsbedingungen gefunden werden. Umlagerungsreaktionen, die zu 2,7-Verknüpfung im Polymeren führen, können durch diese Art der Reaktionsführung jedoch nicht verhindert werden.

3 POLYMERISATION VON CYCLOHEXENOXID

3.1 Kationische Polymerisation mit Edelmetall-Verbindungen und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan

Heterocyclische Verbindungen – wie Epoxide, Oxetane und 1,3,5-Trioxane – wurden von CRIVELLO [16] mit Platinkomplexen polymerisiert. Als Cokatalysatoren wurden Verbindungen mit Si-H-Gruppen eingesetzt, die die Platin-Verbindung im ersten Schritt reduzieren, wodurch ein Platin-Kolloid gebildet wird. Diese Reaktion erfordert die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff. Die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden verläuft über einen heterogenen Mechanismus (Schema 3.1), bei dem der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reduktion der Platin-Verbindung ist. Die Si-H-Bindung wird durch Platin(0) aktiviert und nucleophil von dem Sauerstoff-Atom des Epoxids angegriffen. Wegen des stark oxophilen Charakters von Silicium erfolgt der Angriff dort und nicht am Wasserstoff-Atom. An dem so entstandenen Oxonium-Ion erfolgt ein wiederholter nucleophiler Angriff von weiterem Monomeren, und es kommt zur Ausbildung eines Polyethers.



Schema 3.1: Startreaktion einer kationischen Polymerisation von Epoxiden mit Platin-Komplexen und Si-H-haltigen Verbindungen als Coinitiator

Die Polymerisation von Cyclohexenoxid wurde in Toluol unter Verwendung von Dichlorodicarbonylplatin-(II) $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ durchgeführt. Als Silylverbindung wurde 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan $(\text{Me}_2\text{SiH})_2\text{O}$ eingesetzt. Die Reaktion wurde in Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt und erwies sich als stark exotherm. Das während der Polymerisation gebildete Platin(0) ließ sich nicht vollständig entfernen, so daß Polycyclohexenoxid in Form eines blaßgrauen Pulvers anfiel.

Anstelle der Platinverbindung wurde in weiteren Versuchen Palladium(II)-acetat und Iridium(III)-chlorid eingesetzt. Auch hier wurde eine Polymerisation von Cyclohexenoxid beobachtet, die bei der Verwendung der Palladium-Verbindung ebenfalls exotherm verlief und von einem Abscheiden elementaren Metalls begleitet war.

Tab. 3.1: Kationische Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Edelmetall-Verbindungen und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan

Komplex	Einwaage [mg]	t	Ausbeute [%]	η_{inh} [dL/g]
Pt(CO) ₂ Cl ₂	11	45 min	49	0.17
Pd(OAc) ₂	8	45 min	45	0.15
IrCl ₃	9	18 h	59	0.16

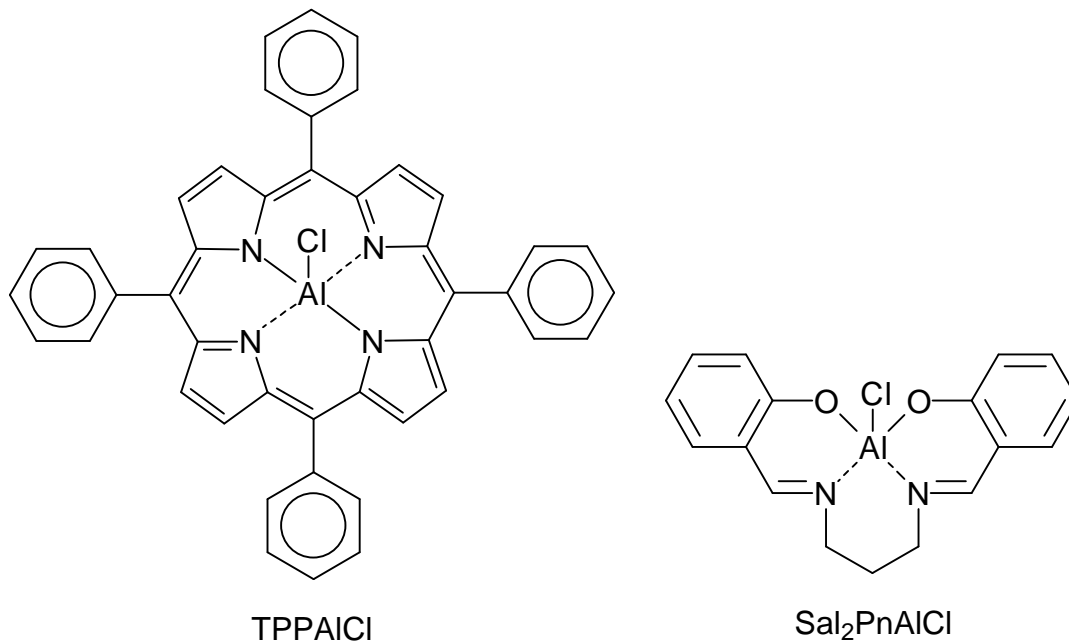
Die isolierten Ausbeuten (Tab. 3.1) lagen zwischen 45 % und 59 %. Die inhärente Viskosität war mit Werten von $\eta_{inh} = 0.15$ dL/g bis $\eta_{inh} = 0.17$ dL/g relativ gering. Da die Polymerisation von Norbornenoxid unter analogen Reaktionsbedingungen nicht gelungen ist, wurde auf die Optimierung dieses Initiatorsystems verzichtet.

3.2 Aluminium-Komplexe von Porphinen und Schiff-Basen

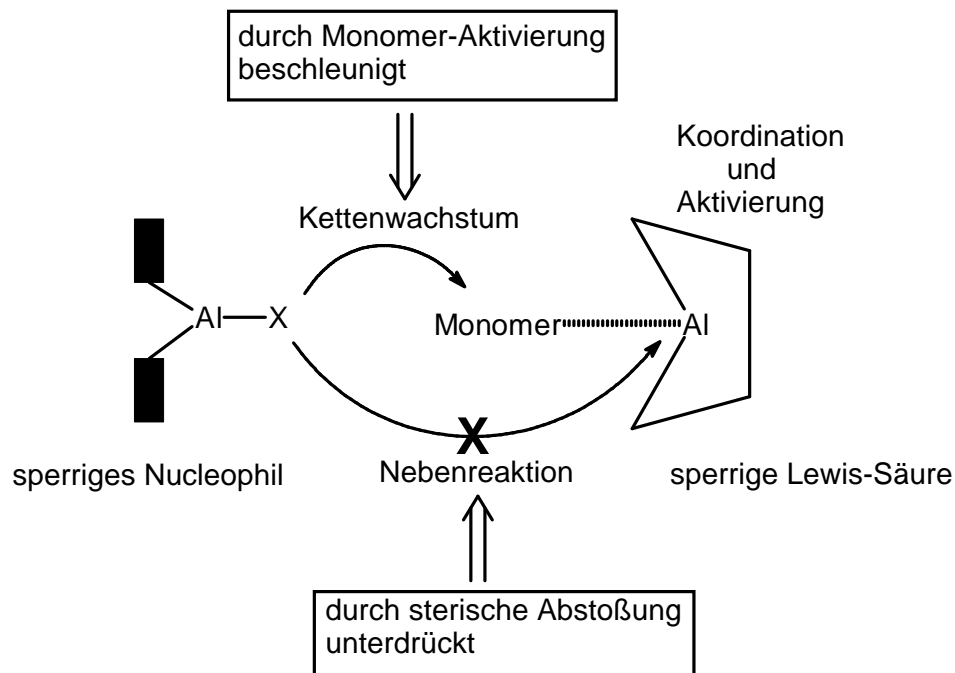
PRICE [17] hat gezeigt, daß eine lebende Polymerisation von Ethylenoxid unter Verwendung alkalischer Initiatoren möglich ist. Die Molekulargewichte stiegen linear mit dem Umsatz, und der Polymerisationsgrad stimmte bei vollständigem Monomerverbrauch gut mit dem eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis überein. Propylenoxid wurde unter ähnlichen Bedingungen polymerisiert [18], eine lebende Polymerisation war hier jedoch nicht möglich. Die Protonen-Abspaltung von der Methylgruppe des Monomeren führte zu Übertragungsreaktionen und damit zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Der Einsatz von Chloraluminium-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPPAlCl) lieferte hingegen Polypropylenoxid mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und ausschließlicher Kopf-Schwanz-Verknüpfung [19].

Die Polymerisation folgt einem anionischen Mechanismus und wird durch die Insertion des Epoxids in die Aluminium-Chlor-Bindung initiiert. Die daraus resultierende Chlorid-Endgruppe konnte in Oligopropylenoxiden nachgewiesen

werden [20]. Cyclohexenoxid konnte mit diesem Initiator ebenfalls polymerisiert werden, eine enge Molekulargewichtsverteilung wurde jedoch nicht beobachtet. Das Erreichen hoher Umsätze erforderte lange Reaktionszeiten. INOUE [21] fand, daß diese Polymerisation durch den Zusatz von sperrigen Lewis-Säuren beschleunigt werden kann. Als besonders effektiv hat sich der Einsatz von Methylaluminium-bis-(2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat) [MeAl(tonol)₂] und Methylaluminium-bis-(2,4,6-tri(*t*-butyl)-phenolat) erwiesen. Anstelle von Porphinen können auch SCHIFF-Basen, wie 1,3-Diamino-*N,N'*-disalicyliden-propan (Sal₂PnH₂), eingesetzt werden. Die Reaktion mit einem Äquivalent Diethylaluminiumchlorid führt unter Ethanabspaltung zum eigentlichen Initiator, der im folgenden mit Sal₂PnAlCl bezeichnet wird.



Das Prinzip der "high speed living polymerization" ist in Schema 3.2 dargestellt. Das Monomere wird durch die Lewis-Säure koordiniert. Diese Aktivierung beschleunigt die mit dem sperrigen Nucleophil initiierte Polymerisation. Gleichzeitig werden Nebenreaktionen durch die sterische Abstoßung unterdrückt.



Schema 3.2: Prinzip der "High speed living polymerization" mit einem Aluminiumporphyrin als Nucleophil und einem sperrigen Aluminiumphenolat als Lewis-Säure

Die Reaktion von TPPAlCl mit 200 Äquivalenten Cyclohexenoxid in Substanz bei Raumtemperatur lieferte innerhalb einer Stunde kein Polymeres. Die Zugabe einer Lösung von $[\text{MeAl}(\text{IonoI})_2]$ in Toluol führte in einer exothermen Reaktion bereits nach wenigen Minuten zu einer Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung. Nach mehrfachem Umfällen wurde Polycyclohexenoxid (Tab. 3.2) in einer Ausbeute von 75 % erhalten. Das durch GPC bestimmte Molekulargewicht betrug $M_n = 120\,000 \text{ g/mol}$. $\text{Sal}_2\text{PnAlCl}$ zeigt im Vergleich zu TPPAlCl eine größere Reaktivität gegenüber Cyclohexenoxid. Innerhalb von kurzen Reaktionszeiten konnte Polycyclohexenoxid in guten Ausbeuten isoliert werden. Norbornenoxid konnte mit diesen Initiatoren weder in Substanz noch in Lösung polymerisiert werden.

Tab. 3.2: Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Chloraluminiumkomplexen von Porphyrinen und Schiff-Basen

Initiator	[M]/[I]	[M]/ [MeAl(Ionol) ₂]	LM	t	Ausb. [%]	M _n [10 ³ g/mol]	M _w /M _n
TPPAICl	100	–	Toluol	7 d	72	n.b.	n.b.
Sal ₂ PnAlCl	100	–	–	1 h	80	9.6	2.5
TPPAICl	200	400	Toluol	0.5 h	75	120	2.3

Die Versuche wurden in Abwesenheit der Chloraluminiumkomplexe wiederholt, und es stellte sich heraus, daß das eingesetzte Methylaluminiumphenolat ein sehr effektiver Initiator für die Polymerisation von Cyclohexenoxid ist. Da sich Sal₂PnAlCl und besonders TPPAlCl nur sehr schwer aus dem resultierenden Polymeren entfernen lassen, wurde im folgenden auf den Zusatz dieser Verbindungen verzichtet. Statt dessen wurden Initiatorsysteme, die durch die Reaktion von Phenolen mit Trimethylaluminium dargestellt wurden, weiter untersucht (Kap. 3.3.2).

3.3 Metallalkoholate und -phenolate

Metallalkoholate sind geeignete Initiatoren für die anionische Polymerisation von Epoxiden, da das wachsende Kettende aus einem Alkoholat-Anion besteht. Die negative Ladung ist bei den Alkoholaten der Alkalimetalle weitgehend am Sauerstoff-Atom lokalisiert. Die daraus resultierenden starken Wechselwirkungen mit dem Gegenion führt zur Ausbildung von stabilen Ionenpaaren und zu Aggregationen mehrerer ionischer Spezies, so daß es meist zu einer Verringerung der Löslichkeit und der Reaktivität kommt.

Eine weitere wichtige Gruppe von Initiatoren besteht aus Alkoholaten multivalenter Metalle. Diese Spezies sind im Vergleich zu den Alkalimetallalkoholaten zwar weniger reaktiv, unerwünschte Nebenreaktionen, wie Abbruchs- und/oder Übertragungsreaktionen, können jedoch – dem Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip [22] folgend – zurückgedrängt oder praktisch eliminiert werden. Die meisten Initiatoren dieser Klasse basieren auf Aluminium oder Zink.

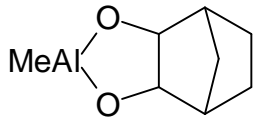
3.3.1 Aluminiumalkoholate

Bei dem Einsatz von Alkoholaten multivalenter Metalle liegen die aktiven Kettenenden nicht in ionisierter Form vor. Im Gegensatz zu Polymerisationen mit Alkalimetallalkoholaten erfolgt das Wachstum über kovalente aktive Spezies. Diese koordinative anionische Polymerisation wurde von VANDENBERG [23] und TSURUTA [24] vorgestellt. Eine Polymerisation dieses Typs ist nur dann möglich, wenn Reaktivität des Kettenendes hoch genug ist, um weiteres Monomeres zu addieren, bevor es durch Nebenreaktionen deaktiviert wird.

Enthält der Initiator mehrere Alkoholat-Gruppen pro Metallzentrum, so können pro Initiatormolekül mehrere Ketten gestartet werden. Daher läßt sich der zu erwartende Polymerisationsgrad nur schwer aus dem Initiator-Monomer-Verhältnis abschätzen. Des weiteren weisen die dargestellten Polymeren eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. Dieses Problem tritt nicht auf, wenn statt dessen ein Dialkylaluminiumalkoholat eingesetzt wird. Da diese Initiatoren eine höhere Acidität besitzen, verläuft die Polymerisation eher nach einem kationischen Mechanismus und ist somit anfälliger für Nebenreaktionen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Aluminiumalkoholaten als Initiator untersucht. Polycyclohexenoxid konnte in guten Ausbeuten (Tab. 3.3) isoliert werden, während Norbornenoxid auch bei Reaktionstemperaturen bis 80 °C nicht polymerisierbar war. In Analogie zu dem von MATSUI beschriebenen Verfahren [25] wurden Alkylaluminiumalkoholate durch Reaktion von Trimethylaluminium mit stöchiometrischen Mengen an Alkohol in Toluol dargestellt. Die so erhalten Initiatoren wurden nicht von dem Lösungsmittel befreit sondern direkt zur Polymerisation eingesetzt. Polycyclohexenoxid wurde so mit inhärenten Viskositäten zwischen 0.37 dL/g und 0.67 dL/g dargestellt. Dabei war meist ein Ansteigen der Viskosität der Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten zu beobachten.

Tab. 3.3: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Toluol bei Raumtemperatur

Initiator	[M]/[OR]	t	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
Al(Oi-Pr) ₃	100	2 h	73	0.37	29.2	5.1
MeAl(OMe) ₂	200	2 h	43	0.67	n.b.	n.b.
Me ₂ AlOt-Bu	400	2 h	47	0.63	167	2.1
Me ₂ AlOt-Bu	800	2 h	18	0.50	n.b.	n.b.
	200	7 d	21	0.64	n.b.	n.b.

Die Verwendung von *cis-exo*-2,3-Norbornandioloxyd als Alkoholkomponente lieferte einen Initiator mit geringerer Reaktivität. Polycyclohexenoxid wurde nach siebentägiger Reaktionsdauer mit vergleichbaren Molekulargewichten ($\eta_{inh} = 0.64$ dL/g), jedoch in nur noch in einer Ausbeute von 21 % erhalten. Ein Grund ist in der geringeren Basizität dieses Alkoholats zu suchen. Hinzu kommen erhöhte sterische Ansprüche und eine größere Stabilität der Aluminium-Sauerstoffbindung durch eine Chelatisierung [26].

3.3.2 Aluminiumphenolate

Bei der Polymerisation von Epoxiden mit Chloraluminiumkomplexen von Porphinen und Schiff-Basen (Kap. 3.2) wurden sperrige Methylaluminiumphenolate als Co-Initiatoren eingesetzt. Diese Phenolate sind auch ohne den Zusatz solcher Komplexe wirksame Initiatoren für die Polymerisation von Cyclohexenoxid. Neben dem bereits erwähnten 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol (Ionol) wurde auch 2,6-Diphenylphenol (DPP) mit Trimethylaluminium umgesetzt. Dazu wurde das Aluminiumalkyl in Toluol vorgelegt und mit Lösungen des jeweiligen Phenols versetzt. Die so erhaltenen Initiatorlösungen wurden auf ihre Reaktivität bei der Epoxidpolymerisation untersucht. Cyclohexenoxid wurde in einer exothermen Reaktion, bei der bereits nach wenigen Minuten ein Anstieg der Viskosität der Lösung zu beobachten war, polymerisiert. Die isolierten Ausbeuten (Tab. 3.4) bewegten sich zwischen 60 % und 70 % bei inhärenten Viskositäten von 0.21 dL/g bis 0.44 dL/g. Die Polymerisation von Norbornenoxid ist auf diesem Weg auch bei Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C nicht gelungen.

Tab. 3.4: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Toluol mit verschiedenen Methylaluminiumphenolaten

Initiator ¹⁾	[M]/[Al]	t	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]
Me ₂ Al(Ionol)	200	15 h	70	0.21
MeAl(Ionol) ₂	400	30 min	61	0.44
Me ₂ Al(DPP)	200	30 min	72	0.35

¹⁾ Ionol und DPP stehen hier für die Anionen von 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol bzw. 2,6-Diphenylphenol.

3.3.3 Isopropanolate von Lanthanoiden

Lanthan-*i*-propanolat wurde von INOUE [27] als Initiator für die anionische Polymerisation von Isocyanaten eingesetzt. Während die Polymerisation von Hexylisocyanat mit Aluminium-*i*-propanolat nicht gelungen ist, konnten neben Lanthan- auch Ytterbium-, Yttrium- und Samarium-Alkoholaten mit Erfolg eingesetzt werden.

Durch die 4f-Orbitale besitzen Lanthanoide eine geringe Elektronegativität und große Ionen-Radien und damit eine im Vergleich zum Aluminium reduzierte Lewis-Acidität. Die Wechselwirkungen von Epoxiden mit Lanthanoid-Alkoholaten sind demnach schwächer, so daß die Dissoziation der Metall-Sauerstoff-Bindung und damit die Insertion von weiterem Monomeren erleichtert wird. Nachteil der geringeren Wechselwirkungen des Metall-Zentrums mit dem Epoxid-Sauerstoffatom ist die damit verbundene geringere Aktivierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung.

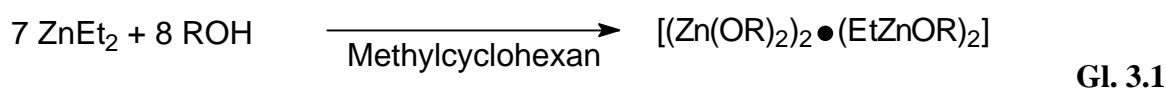
Cyclohexenoxid konnte unter Verwendung der Isopropanolate von Yttrium und Neodym polymerisiert werden. Die Polymerisationen wurden in Substanz oder in toluolischer Lösung bei Temperaturen bis 70 °C durchgeführt. Die isolierten Ausbeuten lagen zwischen 8 % und 55 % bei inhärenten Viskositäten zwischen 0.26 dL/g und 0.37 dL/g. Bei der Verwendung von Aluminium-*i*-propanolat wurde Polycyclohexenoxid mit einer Ausbeute von 73 % bei vergleichbaren Molekulargewichten isoliert. Der Ersatz von Aluminium-Alkoholaten durch entsprechende Lanthanoid-Verbindungen bringt also keinen Vorteil. Norbornenoxid konnte mit diesen Alkoholaten weder in Substanz bei 130 °C noch in siedendem Toluol polymerisiert werden.

Tab. 3.5: Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Isopropanolaten von Lanthanoiden

Initiator	LM / Temp.	[M]/[I]	Zeit [h]	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
Y(O <i>i</i> -Pr) ₃	Toluol / RT	400	16	25	0.37	n.b.	n.b.
Y(O <i>i</i> -Pr) ₃	– / 50 °C	200	2	55	0.26	19.6	2.5
Nd(O <i>i</i> -Pr) ₃	– / 70 °C	200	2	8	n.b.	40.1	2.3

3.3.4 Zinkalkoholate

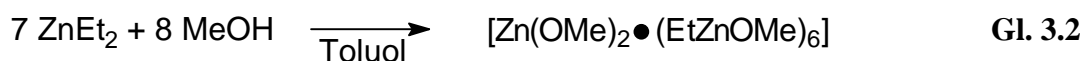
Die Polymerisation von Epoxiden mit wohldefinierten Organozink-Komplexen wurde intensiv untersucht. Cyclohexenoxid zeigt dabei ein anderes Verhalten als Propylenoxid. Im Gegensatz zu Propylenoxid kann Cyclohexenoxid durch klassische Diethylzink-Wasser-Systeme nicht polymerisiert werden. Die Verwendung von Et₂Zn oder (EtZnOMe)₄ liefert dagegen Polycyclohexenoxid aber kein Polypropylenoxid [28]. Durch die Reaktion von Diethylzink mit (D,L)-1-Methoxy-2-propanol (MP) in einem molaren Verhältnis von 7:8 wurde ein Komplex der Zusammensetzung [(Zn(MP)₂)₂ • (EtZnMP)₂] erhalten, der im folgenden mit [Zn-MP]_{2,2} abgekürzt wird.



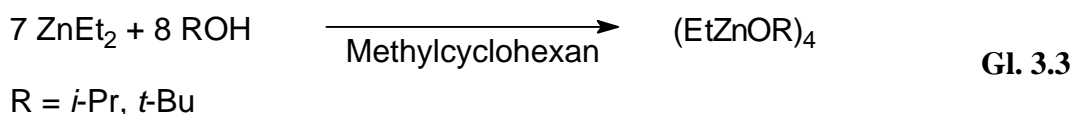
Dieser Komplex ist sowohl für die Polymerisation von Propylenoxid als für die von Cyclohexenoxid gut geeignet. Bei der Verwendung von Et₂Zn und (EtZnOMe)₄ folgt die Polymerisation von Cyclohexenoxid einem kationischen Mechanismus. Die Triadenanalyse ergab, daß syndiotaktische und heterotaktische Triaden in vergleichbaren Mengen vorkamen. Der Einsatz von [Zn-MP]_{2,2} liefert dagegen vorwiegend syndiotaktische Polycyclohexenoxide [29]. Dieser Komplex ist ein isospezifischer Initiator für monosubstituierte Epoxide, wie Propylenoxid oder *t*-Butylenoxid.

Die röntgenographische Strukturbestimmung [30] zeigt, daß das sesselförmige Netzwerk aus Zink- und Sauerstoffatomen (Abb. 3.1) zusammen mit den koordinierten Methoxy-*i*-propoxy-Gruppen eine chirale Lücke ausbildet, die für die Enantioselektivität verantwortlich ist [31]. Die Orientierung von achiralen di-substituierten Epoxiden, wie Cyclohexenoxid, wird durch diese chirale Lücke nicht beeinflußt. Der Komplex dient hier nur als voluminöse Gruppe, die die syndiotaktische Anlagerung am aktiven Zentrum erleichtert, wobei sterische Effekte der vorletzten Monomereinheit auch eine Rolle spielen.

Die Reaktion von Diethylzink mit Methanol in einem molaren Verhältnis von 7:8 liefert einen Komplex, dessen Struktur sich deutlich von der 2:2-Zusammensetzung von $[\text{Zn-MP}]_{2,2}$ unterscheidet (Abb. 3.1). Es handelt sich hierbei um $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \bullet (\text{EtZnOMe})_6]$. Die kristallographische Strukturbestimmung [32] ergab, daß die Zink- und Sauerstoffatome zwei verzerrte Würfel ausbilden, die über eine Ecke mit einander verknüpft sind.



Anstelle von Methanol wurden *i*-Propanol und *t*-Butanol unter analogen Bedingungen mit Diethylzink umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß hier 1:1-Komplexe gebildet wurden. Es zeigt sich, daß diese Komplexe tetramere Strukturen ausbilden (Abb. 3.1), wobei je vier Zink- und Sauerstoffatome ein würfelförmiges Grundgerüst aufbauen [25, 28].



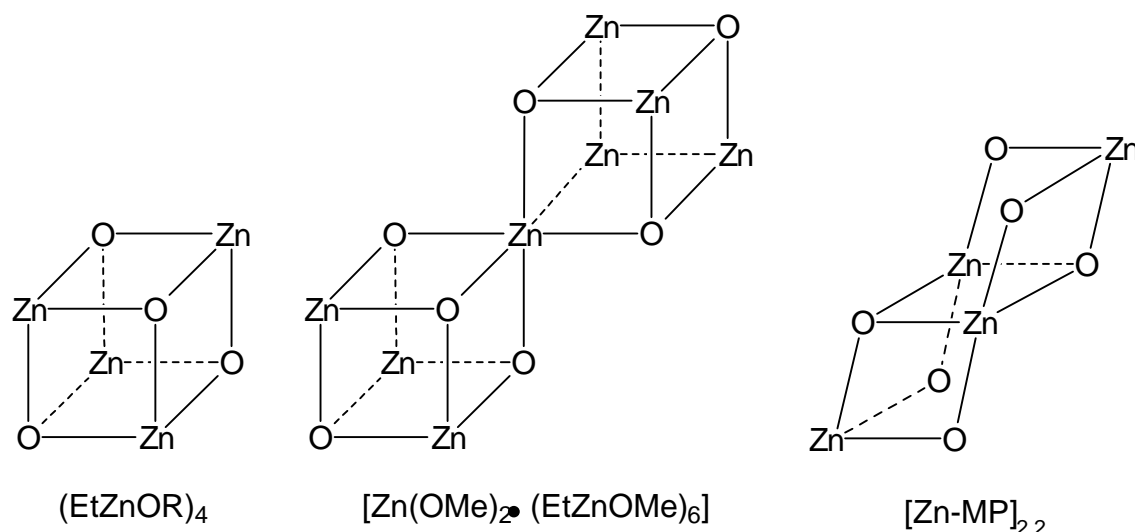
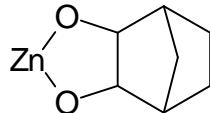


Abb. 3.1: Strukturen von $(\text{EtZnOR})_4$, $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \bullet (\text{EtZnOMe})_6]$ und von $[\text{Zn-MP}]_{2,2}$ (Darstellung ohne Alkylgruppen)

Für die Polymerisation von Cyclohexenoxid und Norbornenoxid wurden verschiedene Komplexe auf der Basis von Zink dargestellt und auf ihre Eignung als Initiatoren untersucht. Die Polymerisationen wurden in Toluol bzw. in Substanz bei 80 °C durchgeführt (Tab. 3.6). Die isolierten Ausbeuten an Polycyclohexenoxid bewegten sich zwischen 15 % und 30 % bei inhärenten Viskositäten zwischen 0.32 dL/g und 0.48 dL/g. Die Untersuchung des Polymeren mit dem höchsten Wert von η_{inh} mit Hilfe der GPC ergab ein Molekulargewicht von $M_n = 1.07 \cdot 10^5$ g/mol bei $M_w/M_n = 1.99$. Der Einsatz von *cis-exo*-2,3-Norbornandiol als Alkoholkomponente lieferte einen in Toluol schwerlöslichen Initiator mit geringer Reaktivität. In Analogie zu den von PYSH [26] beschriebenen Diethylzink/Dihydroxybenzol-Systemen ist bei der Reaktion von Et_2Zn mit einem Äquivalent eines vicinalen Diols mit der Ausbildung von monomeren 1:1-Komplexen zu rechnen, die für die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden wenig geeignet sind. Dieser Versuch zeigt jedoch, daß ein Alkoholat, das der reaktiven Zwischenstufe bei der Polymerisation von Norbornenoxid ähnlich ist, eine Polymerisation von Cyclohexenoxid initiieren kann. Norbornenoxid konnte dennoch wegen seiner hohen Stabilität gegenüber einem nucleophilen Angriff mit keinem dieser Initiatoren polymerisiert werden.

Tab. 3.6: Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Zinkalkoholaten bei 80 °C

Initiator	[M]/[Zn]	LM	t	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]
[Zn-MP] _{2,2}	200	–	16 h	25	0.42
[Zn(OMe) ₂ • (EtZnOMe) ₆]	200	–	2 d	22	0.32
[Zn(OMe) ₂ • (EtZnOMe) ₆]	100	Toluol	5 h	25	0.48
(EtZnOi-Pr) ₄	100	–	2 d	15	0.47
(EtZnOt-Bu) ₄	100	–	6 d	33	0.37
	130 ¹⁾	Toluol	14 d	8	0.37

¹⁾ Initiator in Toluol schwerlöslich; Reaktion bei Raumtemperatur

3.3.5 Zinkphenolate

Zinkkomplexe, die sperrige Phenolatliganden tragen, wurden bereits von DARENSBOURG [33] erfolgreich für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid eingesetzt. Durch den Einsatz von chiralen Phenolen wurden taktische Polycyclohexenoxide bei guten Ausbeuten mit Molekulargewichten von bis zu $5 \cdot 10^5$ g/mol dargestellt [34].

Anstelle der in Kap. 3.3.4 beschriebenen aliphatischen Alkohole wurde Diethylzink in Toluol in einem Verhältnis von 1:1 mit 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol und mit 2,6-Diphenylphenol zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Ethanentwicklung wurde die erhaltene Lösung als Initiator für die Polymerisation eingesetzt. Obwohl diese Systeme auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer keine Polynorbornenoxide lieferten, konnten hochmolekulare Polycyclohexenoxide dargestellt werden. Die Reaktivität der Zinkphenolate ist jedoch geringer als die vergleichbarer Aluminiumverbindungen (Kap. 3.3.2), da eine Viskositätserhöhung der Reaktionslösung erst nach mehreren Stunden zu beobachten war.

Tab. 3.7: Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Zinkphenolaten in Toluol bei Raumtemperatur

Initiator ¹⁾	[M]/[Zn]	t	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
[EtZn(Ionol)] ₂	200	16 h	59	1.17	367	1.89
[EtZn(Ionol)] ₂	400	2 d	15	1.47	497	3.05
[EtZn(Ionol)] ₂	750	4 d	11	1.04	n.b.	n.b.
Zn(Ionol) ₂	200	7 d	38	0.90	n.b.	n.b.
EtZn(DPP)	200	10 d	10	0.74	n.b.	n.b.

¹⁾ DPP und Ionol stehen hier für die Anionen von 2,6-Diphenylphenol bzw. 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol

Die Untersuchung des Polymeren mit der höchsten inhärenten Viskosität ($\eta_{inh} = 1.47$ dL/g) mit Hilfe der GPC ergab ein Molekulargewicht von $M_n = 4.97 \cdot 10^5$ g/mol bei $M_w/M_n = 3.05$. Als Initiator kam Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat ([EtZn(Ionol)]₂) zum Einsatz. Durch eine Halbierung des Monomer/Initiator-Verhältnisses konnte eine Erhöhung der isolierten Ausbeute von 15 % auf rund 60 % erzielt werden. Gleichzeitig war eine Abnahme der inhärenten Viskosität von 1.47 dL/g auf 1.17 dL/g zu verzeichnen. Das Molekulargewicht dieser Probe betrug $M_n = 3.67 \cdot 10^5$ g/mol bei $M_w/M_n = 1.89$.

Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat läßt sich leicht auskristallisieren. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß im Kristall eine dimere Struktur (Abb. 3.2) vorliegt. Die molare Äquivalenz von Ethyl- und Arylresten wurde mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Ob die dimere Struktur in Lösung erhalten bleibt oder ob sich größere Aggregate ausbilden, wurde nicht untersucht.

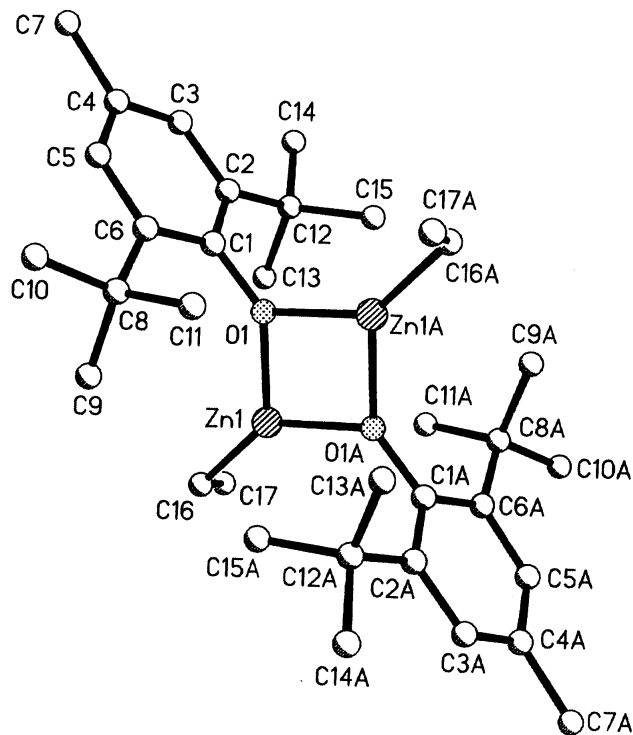
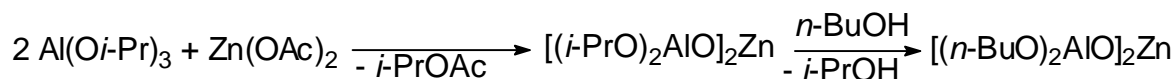


Abb. 3.2: Röntgenstrukturanalyse von Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat ($[\text{EtZn}(\text{tonol})]_2$); Weitere Strukturdaten sind im Anhang aufgeführt.

3.3.6 Bimetallische Alkoxide

Die von OSGAN und TEYSSIE vorgestellten bimetallichen Alkoxide [35] der Zusammensetzung $(\text{RO})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{Al}(\text{OR})_2$ sind effektive Initiatoren für die Polymerisation von Epoxiden. Isotaktische kristalline Polypropylenoxide wurden mit $\text{R} = n\text{-Bu}$ erhalten. Diese Katalysatoren sind gegenüber polaren Verunreinigungen sehr empfindlich, was einen großtechnischen Einsatz behindert. Der Zusatz von sperrigen Alkoxiden, wie beispielsweise $\text{Et}_2\text{AlOt-Bu}$, kann dieses Problem vermindern [23].

Die Darstellung der Initiatoren erfolgt gemäß Schema 3.3 durch die Reaktion von Aluminium-*i*-propanolat mit Zinkacetat in Decalin. Im ersten Schritt wird bei erhöhter Temperatur Essigsäure-*i*-propylester abgespalten. Das so erhaltene Zwischenprodukt mit $\text{R} = i\text{-Pr}$ wurde auf seine katalytische Wirksamkeit für die Polymerisation von Cyclohexenoxid und Norbornenoxid untersucht. Durch die Reaktion mit überschüssigem *n*-Butanol wurde diese Verbindung zu dem bereits erwähnten Alkoxid mit $\text{R} = n\text{-Bu}$ umgesetzt.



Schema 3.3: Darstellung von bimetallicen Alkoxiden

Cyclohexenoxid konnte mit den erhaltenen Komplexen polymerisiert werden (Tab. 3.8). Die isolierten Ausbeuten lagen nach 24 h Reaktionsdauer unterhalb von 20 %. Dennoch wurden Molekulargewichte von rund 100 000 g/mol erreicht. Norbornenoxid konnte unter analogen Bedingungen auch nach siebentägiger Reaktionsdauer weder bei Raumtemperatur noch bei 80 °C polymerisiert werden.

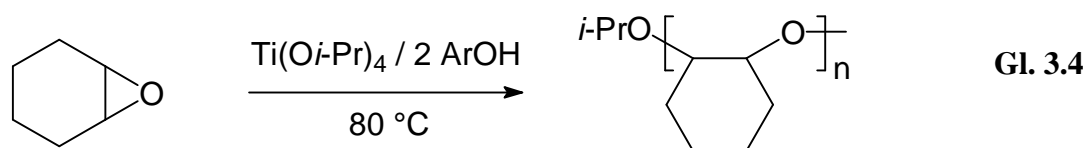
Tab. 3.8: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Toluol mit OSGAN-TEYSSIÉ-Katalysatoren bei Raumtemperatur ([M]/[I] = 400; t = 24 h)

Initiator	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
$[(n\text{-BuO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$	18	0.56	95.6	2.7
$[(i\text{-PrO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$	15	0.30	n.b.	n.b.

3.3.7 Aktivierung von Titan-*i*-propanolat mit *p*-Bromphenol

Cyclohexenoxid ist in Anwesenheit katalytischer Mengen von Titan-*i*-propanolat polymerisierbar, wobei jedoch nur geringe Ausbeuten erhalten werden. Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich auf die geringe Lewis-Basizität des Epoxids zurückzuführen, die eine Koordination an das Titan-Zentrum verhindert. Der Zusatz von Phenolen (Gl. 3.4) führt zu einer Steigerung der Ausbeuten und der Molekulargewichte [36]. Im ersten Schritt findet ein Ligandenaustausch am Titan-Zentrum statt, wodurch die Koordination des Epoxids erleichtert wird. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Polymerisation vorwiegend durch am Metall-Zentrum verbliebene *i*-Propanolat-Gruppen initiiert wird.

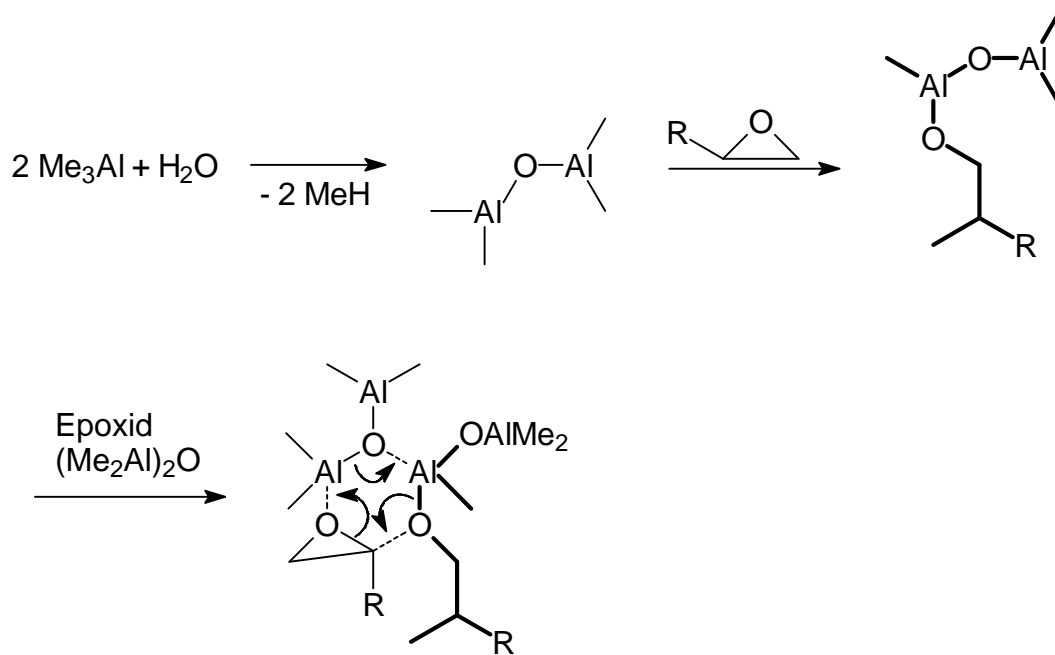
Der Zusatz von zwei Äquivalenten *p*-Bromphenol pro Titan-Zentrum hat sich als effektivstes Initiatorsystem erwiesen.



Die Polymerisation von Cyclohexenoxid wurde in Toluol bei 80 °C durchgeführt. Die isolierten Ausbeuten betragen 80 % bis 85 % bei inhärenten Viskositäten von $\eta_{inh} = 0.1$ dL/g. Eine Polymerisation von Norbornenoxid ist unter analogen Reaktionsbedingungen nicht gelungen.

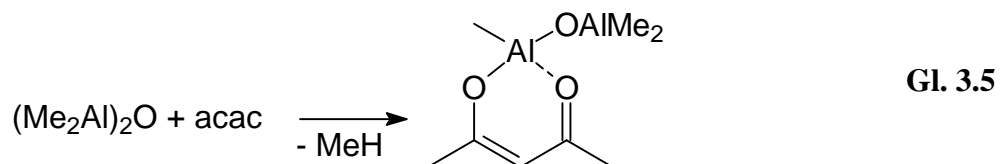
3.4 Modifizierte Aluminiumalkyle

Aluminiumalkyle sind in der Lage, Ethylenoxid [37] und Propylenoxid [38, 39] zu polymerisieren. Die Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Trimethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid wurde ebenfalls beschrieben [40]. VANDENBERG [41] fand, daß diese Alkyle durch die Zugabe eines halben Äquivalents an Wasser aktiviert werden. Die Polymerisation verläuft hier nach einem "anionischen Koordinationsmechanismus" unter Inversion der Konfiguration des ringöffnenden Kohlenstoff-Atoms [8]. Im ersten Schritt reagiert das Epoxid mit den Alkyl-Metall-Bindungen. Durch Koordination von weiterem Epoxid kommt es nach Ringöffnung zur Polymerisation (Schema 3.4). Der von VANDENBERG vorgeschlagene Mechanismus geht dabei von zwei am Wachstum beteiligten Metallzentren aus. Die wachsende Kette wandert wiederholt zwischen den beiden Aluminiumatomen hin und her, während das jeweils andere Zentrum neu eintretendes Epoxid koordiniert. Um die Valenz des Metalls konstant zu halten, könnte eine Metall-Alkyl- oder ein Metall-Sauerstoff-Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung stattfinden.



Schema 3.4: Polymerisation von Epoxiden mit dem Initiatorsystem Trimethylaluminium/Wasser

Eine weitere Aktivitätssteigerung läßt sich durch den Zusatz von Chelatliganden, wie Acetylaceton, erreichen. Durch die Chelatisierung (Gl. 3.5) wird die Acidität der Aluminiumzentren gesenkt. Damit wird die kationische Polymerisation zurückgedrängt. Durch die Blockierung der vierten Koordinationsstelle des Aluminiums kann die fünfte und/oder die sechste für einen Wachstumsschritt benutzt werden. Denkbar ist auch, daß eine koordinative Bindung des Chelatliganden vorübergehend durch das Epoxid ersetzt wird. Dadurch würde eine kationische Polymerisation ebenfalls zurückgedrängt.



Die beschriebenen Systeme sind effektive Initiatoren für die Polymerisation von Cyclohexenoxid. Bereits nach wenigen Minuten wurden in exothermen Reaktionen gute Ausbeuten an Polycyclohexenoxid erhalten (Tab. 3.9). Die Polymerisation von Norbornenoxid gelang auf diesem Weg jedoch nicht.

Tab. 3.9: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Toluol bei Raumtemperatur (t = 30 min)

Chelatligand	[M]/[Al]	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
acac	50	75	0.47	100	2.2
MP ¹⁾	40	35	0.47	n.b.	n.b.

¹⁾ MP: 1-Methoxy-2-propanol

3.5 Methylaluminoxan (MAO) als (Co-) Initiator

Wird Trimethylaluminium statt mit einem halben mit einem Äquivalent Wasser umgesetzt, so wird Methylaluminoxan (MAO), eine polymere Verbindung der Zusammensetzung $(CH_3AlO)_x$, gebildet. MAO findet als Cokatalysator bei der metallkatalysierten Polymerisation von Olefinen Verwendung [42]. Dabei wird meist ein hoher Aluminiumüberschuß gegenüber dem eigentlichen Katalysator, meist ein Metallocen, eingesetzt. MAO übernimmt dabei zwei wesentliche Funktionen: Zum einen werden Verunreinigungen aus dem System entfernt [43] und zum anderen dient MAO als Lewis-Säure, die den eigentlichen Katalysator über einen Chloridaustausch methyliert. Durch den MAO-Überschuß werden CH_3^- -Anionen abstrahiert, und es entstehen Metallocenkationen. CH_3 -MAO⁻ übernimmt dabei die Rolle eines schwachkoordinierenden Gegenions [44].

Ein typischer Katalysator für die Olefin-Polymerisation ist Dicyclopentadienyltitan-dichlorid (Cp_2TiCl_2). Während Cp_2TiCl_2 mit Cyclohexenoxid kein Polymeres lieferte, wurde beim Zusatz von MAO eine rasche exotherme Polymerisation beobachtet. Auf die Anwesenheit der Titanverbindung kann jedoch verzichtet werden, da die Elektrophilie von MAO groß genug ist, um eine kationische Polymerisation zu initiieren. Wegen der hohen Acidität von MAO spielt ein koordinativer Polymerisationsmechanismus, wie in Schema 3.4 dargestellt, nur eine untergeordnete Rolle. Da mit dieser Aluminium-Verbindung sowohl Cyclohexenoxid als auch Norbornenoxid polymerisierbar ist, folgt die Polymerisation einem kationischen Mechanismus.

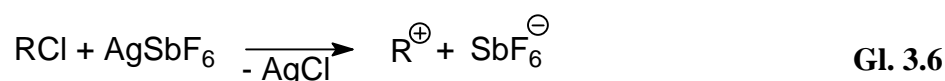
In Tab. 3.10 sind die Ergebnisse, die bei der Polymerisation von Cyclohexenoxid mit MAO erzielt wurden, zusammengefaßt. Polycyclohexenoxid konnte mit Ausbeuten von bis zu 80 % und mit Molekulargewichten von bis zu $M_n = 112\,000$ g/mol erhalten werden. Die kationische Polymerisation wird von einer Reihe von Nebenreaktionen begleitet, so daß relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten wurden.

Tab. 3.10: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Toluol mit Methylaluminoxan (MAO)

[M]/[Al]	Temp. [°C]	t	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
130	-10	30 min	38	0.31	46	2.8
500	20	18 h	80	0.41	n.b.	n.b.
10 000	20	16 h	20	0.87	112	4.6

3.6 Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen

Die Reaktivität kationischer Initiatoren läßt sich erhöhen, wenn Wechselwirkungen zwischen den wachsenden Kettenenden und den negativ geladenen Gegenionen minimiert werden. Schwachkoordinierende Anionen, wie Tetrafluoroborat, Hexafluoroantimonat und Hexafluoroarsenat, erfüllen diese Forderung. Durch die Reaktion von Chloriden mit den entsprechenden Silber- oder Thalliumsalzen (Gl. 3.6) ist eine Reihe von kationischen Initiatoren leicht zugänglich.



Die Protonensäuren der schwachkoordinierenden Anionen sind ebenfalls gut geeignete Initiatoren für die Polymerisation von Cyclohexenoxid. In Tab. 3.11 sind die isolierten Ausbeuten und die inhärenten Viskositäten der so dargestellten Polycyclohexenoxide zusammengefaßt. Daß höhere Ausbeuten mit niedrigeren Molekulargewichten verbunden sind, hängt damit zusammen, daß der Anteil an niedermolekularen Verbindungen, der bei der Aufarbeitung abgetrennt wird, schwankt.

Die Struktur des wachsenden Kettenendes sollte unabhängig von dem eingesetzten Initiator sein. Damit wird auch die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht von der Wahl des Initiators beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Startreaktion und die Stabilität der so entstandenen Endgruppe unterscheiden sich je nach eingesetztem System. Aus diesem Grund werden verschiedene Ergebnisse bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen erhalten.

Mit Hilfe der GPC wurde das Molekulargewicht der Probe mit der höchsten inhärenten Viskosität bestimmt. Es ergab sich ein M_n von $1.21 \cdot 10^5$ g/mol bei $M_w/M_n = 2.2$. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung zeigt, daß Abbruchs- und Übertragungsreaktionen nicht vernachlässigt werden können.

Tab. 3.11: Polymerisation von Cyclohexenoxid in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Einsatz von kationischen Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen (X^\ominus)

Initiatorsystem	[M]/[X^\ominus]	t [h]	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]
AgAsF ₆	200	0.25	72	0.18
Ph ₃ SiCl / TlPF ₆	300	2	91	0.43
Ph ₃ SiCl / TlPF ₆	800	2	66	0.35
Me ₃ SiCl / AgAsF ₆	500	3	32	0.49
Ph ₃ SiCl / AgAsF ₆	500	24	89	0.37
Ph ₃ SiCl / AgAsF ₆	1 000	24	94	0.31
TSC ¹⁾ / 2 AgAsF ₆	1 000	19	92	0.67
TSC ¹⁾ / 2 AgAsF ₆	2 000	20	94	0.53
TSC ¹⁾ / 2 AgAsF ₆	4 000	19	84	0.38
Me ₃ SiCl / NaAsF ₆	40 ²⁾	16	88	0.23
SOCl ₂ / AgAsF ₆	1 000	16	80	0.27
HSbF ₆ • 6H ₂ O	400	16	100	0.24

¹⁾ TSC = Terephthalsäuredichlorid

²⁾ NaAsF₆ nicht vollständig löslich

MALHORTA hat die kationische Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Triphenylmethylhexafluoroarsenat untersucht [45]. Die Triadenanalyse ergab, daß die Polymerisation einer BERNOULLI-Statistik [46] folgt, bei der die Konfiguration der letzten Monomereinheit die Anlagerung des neuen Monomeren beeinflusst.

3.7 Charakterisierung

3.7.1 Spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum von Polycyclohexenoxid (Abb. 3.3) zeigt ein breites Multiplett zwischen 1.1 ppm und 2.3 ppm mit Maxima bei 1.2 ppm, 1.6 ppm, 1.8 ppm und 2.1 ppm. Diese Signale sind den Protonen der Gerüst-Atome (C3-C6) zuzuordnen. Das Signal bei 3.4 ppm zeigt drei Maxima, die isotaktischen (A), syndiotaktischen (B) und heterotaktischen (C) Triaden zuzuordnen sind [31]. Bei dieser Zuordnung ist davon auszugehen, daß eine reine *trans*-Verknüpfung im Polymeren vorliegt. Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Signale läßt direkte Rückschlüsse auf die Triadenhäufigkeiten zu. Unabhängig vom verwendeten Initiatorsystem wurden $18 \pm 1 \%$ isotaktische, $38 \pm 1 \%$ syndiotaktische und $44 \pm 1 \%$ heterotaktische Triaden gefunden. Daraus resultiert ein Verhältnis von isotaktischen zu syndiotaktischen Diaden von 40:60. Diese Beobachtung steht in einem Widerspruch zu literaturbekannten Ergebnissen (Tab. 3.12), wonach ein höherer Anteil an syndiotaktischen Triaden zu erwarten wäre.

Tab. 3.12: Literaturdaten [31, 45] zu Taktizitätsbestimmungen von Polycyclohexenoxiden

Initiator	Triaden [%] ¹⁾			Diaden (ber.) [%] ²⁾	
	A	B	C	isotaktisch	syndiotaktisch
ZnEt ₂	11.2	53.3	35.5	29.0	71.0
(EtZnOMe) ₄	10.9	53.3	35.8	28.8	71.2
[Zn-MP] _{2,2}	9.9	75.6	14.5	17.2	82.8
Ph ₃ CAsF ₆	14.4	47.1	38.5	33.7	66.3

¹⁾ A: isotaktisch

B: syndiotaktisch

C: heterotaktisch

²⁾ isotaktische Diade = A + $\frac{1}{2}$ C; syndiotaktische Diade = B + $\frac{1}{2}$ C

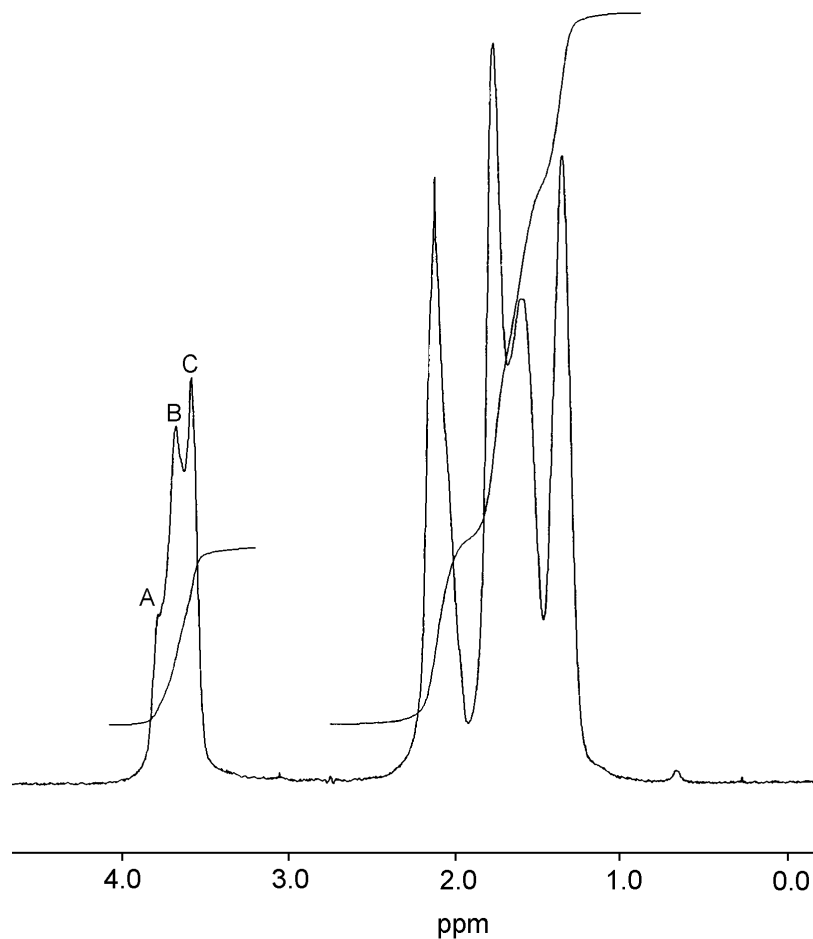


Abb. 3.3: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, C_6D_6) von Polycyclohexenoxid: Die drei Maxima des Methin-Protonensignals sind isotaktischen (A), syndiotaktischen (B) und heterotaktischen (C) Triaden zuzuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.4) weist bei 78 ppm ein Signal auf, das der Ether-Gruppierung (C1, C2) zuzuordnen und in drei eng bei einander liegende Peaks aufgespalten ist. Im Gegensatz zu Polynorbornenoxid gibt es hier nur eine Art der Verknüpfung, so daß die Signale vergleichsweise scharf sind. Die übrigen Gerüst-Atome besitzen eine chemische Verschiebung von 30 ppm (C3, C6) bzw. 23 ppm (C4, C5).

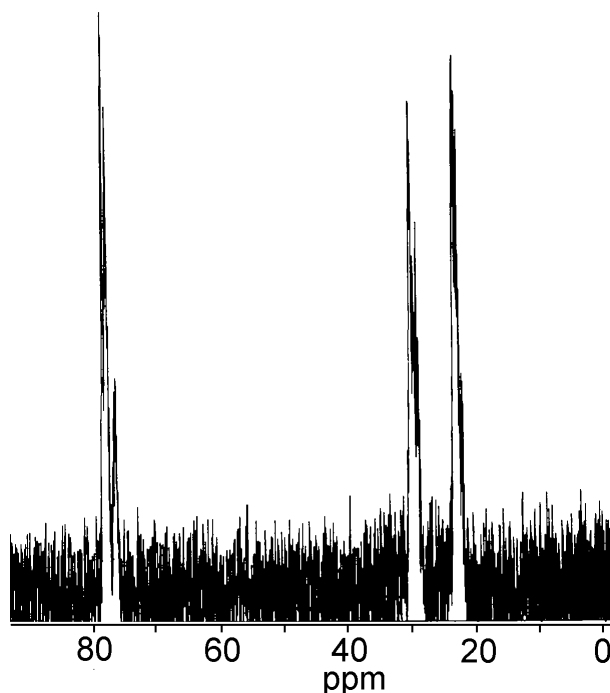


Abb. 3.4: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, C_6D_6) von Polycyclohexenoxid

In Abb. 3.5 ist ein Vergleich der IR-Spektren von Cyclohexenoxid und Polycyclohexenoxid dargestellt. Das Spektrum des Polymeren weist starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1\,367\text{ cm}^{-1}$, $1\,159\text{ cm}^{-1}$ und $1\,090\text{ cm}^{-1}$ auf, die charakteristisch für die Ether-Bindung sind.

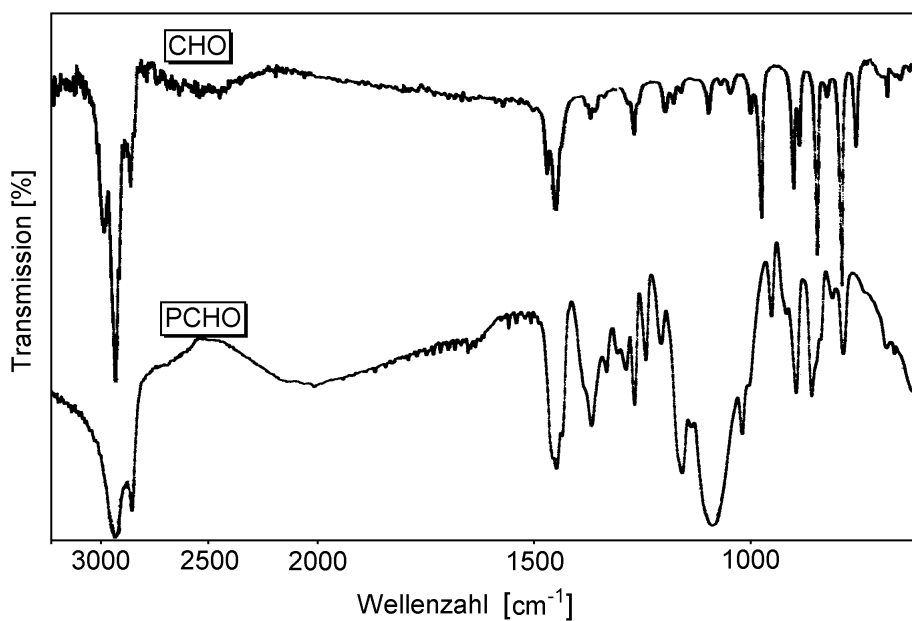


Abb. 3.5: Vergleich der IR-Spektren (KBr) von monomerem und polymerem Cyclohexenoxid

Tab. 3.13: Auswertung des IR-Spektrums von Polycyclohexenoxid

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	rel. Int.	Zuordnung
2 937, 2 857	ss	CH- und CH ₂ -Valenzschwingungen
1 448	s	CH ₂ -Deformationsschwingungen
1 367, 1 159, 1 090	s-ss	C–O–C-Valenzschwingungen
896, 860, 787	m	CH- und CH ₂ -Deformationsschwingungen (out of plane)

3.7.2 Kalorimetrische und röntgenographische Untersuchungen

Alle Polymeren zeigten bei der thermogravimetrischen Untersuchung einen einstufigen Abbau. Der 5 %ige Gewichtsverlust trat zwischen 320 °C und 340 °C ein, und die maximale Abbaugeschwindigkeit wurde zwischen 390 °C und 410 °C beobachtet.

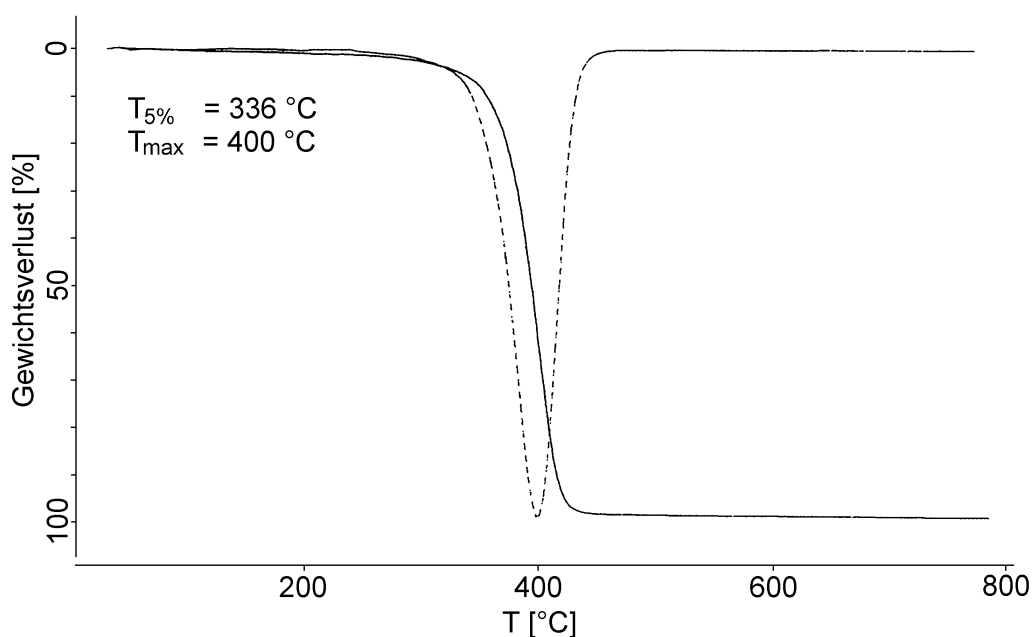


Abb. 3.6: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Polycyclohexenoxid ($\eta_{\text{inh}} = 0.17 \text{ dL/g}$)

Die Untersuchung mittels DSC zeigte einen deutlich ausgeprägten Glasübergang bei Temperaturen zwischen 60 °C und 65 °C, wenn die inhärenten Viskositäten nicht kleiner als $\eta_{\text{inh}} \approx 0.15 \text{ dL/g}$ waren. Das Fehlen einer Schmelzendotherme ist ein Hinweis auf den amorphen Charakter von Polycyclohexenoxid, der durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt wurde. Das Diffraktogramm (Abb. 3.7) zeigt keine scharfen Reflexe sondern ein breites Signal, das als Überlagerung zweier amorpher Halos anzusehen ist.

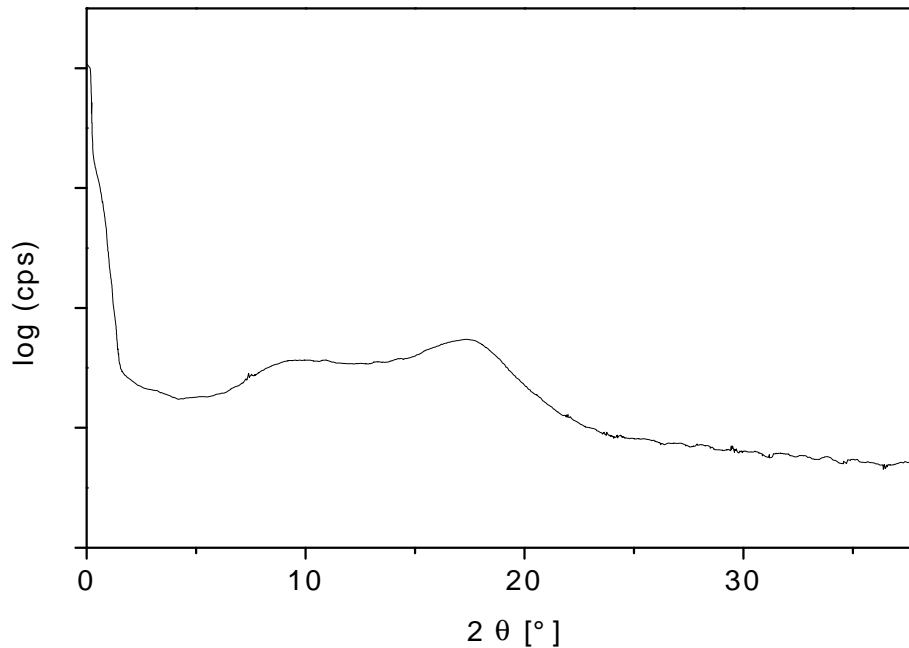


Abb. 3.7: Röntgendiffraktogramm (WAXS) von Polycyclohexenoxid mit einem Molekulargewicht von $M_n = 46\,000 \text{ g/mol}$

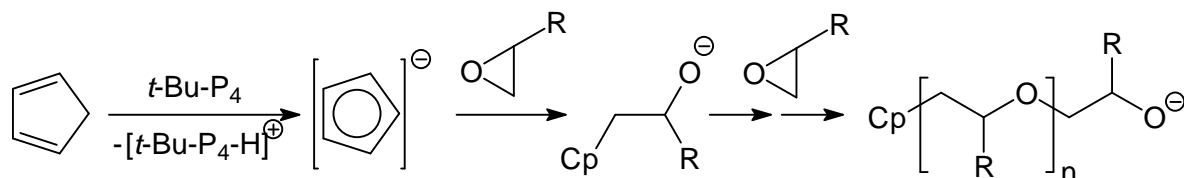
4 POLYMERISATION VON NORBORNENOXID

4.1 Versuche zur anionischen Polymerisation mit metallfreien Initiatoren

Die nucleophile Öffnung eines Epoxid-Rings erfordert den Einsatz starker Basen. Bei dem Versuch von RAUSCH et al. [47], Ethylenoxid an Ferrocen zu addieren, wurde *n*-Butyllithium in Verbindung mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) eingesetzt. Dabei wurde jedoch nicht das gewünschte Produkt sondern Polyethylenoxid erhalten. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Polymerisation auch ohne den Zusatz von Ferrocen stattfindet. Lithium-Kationen neigen stark zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zu Alkoholat-Anionen [48], wodurch das wachsende Kettenende deaktiviert wird. Die Komplexbildung der Kationen durch Ethylenoxid [49] kann die starken Wechselwirkungen nicht unterdrücken. In dem beschriebenen System wird die Basizität von *n*-Butyllithium durch die Zugabe von TMEDA erhöht, da dieses die Lithium-Kationen besser komplexiert. Wechselwirkungen des Kations mit dem wachsenden Kettenende werden so minimiert. Sphäranden sind noch stärkere Komplexbildner für Lithium-Kationen [50], ermöglichen jedoch nicht die Polymerisation von Ethylenoxid mit *n*-Butyllithium. Wird statt dessen die Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄ als Komplexbildner zugegeben, so kann Ethylenoxid lebend polymerisiert werden [51].

Für die Polymerisation von Norbornenoxid und Cyclohexenoxid wurde *n*-Butyllithium sowohl in Anwesenheit von TMEDA als auch von *t*-Bu-P₄ als Komplexbildner eingesetzt. Die Reaktionen wurden in THF zwischen -78 °C und Raumtemperatur durchgeführt, lieferten jedoch keine Polyether. Die Nucleophilie des *n*-Butylanions reicht nicht aus, um eine Polymerisation weniger reaktiver Epoxide zu starten.

Durch den Einsatz von nicht- oder schwachkoordinierenden Kationen werden ebenfalls Wechselwirkungen mit dem anionischen wachsenden Kettenende verringert. Die Verwendung einer voluminösen starken Base sollte von Vorteil sein, wenn sie mit einer CH-aciden Verbindung zur Reaktion gebracht wird. Der eigentliche Initiator besteht dann aus einem Anion mit einem großen schwachkoordinierenden Gegenion.



Schema 4.1: Anionische Polymerisation von Epoxiden mit der Phosphazenenbase $t\text{-Bu-P}_4$ in Verbindung mit Cyclopentadien

Als Initiatorsystem wurde die Phosphazenenbase $t\text{-Bu-P}_4$ in Verbindung mit Cyclopentadien (Cp), Inden, Fluoren, DMSO und Essigsäureethylester (EE) [52] eingesetzt. Außer den genannten Coinitiatoren wurden auch Alkohole [53] verwendet, die nach der Deprotonierung mit der Phosphazenenbase Alkoholate liefern. In Tab. 4.1 sind die Reaktionsbedingungen der Polymerisationsversuche von Norbornenoxid zusammengefaßt. Gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß weder die Variation des Coinitiators noch des Lösungsmittels oder der Temperatur zu einer Bildung von oligomeren oder polymeren Norbornenoxiden führte. Dies ist zum einen auf die geringe Elektrophilie und den hohen sterischen Anspruch dieses Monomeren zurückzuführen.

Tab. 4.1: Versuche zur anionische Polymerisation von Norbornenoxid mit der Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄ und Cointiatoren

M [mmol]	Cointiator [mmol]	<i>t</i> -Bu-P ₄ [mmol]	[M]/[I]	T _{start} [°C]	T _{max} [°C]	t	LM ¹⁾
Cp							
40	2.57	1.10	36	-15	RT	- / 20 h	THF
50	3.00	0.40	125	-15	RT	- / 20 h	THF
50	2.90	0.20	250	50	100	18 h / 2 h	Dioxan
Inden							
51	3.00	0.40	128	-15	RT	- / 20 h	THF
50	8.60	0.20	250	-15	RT	- / 20 h	THF
50	0.86	0.20	250	50	100	18 h / 2 h	Dioxan
Fluoren							
50	0.86	0.20	250	-15	RT	- / 24 h	THF
50	0.88	0.20	250	RT	100	1 h / 6 h	NMM
20	0.16	0.10	200	RT	160	16 h / 6 h	diglyee
18	0.11	0.10	180	RT	150	- / 30 min	diglyee
DMSO							
31	12.00	0.20	155	RT	100	18 h / 2 h	Dioxan
EE							
18	0.10	0.15	180	RT	60	30 min / 1.5 h	THF
<i>t</i>-BuOH							
10	0.10	0.05	200	-78	RT	10 min / 3 d	Toluol

¹⁾ NMM: N-Methyl-morpholin
diglyee: Diethylenglycoldiethlether

Weder Cyclohexenoxid noch Norbornenoxid konnten mit metallfreien Initiatoren anionisch polymerisiert werden.

4.2 Methylaluminoxan (MAO)

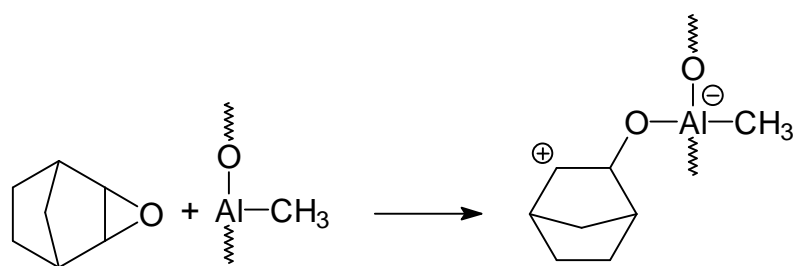
Wie in Kap. 3.5 beschrieben, ist Methylaluminoxan (MAO) ein gut geeigneter Initiator für die Polymerisation von Cyclohexenoxid. Norbornenoxid ist mit dieser Aluminium-Verbindung ebenfalls in einer exothermen Reaktion polymerisierbar. Die isolierten Ausbeuten (Tab. 4.2) lagen jedoch unter 20 %, was im wesentlichen auf die Abtrennung methanollöslicher Oligomerer zurückzuführen ist. Bei einer Erhöhung des Monomer-Aluminium-Verhältnisses wurde keine Polymerisation mehr beobachtet.

Tab. 4.2: Polymerisation von Norbornenoxid in Toluol mit Methylaluminoxan (MAO)

[M]/[Al]	Temp. [°C]	t	Ausb. [%]	M _n (GPC) [10 ³ g/mol]	M _w /M _n
7	20	3 d	17	≈ 1 ¹⁾	–
7	-40	2 h	15	1.85	1.46
100	20	2 d	–	–	–

1) Oligomer-GPC

Die NMR-Spektren der so erhaltenen Polymeren zeigten keine Unterschiede zu denen anderer kationisch hergestellter Polynorbornenoxide. MAO wirkt hier also als starke Lewis-Säure, die nach Gl. 4.1 eine kationische Polymerisation von Norbornenoxid initiiert.



Gl. 4.1

4.3 Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen

Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen sind gut für die Polymerisation von Cyclohexenoxid (Kap. 3.6) geeignet. Norbornenoxid wurde von MALHORTA et al. [5] mit Triphenylmethylhexafluoroarsenat, einem weiteren Vertreter dieser Gruppe, polymerisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Initiatoren durch die Reaktion von Chloriden mit Silbersalzen schwachkoordinierender Anionen dargestellt. Polynorbornenoxid konnte so in mittleren bis guten Ausbeuten (Tab. 4.3) erhalten werden. Die isolierten Ausbeuten sind geringer als der tatsächliche Umsatz, da die dargestellten Polymeren durch Umfällen gereinigt wurden. Dabei wurden methanollösliche oligomere Anteile abgetrennt.

Tab. 4.3: Polymerisation von Norbornenoxid bei Raumtemperatur unter Einsatz von kationischen Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen (X^{\ominus})

Initiatorsystem	[M]/[X^{\ominus}]	LM	t [h]	Ausb. [%]	T _g [°C]	M _n ¹⁾ [g/mol]	M _w /M _n
AcCl / AgAsF ₆	1 000	CB	2	39	99	n.b.	n.b.
Cp ₂ TiCl ₂ / AgAsF ₆	400	CB	48	37	100	3 800	1.6
Me ₃ SiCl / NaAsF ₆	20 ²⁾	CB	20	62	96	n.b.	n.b.
Me ₃ SiCl / AgAsF ₆	500	CH ₂ Cl ₂	20	36	86	5 300	1.6
Ph ₃ SiCl / AgAsF ₆	500	CH ₂ Cl ₂	20	17	96	3 400	1.5
TSC ³⁾ / AgAsF ₆	500	CH ₂ Cl ₂	40	65	102	n.b.	n.b.
½ TSC ³⁾ / AgAsF ₆	550	CH ₂ Cl ₂	16	61	81	2 600	2.1
[C ₈ H ₁₀ OPdCl] ₂ ⁴⁾ / AgAsF ₆	200	CB	24	35	101	2 900	1.6
HSbF ₆ • 6H ₂ O	150	CH ₂ Cl ₂	16	81	64	1 500	1.9

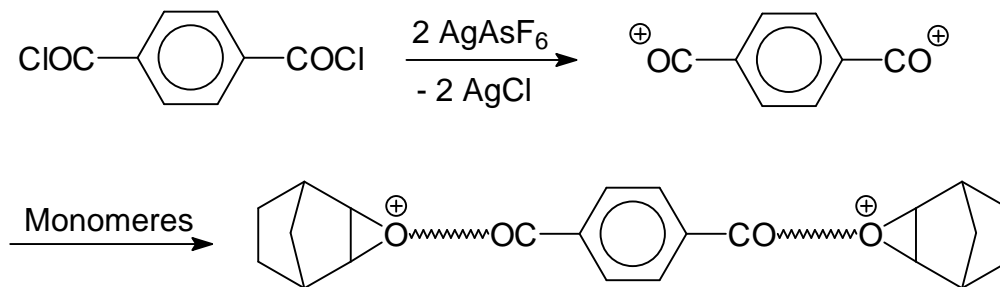
1) GPC gegen Polystyrol

2) NaAsF₆ nicht vollständig löslich

3) TSC = Terephthalsäuredichlorid

4) [C₈H₁₀OPdCl]₂ = 6-Methoxy-2-norbornen-5σ,2π-palladium(II)-chlorid [54]

Mit Terephthalsäuredichlorid wurde ein bifunktionaler Initiator eingesetzt, mit dem ein Kettenwachstum in zwei Richtungen (Schema 4.2) möglich ist, was zu einer Erhöhung der Molekulargewichte führen könnte. Da durch die bifunktionelle Initiierung im Vergleich zu der monofunktionellen keine Molekulargewichtserhöhung zu verzeichnen war, können Übertragungsreaktionen nicht vernachlässigt werden.



Schema 4.2: Idealisierte bifunktionelle Initiierung

4.4 Charakterisierung

4.4.1 NMR-Spektroskopie

Die dargestellten Polynorbornenoxide wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Auffällig ist das breite Multiplett im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4.1) zwischen 3 ppm und 4 ppm, das den zu der Ethergruppe α -ständigen Protonen zuzuordnen ist. Es werden vier Maxima bei δ [ppm] = 3.2, 3.4, 3.5 und 3.8 beobachtet. Diese Aufspaltung zeigt, daß keine einheitliche Verknüpfung im Polymeren vorliegt. Es ist zu vermuten, daß sowohl 2,3- als auch 2,7-verknüpfte Anteile nebeneinander vorliegen.

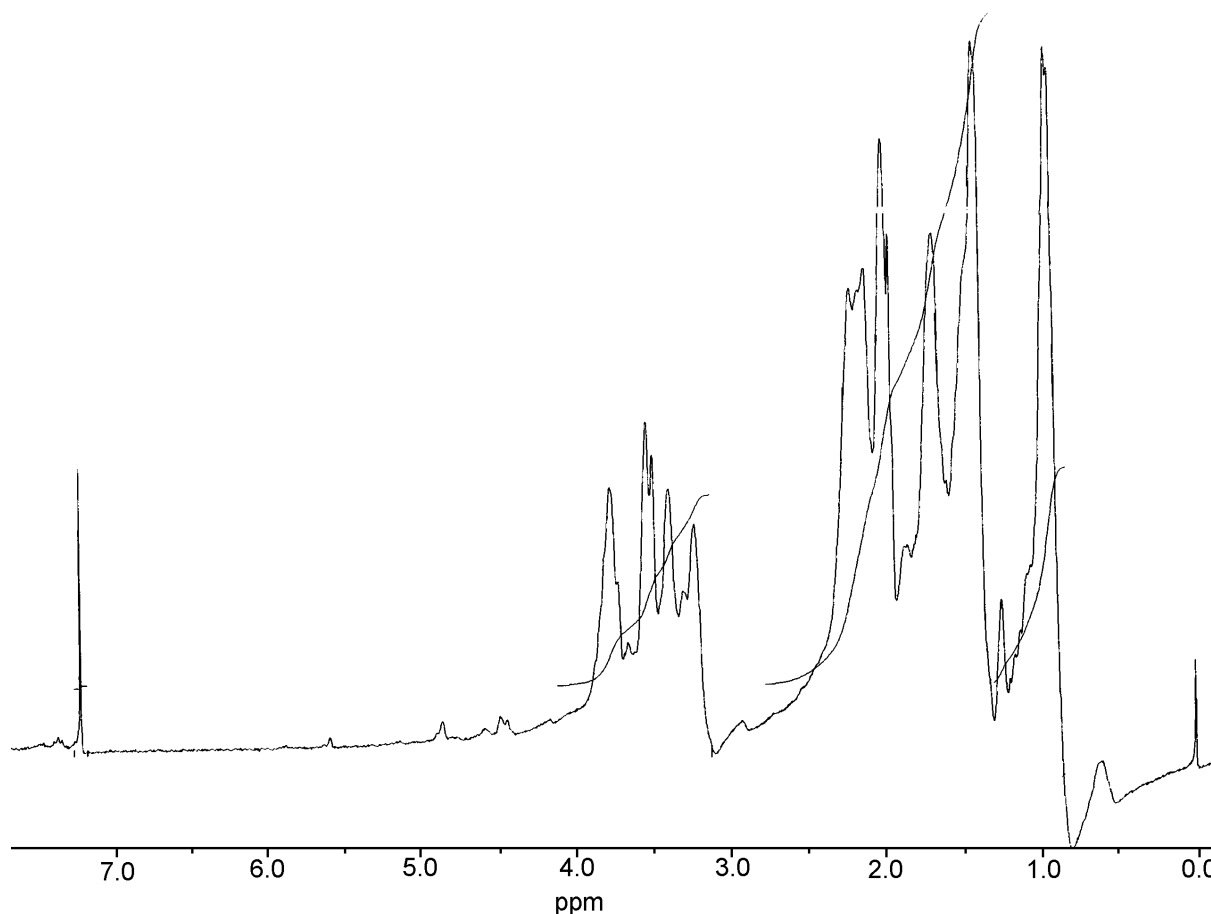


Abb. 4.1: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz; CDCl_3) von Polynorbornenoxid, welches unter Verwendung von $\text{PhCO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ als Initiator dargestellt wurde

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4.2) weist im Bereich zwischen 78.0 ppm und 84.5 ppm zwei breite Signalgruppen mit Maxima bei 78.9 ppm und 82.4 ppm auf, die den Ethergruppierungen zuzuordnen sind. Diese Beobachtung spricht für die Anwesenheit von 2,7-Verknüpfungen im Polymeren. Bei einer reinen 2,3-Verknüpfung wäre in diesem Bereich nur ein Signal zu erwarten. Der größte Teil der wachsenden Kettenenden besteht demnach aus Carbenium-Ionen, da aus Oxonium-Ionen eine 2,3-Verknüpfung resultieren würde (Schema 2.3). Wenn es sich hierbei um nichtklassische Carbenium-Ionen handelt, so müsste eine 2,3- und 2,7-Verknüpfung zu etwa gleichen Teilen zu beobachten sein. Aus den vorliegenden NMR-Spektren geht nicht eindeutig hervor, ob eine reine 2,7- oder ein Gemisch von 2,3- und 2,7-Verknüpfung vorliegt.

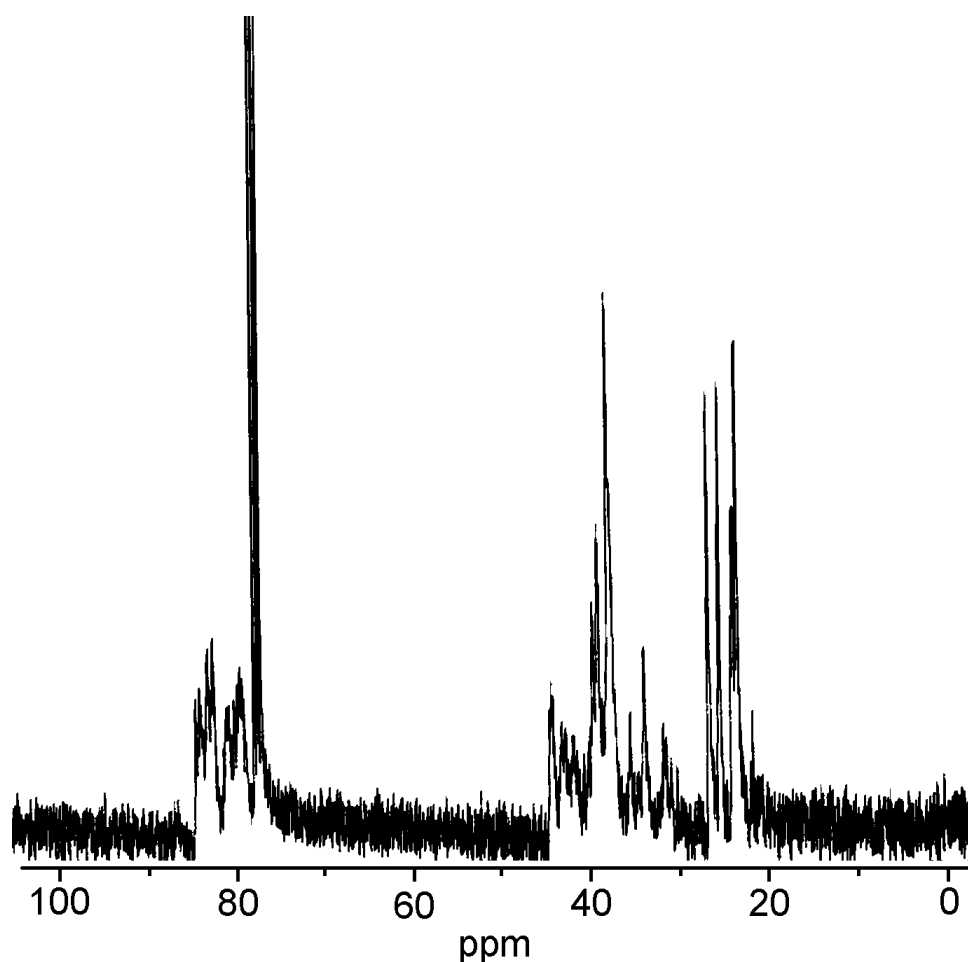
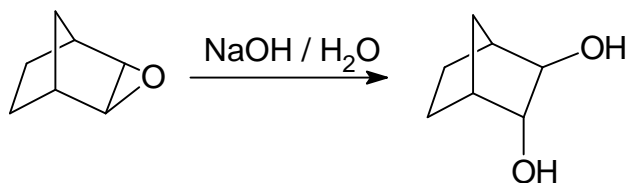


Abb. 4.2: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz; CDCl_3) von Polynorbornenoxid, das unter Verwendung von $\text{PhCO}^{\oplus} \text{SbF}_6^{\ominus}$ dargestellt wurde

Als Vergleichs-Substanzen wurden Norbornandiole hergestellt, indem einerseits Norbornenoxid alkalisch hydrolysiert (Gl. 4.2) und andererseits Norbornen unter sauren Bedingungen oxidiert und hydrolysiert [55] wurde.

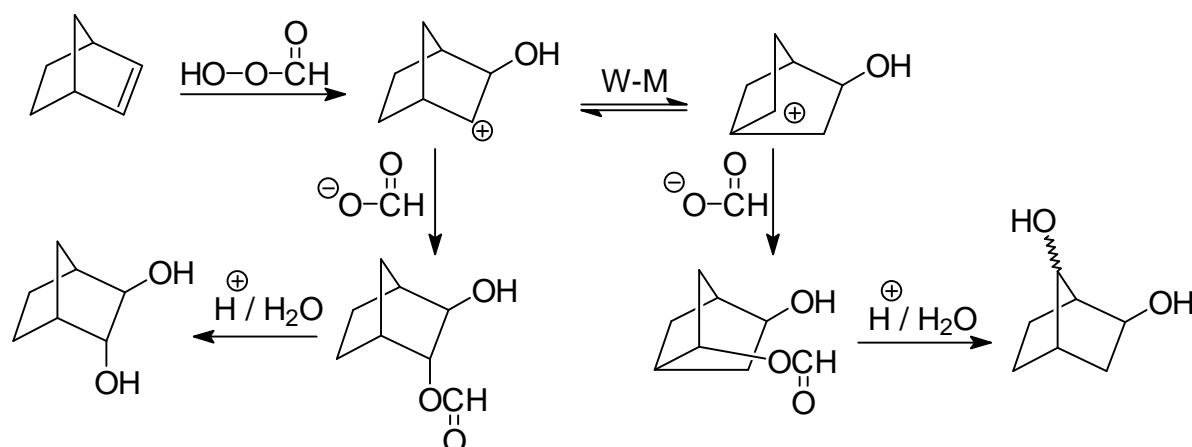


Gl. 4.2

Die NMR-spektroskopische Untersuchung (Abb. 4.3) ergab, daß die saure Hydrolyse ein Gemisch aus *trans*-2,3- und 2,7-Norbornandiol lieferte. Nach der Auswertung der Integrale läßt sich ein Produktverhältnis von 60:40 abschätzen. Mit Hilfe der Gaschromatographie konnte keine genauere Abschätzung getroffen werden, da die beiden isomeren Dirole nicht getrennt wurden. Dieses Ergebnis deckt sich mit

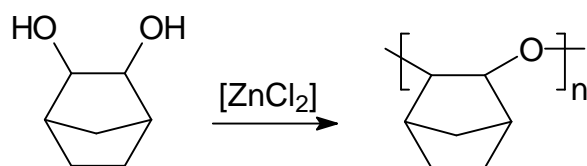
Untersuchungen, bei denen *endo*-Norbornenoxid mit Perchlorsäure hydrolysiert wurde. Des weiteren wurde festgestellt, daß ein 3-Hydroxyl-2-norbornyl-Kation als klassisch anzusehen ist [56]. Dieses Kation steht mit einem zweiten, das durch eine WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung gebildet wird, in einem Gleichgewicht. Die saure Hydrolyse von *exo*-Norbornenoxid lieferte *exo,syn*- und *exo,anti*-2,7-Norbornandiol zu insgesamt 91 % aber nur 1.5 % der 2,3-Verbindung.

Da das *exo*-Isomere für die Polymerisation eingesetzt wurde, ist anzunehmen, daß der Anteil an 2,3-Verknüpfungen im Polymeren nur sehr gering ist.



Schema 4.3: Oxidation und Hydrolyse von Norbornen mit Ameisensäure/Wasserstoffperoxid

Die dargestellten Norbornandiole wurden als Ausgangsmaterial für die Darstellung oligomerer Norbornenoxide herangezogen. In Anlehnung an die Synthese von Bis(*exo*-norbornyl)ether [57] wurden die Dirole mit wasserfreiem Zink-(II)-chlorid umgesetzt (Gl. 4.3). Diese Methode war jedoch für die Darstellung oligomerer Norbornenoxide nicht geeignet, da die eingesetzten Dirole mit dem Zinksalz innerhalb weniger Stunden einen festen Bodensatz ausbildeten, so daß die organische Phase praktisch frei von gelöstem Diol war. Nach der Aufarbeitung mit konzentrierter wäßriger Natriumchlorid-Lösung wurde lediglich die jeweilige Ausgangsverbindung isoliert.



Gl. 4.3

Um eine 2,3- neben einer 2,7-Verknüpfung nachzuweisen, wurde Polynorbornenoxid einer Etherspaltung [8] unterzogen. In Anlehnung an die von TSURUTA [29] beschriebenen Spaltung von Polycyclohexenoxid wurde das Polymere mit *n*-Butyllithium vier Tage in siedendem *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Neben Oligomeren mit ungesättigten Endgruppen sollten auch 2,3- und 2,7-Norbornandiol entstehen, die mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar sein sollten. Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß der Anteil an monomerem Diol sehr gering war. Daher treten die zu der Hydroxyl- bzw. Ether-Gruppe α -ständigen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als breite Multipletts in Erscheinung. Ein Vergleich mit den Spektren der monomeren Diole (Abb. 4.3) schließt die Anwesenheit von 2,3-verknüpften Einheiten nicht aus.

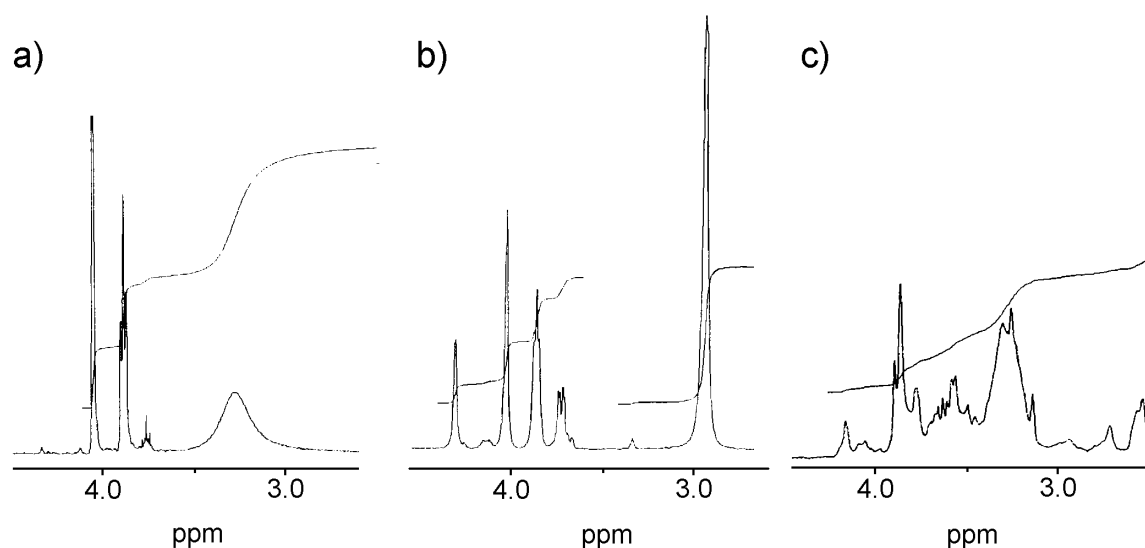


Abb. 4.3: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz; CDCl_3) von a) *trans*-2,3-Norbornandiol, b) 2,7-Norbornandiol und c) dem Produkt der Etherspaltung von Polynorbornenoxid

4.4.2 Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum von Polynorbornenoxid unterscheidet sich nur wenig von dem der monomeren Verbindung (Abb. 4.4). Alle wesentlichen Schwingungsbanden sind in beiden Spektren vertreten, jedoch mit unterschiedlicher Intensität. Die starken Banden bei $\tilde{\nu} = 1354\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1095\text{ cm}^{-1}$ sind C–O–C-Valenzschwingungen zuzuordnen. Besonders die zuerst genannte tritt in dem Spektrum von Polynorbornenoxid deutlicher in Erscheinung.

In dem Spektrum des Polymeren tritt bei $\tilde{\nu} = 1\,739\text{ cm}^{-1}$ eine sehr schwache Schwingungsbande in Erscheinung, die auf eine Ester-Gruppe (C=O-Valenzschwingung) hindeutet. Es handelt sich hierbei um eine Acetat-Endgruppe, die von dem als Initiator verwendeten Acylium-Kation stammt.

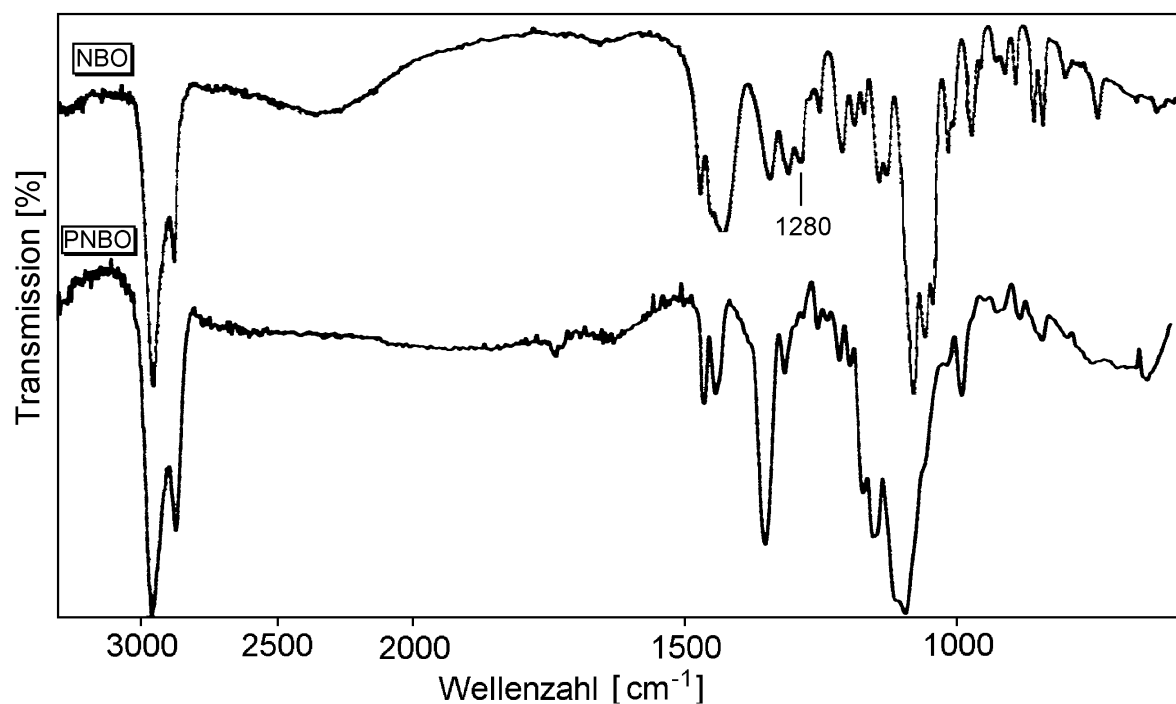


Abb. 4.4: Vergleich der IR-Spektren (KBr) von monomerem und polymerem Norbornenoxid

Tab. 4.4: Auswertung des IR-Spektrums von Polynorbornenoxid

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Intensität	Zuordnung
2 956, 2 872	s	CH- und CH ₂ -Valenzschwingungen
1 739	w	C=O-Valenzschwingung (Endgruppe)
1 465, 1 445	m	CH ₂ -Deformationsschwingungen
1 354, 1 155, 1 095	s- ss	C–O–C-Valenzschwingungen

Das IR-Spektrum eines durch vinylische Polymerisation dargestellten Polynorbornens weist bei $\tilde{\nu} \approx 1\,290\text{ cm}^{-1}$ eine Schwingungsbande auf, die einer intakten Methylen-Gruppe an C7 zuzuordnen ist. Diese Bande dient zur Unterscheidung [58] von 2,3- und 2,7-verknüpftem Polynorbornen, welches durch kationische oder radikalische Polymerisation [59] erhalten wird. In diesem Bereich ist in dem Spektrum von Norbornenoxid eine schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 1\,280\text{ cm}^{-1}$ zu finden, die im Spektrum der

polymeren Verbindung nur noch als Schulter in Erscheinung tritt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die überwiegend vorhandene 2,7-Verknüpfung in Polynorbornenoxid.

4.4.3 MALDI-TOF-Untersuchungen

Die **Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization** Massenspektrometrie hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung bei der Analyse von synthetischen Polymeren gewonnen. Die MALDI-TOF (**Time Of Flight**)-Massenspektrometrie erlaubt die Messung von hochmolekularen Polymeren, praktisch ohne Fragmentierung. Mit dieser Methode können sowohl Molmassen als auch deren Verteilung bestimmt werden. Daraus lassen sich Rückschlüsse über die Reptiereinheit und über die Endgruppen ziehen. Während der Messung wird die Probe, die zuvor mit einer geeigneten Matrix gemischt wurde, durch einen kurzen Laserimpuls verdampft und ionisiert. Bei synthetischen Polymeren entstehen Ionen fast ausschließlich durch Adduktbildung mit einem Kation, wie z.B. einem Proton, das von einem Matrixmolekül stammt. Oft liegen jedoch mehrere Kationensorten nebeneinander vor, so daß mehrere Peaks für eine Molmasse auftreten können. Um dies zu verhindern, werden bestimmte Kationen im Überschuß zugesetzt, die je nach Art des Polymeren leicht Addukte bilden. Im Fall von Polynorbornenoxid hat sich K^{\oplus} bzw. Ag^{\oplus} als effektives Begleitkation ergeben. Für die Auswertung der erhaltenen Spektren bedeutet dies, daß von den Molmassen der erhaltenen Peaks die jeweilige Molmasse des Begleitkations, hier K^{\oplus} ($M=39.10$ g/mol), subtrahiert werden muß. Abb. 4.5 zeigt ein MALDI-TOF Massenspektrum eines Polynorbornenoxids, das mit $Me_3SiCl / AgAsF_6$ als Initiatorsystem dargestellt wurde.

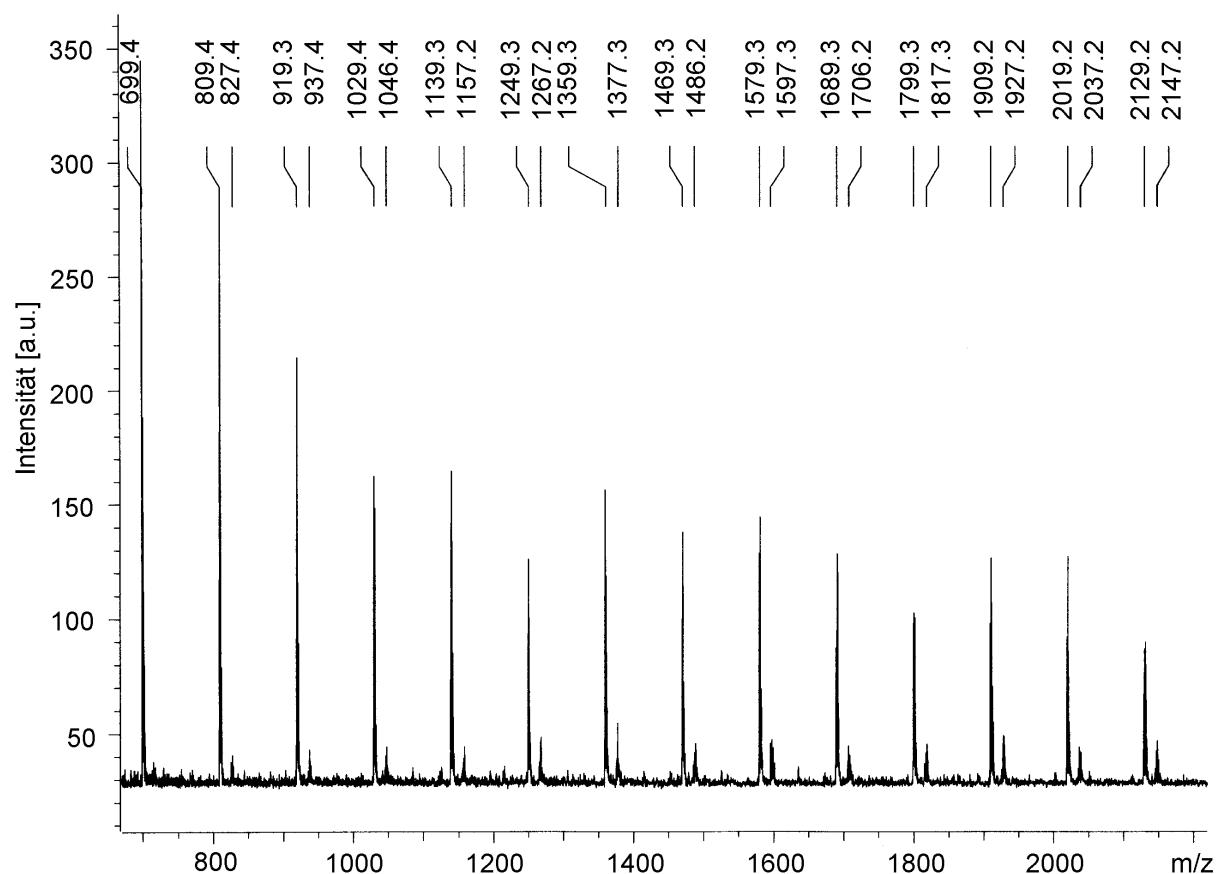


Abb. 4.5: MALDI-TOF Massenspektrum (Begleitung: Ag^\oplus ; $M_{\text{Ag}} = 107.87 \text{ g/mol}$) von Polynorbornenoxid ($M_n = 5\,300 \text{ g/mol}$ (THF-GPC gegen PS); $I = \text{Me}_3\text{SiCl} / \text{AgAsF}_6$)

Die Signale höchster Intensität bei $m/z = (699.4 + x \cdot M_{\text{NBO}}) \text{ g/mol}$ lassen auf die Ausbildung von makrocyclischen Verbindungen (Gl. 2.1) schließen. Diese Nebenreaktion kann nur dann auftreten, wenn die Startgruppe nicht stabil gegenüber einem elektrophilen Angriff des wachsenden Kettenendes ist. Die Trimethylsilyloxy-Gruppe ist aufgrund der hohen Bindungsenergie [60] der Si-O-Bindung unempfindlich gegenüber einem elektrophilen Angriff. Die Ringbildung ist dagegen leicht möglich, wenn die Kette eine Hydroxyl-Gruppe trägt. Diese Startgruppe entsteht durch die Protonen-Abspaltung aktiver Kettenenden unter Ausbildung von Nortricyclan-Endgruppen (Schema 2.5). Polymerketten, die je eine Hydroxyl- und eine Nortricyclan-Gruppe tragen, besitzen die selbe Summenformel wie entsprechende makrocyclische Verbindungen und sind daher im MALDI-TOF Massenspektrum nicht von einander zu unterscheiden.

In Abb. 4.5 ist eine zweite homologe Reihe mit Signalen geringer Intensität bei $m/z = (827.4 + x \cdot M_{\text{NBO}}) \text{ g/mol}$ zu erkennen. Es handelt sich hierbei um

Polymerketten, die je eine Hydroxyl-Gruppe an beiden Kettenenden tragen und durch die Deaktivierung kationischer Spezies bei der Aufarbeitung entstanden sind.

Da mit Hilfe der MALDI-TOF Massenspektrometrie keine Polymerketten, die eine Trimethylsilyloxy-Gruppe tragen, detektiert werden konnten, besteht der wichtigste Initiierungsschritt aus einem elektrophilen Angriff freigesetzter Protonen auf das Oxiran-Sauerstoffatom des Monomeren. Dem entspricht die Beobachtung, daß die Polymerisation in Gegenwart von 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin, eines sog. "Protonenschwamms", nicht gelungen ist.

4.4.4 Thermische Eigenschaften

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung zeigten die dargestellten Polynorbornenoxide ein einstufiges Abbauverhalten. Die Temperatur des 5 %igen Abbaus lag zwischen 320 °C und 380 °C und die der maximalen Abbaugeschwindigkeit zwischen 400 °C und 470 °C. Polynorbornenoxid hat damit eine ähnlich gute thermische Stabilität wie Polynorbornen mit vergleichbaren Molekulargewichten [61].

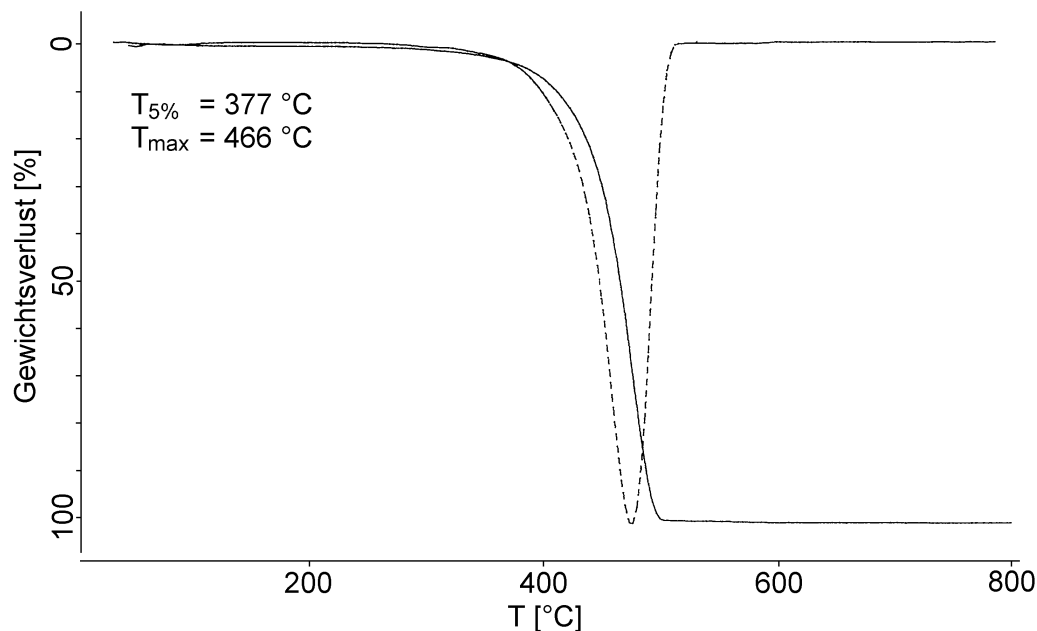


Abb. 4.6: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Polynorbornenoxid ($M_n = 1\ 850\text{ g/mol}$)

Die Glastemperaturen wurden mittels DSC bestimmt. Am Beispiel einer Probe wurde der gemessene Wert von $T_g = 81\text{ °C}$ mit Hilfe der thermomechanischen Analyse überprüft (Abb. 4.7). Es wurde eine Erweichungstemperatur von 83 °C bestimmt, was im Einklang mit der zuvor gemessenen Glastemperatur steht.

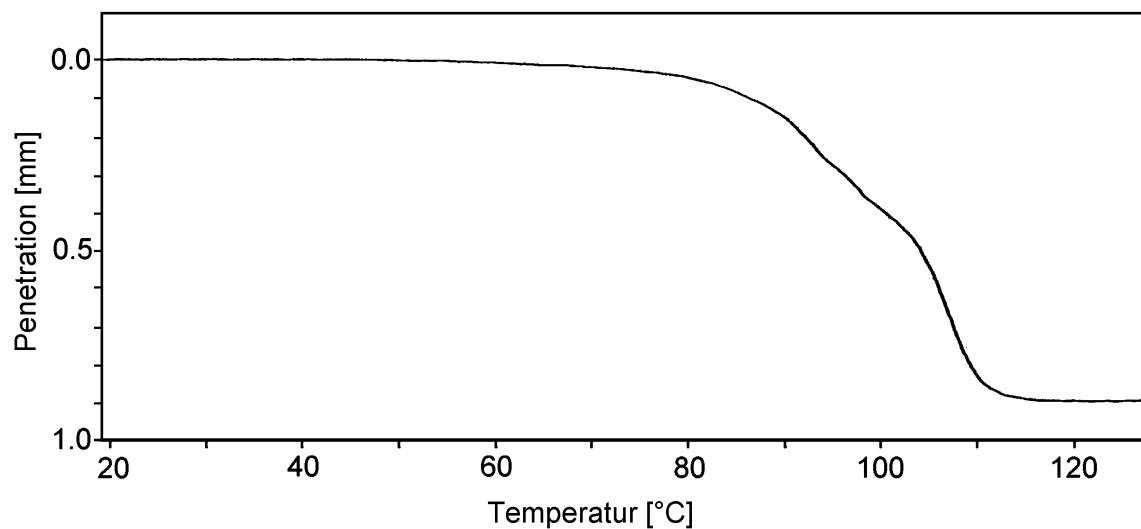


Abb. 4.7: Thermomechanische Analyse (TMA) von Polynorbornenoxid ($M_n = 2\,300\text{ g/mol}$)

Das Molekulargewicht hat einen großen Einfluß auf die Glastemperatur, da die Kettenenden für eine Bewegung ein größeres freies Volumen benötigen als Segmente innerhalb der Kette. Mit zunehmender thermischer Energie sind die Kettenenden eher in Lage, zu rotieren als der Rest der Kette. Der Beitrag zum freien Volumen ist also um so größer, je mehr Kettenenden enthalten sind, die zu rotieren beginnen [62]. Bei hochmolekularen Polymeren haben die Endgruppen keinen Einfluß mehr auf die Glastemperaturen.

Es konnte gezeigt werden, daß eine Auftragung der Glastemperatur gegen $\log(x)$, wobei x für die Anzahl der Atome oder Bindungen im Polymerrückgrat steht, einen Kurvenverlauf liefert, wie er in Abb. 4.8 dargestellt ist.

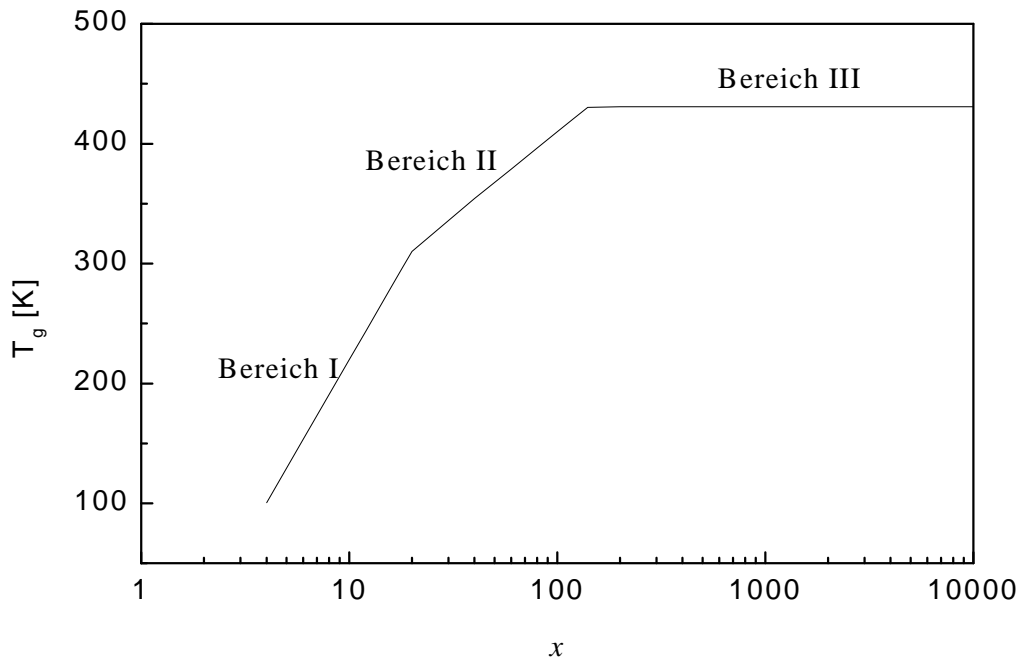


Abb. 4.8: Abhängigkeit der Glastemperatur eines Polymeren von der Anzahl x der Atome oder Bindungen im Polymerrückgrat

Im Bereich III ist die Glastemperatur von dem Molekulargewicht weitgehend unabhängig und erreicht seinen asymptotischen Wert von $T_g(\infty)$. Bei kürzer werdenden Ketten erfolgt ein Übergang in den Bereich II, in dem T_g von der Molmasse abhängig ist. Für diesen Bereich gilt die von BUECHE aufgestellte Gleichung:

$$T_g(\infty) = T_g + \frac{K}{M} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Bei noch geringeren Molekulargewichten ($M_n < 5\,000$ g/mol) wird der Bereich I erreicht, in dem die Glastemperatur schneller mit fallender Molmasse abnimmt.

Die Glastemperaturen der in Tab. 4.3 vorgestellten Polynorbornenoxide bewegen sich zwischen 65 °C und 100 °C . Aus den gemessenen Molekulargewichten wurde die Anzahl x der Atome im Polymerrückgrat berechnet. In Abb. 4.9 sind die Glastemperaturen gegen $\log(x)$ aufgetragen. Die starke Abhängigkeit der Glastemperaturen von dem jeweiligen Molekulargewicht zeigt, daß die dargestellten Polymeren dem Bereich I zuzuordnen sind. Je nach Reaktionsbedingungen ist mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Polymeren zu rechnen (vgl. Kapitel 2.2). Dieser Umstand äußert sich in einer großen Streuung der Meßwerte um

die Ausgleichsgerade. Eine Extrapolation auf den asymptotischen Wert $T_g(\infty)$ ist daher nicht möglich.

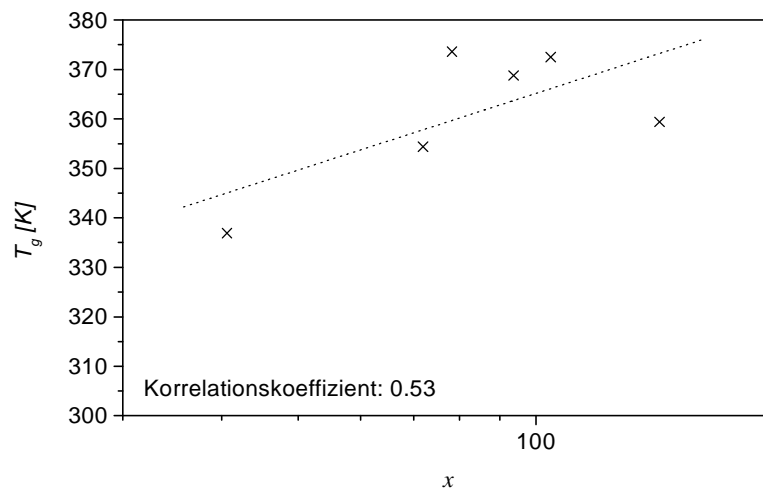


Abb. 4.9: Abhängigkeit der Glastemperaturen der in Tab. 4.3 aufgeführten Polynorbornenoxide von der Anzahl x der Atome im Polymerrückgrat

Vinylterminierte Polynorbornene besitzen ab Molekulargewichten von etwa 3 500 g/mol Glastemperaturen von 205 °C bis 215 °C [63]. Dieser Wert ist um rund 110 °C höher als die Glastemperatur von Polynorbornenoxid. Das Einbringen einer Etherbindung in die Hauptkette von Polynorbornen senkt demnach die Glastemperatur, da die Segmentbeweglichkeit erhöht wird (Kap. 4.4.6).

Der Glaspunkt von rund 100 °C bei relativen Molekulargewichten von 3 000 g/mol bis 4 000 g/mol (Tab. 4.3) liegt dennoch 35 °C über dem Wert von $T_g(\infty)$, der für Polycyclohexenoxid (Kap. 3.7.2) gemessen wurde. Der Ersatz der Cyclohexan-Einheit durch die bicyclische Norbornan-Einheit erhöht demnach die Glastemperatur. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen, die für andere norbornanhaltige Polymere erhalten wurden (Kap. 1).

4.4.5 Röntgenographische Untersuchungen

Im Röntgendiffraktogramm (WAXS) einer pulverförmigen Polynorbornenoxid-Probe ist ein unsymmetrischer amorpher Halo bei $2\Theta = 17.4^\circ$ zu erkennen. Dieser kann als Überlagerung zweier symmetrischer Halos angesehen werden. Polynorbornen und

seine Modifikationen zeigen ebenfalls zwei amorphe Halos im Röntgendiffraktogramm [64].

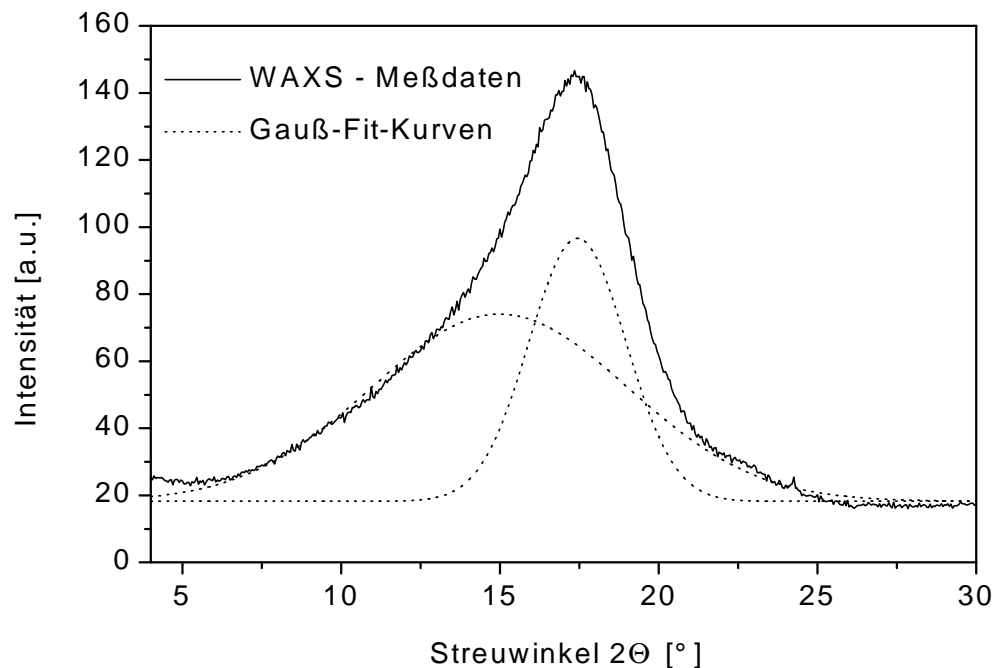


Abb. 4.10: Röntgenweitwinkel-Diffraktogramm von Polynorbornenoxid

Polynorbornenoxid ist damit ein weiterer Vertreter eines amorphen norbornanhaltigen Polymeren. Das strukturell verwandte Polycyclohexenoxid neigt jedoch auch nicht zur Kristallisation (Kap. 3.7.2).

4.4.6 Molekulardynamische Berechnungen

Makroskopische Eigenschaften von Polymeren werden entscheidend durch die Flexibilität und Konformation der Hauptkette bestimmt. Durch quantenmechanische Berechnungen wurde untersucht, inwieweit die Flexibilität einer Polynorbornenkette durch das Einbringen von Sauerstoff-Verknüpfungen verändert wird. Mit Hilfe von *ab initio*-Berechnungen wurden die Rotationspotentiale von 2,3- und 2,7-verknüpftem Polynorbornenoxid bestimmt [65]. In Abb. 4.11 sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu der Potentialkurve von Polynorbornen [66] dargestellt. Die Energieangaben sind jeweils auf das absolute Minimum normiert.

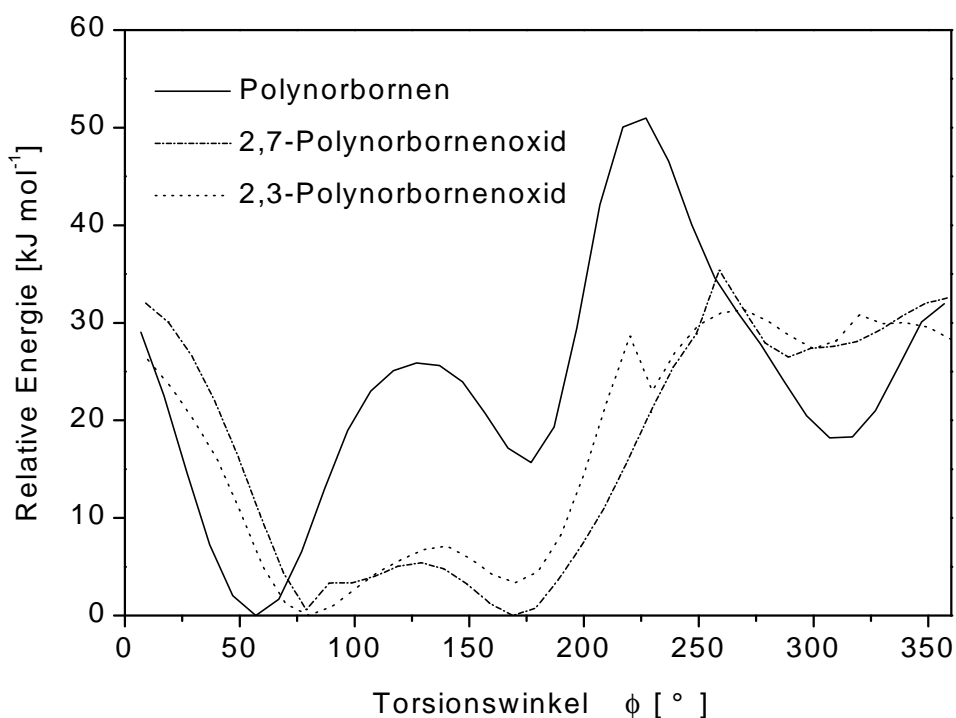


Abb. 4.11: Vergleich der *ab initio*-Rotationspotentiale von Polynorbornen, 2,3- und 2,7-verknüpftem Polynorbornenoxid

Die Form der Potentialkurven der Polynorbornenoxide ist mit der von Polynorbornen vergleichbar. Die Energiebarriere zwischen den beiden Minima bei 80° und 170° ist mit einer Höhe von rund 5 kJ/mol relativ klein und kann bereits bei Raumtemperatur überwunden werden. Damit ist ein breiter Torsionswinkel von rund 90° besetzt. Für eine vollständige Rotation um die Etherbindung muß eine Potentialbarriere von 33 kJ/mol überwunden werden.

Das Einbringen eines Heteroatoms erhöht also die Flexibilität der Hauptkette, so daß Polynorbornenoxid nicht zu der Gruppe der konformationsgehinderten Polymeren gezählt werden kann. Dieser Umstand macht sich in den makroskopischen Eigenschaften bemerkbar. Im Vergleich zu Polynorbornen besitzt Polynorbornenoxid eine bessere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und eine durch DSC gut detektierbare Glasstufe.

Auffällig ist auch, daß sich die Kurvenverläufe der Rotationspotentiale von 2,3- und 2,7-verknüpften Polynorbornenoxid nur wenig unterscheiden. Die makroskopischen Eigenschaften sollten demnach nicht von der Art der Verknüpfung abhängig sein.

4.5 Versuche zur Darstellung von Kronenethern

Die Untersuchungen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie haben gezeigt, daß die dargestellten Polynorbornenoxide zu einem großen Teil aus Makrocyclen bestehen (Kap. 4.6.3). Die in diesem Fall unerwünschte Nebenreaktion wird technisch bei der Synthese von Kronenethern genutzt. Ein Beispiel ist 12-Krone-4 [67], formal ein cyclisches Tetrameres von Ethylenoxid. Diese Verbindungen werden für die selektive Koordination von Kationen verwendet. In Abhängigkeit von der Größe der durch den Kronenether gebildeten Höhle werden verschiedene Kationen gebunden. 12-Krone-4 komplexiert beispielsweise Li^{\oplus} [68], aber nicht K^{\oplus} [69]. Dagegen bindet Dicyclohexyl-18-Krone-6 K^{\oplus} , aber nicht Li^{\oplus} [70]. Durch die Anpassung der Struktur von Kronenethern können verschiedenste Mischungen von Kationen getrennt werden. Außerdem ist es durch den Zusatz von Kronenethern möglich, die Löslichkeit von anorganischen Salzen in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. Dazu ist es erforderlich, den Komplexbildner mit einer definierten Struktur darzustellen. Dies wird dadurch erreicht, daß das jeweilige Kation (Templat) während der Cyclisierung zugesetzt wird [71].

Um zu untersuchen, ob eine gezielte Cyclisierungsreaktion neuartige Kronenether auf der Basis von Norbornenoxid liefert, wurde die kationische Polymerisation in Anwesenheit von Natriumhexafluoroantimonat durchgeführt. Trotz der schlechten Löslichkeit dieses Salzes in Dichlormethan ist die Darstellung eines "kationenbeladenen" Kronenethers denkbar, da das Salz durch die Komplexbildung solubilisiert werden könnte. Als Initiator wurde Hexafluoroantimonsäure-Hexahydrat gewählt, da hier die Konzentration von Hydroxyl-Endgruppen besonders groß sein sollte, was eine Cyclisierungsreaktion begünstigt.

Die Elementaranalyse ergab, daß das Reaktionsprodukt 0.70 % Natrium enthielt. Für Ringe, die aus fünf bis sieben Monomer-Einheiten bestehen, wäre ein Wert zwischen 2.3 % und 3.0 % zu erwarten, wenn pro Mol Makrocyclus ein Mol NaAsF_6 komplexiert worden wäre. Das Produkt würde demnach zu rund einem Viertel aus "kationenbeladenen" Makrocyclen bestehen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Probe durch nicht umgesetztes Natriumsalz verunreinigt ist. Nach der Extraktion mit Wasser änderte sich der Natriumgehalt innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Das Produkt enthielt nach der Reinigung noch 0.66 % Natrium.

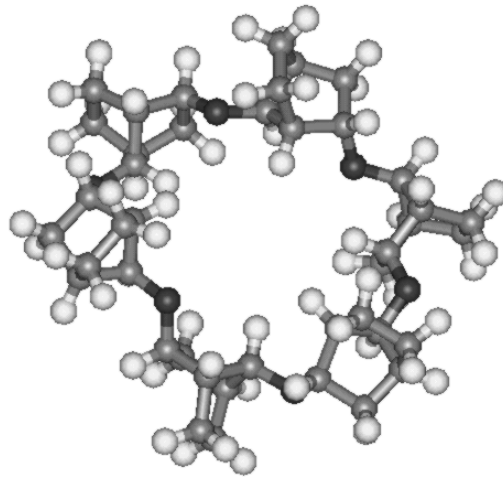


Abb. 4.12: 2,7-verknüpftes cyclisches hexameres Norbornenoxid

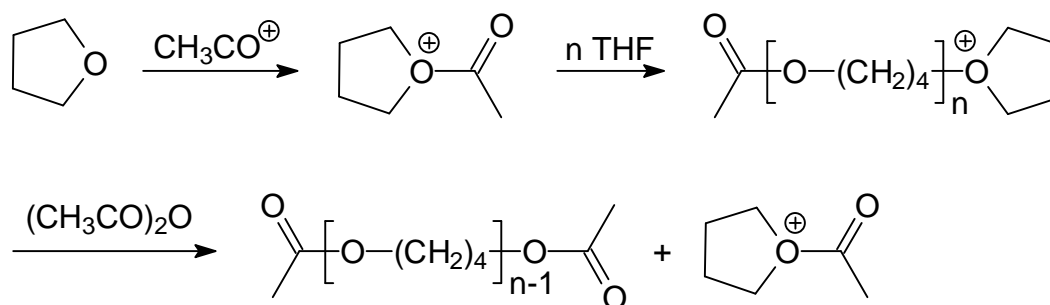
Berechnungen haben ergeben, daß die Geometrie der zu erwartenden Makrocyclen eine Komplexierung von Kationen prinzipiell erlaubt. Die starren Norbornan-Einheiten vermindern jedoch die Flexibilität der Cyclen und zerstören damit die Symmetrie. Dieser Effekt wird um so größer, je größer die Ringe werden. Ein Cyclus, der aus sechs 2,7-verknüpften Monomer-Einheiten (Abb. 4.12) besteht, hat den Berechnungen zufolge eine weitgehend symmetrische Struktur. Eine Koordination von Kationen wird jedoch durch die nach innen ragenden Protonen behindert.

4.6 Endgruppenfunktionalisierte Polyether

Die Einführung funktioneller Endgruppen in Makromoleküle niederen Molekulargewichts ermöglicht die Darstellung von Oligomeren, die in Polykondensationsreaktionen eingesetzt werden können. Voraussetzung für das Erreichen hoher Molekulargewichte ist eine exakte Bifunktionalität. Oligomere, die genau zwei funktionelle Endgruppen tragen, werden Telechele genannt [72]. Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von ca. 2 000 g/mol, die zwei Hydroxyl-Endgruppen tragen, werden beispielsweise als Weichsegment für elastische Polyurethanfasern verwendet [46].

Durch bifunktionelle Initiierung können Telechele dargestellt werden, wenn die lebenden Kettenenden durch die Zugabe eines geeigneten Nucleophils abgetötet werden. Nachteil dieser Methode ist, daß pro Mol Initiator nur ein Mol des Polymeren erzeugt wird. Ein anderer Weg geht über den Zusatz von Überträgern, die aktive Kettenenden durch Einführung einer funktionellen Gruppen deaktivieren und dabei ein

neues Initiatormolekül bilden (Schema 4.4). In diesem Fall werden nur katalytische Mengen an Initiator benötigt. Als Überträger können beispielsweise Carbonsäureanhydride eingesetzt werden. So führt die kationische Polymerisation von THF in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu telechelen Polytetrahydrofuranen mit Acetat-Endgruppen [73].



Schema 4.4: Darstellung von telechelem Polytetrahydrofuran durch den Einsatz von Essigsäureanhydrid als Überträger

Daß Tetrahydrofuran ein besseres Nucleophil als Essigsäureanhydrid ist, spiegelt sich in der kleinen Übertragungskonstante von $C_{\ddot{u}} = 0.059$ wider. Trotzdem wird der Überträger bei entsprechend langer Reaktionsdauer vollständig verbraucht. In einer kinetisch kontrollierten Reaktion wird Tetrahydrofuran zunächst schneller verbraucht als Essigsäureanhydrid. Ist die Gleichgewichtskonzentration von Tetrahydrofuran erreicht, sinkt dessen Umsetzung auf Null, und die thermodynamisch kontrollierte Äquilibrierungsreaktion dominiert. So können beliebige Molekulargewichte durch das Verhältnis der Reaktanden eingestellt werden. Die vergleichsweise kleine Übertragungskonstante stellt in diesem Fall kein Problem dar.

Wird ein Epoxid anstelle von Tetrahydrofuran eingesetzt, so ist eine Äquilibrierungsreaktion dieser Art ausgeschlossen, da die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden wegen der hohen Ringspannung irreversibel ist. Eine kleine Übertragungskonstante ist hier von Nachteil, wenn das Monomere vollständig verbraucht ist, bevor genügend Anhydrid umgesetzt wurde.

4.6.1 Acetatfunktionalisierte Polynorbornenoxide

Die kationische Polymerisation von Norbornenoxid sollte in Gegenwart von Essigsäureanhydrid acetatterminierte Oligomere liefern. Die Reaktion erfolgte in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Als Initiator wurde ein System aus Essigsäurechlorid und Silberhexafluoroantimonat eingesetzt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 4.13) tritt bei 1.81 ppm ein scharfes Signal in Erscheinung, das den Acetat-Endgruppen zuzuordnen ist und von dem breiten Multipllett zwischen 0.9 ppm und 2.3 ppm überlagert wird.

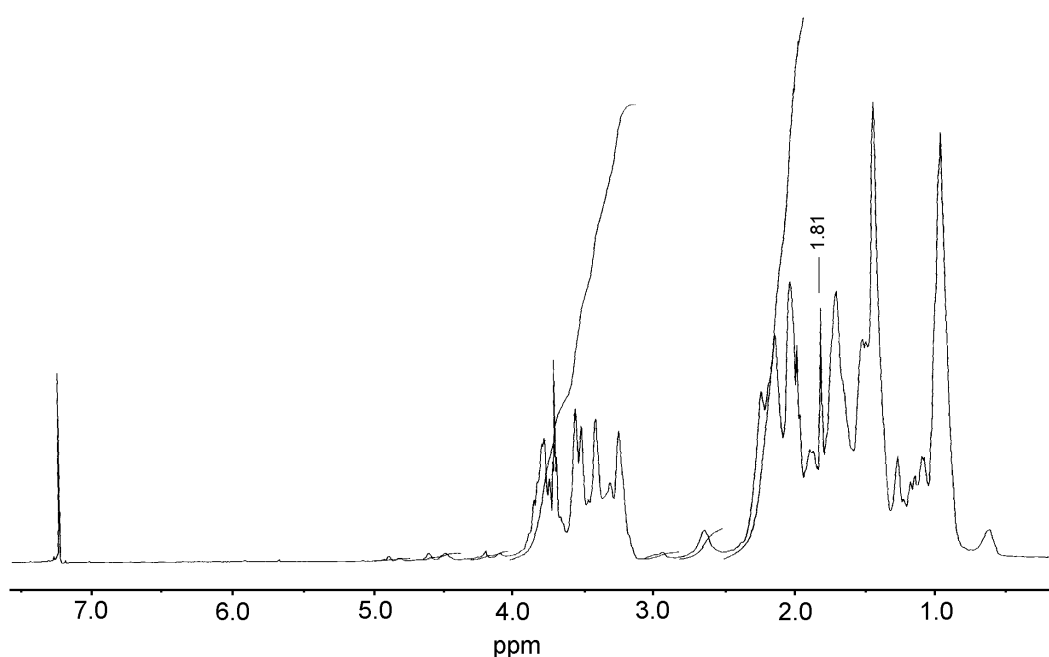


Abb. 4.13: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz, CDCl_3) eines acetatfunktionalisierten Polynorbornenoxids

Mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 4.14) konnte die Acetat-Endgruppe ebenfalls nachgewiesen werden. Bei 171 ppm bis 172 ppm tritt ein schwaches Signal in Erscheinung, welches dem Carbonyl-Kohlenstoffatomen der Acetat-Endgruppen zuzuordnen ist.

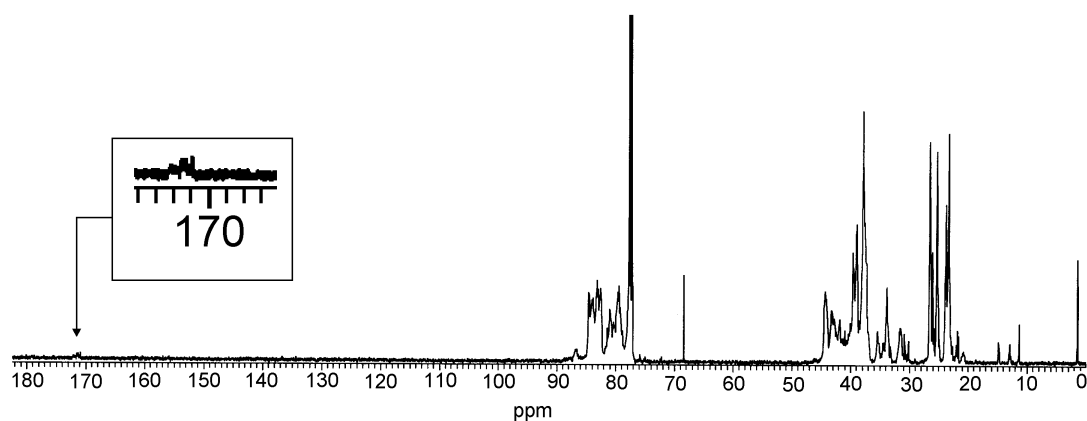


Abb. 4.14: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3) eines acetatfunktionalisierten Polynorbornenoxids

Die scharfen Signale geringerer Intensität zwischen 10 ppm und 15 ppm geben einen Hinweis auf vorhandene Nortricyclan-Endgruppen, welche durch eine Übertragung von Protonen gebildet werden (Schema 2.5).

Das IR-Spektrum (Abb. 4.15) weist eine deutlich ausgeprägte Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1739\text{ cm}^{-1}$ auf, die charakteristisch für Estergruppen ist.

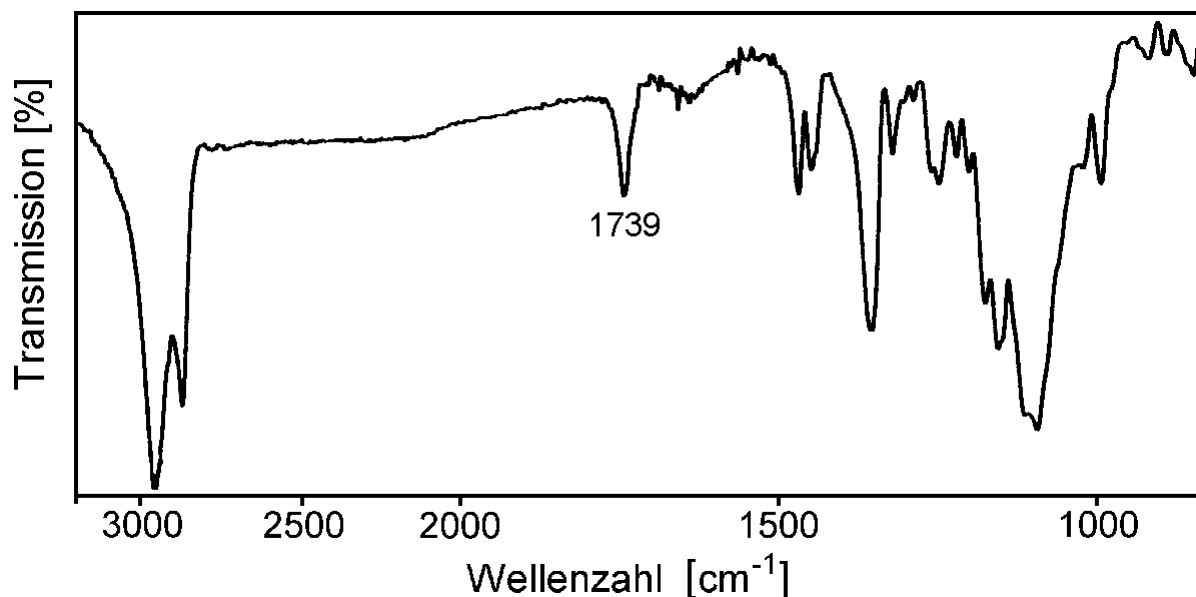


Abb. 4.15: FT-IR-Spektrum eines acetatfunktionalisierten Polynorbornenoxids

Zur Bestimmung der Funktionalität wurden Polymerproben bekannten Molekulargewichts in Tetrahydrofuran mit einem definierten Überschuß an 1 M wäßriger Kaliumhydroxidlösung 8 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssige Base wurde mit 0.1 M Salzsäure zurücktitriert.

Die Funktionalität der untersuchten Proben lag zwischen 0.4 und 0.7 Estergruppen pro Polymerkette. Der angestrebte Wert von 2 wurde nicht erreicht, was auf die geringe Nucleophilie von Essigsäureanhydrid und/oder auf Nebenreaktionen (Kapitel 4.6.3) zurückzuführen ist.

Tab. 4.5: Endgruppenbestimmung von acetatfunktionalisierten Polynorbornenoxiden

M_n (VPO) [g/mol]	Funktionalität
600	0.46
600	0.47
1 000	0.72
1 100	0.45
2 200	0.42

4.6.2 Bestimmung der Übertragungskonstanten

Zur Bestimmung der Übertragungskonstanten $C_{\ddot{U}}$ wurde die von MAYO aufgestellte Beziehung verwendet. Für kleine Umsätze gilt

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_{\ddot{U}}^* \frac{[\ddot{U}]}{[M]} + \dots \quad \text{Gl. 4.5}$$

Dazu wurde die Polymerisation bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit verschiedenen Überträgerkonzentrationen durchgeführt (Tab. 4.6) und nach geringen Umsätzen abgebrochen. Als Lösungsmittel kam Dichlormethan zum Einsatz. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren wurden mittels Dampfdruckosmetrie (VPO) bestimmt.

Tab. 4.6: Polymerisation von Norbornenoxid mit $\text{AcO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ ($[\text{M}]/[\text{I}] \approx 500$) in Dichlormethan bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid als Überträger

Nr.	$[\text{M}]/[\ddot{\text{U}}]$	M_n (VPO) [g/mol]	$[\ddot{\text{U}}]/[\text{M}]$	$1/P_n$
1	5.2	514	0.1938	0.214
2	10.7	474	0.0934	0.232
3	10.8	482	0.0922	0.229
4	13.6	609	0.0738	0.181
5	21.5	662	0.0464	0.166
6	26.4	574	0.0380	0.192

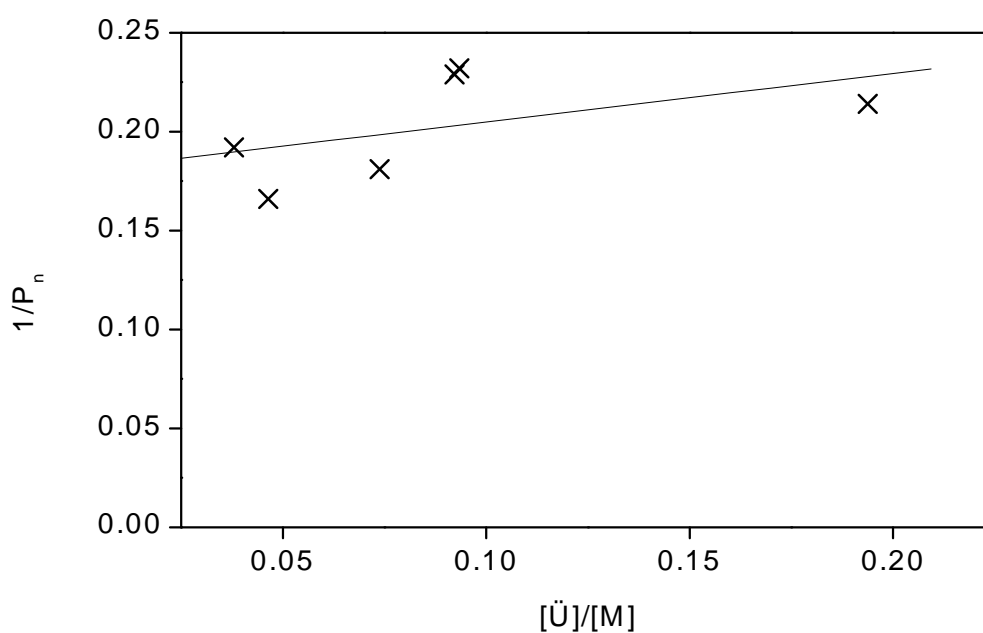


Abb. 4.16: Bestimmung der Übertragungskonstanten mit Hilfe der Daten aus Tab. 4.6

Wird $1/P_n$ gegen $[\ddot{\text{U}}]/[\text{M}]$ aufgetragen, so läßt sich die Übertragungskonstante $C_{\ddot{\text{u}}}$ aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermitteln. Der Achsenabschnitt liefert $1/P_{n0}$ und damit den zu erwartenden Polymerisationsgrad P_{n0} , wenn kein Überträger zugesetzt wird. Die erhaltene Übertragungskonstante ist mit einem Wert von $C_{\ddot{\text{u}}} = 0.246$

vergleichsweise groß. Dem widerspricht die geringe Abhängigkeit der Molekulargewichte von der Überträgerkonzentration. Ähnlich dem System THF/Ac₂O besitzt der Überträger nicht die nötige Nucleophilie, um während der Polymerisation mit dem Monomeren zu konkurrieren. So weicht der erhaltene Wert von $P_{n0(\text{exp})} = 5.5$ um Größenordnungen von dem theoretisch berechneten ab. Bei zu vernachlässigenden Abbruchs- und Übertragungsreaktionen wäre ein Polymerisationsgrad von $P_{n0(\text{theor})} \approx 500$ zu erwarten. Der experimentelle Wert wurde überprüft, indem die Polymerisation von Norbornenoxid unter analogen Bedingungen ohne den Zusatz eines Überträgers durchgeführt wurde. Die Bestimmung des Molekulargewichts lieferte einen Polymerisationsgrad von $P_{n0} = 5.14$, was im Einklang mit dem oben bestimmten steht. Bei der kationischen Polymerisation von Norbornenoxid können also Abbruchs- und Übertragungsreaktionen nicht vernachlässigt werden, so daß Gl. 4.1 in diesem System nur bedingt Gültigkeit besitzt.

4.6.3 MALDI-TOF-Untersuchungen

Da die titrimetrische Untersuchung ergab, daß die funktionalisierten Polynorbornenoxide im Durchschnitt nur 0.5 statt der angestrebten zwei Acetat-Endgruppen enthalten, wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum aufgenommen (Abb. 4.17). Bei der Darstellung des untersuchten Polymeren betrug das Verhältnis von Monomer zu Überträger 10 und das von Monomer zu Initiator 300. Neben der üblichen Aufarbeitung wurde diese Probe je zweimal in THF gelöst und in Methanol ausgefällt, wodurch ein großer Teil der enthaltenen Oligomeren abgetrennt wurde. Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels Dampfdruckosmometrie ergab einen M_n von 2 200 g/mol, und die titrimetrische Untersuchung der Endgruppen lieferte eine Funktionalität von 0.42. In dem abgebildeten Spektrum wird deutlich, daß mehrere homologe Reihen nebeneinander vorliegen.

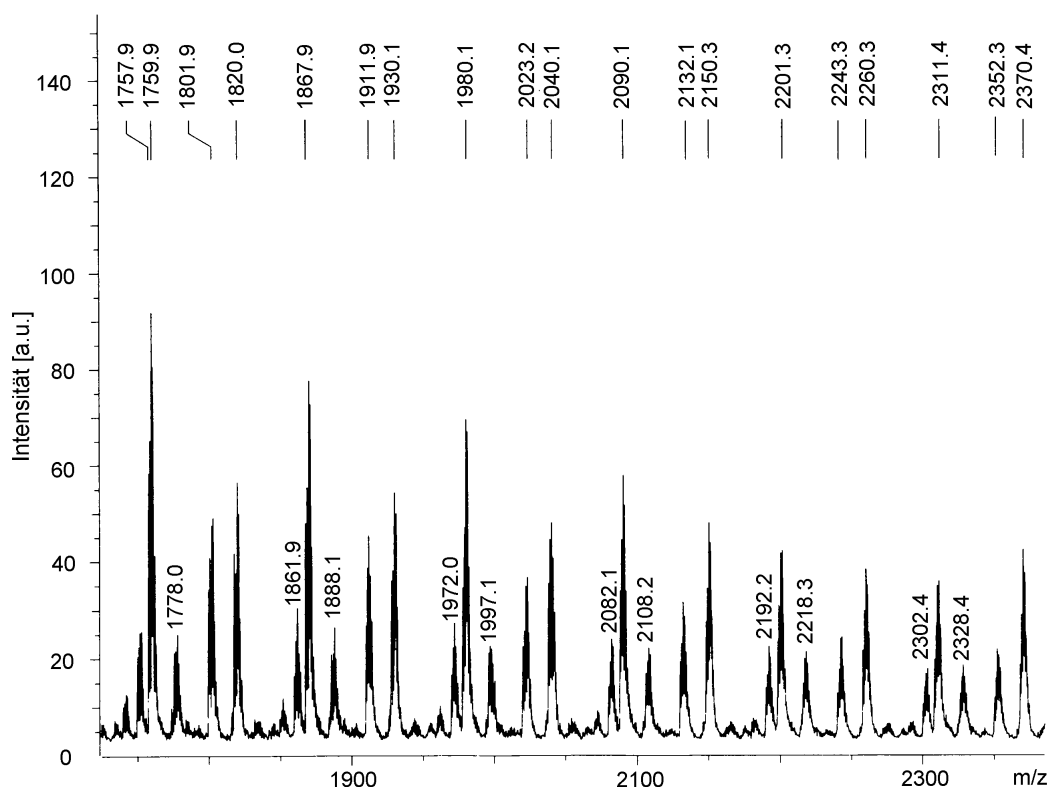


Abb. 4.17: MALDI-TOF Massenspektrum (Begleitung: Ag^{\oplus} ; $M_{\text{Ag}} = 107.87 \text{ g/mol}$) eines acetatfunktionalisierten Polynorbornenoxids ($M_n = 2\,200 \text{ g/mol}$; Funktionalität 0.42)

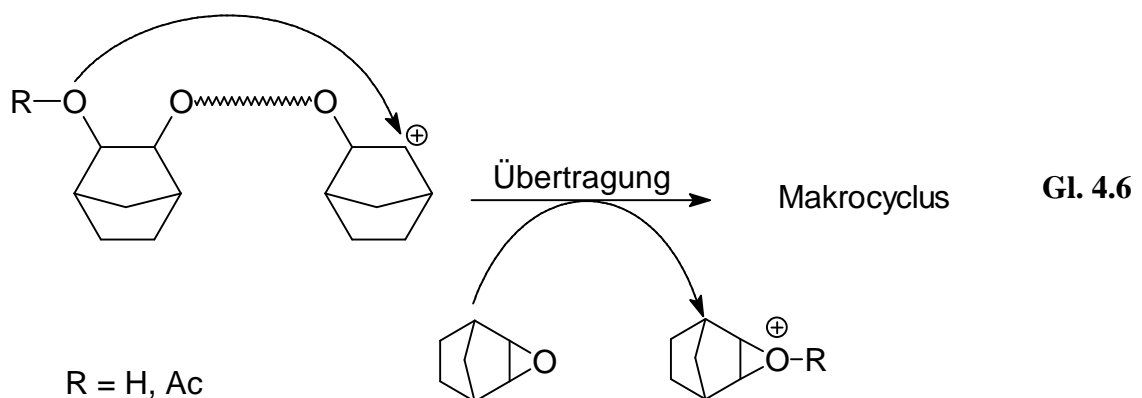
Tab. 4.7: Auswertung des Massenspektrums

Struktur		n=15	n=16	n=17	n=18	n=19	n=20
Cyclen $(\text{NBO})_n$ und $\text{H}-(\text{NBO})_{n-1}-\text{Ntc}^{1)}$	ber.	1 760.3	1 870.4	1 980.6	2 090.8	2 200.9	2 311.1
	gef.	1 759.9	1 867.9	1 980.1	2 090.1	2 201.3	2 311.4
$\text{AcO}-(\text{NBO})_{n-1}-\text{Ntc}^{1)}$	ber.	1 802.3	1 912.5	2 022.6	2 132.8	2 242.9	2 353.1
	gef.	1 801.9	1 911.9	2 023.2	2 132.1	2 243.3	2 352.3
$\text{HO}-(\text{NBO})_n-\text{H}$	ber.	1 778.3	1 888.4	1 998.6	2 108.8	2 218.9	2 329.1
	gef.	1 778.0	1 888.1	1 997.1	2 108.2	2 218.3	2 328.4
$\text{AcO}-(\text{NBO})_n-\text{Ac}$	ber.	1 862.4	1 972.5	2 082.7	2 192.8	2 303.0	2 413.2
	gef.	1 861.9	1 972.0	2 082.1	2 192.2	2 302.4	
$\text{AcO}-(\text{NBO})_n-\text{H}$	ber.	1 820.3	1 930.5	2 040.6	2 150.8	2 261.0	2 371.1
	gef.	1 820.0	1 930.1	2 040.1	2 150.3	2 260.3	2 370.4

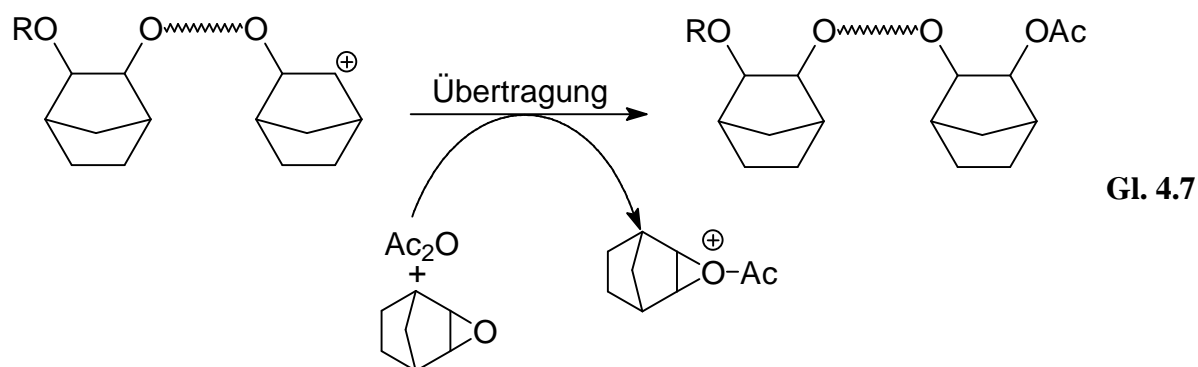
1) Ntc: Nortricyclan-Einheit

Wie in Kap. 2.2 beschrieben, ist bei der kationischen Polymerisation von Norbornenoxid mit einer Reihe von Nebenreaktionen zu rechnen. Die Übertragung von Protonen führt zur Ausbildung von Nortricyclan- (Ntc) Endgruppen (Schema 2.5). Die Signale bei $m/z = (1\ 801.9 + x \cdot M_{\text{NBO}})$ g/mol deuten auf eine Reihe von Polymeren hin, die diese Endgruppe und eine Acetat-Startgruppe tragen.

Als Empfänger für die freigesetzten Protonen kommen entweder Essigsäureanhydrid oder weiteres Norbornenoxid in Frage. Die Protonierung von letzterem führt zu einem Start einer neuen Polymerkette mit einer Hydroxyl-Gruppe an einem Ende, die gegenüber einem elektrophilen Angriff nicht stabil ist. Die Übertragung eines Protons kann auch hier zur Ausbildung einer Nortricyclan-Endgruppe führen. Es kann auch zu einem Ringschluß (Gl. 4.6) kommen, wodurch eine weitere Polymerkette, die wiederum eine Hydroxyl-Gruppe trägt, gestartet wird. Makrocyclen werden auch durch die intramolekulare Reaktion der wachsenden Kettenenden mit den Ester-Endgruppen gebildet. Da makrocyclische Polynorbornenoxide im MALDI-TOF Massenspektrum nicht von solchen zu unterscheiden sind, die je eine Hydroxyl- und eine Nortricyclan-Endgruppe tragen, sind die intensivsten Signale bei $m/z = (1\ 759 + x \cdot M_{\text{NBO}})$ g/mol diesen Polymerspezies zuzuordnen.



Neben den gewünschten telechelen Polynorbornenoxiden, die zwei Acetat-Gruppen tragen, entstehen auch solche, die nur eine enthalten. Das andere Kettenende besteht aus einer Hydroxyl-Gruppe, welche durch die Initiierung durch ein Proton gebildet wurde.



R = Ac, H

Im MALDI-TOF-Massenspektrum ist eine weitere homologe Reihe zu erkennen, deren Molmassen auf eine Polymerspezies schließen lassen, die zwei Hydroxyl-Gruppen tragen. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von basischem Ionenaustauscher unterbrochen. Alle noch aktiven Kettenenden werden so unter Ausbildung einer Hydroxyl-Endgruppe terminiert. Eine andere Quelle für Hydroxid-Anionen könnte Essigsäure sein, die durch Protonierung von Essigsäureanhydrid oder durch eine Hydrid-Übertragung entstanden sein könnte. Diese Möglichkeit ist jedoch unwahrscheinlich, da freigesetzte Protonen schneller mit dem nucleophileren Monomeren reagieren. Eine Hydrid-Übertragung [74] würde zur Ausbildung einer ungesättigten Spezies führen, die jedoch nicht beobachtet wurde.

Bei der Darstellung von funktionalisierten Polynorbornenoxiden spielen Hydroxyl-Gruppen, die während der Aufarbeitung gebildet werden, im Vergleich zu den übrigen Nebenreaktionen nur eine untergeordnete Rolle. Bei hohen Umsätzen und niedrigen Initiatorkonzentrationen ist dieses Problem zu vernachlässigen. Wird die Polymerisation, wie im hier beschriebenen Fall, nach niedrigeren Umsätzen unterbrochen, so sollte dies unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Acetat-Anionen geschehen. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz eines basischen Ionenaustauschers in der Acetat-Form.

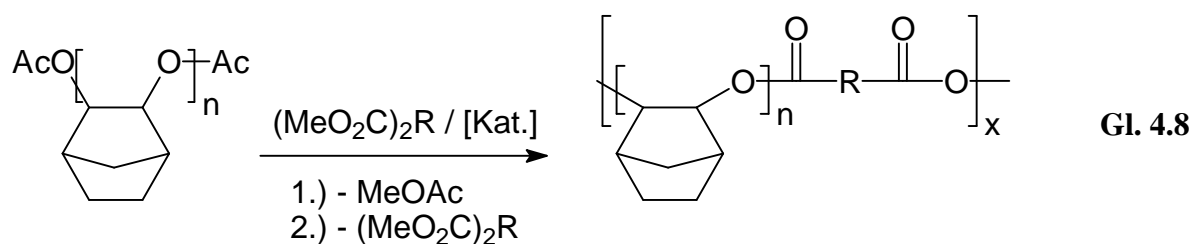
4.7 Poly(ether-ester)

4.7.1 Endgruppenfunktionalisierte Polynorbornenoxide als Monomere für Polykondensationsreaktionen

Poly(ether-ester) lassen sich durch Polykondensation von hydroxylterminierten telecheligen Polyethern mit Dicarbonsäuren oder mit Dicarbonsäuredichloriden darstellen [75]. Das Erreichen hoher Molekulargewichte verlangt die Äquivalenz funktioneller Gruppen, was dann erfüllt ist, wenn das eingesetzte Polymere ein definiertes Molekulargewicht mit einer engen Molekulargewichtsverteilung besitzt. Des Weiteren ist eine weitgehend vollständige Bifunktionalität von Nöten. Diese Forderung läßt sich auch erfüllen, wenn die absolute Zahl der im Polymeren vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmbar ist. Jedoch darf auch in diesem Fall der Anteil an monofunktionellen Polymerketten nicht zu groß sein. Die Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäureestern stellt weniger hohe Ansprüche. Auf die Äquivalenz der Endgruppen muß nicht geachtet werden, da eine Komponente im Überschuß eingesetzt und in einem zweiten Reaktionsschritt abdestilliert wird.

Werden die in Kap. 4.6.1 beschriebenen endgruppenfunktionalisierten Polynorbornenoxide für Polykondensationsreaktionen eingesetzt, so liegt die Alkohol-Komponente ebenfalls in Form eines Esters vor. Durch die Reaktion mit überschüssigem Adipinsäuredimethylester wird im ersten Reaktionsschritt Essigsäuremethylester und im zweiten Adipinsäuredimethylester abgespalten, der zusammen dem Lösungsmittel und dem überschüssigem Ester abdestilliert wird. Vorteil dieser Reaktionsführung ist, daß sowohl Acetat- als auch Hydroxyl-Endgruppen für die Polykondensation zur Verfügung stehen.

Die Reaktion wurde in Diphenylether mit einem System aus Dibutylzinndilaurat und 4,4-Dimethylaminopyridin in einem molaren Verhältnis von 1:4 als Umesterungskatalysator durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurde eine Temperatur von 200 °C gewählt, die zum Ende auf 300 °C gesteigert wurde. Durch Anlegen eines Vakuums wurde restlicher Ester sowie das Lösungsmittel entfernt.



Die Untersuchung mittels Viskosimetrie und GPC zeigen einen Molekulargewichtsaufbau. Der Einsatz eines Makromonomeren mit einer inhärenten Viskosität von $\eta_{\text{inh}} = 0.03 \text{ dL/g}$ lieferte nach der Polykondensation ein Polymeres mit einer inhärenten Viskosität von $\eta_{\text{inh}} = 0.07 \text{ dL/g}$. In Abb. 4.18 ist das GPC-Elugramm von der Ausgangsverbindung im Vergleich zum Elugramm des Produkts dargestellt. Die Auswertung ergab ein Molekulargewicht von $M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$ für das Produkt. Auf die quantitative Bestimmung des Molekulargewichts der Ausgangsverbindung wurde verzichtet, da das Molekulargewicht von ca. 600 g/mol unterhalb des für die verwendete GPC-Säule vorgesehenen Meßbereichs lag. Eine Überprüfung des Molekulargewichts des Endprodukts mittels Dampfdruckosmometrie konnte aufgrund von Verunreinigungen, die dem Polymeren eine bräunliche Färbung verliehen, nicht durchgeführt werden. Eine Reinigung durch mehrmaliges Umfällen wäre mit einem Verlust von niedermolekularen Anteilen und so mit einer Verfälschung der Meßwerte verbunden.

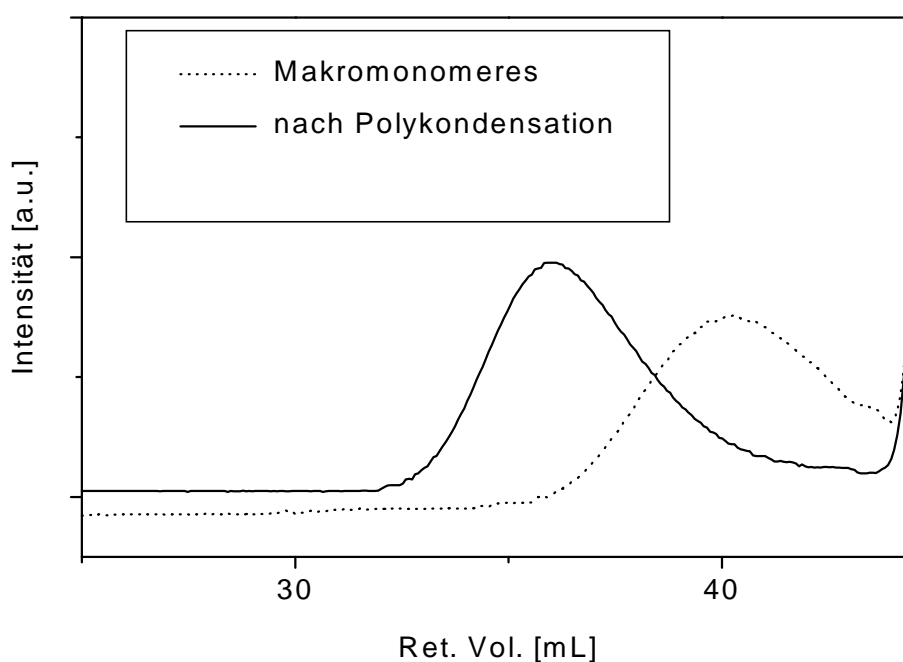


Abb. 4.18: GPC-Elugramm von endgruppenfunktionalisiertem Polynorbornenoxid vor und nach der Polykondensation mit Adipinsäuredimethylester; Messung in THF an zwei $10 \mu\text{-Polymer-Mixed-Gel}$ Säulen ($600 \times 8 \text{ mm}$)

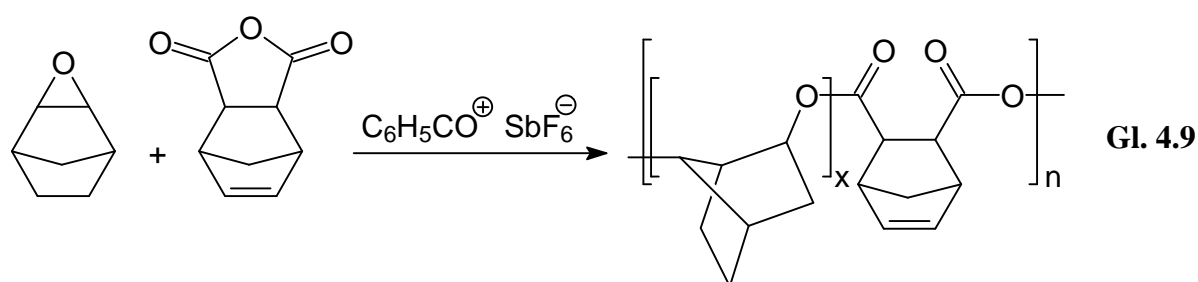
Der Einsatz von endgruppenfunktionalisierten Polynorbornenoxiden führte zu keinem signifikanten Molekulargewichtsaufbau. Ursache hierfür ist der zu hohe Anteil an makrocyclischen Verbindungen (Kap. 4.6.3), und Polymerketten, die Nortricyclan-Endgruppen tragen, sind für die Polykondensation ebenfalls nicht geeignet.

Der tatsächliche Molekulargewichtsaufbau fällt vermutlich noch geringer aus als in Abb. 4.18 angedeutet, da das Ausgangsmaterial niedermolekulare Anteile enthielt, die bei den extremen Reaktionsbedingungen mit überdestilliert sein könnten.

4.7.2 Copolymerisation von Norbornenoxid mit Dicarbonsäureanhydriden

Neben der Polykondensation mehrwertiger Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen ist die alternierende Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Epoxiden eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Polyestern [76]. Die ringöffnende Copolymerisation von Ethylenoxid mit Bernsteinsäureanhydrid wurde von MAEDA et al. beschrieben [77]. Die besten Resultate hinsichtlich Ausbeute und Molekulargewicht wurden unter Verwendung von Magnesiummethanolat als Initiator erhalten.

Ist die Copolymerisation nicht alternierend, so werden Poly(ether-ester) gebildet (Gl. 4.9). In Analogie zu den in Kap. 4.6.1 beschriebenen Versuchen wurde Norbornenoxid kationisch polymerisiert, wobei statt Essigsäureanhydrid Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid zugesetzt wurde. Die Wahl dieses Anhydrids ergab sich aus der strukturellen Verwandtschaft zu Norbornenoxid. Des Weiteren kann der Einbau des Comonomeren anhand der Doppelbindung mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie quantitativ bestimmt werden. Das Verhältnis Epoxid:Anhydrid betrug 90:10. Als Initiator wurde das System Benzoesäurechlorid/Silberhexafluoroantimonat eingesetzt.



Eine alternierende Copolymerisation ist in diesem System nicht möglich. Am Ende der Polymerisation enthielt das Reaktionsgemisch nicht umgesetztes Anhydrid, welches durch Umfällen entfernt wurde. Die Nucleophilie des eingesetzten Anhydrids ist im Vergleich zu den verwendeten Epoxiden zu gering, so daß die Homopolymerisation bevorzugt wird. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bei der Polymerisation von Epoxiden in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid (Kap. 4.6) gemacht. Daß Cyclohexenoxid im Bezug auf eine kationische ringöffnende Polymerisation eine höhere Reaktivität zeigte als Norbornenoxid, äußerte sich bei der Copolymerisation mit Dicarbonsäureanhydriden darin, daß hier noch weniger des Comonomeren verbraucht wurde. Die IR-Spektren der dargestellten Poly(ether-ester) wiesen in dem für Estergruppen typischen Bereich nur sehr schwache Schwingungsbanden auf.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.19) eines Copolymeren aus Norbornenoxid und Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid weist eine mittelstarke Bande bei $\tilde{\nu} = 1742 \text{ cm}^{-1}$ auf, die Ester-Verknüpfungen ist.

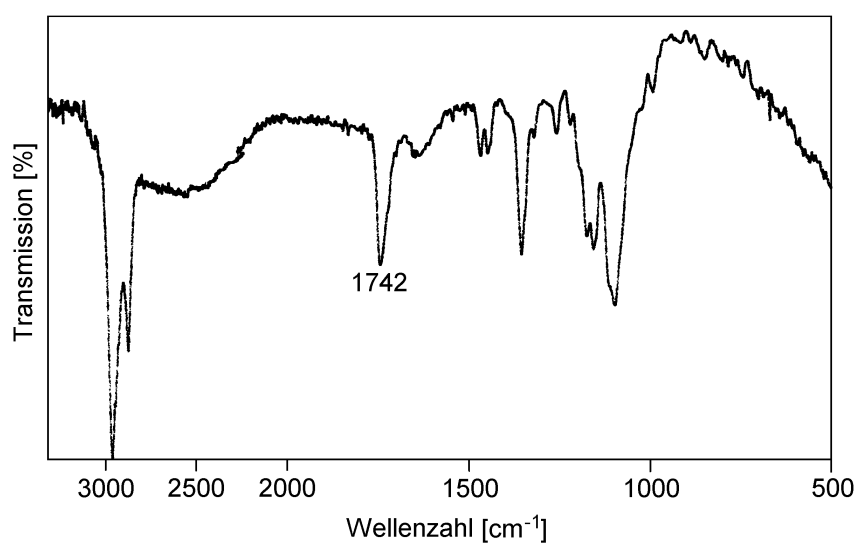


Abb. 4.19: IR-Spektrum (KBr) eines Poly(ether-ester)s von Norbornenoxid Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid

In Abb. 4.20 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des selben Copolymeren dargestellt. Das Signal bei 6.16 ppm ist den olefinischen Protonen zuzuordnen. Im Vergleich zu Spektren von Polynorbornenoxid treten zusätzliche Signale 4.53 ppm und 4.37 ppm in Erscheinung, die auf eine Ester-Gruppe schließen lassen. Aus den Verhältnissen der Integrale ($\text{H}_{\text{Ether}} : \text{H}_{\text{Olefin}}$) läßt sich der Gehalt des Anhydrids im Copolymeren abschätzen. Es ergibt sich eine Einbaurrate von rund 5 %. Die Monomerenmischung enthielt dagegen 10 % des Comonomeren. Bei einer inhärenten Viskosität von $\eta_{\text{inh}} = 0.05 \text{ dL/g}$ wurde eine Glastemperatur von $T_g = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

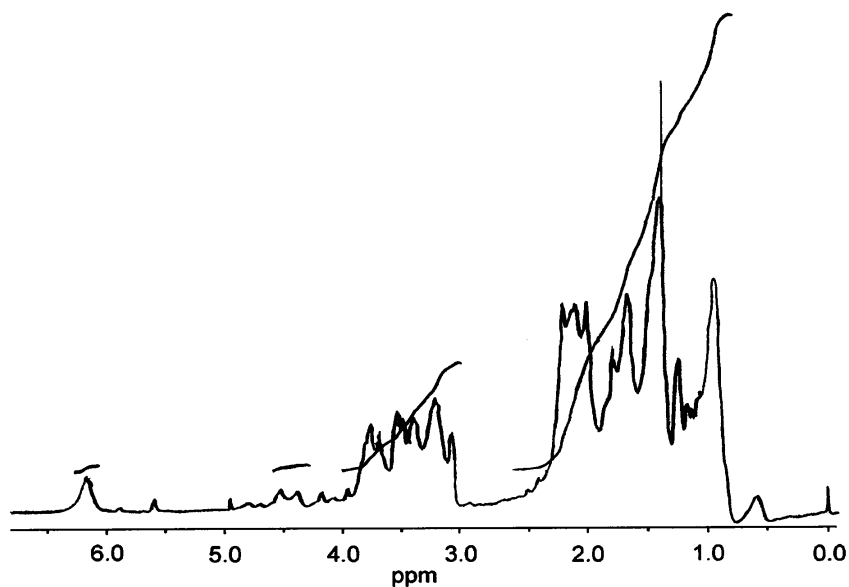


Abb. 4.20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) eines Copolymeren von Norbornenoxid mit *cis*-5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäureanhydrid

5 COPOLYMERISATION VON CYCLOHEXENOXID MIT NORBORNENOXID

Die in Kap. 4 vorgestellten Initiatoren sind für die Homopolymerisation von Cyclohexenoxid und von Norbornenoxid geeignet, so daß auch eine Copolymerisation möglich sein sollte. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das System $\text{Ph}_3\text{SiCl}/\text{AgAsF}_6$. In einer Copolymerisationsreaktion wurde ein Gemisch von Cyclohexenoxid mit Norbornenoxid in einem Verhältnis von 3:1 mit diesem Initiatorsystem umgesetzt. Das erhaltene Copolymere hat mit einer inhärenten Viskosität von 0.12 dL/g ein deutlich geringeres Molekulargewicht als Polycyclohexenoxid ($\eta_{\text{inh}} = 0.31$ dL/g), das unter vergleichbaren Bedingungen (Tab. 3.11) dargestellt wurde.

Eine Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit Norbornenoxid ist auch mit solchen Initiatoren gelungen, die keine Homopolymerisation von Norbornenoxid initiieren konnten. So wurden mit den Methylaluminiumphenolaten $\text{Me}_2\text{Al}(\text{Ionol})$ und $\text{Me}_2\text{Al}(\text{DDP})$ ebenfalls Copolymere erhalten (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit Norbornenoxid

Initiator ¹⁾	[CHO]/ [NBO]	[M]/[I]	t [d]	Ausb. [%]	η_{inh} [dL/g]	T_g [°C]	M_n [10 ³ g/mol]	M_w/M_n
$\text{Ph}_3\text{SiCl} / \text{AgAsF}_6$	3	1000	3	54	0.12	58	20.1	1.41
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{Ionol})$	4	400	1	22	0.11	62	n.b.	n.b.
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{DDP})$	4	250	5	22	0.19	66	24.2	2.18

¹⁾ Ionol und DPP stehen hier für die Anionen von 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol bzw. 2,6-Diphenylphenol.

Es ist zu vermuten, daß die Polymerisation einem kationischen Mechanismus folgt, da Norbornenoxid gegenüber einem nucleophilen Angriff vergleichsweise unempfindlich ist. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 5.1) unterscheidet sich von dem des Homo-Polycyclohexenoxids durch zusätzliche schwache Signale zwischen 3.1 ppm und 4.0 ppm, die der Norbornan-Einheit zuzuordnen sind.

Wie bei den kationisch dargestellten Homo-Polynorbornenoxiden deutet die Breite dieses Multipletts, das von den Protonen an C2 und C3 bzw. C7 stammt, auf eine uneinheitliche Verknüpfung hin. Des weiteren treten die Protonen der übrigen

Gerüstatome in Erscheinung, deren Signale jedoch von dem Multipllett entsprechender Protonen der Cyclohexan-Einheiten überlagert werden. Eine quantitative Abschätzung des Norbornan-Gehalts im Copolymeren war daher nicht möglich.

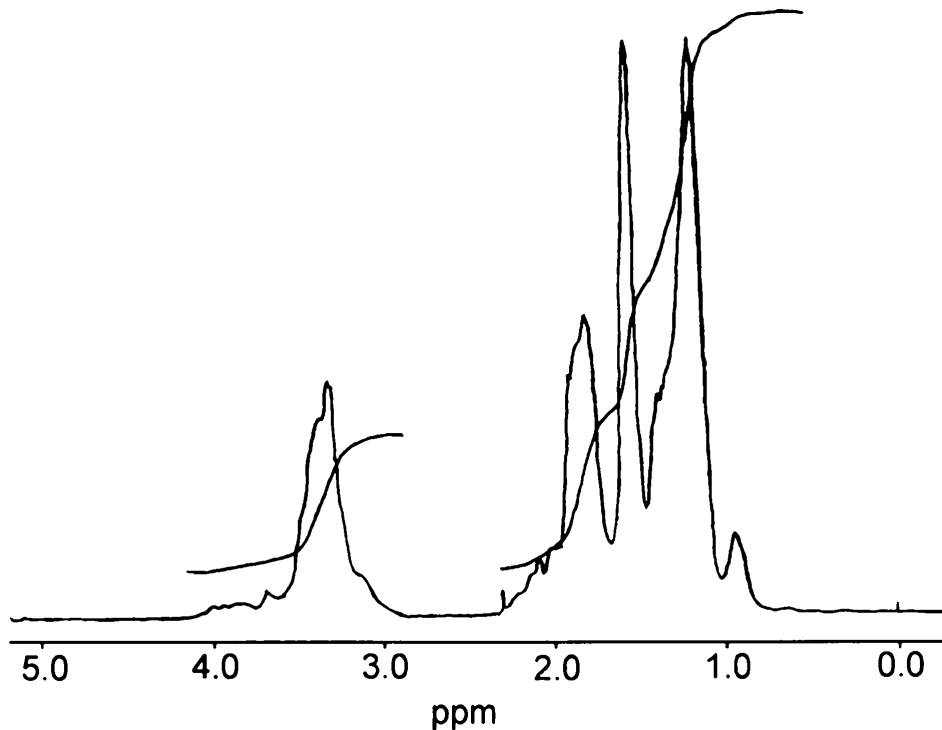


Abb. 5.1: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) eines Copolymeren von Cyclohexenoxid und Norbornenoxid (4:1). Als Initiator kam $\text{Me}_2\text{Al}(\text{Ionol})$ zum Einsatz.

Gaschromatographische Untersuchungen des Fällungsbades konnten wegen des hohen Anteils methanollöslicher Oligomere nicht herangezogen werden, um den Norbornengehalt im Copolymeren abzuschätzen. Da die Glastemperatur jedoch nicht höher ist als von Homo-Polycyclohexenoxid, und da die Signale der Protonen der Norbornan-Einheit in den NMR-Spektren nur schwach in Erscheinung treten, ist der Norbornan-Gehalt im Copolymeren wesentlich geringer als in der Monomermischung. Bei einem höheren Anteil von Norbornenoxid wäre mit einer Erhöhung der Glastemperaturen zu rechnen. Die Molekulargewichte der Copolymeren sind geringer als die der vergleichbaren Polycyclohexenoxide (Tab. 3.4). Die Zugabe von Norbornenoxid hat also eine deaktivierende Wirkung.

Die dargestellten Copolymeren bestehen nicht aus Gemischen der Homopolymeren, da sie eine monomodale Molekulargewichtsverteilung hatten.

6 BLENDVERSUCHE

Polymerblends sind homogene oder heterogene Mischungen zweier verschiedener Polymerer. Viele Blends werden hergestellt, weil sie höhere Schlagzähigkeiten als die Ausgangskomponenten aufweisen. Da die meisten Polymeren unverträglich mit anderen sind, führen die resultierende hohe Oberflächenspannung und die schlechte Adhäsion zu einer Phasenseparation. Der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern (Compatibilizer), wie Block- oder Graft-Copolymeren, verbessert die Mischbarkeit von unverträglichen Polymeren [78]. Ob Polycyclohexenoxid oder Polynorbornenoxid für den Einsatz als polare Komponente solcher Compatibilizer geeignet ist, hängt davon ab, ob es mit anderen Polymeren mischbar ist.

Das Blendverhalten von Polycyclohexenoxid und Polynorbornenoxid mit kommerziell erhältlichen Polymeren wurde mit Hilfe der DSC untersucht. Dazu wurden Blends mit einem Mischungsverhältnis von 4:1 (Polymer:Polyether) hergestellt, indem die Polymeren in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst und in Methanol ausgefällt wurden. Homogene Polymerblends zeigen eine Mischglastemperatur, die sich von denen der Reinkomponenten unterscheiden. Die zu erwartenden Mischglastemperaturen wurden nach der FOX-Gleichung (Gl. 6.1) berechnet.

$$\frac{1}{T_{g(\text{misch})}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

w : Gewichtsanteil der jeweiligen Komponente

T_g : Glastemperatur in K

In Tab. 6.1 sind die gemessenen Glastemperaturen der Polycyclohexenoxid-Blends zusammengestellt. Da in allen Fällen nur die Glastemperaturen beider oder einer der Reinkomponente gefunden wurden, ist Polycyclohexenoxid mit keinem der untersuchten Polymeren mischbar.

Tab. 6.1: Glastemperaturen von Blends verschiedener Polymeren mit Polycyclohexenoxid ($T_g = 64\text{ °C}$) in einem Verhältnis von 4:1

Polymeres	$T_g(\text{Pol.})\text{ [°C]}$	$T_g(\text{Blend})\text{ [°C]}$	
		berechnet	gemessen
PC	142	124	145
PMMA	105	95	106
PS	100	92	100
PPO	208	170	205
PP	-15	-2	66
PE	-125	-106	56

Bei der kalorimetrischen Untersuchung der Polynorborenoxid-Blends (Tab. 6.2) wurden im Gegensatz dazu keine Glastemperaturen von reinem Polynorborenoxid gefunden. Im Fall von Poly(bisphenol-A-carbonat) (PC) und Poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylenoxid) (PPO) wurden Mischglaspunkte gemessen, die höher sind als die berechneten. Bei der Herstellung der Blends wurden methanollösliche Oligonorborenoxide abgetrennt, so daß Gl. 6.1 nur bedingt gültig ist.

Tab. 6.2: Glastemperaturen von Blends verschiedener Polymeren mit Polynorborenoxiden ($T_g=60\text{ °C}$ bzw. $T_g=81\text{ °C}$) in einem Verhältnis von 4:1

Polymeres	$T_g(\text{Pol.})\text{ [°C]}$	$T_g(\text{PNBO})\text{ [°C]}$	$T_g(\text{Blend})\text{ [°C]}$	
			berechnet	gemessen
PC	142	60	123	136
PMMA	105	60	94	105
PMMA	105	81	99	105
PS	100	60	91	101
PS	100	81	96	101
PPO	208	60	169	188
PP	-15	60	-3	-13

Oligonorbornenoxide sind für den Einsatz als Compatibilizer wenig geeignet, da sie nur schlecht mit anderen Polymeren mischbar sind. Außerdem sollte die Darstellung von Block-Copolymeren schwierig sein, da die Polymerisation nur mit kationischen Initiatoren gelungen und von vielen Nebenreaktionen begleitet ist. Die Synthese definierter Makromonomerer ist auf diesem Weg ebenfalls problematisch.

Der Zusatz von Oligonorbornenoxiden zu Poly(2,6-dimethyl-*p*-phenyloxid) (PPO) senkt jedoch dessen Glasatemperatur, was zu einer leichteren Verarbeitung aus der Schmelze führen könnte.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Synthese und Charakterisierung monomerer Verbindungen

7.1.1 Darstellung von Norbornenoxid

In zwei 4-L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer wurden je 460 g (3.1 mol) Phthalsäureanhydrid in je 2 L *t*-Butylmethylether vorgelegt und unter Kühlung mit je 600 mL (5.3 mol) 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt, so daß die Innentemperatur 20 °C nicht überstieg. Nach 16-stündigem Rühren wurde die wäßrige Phase durch Zugabe von je 630 g Ammoniumsulfat ausgesalzen und von der organischen abgetrennt. Die erhaltene Perphthalsäurelösung wurde über Natriumsulfat getrocknet.

In einem 10-L-Reaktionsbehälter mit KPG-Rührer und Innenthermometer wurden 376 g (4.0 mol) Norbornen in 600 mL *t*-Butylmethylether vorgelegt und mit Hilfe eines Kryostaten auf 0 °C gekühlt. Bei einer Innentemperatur zwischen 0 °C und 2 °C wurde die Perphthalsäurelösung langsam zugegeben [55]. Nach Rühren über Nacht bei 0 °C betrug der Umsatz (GC) 73 %. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 d bei einer Innentemperatur von 11 °C gerührt. Die gaschromatographische Untersuchung ergab einen Umsatz von 98 %. Die während der Reaktion gebildete Phthalsäure wurde abfiltriert, die etherische Lösung von Norbornenoxid dreimal mit je 1 L 2 M Natriumhydroxidlösung ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert, und das Rohprodukt wurde zweimal sublimiert und über Calciumhydrid bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 309 g (70 %), weißer wachsartiger Feststoff

Schmelzpunkt: 120 °C (subl.)

Literatur: 118-119 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 0.65-0.69 (d*, 1H), 1.17-1.21 (m, 2H), 1.26-1.30 (m, 1H),
1.43-1.47 (m, 2H), 2.42 (s*, 2H), 3.04 (s*, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 25.2, 26.3, 36.7, 51.5

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2 950 (ss), 2 874 (ss), 1 431 (s), 1 343 (s), 1 210 (m), 1 143 (s), 1 081 (s),
1 016 (m), 972 (m), 890 (m), 857 (m), 841 (m)

7.1.2 Darstellung von *trans*-2,3-Norbornandiol

Bei Raumtemperatur wurden 45 g (\approx 0.20 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 200 mL Wasser suspendiert und mit 15 g (0.16 mol) Norbornen versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde je eine Stunde bei Raumtemperatur und bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 30 g (0.75 mol) Natriumhydroxid zugegeben, und die entstandene klare Lösung wurde für 2.5 h zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von ca. 100 mL eingengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und aus Aceton/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 6.5 g (32 %), weißer wachsartiger Feststoff

Schmelzpunkt: 187 °C

Literatur [79]: 195-196 °C

Elementaranalyse: C₇H₁₂O₂ (128.17 g/mol)

berechnet	C 65.60	H 9.44
gefunden	C 65.55	H 9.60

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 0.90-1.02 (m, 2H), 1.39-1.50 (m, 2H), 1.77-1.83 (m, 2H), 2.04 (d*, 1H),
2.12 (s*, 1H), 2.92-3.01 (m, 2H), 3.81 (m, 1H), 3.98 (m, 1H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 21.6, 25.0, 25.2, 39.7, 40.8, 46.3, 80.9

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3 380 (b, s), 2 959 (ss), 2 874 (s), 1 429 (m), 1 344 (m), 1 310 (m),
1 288 (m), 1 128 (m), 1 084 (ss), 971 (m), 857 (m)

7.1.3 Oxidation und Hydrolyse von Norbornen unter sauren Bedingungen

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer wurden unter Kühlung 35 mL (0.3 mol) einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung mit 150 mL (3 mol) einer 88 %igen Ameisensäurelösung versetzt [55]. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 25.0 g (0.27 mol) Norbornen in kleinen Portionen zugegeben, so daß die Innentemperatur nicht über 50 °C stieg. Nach einer Stunde wurde das Gemisch mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Die erhaltene Lösung wurde viermal bei 35 °C bis 40 °C mit Essigsäurethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde in Diethylether gelöst und durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß 2,7-Norbornandiol nur zu etwa 40 % im Produkt enthalten war. Die restlichen 60 % bestanden aus *trans*-2,3-Norbornandiol. Außerdem gibt es sowohl im ¹³C-NMR- als auch im IR-Spektrum Hinweise auf eine Carbonyl-Verbindung, die vermutlich aus dem entsprechenden Ameisensäureester oder aus Norbornan-2-on bzw. Norbornan-7-on besteht. Die Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1\,723\text{ cm}^{-1}$ spricht jedoch gegen die Bildung eines Ketons, da für die Keto-Gruppen Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1\,745\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $\tilde{\nu} = 1\,780\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten wären [80]. Mit Hilfe der Gaschromatographie konnte nur ein Reaktionsprodukt detektiert werden.

Ausbeute: 24.1 g (70 %), weißer wachsartiger Feststoff

Schmelzpunkt: 180 °C

Literatur [81]: 179.5-181 °C

Elementaranalyse: C₇H₁₂O₂ (128.17 g/mol)

berechnet C 65.60 H 9.44

gefunden C 64.88 H 9.21

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 0.90-1.03 (m, 2H), 1.40-2.30 (m, 6H), 3.27 (breites Singulett, 2H),
3.64-3.68 (m, 0.4H), 3.80 (m, 0.6H), 3.97 (m, 0.6H), 4.32 (s*, 0.4H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 21.6, 21.9, 25.1, 25.2, 39.7, 40.8, 46.3, 48.6, 80.9

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3 376 (b, s), 2 958 (ss), 2 872 (s), 1 723 (m), 1 451 (m), 1 349 (m),
1 311 (w), 1 210 (w), 1 145 (w), 1 084 (ss), 1 001 (m), 840 (m)

7.1.4 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphin (TPPH₂)

Dieses Porphin wurde nach der Methode von ADLER et al. dargestellt [82]. In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 9.3 mL (0.13 mol) Pyrrol in 400 mL Propionsäure vorgelegt und in der Siedehitze mit 13.3 mL Benzaldehyd versetzt. Nach 30 min. wurde die tief rotbraune Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 100 mL Methanol dann mit 200 mL heißem Wasser und zuletzt mit 50 mL Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Produkt bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.0 g (15 %), violette Kristalle

Elementaranalyse: C₄₄H₃₀N₄ (614.75 g/mol)

berechnet	C 85.97	H 4.92	N 9.11
gefunden	C 85.86	H 4.71	N 8.99

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 7.21 (s, 4H), 7.71-7.73 (m, 12H), 8.17-8.20 (m, 7H), 8.82 (s, 7H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 120.1, 126.6, 127.7, 134.5, 142.2

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3 345 (w), 2 920 (w), 1 590 (m), 1 570 (m), 1 470 (m), 1 440 (m),
1 348 (m), 1 176 (w), 1 070 (w), 1 002 (m), 966 (s), 794 (s), 726 (s),
696 (s)

7.1.5 Darstellung von 1,3-Diamino-*N,N'*-disalicyliden-propan (Sal₂PnH₂)

In 100 mL Methanol wurden 16.82 g (0.13 mol) Salicylaldehyd mit 10.20 g (0.13 mol) 1,3-Diaminopropan für 10 min. unter Rückfluß erhitzt [83]. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ein Drittel seines Volumens eingengt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, aus Diethylether umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 5.1 g (14 %), hellgelbe Nadeln

Schmelzpunkt: 53-54 °C

Literatur: 54-55 °C

Elementaranalyse: C₁₇H₁₈N₂O₂ (282.34 g/mol)

berechnet C 72.32 H 6.43 N 9.92

gefunden C 71.88 H 6.39 N 9.95

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 2.14 (m, 2H), 3.71-3.75 (m, 4H), 6.87-7.00 (m, 4H), 7.25-7.35 (m, 4H),
8.34 (s, 2H), 13.46 (s, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 31.8, 56.9, 117.1, 118.7, 118.9, 131.4, 132.4, 161.2, 156.6

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3 428 (m, b), 2 859 (m), 1 635 (ss), 1 580 (m), 1 498 (m), 1 281 (m),
1 211 (w), 1 148 (w), 1 007 (w), 882 (m), 855 (m), 735 (s), 640 (w)

7.2 Initiatorsynthesen

7.2.1 Darstellung von $[(n\text{-BuO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$

In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Gaseinlaß und Claisen-Destillationsbrücke wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 1.000 g (4.90 mmol) Aluminium-*i*-propanolat mit 0.451 g (2.45 mmol) wasserfreiem Zinkacetat in 10 mL abs. Decalin suspendiert. Die Temperatur wurde erhöht, bis Essigsäure-*i*-propylester zwischen 80 °C und 90 °C abdestillierte. Nach beendeter Reaktion und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 2 mL (22 mmol) *n*-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde zunächst auf 100 °C und anschließend auf 140 °C gesteigert. Dabei wurde erst *i*-Propanol und dann der Überschuß an *n*-Butanol abdestilliert. Das restliche Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende blaßgelbe Öl wurde in abs. Toluol aufgenommen. Nach dem Entfernen von unlöslichen Anteilen wurde die erhaltene Lösung bis zur Trockene eingedampft.

Ausbeute: 0.49 g (46 %), blaßgelbe Kristalle

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Al}_2\text{Zn}$ (443.80 g/mol)

berechnet	C 43.30	H 8.18
gefunden	C 44.16	H 7.84

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 1.0-1.6 (28H, breites Multipllett mit Maxima bei 1.20 ppm, 1.48 ppm und 2.08 ppm), 4.25 (8H, breites m)

7.2.2 Darstellung von $[(i\text{-PrO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$

Unter den in Kap. 7.2.1 dargestellten Bedingungen wurden 0.500 g (2.45 mmol) Aluminium-*i*-propanolat mit 0.225 g (1.23 mmol) wasserfreiem Zinkacetat in 10 mL abs. Decalin zur Reaktion gebracht. Nachdem zwischen 80 °C und 90 °C Essigsäure-*i*-propylester abdestilliert worden war, wurde das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde bei 140 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, in abs. Toluol gelöst, filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 0.20 (41 %), blaßgelbe Kristalle

Elementaranalyse: $C_{12}H_{28}O_6Al_2Zn$ (387.69 g/mol)

berechnet	C 37.18	H 7.28
gefunden	C 38.20	H 6.67

 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 1.3-1.8 (24H, breites Multiplett mit Maximum bei 1.48 ppm),
4.43 (4H, breites m)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 27.40, 27.54, 64.95, 65.31

7.2.3 Darstellung von $[(Zn(MP)_2)_2 \bullet (EtZnMP)_2]$ ($[Zn-MP]_{2,2}$)

In einem ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Gefäß wurden 3.70 g (30.0 mmol) Diethylzink in 8 mL abs. Methylcyclohexan vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 3.09 g (34.3 mmol) 1-Methoxy-2-propanol versetzt, so daß die Innentemperatur nicht höher als 5 °C stieg. Die Lösung wurde 15 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 30 min. auf 80 °C erhitzt, bis die Ethanentwicklung beendet war. Innerhalb von 5 d bildeten sich bei 5 °C farblose Kristalle, die mit einer Spritze von überstehender Lösung befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute 1.9 g (30 %), farblose Kristalle

Elementaranalyse: $C_{28}H_{64}O_{12}Zn_4$ (854.33 g/mol)

berechnet	C 39.37	H 7.55
gefunden	C 38.12	H 7.48

 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 0.62 (q*, J = 7.9 Hz, 4H), 1.38 (m, 18H), 1.64 (t*, J = 8.1 Hz, 6H),
3.20 (s, 18H), 3.23-3.31 (m, 12H), 4.18 (m, 6H)

 ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 2.3, 13.0, 22.5, 22.6, 58.8, 70.2, 78.7

7.2.4 Darstellung von $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \bullet (\text{EtZnOMe})_6]$

In einer Glovebox wurden 1.734 g (14.0 mmol) Diethylzink in 15 mL abs. Toluol tropfenweise mit 0.513 g (16.0 mmol) abs. Methanol versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 50 °C im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 2.1 g (94 %), farblose Kristalle

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{Zn}_7$ (880.30 g/mol)

berechnet	C 27.29	H 6.18
gefunden	C 25.96	H 5.86

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 0.72 (q, $J = 7.9$ Hz, 12H), 1.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 18H), 3.60 (d*, 24H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: -4.8, -4.2, 12.6, 12.8, 54.8, 55.7

7.2.5 Darstellung von Ethylzink-*i*-propanolat $(\text{EtZnOi-Pr})_4$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden bei 0 °C 1.73 g (14.0 mmol) Diethylzink in 8 mL abs. Methylcyclohexan tropfenweise mit 0.96 g (16.0 mmol) abs. *i*-Propanol versetzt und weitere 45 min. bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde mehrere Tage bei -20 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle abschieden. Sie wurden von überstehender Lösung befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.3 g (60 %), farblose Kristalle

Elementaranalyse: $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OZn})_4$ (614.12 g/mol)

berechnet	C 39.12	H 7.88
gefunden	C 37.74	H 7.83

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 0.67 (q, $J = 8.1$ Hz, 2H), 1.26 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H),
1.63 (t*, $J = 8.1$ Hz, 3H), 4.10 (h, $J = 6.0$ Hz, 1H)

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 1.7, 12.8, 27.2, 68.8

7.2.6 Darstellung von Ethylzink-*t*-butanolat (EtZnOt-Bu)₄

Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden 1.58 g (12.8 mmol) Diethylzink in 2 mL abs. Methylcyclohexan vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit 7.3 mL (14.6 mmol) einer 2 M Lösung von *t*-Butanol in Methylcyclohexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 10 min. bei Raumtemperatur und anschließend weitere 15 min. bei 80 °C gerührt, bis die Ethanentwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung zweimal entgast und erwärmt, bis bereits ausgefallenes Produkt vollständig gelöst war. Die Lösung wurde langsam abgekühlt, wobei farblose grobe Kristalle ausfielen, die mit Hilfe einer Spritze von der überstehenden Lösung befreit und bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.5 g (70 %), farblose Kristalle

Elementaranalyse: ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OZn}$)₄ (670.24 g/mol)

berechnet	C 43.01	H 8.42
gefunden	C 43.33	H 8.20

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 0.71 (q*, J = 8.0 Hz, 2H), 1.41 (s, 9H), 1.64 (t*, J = 8.1 Hz, 3H)

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6):

δ [ppm]: 5.5, 13.2, 32.1, 73.1

7.2.7 Darstellung von Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat [EtZnIonol]₂

In einer Glovebox wurden 0.062 g (0.5 mmol) Diethylzink mit abs. Toluol auf 2.00 g aufgefüllt. Unter kräftigem Rühren wurden 1.102 g (0.5 mmol) einer 10 %igen Lösung von 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol (Ionol) in abs. Toluol zugetropft. Nach einigen Tagen fiel das Alkoholat in Form von farblosen Kristallen aus. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, und die Kristalle wurden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0.3 g (16 %), farblose Kristalle

Elementaranalyse: (C₁₇H₂₈OZn)₂ (627.57 g/mol)

berechnet	C 65.07	H 8.99
gefunden	C 64.47	H 7.57

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 0.70 (q, J = 8.1 Hz, 2H), 1.23 (t, J = 8.1 Hz, 3H), 1.73 (s, 18H),
2.37 (s, 3H), 7.30 (s, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 2.7, 12.1, 21.5, 30.6, 32.9, 35.9, 126.0, 140.4, 158.2

Kristallstruktur: siehe Anhang und Abb. 3.2

7.2.8 Darstellung von Chloraluminiumkomplexen von TPPH₂ und Sal₂PnH₂

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden je 1.7 mmol des Porphins bzw. der Schiff-Base in 10 mL Toluol vorgelegt, mit 1.0 mL (1.8 mmol) einer 1.8 M Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Toluol versetzt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt bis die Ethanentwicklung beendet war. Die Reaktionslösungen wurden bei 120 °C im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Elementaranalyse

	TPPAICI C ₄₄ H ₂₈ N ₄ AlCl (683.14 g/mol)			Sal ₂ PnAlCl C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ AlCl (342.76 g/mol)		
berechnet	C 78.27	H 4.18	N 8.30	C 59.57	H 4.71	N 8.17
gefunden	C 78.22	H 4.74	N 7.96	C 57.21	H 4.91	N 8.03

7.2.9 AAV 1: Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Gegenionen

Unter Ausschluß von Licht wurden 20 mg bis 40 mg des jeweiligen Silbersalzes in 2 mL abs. Dichlormethan bzw. abs. Chlorbenzol gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.2 bis 1.5 Äquivalenten des jeweiligen Chlorids versetzt. Feste Chloride wurden zuvor in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Nach zehnmütigem Rühren wurde der gebildete Niederschlag von Silberchlorid absitzen lassen, und die Initiatorlösung wurde mit einer Spritze entnommen, wobei der größte Teil des Silberchlorids zurückblieb. Die eingesetzten Initiatorlösungen wurden für jede Polymerisation frisch hergestellt.

7.2.10 AAV 2: (Co-) Initiatorlösungen aus Metallalkylen und substituierten Phenolen

In Anlehnung an die Methode von INOUE [21] wurde in einer Glovebox 1.0 mmol von Trimethylaluminium bzw. Diethylzink mit abs. Toluol auf 1.000 g aufgefüllt. Bei Raumtemperatur wurde das jeweilige Phenol in Form einer 10 %igen (w/w) Lösung in Toluol zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wurden die Lösungen als (Co-) Initiatoren eingesetzt. Als Alkoholkomponenten wurden 2,6-Di(*t*-butyl)-4-methylphenol (Ionol) und 2,6-Diphenylphenol verwendet. Die Konzentration der jeweiligen Lösungen berechnete sich aus der Einwaage des Metallalkyls und dem Gesamtgewicht. Mit diesem Verfahren wurde Trimethylaluminium bzw. Diethylzink mit einem oder zwei Äquivalenten des jeweiligen Phenols zur Reaktion gebracht.

7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Polymerisation von Cyclohexenoxid und von Norbornenoxid

7.3.1 Kationische Initiatoren mit schwachkoordinierenden Anionen

Die Initiatorlösungen wurden durch die Reaktion der jeweiligen Silberverbindung mit den angegebenen Chloriden nach der AAV 1 dargestellt. Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

In einem typischen Versuch wurden 11.8 mg (0.04 mmol) Chlortriphenylsilan in 1 mL Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung von 11.9 mg (0.04 mmol) Silberhexafluoroantimonat in 1 mL Dichlormethan gegeben. Nach dem Abtrennen des Silberchlorids wurde der so erhaltene Initiator bei einer Temperatur von -40 °C zu einer Lösung von 2.2 g (20.0 mmol) Norbornenoxid in 5 mL Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min. unter Kühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 0.5 mL Methanol wurde die Lösung bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst und in 50 mL Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymere wurde bei 100 °C im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0.37 g (17 %)

Die Reinigung durch Umfällen ist im Fall von Polynorbornenoxid durch die Abtrennung methanollöslicher Oligomere mit beträchtlichen Ausbeute-Verlusten verbunden. Höhere Ausbeuten wurden durch Verwendung eines Gemisches aus gleichen Volumen Methanol und Wasser als Fällungsmittel erreicht. Annähernd quantitative Ausbeuten werden erhalten, wenn das Polymere nicht umgefällt, sondern im Vakuum bei 60 °C bis 80 °C von flüchtigen Bestandteilen befreit wird.

7.3.2 Verwendung von Methylaluminumoxan (MAO) als Initiator

MAO (10 % in Toluol) wurde in einer Glovebox eingewogen und direkt als Initiator eingesetzt. Bei sehr geringen Aluminiumkonzentrationen wurde die MAO-Lösung vor der Verwendung auf das hundertfache mit Toluol verdünnt. Die Polymerisationsreaktionen wurden in Toluol bei der jeweils angegebenen Temperatur durchgeführt.

In einem typischen Versuch wurden 2 mL (20 mmol) Cyclohexenoxid in 20 mL Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 0.2 g (0.04 mmol) einer 0.1 %igen MAO-Lösung versetzt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Eintropfen in 200 mL salzsaures Methanol (5 %) unterbrochen. Das Polymere wurde abfiltriert, aus Dichlormethan/Methanol umgefällt und bei 70 °C über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6 g (80 %)

7.3.3 Versuche zur Polymerisation von Cyclohexenoxid und von Norbornenoxid mit *n*-Butyllithium

Unter Schutzgas wurden 20 mmol des jeweiligen Monomeren in 5 mL abs. THF vorgelegt und auf einem Aceton-Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.3 ml (0.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Als Komplexbildner wurden 25 mg (0.2 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin bzw. 0.2 mL (0.2 mmol) einer 1 M Lösung der Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄ zugesetzt. Die Reaktionsgemische wurden eine weitere Stunde unter Kühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von je 0.5 mL Methanol wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, woraufhin nicht wägbare anorganische Rückstände zurückblieben.

7.4 Polymerisation von Cyclohexenoxid

7.4.1 Modifizierte Aluminiumalkyle

Nach der Methode von VANDENBERG [8] wurden Lösungen von Trimethylaluminium in Toluol bei 0 °C mit einem halben Äquivalent Wasser umgesetzt. Bei Raumtemperatur wurde ein Äquivalent des jeweils verwendeten Chelatliganden zugegeben. In einem typischen Ansatz wurden unter Schutzgas 3.0 mL (6.0 mmol) einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol mit 15 mL des gleichen Lösungsmittels verdünnt. Bei einer Temperatur von 0 °C wurden unter kräftigem Rühren 54 µL (3.0 mmol) Wasser zugegeben. Nach 30 min. wurde die klare Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 0.3 g (3.0 mmol) Acetylaceton versetzt.

Die Polymerisation von Cyclohexenoxid erfolgte bei Raumtemperatur in einem ausgeheizten Stickstoffkolben, indem 2 mL (20 mmol) Cyclohexenoxid in 2 mL Toluol vorgelegt und auf einem Wasserbad mit 1 mL (0.4 mmol) der Initiatorlösung versetzt wurden. Die Reaktion verlief exotherm, und nach wenigen Minuten war ein Anstieg der Viskosität zu beobachten. Nach 30-minütigem Rühren wurde die zähe Lösung mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und in das zehnfache Volumen eines Gemisches aus Methanol und konz. Salzsäure (9:1) eingetropfelt. Das so erhaltene Polycyclohexenoxid wurde ein weiteres mal aus Dichlormethan/Methanol umgefällt und bei 70 °C im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (75 %)

Elementaranalyse: (C₆H₁₀O)_n ((98.14)_n g/mol)

berechnet	C 73.43	H 10.27
gefunden	C 72.66	H 10.26

7.4.2 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Alkoholaten und mit Methylaluminium- bzw. Ethylzinkalkoholaten

In einer Glovebox wurden zwischen 2 mmol und 4 mmol Trimethylaluminium bzw. Diethylzink und der jeweilige Alkohol in zwei getrennten Stickstoffkolben eingewogen. Auf diese Weise wurde das gewünschte Verhältnis von Metall zu Hydroxyl-Gruppen eingestellt. Unter Schutzgas wurden die beiden

Ausgangskomponenten mit je 4 g abs. Toluol verdünnt. Auf einem Wasserbad wurde die Lösung des Alkyls bei Raumtemperatur mit der Lösung des Alkohols versetzt und weitere 2 h gerührt. Entstehendes Methan bzw. Ethan konnte durch wiederholten Druckausgleich über die Stickstoffzuleitung entweichen. Die Konzentrationen der so erhaltenen Initiatorlösungen wurden aus der Einwaage des Metallalkyls und dem Gesamtgewicht berechnet.

Kommerziell erhältliche Initiatoren und solche, die isoliert wurden, wurden in Form ihrer Lösungen in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel eingesetzt.

Die Polymerisation wurde in einem ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Stickstoffkolben durchgeführt. Dazu wurden 2 mL (20 mmol) Cyclohexenoxid in 4 mL abs. Toluol gelöst und auf einem Wasserbad mit den jeweiligen Mengen der verschiedenen Initiatorlösungen versetzt. Polymerisationsansätze, die eine Reaktionstemperatur von 80 °C erforderten, wurden vor dem Aufheizen zweimal entgast.

Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung in das zehnfache Volumen eines Gemisches von Methanol und konz. Salzsäure (9:1) eingetroppt. Die erhaltenen Polymeren wurden aus Dichlormethan/Methanol umgefällt und zwischen 70 °C und 80 °C über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

7.4.3 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Phenolaten von Metallalkylen

Für die Darstellung der Initiatorlösungen wurde Trimethylaluminium bzw. Diethylzink in den gegebenen Verhältnissen mit dem jeweils eingesetzten Phenol nach der AAV 2 umgesetzt. Diejenigen Initiatoren, die isoliert wurden, wurden unter Schutzgas abgewogen und in 1 mL abs. Toluol gelöst.

In einem ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Stickstoffkolben wurden 2 mL (20 mmol) Cyclohexenoxid 4 mL abs. Toluol vorgelegt und auf einem Wasserbad mit den jeweiligen Mengen der verschiedenen Initiatorlösungen versetzt. Bei der Verwendung von Methylaluminiumphenolaten war ein Anstieg der Temperatur der Lösung zu beobachten. Nach beendeter Reaktion wurden die Polymeren in dem zehnfachen Volumen eines Gemisches von Methanol und konz. Salzsäure (9:1) ausgefällt. Anschließend wurden sie aus Dichlormethan/Methanol umgefällt und zwischen 70 °C und 80 °C über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

7.4.4 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit $\text{TPPAICl}/\text{MeAl}(\text{Ionol})_2$

Für die Darstellung der Co-Initiatorlösung wurde Trimethylaluminium mit zwei Äquivalenten Ionol nach der AAV 2 zur Reaktion gebracht.

Unter Schutzgas wurden 2 mL (20 mmol) Cyclohexenoxid in 2 mL abs. Toluol vorgelegt und mit 68.3 mg (0.1 mmol) TPPAICl versetzt. Nach der Zugabe von 0.27 g (0.05 mmol) der Co-Initiatorlösung erfolgte die Polymerisation unter Wärmeentwicklung und Viskositätserhöhung. Nach beendeter Reaktion wurden 10 mL Toluol zugesetzt, und das Polymere wurde in salzsaurem Methanol ausgefällt.

Trotz mehrfachen Umfällens aus Toluol/Methanol konnte das als Initiator verwendete Porphyrin nicht vollständig abgetrennt werden, so daß das erhaltene Polycyclohexenoxid in Form eines grünen Pulvers anfiel.

Ausbeute 1.5 g (75 %)

7.4.5 Polymerisation von Cyclohexenoxid mit Edelmetall-Verbindungen und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan

In einem 100-mL-Rundkolben mit Septum und Innenthermometer wurden an der Luft etwa 10 mg des Übergangsmetall-Komplexes in 5 mL trockenem Toluol vorgelegt und mit 2 ml (20 mmol) Cyclohexenoxid versetzt. Bei Raumtemperatur wurden 0.5 g (4 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zugegeben, woraufhin die Innentemperatur außer bei Verwendung von Iridium(III)-chlorid sprunghaft anstieg und eine Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches die Bildung von elementarem Metall anzeigte. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Kältebades zwischen 40 °C und 20 °C gehalten. Die Reaktionsdauer betrug bei der Verwendung der Platin- und der Palladium-Verbindung jeweils 45 min. Bei dem Einsatz von IrCl_3 wurde die Reaktion nach Rühren über Nacht abgebrochen. Zur Aufarbeitung wurde die jeweilige viskose Lösung in 50 mL Methanol getropft, das so erhaltende Polymere in Dichlormethan gelöst und zweimal über Kieselgur und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Nach dem Ausfällen in Methanol wurden die Polycyclohexenoxide abfiltriert und bei 70 °C über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

7.5 Polymerisation von Norbornenoxid

7.5.1 Versuche zur anionischen Polymerisation von Norbornenoxid mit der Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄

Alle Versuche mit der Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄ wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäß kam ein Stickstoffkolben zum Einsatz, wenn die Temperatur nicht über 20 °C gesteigert wurde. Bei höheren Reaktionstemperaturen wurden die Versuche in einem Dreihalskolben mit Gaseinlaß, Rückflußkühler mit Rückschlagventil nach STUTZ und Innenthermometer durchgeführt.

Die in Tab. 4.1 gegebenen Mengen von Norbornenoxid wurden in Form von konzentrierten Lösungen (≈ 10 mol/L) eingesetzt. Die Initiatorlösungen wurden in einem getrennten Reaktionsgefäß hergestellt, indem der Cointiator in dem jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt und mit der entsprechenden Menge Phosphazenenbase *t*-Bu-P₄ versetzt wurde. Die verwendeten aromatischen Cointiatoren bildeten nach der Deprotonierung mit der Phosphazenenbase intensiv gefärbte Anionen. Es erwies sich als vorteilhaft, die Monomerlösung vorzulegen, auf die gegebene Starttemperatur zu kühlen und 2-3 Tropfen der Initiatorlösung zuzugeben, bis die Färbung des Anions bestehen blieb. Erst dann wurde die restliche Menge des Initiators zugegeben. Die Reaktion wurde über mehrere Stunden mit Hilfe der Gaschromatographie verfolgt, wobei die Temperatur schrittweise erhöht wurde.

7.5.2 Polymerisation von Norbornenoxid in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid als Überträger

7.5.2.1 Polymerisationen mit vollständigen Umsätzen

Die Initiatorlösung wurde aus 72.3 mg (0.2 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 20 mg (0.3 mmol) Essigsäurechlorid nach der AAV 1 in 2 mL Dichlormethan dargestellt.

In ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Stickstoffkolben wurden je 1.1 g (10 mmol) Norbornenoxid in je 2 mL abs. Dichlormethan vorgelegt, mit der entsprechenden Menge an Essigsäureanhydrid (Tab. 7.1) versetzt, auf -25 °C gekühlt und mit je einem Viertel der Initiatorlösung (0.05 mmol) versetzt.

Nach fünfminütigem Rühren wurde die Kühlung entfernt und durch ein Wasserbad ersetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch die Zugabe von schwach basischem Ionenaustauscher abgebrochen. Das Lösungsmittel, nichtumgesetzter Überträger und sonstige flüchtige Verbindungen wurden bei 80 °C im Ölpumpenvakuum entfernt.

Tab. 7.1: Polymerisation von Norbornenoxid in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid in verschiedenen Konzentrationen bei -25 °C in Dichlormethan ([M]/[I] = 200)

Ac ₂ O [mmol]	[M]/[Ü]	Ausb. [%] bzgl. NBO	M _n (VPO) [g/mol]
0.20	50	98	1 046
0.45	22	97	1 070
0.90	11	100	784
1.40	7	96	548

7.5.2.2 Polymerisationen mit Umsätzen < 10 %

Für die Bestimmung der Übertragungskonstanten (Kapitel 4.6.2) wurde Norbornenoxid bei -60 °C in Dichlormethan polymerisiert. Die Darstellung der Initiatorlösungen erfolgte mit den in Tab. 7.2 gegebenen Mengen an Silberhexafluoroantimonat in 2 mL Dichlormethan nach der AAV 1. Die Monomerkonzentrationen betragen zwischen 4 mol/L und 5 mol/L. Die Polymerisationen wurden nach 1 min. durch Zugabe von schwach basischem Ionenaustauscher unterbrochen. Flüchtige Bestandteile wurden bei 80 °C im Ölpumpenvakuum entfernt.

Tab. 7.2: Polymerisation von Norbornenoxid in Dichlormethan bei -60 °C in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid als Überträger. Die Reaktionen wurden bei Umsätzen < 10 % abgebrochen (vgl. auch Tab. 4.6).

Nr.	M [mmol]	Ac ₂ O [mmol]	AgSbF ₆ [mg]	[M]/[Ü]	[M]/[I]	Ausb. [%]
0	56.7	–	39.3	–	500	2.2
1	64.5	12.5	45.2	5.2	500	1.8
2	76.0	7.1	53.4	10.7	507	4.8
3	110.6	10.2	67.5	10.8	550	3.5
4	59.6	4.4	41.7	13.6	500	2.6
5	36.6	1.7	36.1	21.5	360	4.7
6	60.6	2.3	43.1	26.4	505	7.2

7.5.2.3 Bestimmung von Acetat-Endgruppen

In einem 100-mL-Stickstoffkolben mit Rückflußkühler und Rückschlagventil nach STUTZ wurden 0.3 g bis 0.5 g des Polymeren vorgelegt. Durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurde die Apparatur weitgehend von Kohlendioxid befreit. Im Stickstoffgegenstrom wurden 15 mL frischdestilliertes THF und 5.0 mL wäßrige 1 M Kaliumhydroxidlösung (Titrisol®) zugegeben. Das Gemisch wurde 8 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Wasser, welches zuvor destilliert und entgast wurde, in einem Meßkolben auf 100.0 mL aufgefüllt. Für die Rücktitration mit 0.1 M Salzsäure wurden jeweils 10.0 mL entnommen. Die Vollständigkeit der Hydrolysereaktion wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie überprüft.

Als Referenzprobe wurden in einem zweiten Meßkolben 15 mL THF mit 5.0 mL 1 M Kaliumhydroxidlösung mit Wasser auf 100.0 mL aufgefüllt und unter den gleichen Bedingungen titriert. Aus der Differenz der erhaltenen Ergebnisse zwischen Referenzprobe und Hydrolysat ergibt sich der KOH-Verbrauch für die Hydrolyse der Estergruppen. Die Funktionalität der Polymeren ergab sich aus dem Quotienten aus KOH-Verbrauch und Stoffmenge des eingewogenen Polymeren.

7.5.2.4 Umesterung: Einsatz von funktionalisierten Oligo-Norbornenoxiden als Makromonomere

In einem ausgeheizten, mit Schutzgas gefüllten 50-mL-Stickstoffkolben mit Vigreux-Kolonne und Rücklaufteiler wurden 3.9 g des funktionalisierten Polymeren in 4 g abs. Diphenylether gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wurden 25 mg (0.2 mmol) 4,4-Dimethylaminopyridin, 30 mg (0.05 mmol) Dibutylzinndilaurat sowie 2 mL Adipinsäuredimethylester zugegeben. Die gesamte Apparatur wurde wiederholt evakuiert und mit Stickstoff belüftet, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines Salzbadens auf 200 °C erhitzt. Die Badtemperatur wurde innerhalb von 20 min. auf 300 °C gesteigert, wobei das Magnetventil des Rücklaufteilers offen gehalten wurde. Die erste Fraktion wurde zwischen 55 °C und 58 °C abdestilliert. Durch Einstellen eines Rücklaufverhältnisses von 1:10 und Anlegen eines stationären Vakuums wurde der größte Teil des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Esters langsam abdestilliert. Das während der Reaktion schwarz gewordene Gemisch wurde bei 180 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Daß die Verunreinigungen nicht vollständig entfernt werden konnten, wurde durch die bräunlich weiße Färbung des Reaktionsprodukts deutlich. Die Ausbeute betrug 2.1 g (54 % bzgl. eingesetztem Polymeren).

7.5.3 Copolymerisation von Norbornenoxid mit *cis*-5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Die Darstellung der Initiatorlösung erfolgte aus 30.0 mg (0.21 mmol) Benzoesäurechlorid und 39.5 mg (0.11 mmol) Silberhexafluoroantimonat nach der AAV 1 in 1 mL Chlorbenzol.

Unter Schutzgas wurden 1.26 g (11.4 mmol) Norbornenoxid und 0.21 g (1.3 mmol) *cis*-5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäureanhydrid in 5 mL Chlorbenzol vorgelegt, auf -30 °C gekühlt und mit der Initiatorlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 15 min. unter Kühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 1 mL Wasser wurde die trübe Lösung mit je 5 mL Ammoniaklösung (25 %) und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt.

Das erhaltene Polymere wurde aus THF/Wasser umgefällt, in THF gelöst und in Wasser/Methanol (2:1) ausgefällt. Anschließend wurde es bei 80 °C im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 1.23 g (84 %), weißes Pulver

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 0.7-2.2 (m, 178H), 3.2-3.9 (m, 42H), 4.37 und 4.53 (m, 2H), 6.16 (m, 2H)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ [ppm]: 22.0-26.5 (breites Multiplett mit Maxima bei 22.8, 23.3, 24.8, 26.1), 30.0-50.0 (breites Multiplett mit Maxima bei 30.4, 33.5, 37.4, 38.5, 39.2, 41.5, 42.5, 43.6, 46.5, 48.5), 78.0-84.0 (breites m), 128.6

FT-IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2 958 (ss), 2 871 (s), 1 742 (m), 1 646 (w), 1 465 (w), 1 447 (w),
1 354 (m), 1 156 (m), 1 096 (s)

7.5.4 Versuche zur Darstellung von Oligo-Norbornenoxiden aus Norbornandiolen

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden Norbornandiole mit überschüssigem wasserfreiem Zinkchlorid umgesetzt.

In einem typischen Versuch wurden 2.0 g (14.7 mmol) feingepulvertes Zinkchlorid in 20 mL abs. Dichlormethan suspendiert und mit 1.0 g *trans*-2,3-Norbornandiol (7.8 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß erhitzt, wobei sich nach einiger Zeit ein fester Bodensatz bildete. Nach 24 h wurde die organische Phase abgetrennt und bis zur Trockene eingeengt. Dabei verblieben nur unwägbare Rückstände. Der Bodensatz wurde in 10 mL Wasser gelöst, mit Natriumchlorid gesättigt und zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich bei dem isolierten Produkt um die als Ausgangsverbindung eingesetzte Alkoholkomponente handelte.

7.5.5 Versuche zur Darstellung von Kronenethern auf der Basis von Norbornenoxid

In einem typischen Versuch wurden ca. 200 mg feingepulvertes Natriumhexafluoroantimonat in einer Lösung von 1.1 g (10 mmol) Norbornenoxid in 20 mL abs. Dichlormethan suspendiert. Bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 100 mg (0.3 mmol) Hexafluoroantimonsäure-Hexahydrat zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 15 min. unter Kühlung und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Initiator wurde durch Zugabe von 0.5 mL einer Natriummethanolat-Lösung (30 %) in Methanol neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wurde die erhaltene klare Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Reaktionsprodukt wurde bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei vermindertem Druck über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0.9 g (82 %), glasartig erstarrter farbloser Feststoff

Die Elementaranalyse ergab einen Natriumgehalt von 0.70 %. Um das Produkt von eventuell enthaltenem nicht umgesetztem Natriumsalz zu befreien, wurden ca. 200 mg des Polymeren in 5 mL dest. Toluol gelöst, mit 5 mL Wasser versetzt und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und bis zur Trockene eingengt. Die elementaranalytische Untersuchung ergab einen Natriumgehalt von 0.66 % und weicht damit nur wenig von dem zuerst bestimmten ab.

In einer analogen Reaktion wurden 1.5 g (14 mmol) Norbornenoxid in 2 mL Dichlormethan in Anwesenheit von ca. 0.2 g feingepulvertem Kaliumtrifluoracetat eingesetzt. Der Initiator wurde hier mit Kalium-*t*-butanolat (1 M Lösung in THF) neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden 0.1 g eines farblosen Öls erhalten, welches nicht weiter untersucht wurde. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Verwendung von Trifluoressigsäure als Initiator erhalten.

7.6 Etherspaltung von Polynorbornenoxid mit *n*-Butyllithium

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden 0.30 g (2.7 mmol NBO-Einheiten) Polynorbornenoxid ($\eta_{inh} = 0.5$ dL/g) in 10 mL abs. *n*-Hexan vorgelegt. Die trübe Lösung wurde mit 3.5 mL (5.6 mmol) Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und 4 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Zugabe von 10 mL Ethanol wurde die erhaltene braune klare Lösung mit verdünnter (0.2 M) ethanolischer Salzsäure neutralisiert und mit einem Kationenaustauscher entionisiert. Flüchtige Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum bei 80 °C entfernt. Als Rückstand wurde ein braunes Öl erhalten, das für gaschromatographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen herangezogen wurde.

7.7 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Acetylaceton	Fraktionierende Destillation, waschen mit verdünnter NaOH und mit Wasser, trocknen über Na ₂ SO ₄ und über P ₄ O ₁₀ fraktionierend destilliert
Adipinsäuredimethylester	Riedel-de Haën, getrocknet über Phosphorpentoxid
Aluminium-<i>i</i>-propanolat	Aldrich, 98 %, im Vakuum destilliert
Ammoniumsulfat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Benzaldehyd	Bayer, destilliert unter N ₂
Benzoessäurechlorid	Riedel-de Haën, 98 %, unter N ₂ destilliert
Benzol-d₆	Deutero GmbH, über CaH ₂ getrocknet
1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin	Aldrich, im Vakuum über KOH destilliert
<i>t</i>-Butanol	BASF, getrocknet über Natrium

<i>n</i>-Butyllithium	1.6 M in <i>n</i> -Hexan
<i>t</i>-Butylmethylether	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten
Chlorbenzol	Riedel-de Haën, getrocknet über CaH ₂
Chloroform-d	Merck, 99.5 %, eingesetzt wie erhalten
Chlortrimethylsilan	Acros, 98 %, fraktionierend destilliert unter N ₂
Chlortriphenylsilan	Aldrich, umkristallisiert aus abs. Dichlormethan
Cyclohexenoxid	Janssen, 97 %, 24 h über CaH ₂ gerührt, fraktionierend destilliert
Decalin	BASF, über CaH ₂ getrocknet
Dibutylzinndilaurat	Aldrich, 95 %, eingesetzt wie erhalten
Dichlormethan	Riedel-de Haën, 99 %, über CaH ₂ getrocknet
Dichlorodicarbonylplatin-(II)	Degussa, eingesetzt wie erhalten
1,3-Diaminopropan	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
2,6-Di(<i>t</i>-butyl)-4-methylphenol	Aldrich, aus abs. <i>n</i> -Hexan umkristallisiert
Dicyclopentadien	Aldrich, 95 %; 2 h unter Rückfluß erhitzt, fraktionierende Destillation der monomeren Verbindung
Diethylaluminiumchlorid	Schering, eingesetzt wie erhalten

Diethylenglycoldiethlether	Bayer, 24 h über CaH ₂ gerührt, fraktionierend destilliert
Diethylether	Merck, eingesetzt wie erhalten
Diethylzink	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
4-Dimethylaminopyridin	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Dimethylsulfoxid	Merck, 2 h über CaH ₂ erhitzt, im Vakuum destilliert
1,4-Dioxan	Riedel-de Haën, über Natriumdraht destilliert
Diphenylether	BASF, destilliert über CaH ₂
2,6-Diphenylphenol	Aldrich, 98 %, aus abs. <i>n</i> -Hexan umkristallisiert
Essigsäureanhydrid	Riedel-de Haën, 98 %, unter N ₂ über wasserfreiem Natriumacetat fraktionierend destilliert
Essigsäurechlorid	Bayer, 4 h unter Rückfluß über PCl ₅ erhitzt, fraktionierend destilliert, 2 h bei -78 °C im Ölpumpenvakuum von freier HCl befreit
Essigsäureethylester	Riedel-de Haën, getrocknet über Phosphorpentoxid
Fluoren	Aldrich, 98 %, im Vakuum destilliert
Hexafluoroantimonsäure-Hexahydrat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten

Inden	Aldrich, 98 %, 24 h über konz. HCl gerührt, 2 h mit 40 % NaOH unter Rückfluß erhitzt und fraktionierend destilliert
Ionenaustauscher, basisch	Merck, Lewatit [®] MP7080 , OH ⁻ -Form, mit Dichlormethan gewaschen
Ionenaustauscher, sauer	Merck, IR-122, mit verdünnter Salzsäure regeneriert
Iridium(III)-chlorid	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Methanol	Bayer, 98 %, über Natrium getrocknet
6-Methoxy-2-norbornen-5σ,2π-palladium(II)-chlorid	Freundlicherweise von Dr. B. Heinz zu Verfügung gestellt
1-Methoxy-2-propanol	Aldrich, über Natrium getrocknet
Methylcyclohexan	BASF, über CaH ₂ getrocknet
Methylaluminoxan (MAO)	Witko, 10 % in Toluol, eingesetzt wie erhalten
Natriumhexafluoroarsenat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Natriumhydroxid	Bayer, eingesetzt wie erhalten
Natriumsulfat	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten
<i>cis</i>-Norbornan-<i>exo</i>-2,3-diol	Aldrich, 99 %, in abs. Aceton gelöst und in abs. <i>n</i> -Hexan ausgefällt
2-Norbornen	Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
<i>cis</i>-5-Norbornen-<i>endo</i>-2,3-dicarbonsäureanhydrid	Merck, 98 %, in abs. Essigsäureethylester gelöst, unlösliche Bestandteile abfiltriert und Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt

N-Methylmorpholin	Aldrich, über Natrium destilliert
Palladium(II)-acetat	Degussa, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Phosphazenenbase <i>t</i>-Bu-P₄	Fluka, 1 M Lösung in <i>n</i> -Hexan, eingesetzt wie erhalten
Phthalsäureanhydrid	Bayer, 97 %, eingesetzt wie erhalten
Poly(bisphenol-A-carbonat)	Bayer, Polycarbonat 2 800, eingesetzt wie erhalten
Poly(2,6-dimethyl-<i>p</i>-phenylenoxid)	Hoechst, eingesetzt wie erhalten
Polyethylen	Hostalen, eingesetzt wie erhalten
Polymethylmethacrylat	Röhm, eingesetzt wie erhalten
Polypropylen, amorph	Aldrich, "viscosity 23 poise", eingesetzt wie erhalten
Polystyrol	BASF, eingesetzt wie erhalten
<i>i</i>-Propanol	Bayer, 98 %, über Natrium getrocknet
Propionsäure	Degussa, destilliert unter N ₂
Pyrrol	Janssen, 98 %, destilliert unter N ₂
Salicylaldehyd	Aldrich, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Salzsäure	Riedel-de Haën, 37 %, chem. rein, eingesetzt wie erhalten
Silberhexafluoroantimonat	Lancaster, 99 %, eingesetzt wie erhalten

Silberhexafluoroarsenat	Strem, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Terephthalsäuredichlorid	Bayer, 98 %, unter N ₂ umkondensiert
Tetrahydrofuran	BASF, destilliert über Ketyl-Kalium
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan	Fluka, 98 %, eingesetzt wie erhalten
N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin	Aldrich, 99 %, über KOH destilliert
Thalliumhexafluorophosphat	Strem, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Thionylchlorid	BASF, fraktionierend destilliert unter N ₂
Titerlösungen	Riedel-de Haën, Titrisol® , eingesetzt wie erhalten
Trimethylaluminium	Aldrich, 97 %, eingesetzt wie erhalten
Wasserstoffperoxid	Peroxid-Chemie, 30 %ige wäßrige Lösung, eingesetzt wie erhalten
Zinkacetat	Aldrich, wasserfrei, eingesetzt wie erhalten
Zinkchlorid	Riedel-de Haën, wasserfrei, eingesetzt wie erhalten

7.8 Meßmethoden und Geräte

Dampfdruckosmometrie (VPO)

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung erfolgte an einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer. Die Messungen wurden bei 45 °C in Toluol durchgeführt. Dabei kamen Lösungen mit Konzentrationen zwischen 5 g/kg und 60 g/kg zum Einsatz. Als Eichsubstanz diente Cholesterylcaprylat.

Differential-Kalorimetrische Analyse (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten mit einer Meßzelle der Firma Perkin Elmer vom Typ DSC 7 in verschlossenen Aluminiumtiegeln unter einer Stickstoffatmosphäre. Die Substanzmengen betragen zwischen 6 mg und 12 mg. Es wurden cyclische Temperaturprogramme mit Heiz- und Kühlraten von je 10 K/min durchlaufen. Die Auswertung der Daten wurden auf einem Computer mit Software der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Dabei kam die zweite Heizkurve zur Auswertung.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an einem Gaschromatographen des Typs 4850 Plus der Firma Hewlett Packard. Die Trennung erfolgte über eine gepackte Säule mit einer Länge von 25 m. Als Säulenmaterial wurde DB5 (95 % Dimethyl-5 %-diphenyl-polysiloxan) eingesetzt. Als Trägergas diente Stickstoff, die Detektion erfolgte mittels FID. Die Injektor- und Detektortemperaturen betragen jeweils 300 °C. Gemessen wurde in einem Temperaturbereich von 50 °C (5 min isotherm) bis 280 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte von Polycyclohexenoxid wurde an ca. 0.2 %igen Lösungen in THF mit THF als Elutionsmittel durchgeführt. Es wurden zwei 10 µ-Polymer-Mixed-Gel Säulen (600*8 mm) von der Firma PSS eingesetzt. Zur Detektion der Signale wurde ein Differential Refraktometer/Viskosimeterdetektor der Firma Knauer verwendet. Die eingesetzte

Pumpe war eine HPLC-Pumpe mit Mikropumpenkopf der Firma Knauer. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards der Firma PSS. Die Messungen wurden mit Hilfe des Programms UNICAL 4.01 der Firma Viskotek ausgewertet.

Die Untersuchungen der Polynorbornenoxide wurden an 0.1 %igen Lösungen in THF mit THF als Elutionsmittel vorgenommen. Es wurden zwei 5 μ -Polymer-Gel-Säulen (600*8mm, PSS, 1000 Å, 10⁵ Å) und ein Hochtemperatur Differential Refraktometer (Knauer 62.00) der Firma Knauer eingesetzt. Für die Kalibrierung wurden Polystyrolstandards der Firma PSS verwendet. Die Auswertungen erfolgten mit Hilfe des Programms WinGPC Scientific V4.01 der Firma PSS.

Infrarotspektroskopie (FT-IR)

IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer der Firma Perkin Elmer Typ 1600 aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

Kristallstrukturanalyse

Die röntgenographische Untersuchung zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Massa vom Fachbereich Chemie der Universität Marburg vorgenommen. Für die Messung wurde ein Einkristall herangezogen.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker MALDI-TOF Reflex 2-Mass Spectrometer am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF und als Matrix Dithranol verwendet. Als Begleitonen kamen K⁺ bzw. Ag⁺ zum Einsatz.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgten an Fourier-Transformations-Kernresonanz-Spektrometern AC 300 und AMX 500 der Firma Bruker. Die δ -Skala wurde anhand des jeweils eingesetzten Lösungsmittels geeicht.

Röntgenographische Untersuchungen (WAXS)

Die Röntgenstreuexperimente wurden an einem Weitwinkelgoniometer der Firma Siemens vom Typ D-5000 durchgeführt. Die eingesetzte Cu-K α -Strahlung hatte eine Wellenlänge von 1.54 Å. Die Proben wurden als Pulver auf einem Glasträger gemessen.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte monomerer Verbindungen wurden mit einem Kofler Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt.

Thermisch-Mechanische Analyse (TMA)

Die thermomechanischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät TMA 7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Penetrationsmessungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 100 °C bis maximal 400 °C mit Aufheizraten von 10 K/min. Als Probenfühler wurde eine Wolframspitze mit einer Auflagefläche von 0.28 mm² verwendet. Die Auflagekraft betrug 100 mN.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage TG 50 der Firma Mettler in Verbindung mit einem TA-Prozessor Mettler TA 3000 in offenen Korundtiegeln durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C bei einer Heizrate von 20 K/min.

Titrimetrische Untersuchung

Titrationen wurden mit Hilfe eines Mettler Memo Titrators DL40 in Verbindung mit einer Universal-Glaselektrode (pH 1-14) durchgeführt. Als Maßlösung diente eine 0.1 M Salzsäurelösung (Titrisol[®], Riedel-de Haën).

Viskosimetrie

Viskositätsmessungen wurden mit einem Gerät des Typs AVS 400 der Firma Schott in einem Ubbelohde-Verdünnungs-Viskosimeter der selben Firma vom Typ 0a durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25.0 °C in Toluol. Die Konzentrationen betragen 0.5 Gew.%.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Polyether auf der Basis von Norbornenoxid synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht werden. Als Modellsubstanz für die eingesetzten Initiatorsysteme wurde Cyclohexenoxid verwendet. Es stellte sich heraus, daß dieses Monomere im Gegensatz zu Norbornenoxid auch anionisch polymerisierbar ist. Mit einem neuen Phenolat-Komplex, der auf Diethylzink und Ionol basiert, wurden Polycyclohexenoxide mit Molekulargewichten von bis zu 500 000 g/mol dargestellt.

Die anionische Polymerisation von Norbornenoxid ist nicht gelungen. Ursachen hierfür sind in dem hohen sterischen Anspruch dieses Tricyclus zu suchen. Trotz der im Vergleich zum Cyclohexenoxid erhöhten Ringspannung, erweist sich der Oxiran-Ring des Norbornenoxids als äußerst stabil gegenüber einem nucleophilen Angriff. Der elektrophile Angriff auf das Epoxid-Sauerstoffatom ist leicht möglich, so daß die Polymerisation von Norbornenoxid auf kationischem Weg gelungen ist. Das Kettenwachstum über kationische Zwischenstufen ist jedoch mit einer Reihe von Nebenreaktionen verbunden. Eine Übertragung von Protonen führte zur Ausbildung von Makrocyclen und zu einer Limitierung der Molekulargewichte. Des weiteren führt die kationische Polymerisation zu keiner einheitlichen Verknüpfung im Polymeren. Durch carbokationische Zwischenstufen kommt es nach einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung zu einer 2,7-Verknüpfung. Die Anwesenheit von 2,3-verknüpften Anteilen kann jedoch nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Molekulardynamischen Berechnungen zufolge hat die Art der Verknüpfung kaum Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften.

Der Versuch, telechele Polynorbornenoxide durch den Einsatz von Essigsäureanhydrid als Überträger zu synthetisieren, verlief wegen der konkurrierenden Nebenreaktionen nur mit geringem Erfolg. Die erhaltenen Polymeren stellen Gemische aus einfach- und zweifach acetatfunktionalisierten Ketten sowie aus Makrocyclen dar. Aus diesem Grund wurde durch den Einsatz dieser Materialien als Makromonomere kein signifikanter Molekulargewichtsaufbau erreicht.

Der Vergleich der thermischen Eigenschaften der erhaltenen Polynorbornenoxide mit denen von Polycyclohexenoxid zeigt, daß der Ersatz der Cyclohexan-Einheiten durch starre Norbornan-Einheiten erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Glastemperaturen führt. Während für Polycyclohexenoxid Glastemperaturen zwischen 60 °C und 65 °C gefunden wurden, zeigten die untersuchten Polynorbornenoxide Glastemperaturen von bis zu 100 °C bei Molekulargewichten von rund 3 000 g/mol. Bei vergleichbaren Polynorbornenproben wird der Glasübergang bei rund 210 °C beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang mit molekulardynamischen Berechnungen, wonach das Einbringen von Ether-Gruppen in die Hauptkette von Polynorbornen deren Flexibilität erhöht, was mit einer Verminderung der Glastemperatur verbunden ist.

Im Vergleich zu Polynorbornen zeigt Polynorbornenoxid eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Reinigung durch Umfällen erwies sich als schwierig, da kein geeignetes Nichtlösungsmittel gefunden wurde, was zu einer Abtrennung löslicher Oligomere und damit zu einer Verminderung der isolierten Ausbeuten führte.

Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl Polycyclohexenoxid als auch Polynorbornenoxid amorphe Polymere sind. Polynorbornenoxid ist damit ein weiterer Vertreter der eingangs erwähnten Polymeren mit Norbornan-Einheiten in der Hauptkette, die aufgrund der durch den Bicyclus eingeführten Konformationsbehinderung vergleichsweise hohe Glastemperaturen bei geringer Neigung zur Kristallisation zeigen.

9 AUSBLICK

Da Norbornenoxid unter basischen Bedingungen nicht polymerisierbar ist, sollte die kationische Polymerisation in Zukunft weiter optimiert werden. Ein großes Problem stellt die Fülle von Nebenreaktionen dar, die es zu unterdrücken gilt. Ein möglicher Ansatz wäre der Versuch, den konventionellen *Active Chain End* (ACE) Mechanismus zugunsten des *Activated Monomer Mechanism* (AMM) zurückzudrängen. Dies würde nicht nur zu einer bevorzugten Ausbildung linearer Polymerer führen, sondern auch einige Möglichkeiten für die Darstellung funktionalisierter Oligomerer bieten. So könnte eine protoneninitiierte Polymerisation in Gegenwart von Diolen bei geeigneter Reaktionsführung zu hydroxyterminierten Telechelen führen. Der Ersatz der Dirole durch α,ω -Dihydroxy-Oligomere würde Block-Copolymere liefern.

Wird eine AMM-Polymerisation in Anwesenheit von Alkoholen durchgeführt, die beispielsweise eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, dann werden Makromonomere zugänglich. Die als Nebenreaktion beobachtete Umlagerung kann jedoch auch durch eine Polymerisation, die nach dem AMM verläuft, nicht verhindert werden. Eine andere Nebenreaktion, die Ausbildung von makrocyclischen Oligomeren, könnte ausgenutzt werden, um neue Kronenether auf der Basis von Norbornenoxid zu synthetisieren.

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, St. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3435
- [2] P. G. de Gennes, J. Prost, "*The Physics of Liquid Crystals*", Clarendon Press, **1993**
- [3] W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1991**, 47, 83
- [4] M. Flugel, W. Heitz, *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1997**, 18, 523
- [5] S. L. Malhorta, A. Leborgne, L. P. Blanchard, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1977**, A11(3), 603
- [6] J. V. Crivello, R. Narayan, *Macromolecules* **1996**, 29, 439
- [7] H. Staudinger, H. Lohmann, *Ann. Chem.* **1933**, 505, 41
- [8] E. J. Vandenberg, *J. Pol. Sci.* **1969**, A-1, 7, 525
- [9] J. Furukawa, T. Saegusa, "*Polymerization of Aldehydes and Oxides*", Interscience Publishers, Wiley&Sons, **1963**
- [10] K. J. Ivin, J. Leonard, *Polymer* **1965**, 6, 621
- [11] G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. Y. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4627
- [12] J. de Boer, C. Kruk, E. W. Meijer, A. Schokker, *8th International Symposium on Cationic Polymerization and Related Processes, Book of Abstracts*, 55
- [13] H. Meerwein, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 374
- [14] R. J. Kern, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 388
- [15] P. Kubisa, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* **1988**, 13/14, 203
- [16] J. V. Crivello, M. Fan, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.* **1991**, 29, 1853
- [17] C. C. Price, D. D. Carmelite, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4039
- [18] D. M. Simons, J. J. Verbanc, *J. Pol. Sci.* **1960**, 44, 303
- [19] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1377
- [20] T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 1073
- [21] H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2013
- [22] C. D. Johnson, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3461
- [23] E. J. Vandenberg, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.* **1986**, 24, 1423
- [24] M. Ishimori, T. Tomoshige, T. Tsuruta, *Makromol. Chem* **1968**, 120, 161
- [25] Y. Matsui, K. Kamiya, M. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1828
- [26] J. L. Bensing, E. S. Pysh, *Macromolecules* **1971**, 4, 658
- [27] N. Fukuwatari, H. Sugimoto, S. Inoue, *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1996**, 17, 1
- [28] H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Chem. Comm.* **1966**, 7, 194
- [29] Y. Hasebe, T. Tsuruta, *Makromol. Chem* **1987**, 188, 1403

- [30] H. Kageyama, N. Yoshino, N. Kasai, *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1984**, *5*, 89
- [31] T. Tsuruta, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, *6*, 23
- [32] M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1165
- [33] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577
- [34] M. Sepulchre, A. Kassamaly, N. Spassky, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* **1991**, *42/43*, 489
- [35] M. Osgan, P. Teyssié, *J. Pol. Sci.* **1967**, *B-5*, 789
- [36] Y. Fukuchi, T. Takahashi, H. Noguchi, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Pol. Sci., Lett. Ed.* **1988**, *26*, 401
- [37] R. A Miller, C. C. Price, *J. Pol. Sci.* **1959**, *34* , 161
- [38] S. Kambara, M. Hatano, *J. Pol. Sci.* **1959**, *27* , 584
- [39] P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Pol. Sci.* **1959**, *34* , 157
- [40] Y.-S. Gal, B. Jung, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **1993**, *A30(8)*, 531
- [41] E. J. Vandenberg, *J. Pol. Sci.* **1960**, *47*, 486
- [42] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396
- [43] W.-M. Tsai, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 71
- [44] Übersichtsartikel: H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255
- [45] S. L. Malhorta, L. P. Blanchard, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1978**, *A12(9)*, 1379
- [46] H. G. Elias, "*Makromoleküle*", 3. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, 1975
- [47] K. Gonsalves, M. D. Rausch, *J. Pol. Sci., Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1419
- [48] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, *Enzycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**, *24*
- [49] C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc* **1973**, *95*, 8446
- [50] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752
- [51] B. Eßwein, M. Möller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 703
- [52] T. Pietzonka, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 741
- [53] B. Eßwein, N. M. Steidl, M. Möller, *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1996**, *17*, 143
- [54] B. Heinz, *Dissertation*, Marburg, **1998**
- [55] H. Kwart, W. Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc* **1954**, *76*, 5400
- [56] H. Christol, J. Coste, F. Pietrasanta, F. Plénat, G. Renard, *J. Chem. Research (S)* **1978**, 62
- [57] H.J. Shine, W. Yueh, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3553
- [58] C. Mehler, W. Risse, *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **1991**, *12*, 255

- [59] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1977**, *A11(5)*, 1053
- [60] E. Riedel, "*Anorganische Chemie*", 2. Aufl., de Gruyter, **1990**
- [61] F. P. Alt, *Dissertation*, Marburg **1998**
- [62] J. M. G. Cowie, "*Chemie und Physik der Polymeren*", Verlag Chemie, **1976**
- [63] F. P. Alt, W. Heitz, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 477
- [64] T. F. A. Haselwander, *Dissertation*, Marburg **1996**
- [65] L. Börger, *Diplomarbeit*, Marburg 1997
- [66] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, St. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5345
- [67] F. L. Cook; T. C. Caruso, M. P. Byrne, C. W. Bowers, D. H. Speck, C. L. Liotta, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4029
- [68] F. A. L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn, P. A. Kristiansen *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3395
- [69] J. Dale, J. Eggestad, S. B. Fredriksen, P. Groth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1391
- [70] R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Rytting, B. L. Haymore, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* 1619
- [71] E. Peeters, H. M. Janssen, M. F. van Zundert, M. H. P. Van Genderen, E. W. Meijer, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 485
- [72] C. A. Uranek, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 535
- [73] H.-J. Kress, W. Stix, W. Heitz, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 507
- [74] O. Vogl, J. Furukawa, "*Polymerization of Heterocyclics*", Marcel Dekker, Inc. **1973**
- [75] M. Ignatova, N. Manolova, I. Rashkov, M. Sepulchre, N. Spassky, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2695
- [76] E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, *Makromol. Chem* **1962**, *51*, 53
- [77] Y. Maeda, A. Atsuyoshi, N. Kawasaki, K. Hayashi, S. Aiba, N. Yamamoto, *Polymer* **1997**, *38*, 4719
- [78] M. Wagner, B. A. Wolf, *Polymer* **1993**, *34*, 1460
- [79] K. Heyns, G. Rüdiger, H. Paulsen, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1019
- [80] H. Vančik, V. Gabelica, Z. Mihalić, D. Sunko, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1611
- [81] J. K. Crandall, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2830
- [82] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. J. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476
- [83] A. E. Frost, H. H. Freedman, *J. Org. Chem* **1959**, *24*, 1905

11 ANHANGTabelle zur Strukturbestimmung von Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat**Kristalldaten:**

Habitus, Farbe	Hexaeder, farblos
Abmessungen	0.55 x 0.30 x 0.25mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca, Z= 4
Gitterkonstanten	a = 17.739 (2) Å α = 90°. b = 9.6800 (10) Å β = 90°. c = 19.2490 (10) Å γ = 90°.
Zellvolumen	3305.3(5) Å ³
Zellbestimmung	25 Reflexe Theta 18.2° bis 21.6° θ.
Summenformel	C ₃₄ H ₅₆ O ₂ Zn ₂
Molmasse	627.53 g/mol
F(000)	1344
Röntgendichte (berechnet)	1.261 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.478 mm ⁻¹

Datensammlung:

Diffraktometertyp	Enraf Nonius CAD4
Wellenlänge	MoKα (71.073 pm)
Meßtemperatur	203 (2) K
Gemessener θ-Bereich	2.30° bis 25.94°.
Indexbereich	0<=h<=21, -11<=k<=0, -23<=l<=0
Meßzeit pro Reflex	
Scanmodus	ω-2θ-scans
Scanwinkel/breite	
Kontrollreflexe, Intensitätsabfall	2 Reflexe alle 120 Min., 0%
Meßsoftware	CAD4 EXPRESS
Zellverfeinerung	CAD4 EXPRESS
Datenreduktion	XCAD4 (Harms, 1997)

Auswertung:

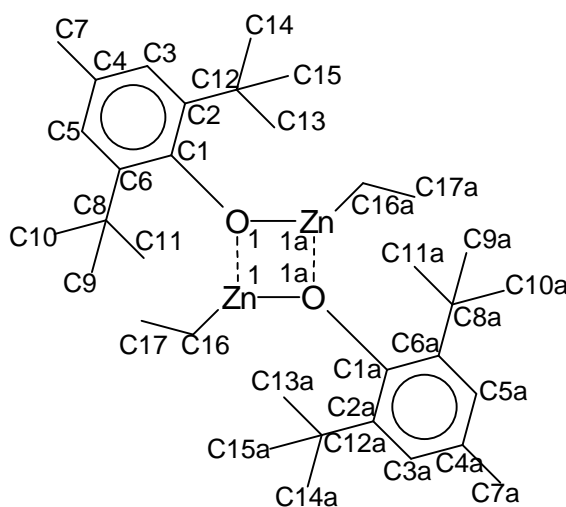
Anzahl gemessener Reflexe	3221
davon symmetrieunabhängige	3221[R _{int} = 0.0000]
davon beobachtete	2541[I > 2σ (I)]
davon verwendete	3221
Extinktionskoeffizient	0.0003 (4)
Absorptionskorrektur	semiempirisch aus ψ-scans
Max. and min. Transmission	0.7089 und 0.4970
Größtes e-Max. und -Min.	0.427 und -0.471*10 ³⁰ e/m ³
Lösungsweg	direkte Methoden / Differenzfouriersynthesen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix Verfeinerung an F ²
Behandlung der H-Atome	Position berechnet, isotope U's
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), SHELXTL
Daten / Restraints / Parameter	3221/ 0/ 181
Gewichtungsschema	w=1/[σ ² (F _o ²) + (0.0771P) ² + 2.1503P] mit P=(F _o ² + 2 F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	1.096
R-Wert (sämtliche Daten, an F ²)	wR ₂ = 0.1296
Konventioneller R-Wert [I > 2σ (I)]	R = 0.0386

Tab. 11.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (eq)
Zn (1)	0.06102 (2)	0.0877 (4)	0.46954 (2)	0.0273 (16)
O (1)	-0.03741 (11)	0.0074 (2)	0.44231 (10)	0.0244 (4)
C (1)	-0.08511 (16)	0.0147 (3)	0.38505 (15)	0.0242 (6)
C (2)	-0.13862 (17)	0.1232 (3)	0.38097 (16)	0.0282 (7)
C (3)	-0.18840 (18)	0.1223 (4)	0.32481 (17)	0.0352 (7)
C (4)	-0.18712 (19)	0.0222 (4)	0.27394 (18)	0.0390 (8)
C (5)	-0.13248 (18)	-0.0793 (4)	0.27806 (17)	0.0338 (7)
C (6)	-0.08040 (17)	-0.0859 (3)	0.33218 (16)	0.0271 (6)
C (7)	-0.24460 (3)	0.0245 (6)	0.21540 (2)	0.0653 (13)
C (8)	-0.01928 (18)	-0.2007 (3)	0.33001 (16)	0.0302 (7)
C (9)	0.05932 (18)	-0.1367 (4)	0.32344 (19)	0.0360 (8)
C (10)	-0.02880 (2)	-0.2967 (4)	0.26710 (2)	0.0527 (10)
C (11)	-0.02500 (2)	-0.2926 (4)	0.39470 (2)	0.0435 (9)
C (12)	-0.14331 (18)	0.2434 (4)	0.43358 (17)	0.0349 (7)
C (13)	-0.07150 (2)	0.3308 (4)	0.42680 (2)	0.0446 (9)
C (14)	-0.20970 (2)	0.3403 (4)	0.41880 (2)	0.0576 (12)
C (15)	-0.15390 (2)	0.1918 (4)	0.50807 (19)	0.0433 (9)
C (16)	0.13870 (2)	0.2008 (4)	0.42606 (19)	0.0412 (8)
C (17)	0.13770 (3)	0.3540 (4)	0.44220 (3)	0.0632 (13)

Tab. 11.2: Bindungslängen für Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat

Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]
Zn(1)-C(16)	194.8(3)	Zn(1)-O(1a)	197.5(2)
Zn(1)-O(1)	198.2(2)	Zn(1)-Zn(1a)	299.1(1)
O(1)-C(1)	139.1(4)	O(1)-Zn(1a)	197.5(2)
C(1)-C(6)	141.1(4)	C(1)-C(2)	141.8(4)
C(2)-C(3)	139.6(4)	C(2)-C(12)	154.5(5)
C(3)-C(4)	137.8(5)	C(4)-C(5)	138.3(5)
C(4)-C(7)	152.0(5)	C(5)-C(6)	139.4(4)
C(6)-C(8)	155.3(4)	C(8)-C(9)	153.1(4)
C(8)-C(11)	153.4(5)	C(8)-C(10)	153.5(5)
C(12)-C(15)	153.0(5)	C(12)-C(14)	153.2(5)
C(12)-C(13)	153.5(5)	C(16)-C(17)	151.5(6)

Abb. 11.1: Struktur von Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat

Tab. 11.3: Winkel für Ethylzink-2,6-di(*t*-butyl)-4-methylphenolat

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(16)-Zn(1)-O(1a)	141.33(13)	C(16)-Zn(1)-O(1)	136.86(13)
O(1a)-Zn(1)-O(1)	81.81(9)	C(16)-Zn(1)-Zn(1a)	177.61(11)
O(1a)-Zn(1)-Zn(1a)	40.99(6)	O(1)-Zn(1)-Zn(1a)	40.82(6)
C(1)-O(1)-Zn(1a)	125.11(17)	C(1)-O(1)-Zn(1)	136.49(18)
Zn(1a)-O(1)-Zn(1)	98.19(9)	O(1)-C(1)-C(6)	120.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)	119.2(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	117.5(3)	C(3)-C(2)-C(12)	118.6(3)
C(1)-C(2)-C(12)	123.9(3)	C(4)-C(3)-C(2)	123.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.1(3)	C(3)-C(4)-C(7)	120.4(3)
C(5)-C(4)-C(7)	121.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.7(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.9(3)	C(5)-C(6)-C(8)	118.4(3)
C(1)-C(6)-C(8)	123.7(3)	C(9)-C(8)-C(11)	111.2(3)
C(9)-C(8)-C(10)	106.3(3)	C(11)-C(8)-C(10)	106.4(3)
C(9)-C(8)-C(6)	110.4(3)	C(11)-C(8)-C(6)	110.3(3)
C(10)-C(8)-C(6)	112.2(3)	C(15)-C(12)-C(14)	106.3(3)
C(15)-C(12)-C(13)	111.2(3)	C(14)-C(12)-C(13)	106.5(3)
C(15)-C(12)-C(2)	112.0(3)	C(14)-C(12)-C(2)	112.4(3)
C(13)-C(12)-C(2)	108.3(3)	C(17)-C(16)-Zn(1)	117.0(3)

Symmetrietransformationen für äquivalente Atome:

a $-x, -y, -z+1$

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie, Makromolekulare Chemie und Kernchemie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg im Dezember 1995 begonnen und im Januar 1999 abgeschlossen.

Herrn Prof. Dr. W. Heitz danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der benötigten Chemikalien sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders der "Crew von 3407", für das angenehme Arbeitsklima und die gute Unterhaltung auch außerhalb der Chemie.

Ich danke H. Börner und W. Stelter für die GPC-Messungen, L. Boerger und St. A. Krügel aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. H. Wendorff für die Anfertigung der Röntgendiffraktogramme und für Modellrechnungen sowie M. Stork und der massenspektroskopischen Abteilung vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die MALDI-TOF-Messungen.

Den Angestellten des Instituts sei für ihre tatkräftige Unterstützung gedankt.

Ich danke Dr. A. Hajek für geleistete Vorarbeiten.

Ch. Mast und R. Maleika danke ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke auch S. Oestreich für die fachlichen und besonders für die vielen nichtfachlichen Diskussionen.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, auf deren Unterstützung ich während meines gesamten Studiums bauen konnte.