

# **Synthese funktionalisierter Polycarbonate auf cis-1,4-But-2-endiol-Basis**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Holger Ahrenberg

aus Düren

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hartwig Höcker

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hartwig Höcker am Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie des Instituts für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen zwischen November 1999 und März 2003 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Höcker für die interessante Themenstellung und die Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. Helmut Keul möchte ich für die Anregungen und Hinweise sowie für seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre. Herrn Rainer Haas danke ich für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und Herrn Günter Prömpers für die schöne Laborgemeinschaft.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen drei „Forschern“ Marc Hans, Jeff Zigrand und Maurice Bonten für die engagierte Mitarbeit im Rahmen des Makromolekular-chemischen Forschungspraktikums.

Bei Herrn Dr. H. Keul und Herrn Günter Prömpers möchte ich mich für die kritische Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Meiner Frau danke ich für die Aufmunterungen, die Geduld und die moralische Unterstützung während der letzten Phase dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Walter Leitner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats

## INHALTSVERZEICHNIS

|          |                                                                                                                                                           |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG .....</b>                                                                                                                                   | <b>1</b>  |
| 1.1      | EINFÜHRUNG .....                                                                                                                                          | 1         |
| 1.2      | POLYKONDENSATION UND RINGÖFFNENDE POLYMERISATION: ZWEI ALTERNATIVEN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERN UND POLYCARBONATEN .....                               | 2         |
| 1.3      | POLYCARBONATE .....                                                                                                                                       | 8         |
| 1.4      | POLYMERE FÜR MEDIZINISCHE ANWENDUNGEN .....                                                                                                               | 19        |
| 1.5      | AUFGABENSTELLUNG .....                                                                                                                                    | 25        |
| <b>2</b> | <b>HAUPTTEIL .....</b>                                                                                                                                    | <b>26</b> |
| 2.1      | MONOMERSYNTHESEN .....                                                                                                                                    | 26        |
| 2.2      | POLYMERISATIONSVERSUCHE VON 2,3-EPOXY-1,4-BUTANDIOL .....                                                                                                 | 30        |
| 2.3      | DARSTELLUNG VON POLY[(CIS-1,4-BUT-2-ENCARBONAT)-STAT-(1,4-BUTANCARBONAT)] .....                                                                           | 31        |
| 2.4      | EPOXIDIERUNG DER BUTEN-EINHEITEN .....                                                                                                                    | 34        |
| 2.4.1    | Epoxidierung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)] .....                                                                          | 36        |
| 2.5      | FUNKTIONALISIERUNG DER EPOXIDE .....                                                                                                                      | 40        |
| 2.5.1    | Funktionalisierung über 5-Ring-Carbonate .....                                                                                                            | 40        |
| 2.6      | VERSUCH ZUR DARSTELLUNG VON STRENG ALTERNIERENDEN COPOLYCARBONATEN AUS BUTAN/BUTENCARBONAT .....                                                          | 48        |
| 2.7      | DARSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN .....                                                                                                                    | 50        |
| 2.7.1    | Darstellung von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(1,4-butancarbonat)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) .....                                   | 53        |
| 2.8      | DARSTELLUNG VON POLY[(DIETHYLENGLYCOLCARBONAT)-CO-POLY(CIS-1,4-BUT-2-EN-CARBONAT)] .....                                                                  | 56        |
| 2.8.1    | Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-stat-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)] .....                                                                | 56        |
| 2.8.2    | Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-alt-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)] .....                                                                 | 58        |
| 2.8.3    | Epoxidierung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-alt-(cis-1,4-but-2-encarbonat)] .....                                                                     | 60        |
| 2.9      | DARSTELLUNG VON COPOLYMEREN AUS CIS-1,4-BUT-2-ENDIOL UND DTC- EINHEITEN .....                                                                             | 63        |
| 2.9.1    | Versuch zur Darstellung der Triblockcopolymere BAB Poly(DTC)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(DTC) .....                                   | 63        |
| 2.9.2    | Versuch zur Darstellung der Triblockcopolymere Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(DTC)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) .....                  | 65        |
| 2.9.3    | Darstellung der statistischen Copolymere mit DTC .....                                                                                                    | 67        |
| 2.9.4    | Darstellung der statistischen Copolymere mit Neopentylidiol .....                                                                                         | 69        |
| 2.9.5    | Epoxidierung der Buteneinheit im Blockcopolymer Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(DTC) mit MCPBA .....                                            | 71        |
| 2.10     | DARSTELLUNG DER TRIBLOCKCOPOLYMERE .....                                                                                                                  | 73        |
| 2.10.1   | Darstellung der Triblockcopolymere BAB Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly( $\epsilon$ -caprolacton) .....     | 73        |
| 2.10.2   | Darstellung der Triblockcopolymere Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) .....         | 78        |
| 2.10.3   | Darstellung der statistischen Copolymere aus cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und $\epsilon$ -Caprolacton .....                                     | 82        |
| 2.10.4   | Epoxidierung der Buteneinheit im Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly( $\epsilon$ -caprolacton) mit MCPBA ..... | 86        |
| 2.11     | PHYSIKALISCHE UND THERMISCHE EIGENSCHAFTEN DER POLYCARBONATE .....                                                                                        | 90        |
| 2.11.1   | Löslichkeit .....                                                                                                                                         | 90        |
| 2.11.2   | Thermogravimetrische Untersuchungen .....                                                                                                                 | 90        |
| 2.11.3   | Thermische Eigenschaften .....                                                                                                                            | 96        |
| <b>3</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>                                                                                                                         | <b>98</b> |
| 3.1      | ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK, ANALYTIK, CHEMIKALIEN .....                                                                                                    | 98        |
| 3.1.1    | Präparative Arbeiten .....                                                                                                                                | 98        |
| 3.1.2    | Analytik .....                                                                                                                                            | 98        |
| 3.1.3    | Geräte .....                                                                                                                                              | 99        |
| 3.2      | MONOMERSYNTHESEN .....                                                                                                                                    | 100       |
| 3.2.1    | Darstellung von 1,3-Dioxepan-2-on (15) .....                                                                                                              | 100       |

|            |                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.2      | <i>Versuche zur Darstellung des ungesättigten 7-Ringcarbonat (45)</i> .....                                                                                                                                                       | 100 |
| 3.2.2.1    | Versuch der Ringschlußsynthese mit Chloroformiat .....                                                                                                                                                                            | 101 |
| 3.2.2.2    | Versuch zur Darstellung vom ungesättigten 7-Ringcarbonat (45) über Depolymerisation von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) in Substanz .....                                                                                          | 101 |
| 3.2.2.3    | Versuch der Darstellung des ungesättigten 7-Ringcarbonat über eine Ringschlußmetathese des Diallylcarbonat (47) mit $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2](=\text{CHCH}_2\text{Ph})$ .....                                              | 102 |
| 3.2.3      | <i>Darstellung von 2,3-Epoxy-butan-1,4-diol (51)</i> .....                                                                                                                                                                        | 104 |
| 3.2.4      | <i>Darstellung von Bis-1,4-phenoxy-carbonyloxy-but-2-en (52a)</i> .....                                                                                                                                                           | 105 |
| 3.2.5      | <i>Darstellung von Bis-1,4-ethoxy-carbonyloxy-but-2-en (52)</i> .....                                                                                                                                                             | 106 |
| 3.2.5.1    | Darstellung von Bis-1,4-ethoxy-carbonyloxy-but-2,3-oxiran (63) .....                                                                                                                                                              | 106 |
| <b>3.3</b> | <b>POLYMERSYNTHESEN</b> .....                                                                                                                                                                                                     | 107 |
| 3.3.1      | <i>Versuch zur Darstellung von Poly[(2,3-epoxybutancarbonat)-alt-(diethylenglycol-carbonat)] (54) durch Polykondensation von 2,3-Epoxybutan-1,4-diol mit Diäthylen-glycolbischloroformiat</i> .....                               | 107 |
| 3.3.2      | <i>Versuch zur Darstellung von Poly[(2,3-epoxybutancarbonat)-stat-(1,4-butan-carbonat)] (55) durch Polykondensation von 2,3-Epoxybutan-1,4-diol, 1,4-Butandiol und Diphenylcarbonat</i> ..                                        | 108 |
| 3.3.3      | <i>Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butan-carbonat)] (56) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol und 1,4-Butandiol mit Diphenyl-carbonat</i> .....                                              | 109 |
| 3.3.4      | <i>Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-stat-poly(butancarbonat) (60)</i> .....                                                                                                                                                   | 110 |
| 3.3.5      | <i>Darstellung von Bis-1,4-ethoxy-carbonyloxy-butan-2,3-carbonat (64)</i> .....                                                                                                                                                   | 110 |
| 3.3.6      | <i>Darstellung von Bis-1,4-ethoxy-carbonyloxy-butan-2,3-oxazolin (66)</i> .....                                                                                                                                                   | 111 |
| 3.3.7      | <i>Versuch der Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-alt-(1,4-butan-carbonat)] (56c) durch Polykondensation von 1,4-Butandiol mit Bis-1,4-phenoxy-carbonyloxy-but-2-en</i> .....                                        | 112 |
| 3.3.8      | <i>Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(1,4-butancarbonat)]</i> .....                                                                                                                                       | 112 |
| 3.3.8.1    | Darstellung von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat .....                                                                                                         | 113 |
| 3.3.8.2    | Darstellung von BAB-Blockcopolymeren (56a) durch ringöffnende Polymerisation von 1,3-Dioxepan-2-on mit Poly(1,4-but-2-encarbonat) als Makroinitiator .....                                                                        | 114 |
| 3.3.8.3    | Darstellung von ABA-Blockcopolymeren (56b) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat an Poly(butancarbonat) .....                                                                                      | 115 |
| <b>3.4</b> | <b>DARSTELLUNG DER COPOLYMERE AUF DIETHYLENGLYCOL- UND BUTENCARBONAT-BASIS</b> .....                                                                                                                                              | 116 |
| 3.4.1      | <i>Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-stat-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)] (68)</i> .....                                                                                                                            | 116 |
| 3.4.2      | <i>Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-alt-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (68a)</i> .....                                                                                                                              | 117 |
| 3.4.3      | <i>Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-alt-(diethylenglycolcarbonat) (70a)</i> .....                                                                                                                                             | 118 |
| 3.4.4      | <i>Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-stat-(diethylenglycolcarbonat) (70b)</i> .....                                                                                                                                            | 119 |
| <b>3.5</b> | <b>DARSTELLUNG DER COPOLYMERE AUF CIS-BUTENCARBONAT UND DIMETHYLTRIMETHYLENCARBONAT-BASIS</b> .....                                                                                                                               | 120 |
| 3.5.1      | <i>Darstellung der Blockcopolymeren aus Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-blöcken und Poly(2,2-dimethyltrimethylencarbonat)-blöcken</i> .....                                                                                        | 120 |
| 3.5.1.1    | Darstellung des BAB-Blockcopolymeren (71a) durch ringöffnende Polymerisation von 2,2-Dimethyltrimethylencarbonat (DTC) mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-blöcken als Makroinitiator ...                                          | 120 |
| 3.5.1.2    | Darstellung des BAB-Blockcopolymeren (71b) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol und Diphenylcarbonat mit Poly(2,2-dimethyltrimethylen-carbonat)-Makroinitiator. ....                                                   | 121 |
| 3.5.2      | <i>Darstellung von Poly[(butencarbonat)-stat-(dimethyltrimethylen-carbonat)] (71d) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und 2,2-Dimethyltrimethylencarbonat</i> .....                                | 122 |
| 3.5.3      | <i>Darstellung von Poly[(butencarbonat)-stat-(dimethyltrimethylen-carbonat)] (71c) durch Polykondensation aus cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (Neopentylglykol).</i> .....                 | 123 |
| 3.5.4      | <i>Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-block-(dimethyltrimethylencarbonat) (73a)</i> .....                                                                                                                                       | 124 |
| <b>3.6</b> | <b>DARSTELLUNG DER ABA UND BAB BLOCKCOPOLYMERE AUS POLY(CIS-1,4-BUT-2-ENCARBONAT)-BLÖCKEN UND POLY(ε-CAPROLACTON)-BLÖCKEN</b> .....                                                                                               | 125 |
| 3.6.1      | <i>Darstellung von Poly[(ε-caprolacton)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(ε-caprolacton)] (74a) durch ringöffnende Polymerisation von ε-Caprolacton mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) als Makroinitiator</i> ..... | 125 |
| 3.6.2      | <i>Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(ε-caprolacton)] (74b) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat an einen Poly(ε-caprolacton)-Block</i> .....                             | 127 |
| 3.6.3      | <i>Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-poly(ε-caprolacton)] (74c) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und ε-Caprolacton.</i> .....                                                 | 128 |
| 3.6.4      | <i>Darstellung von Poly(2,3-epoxybutancarbonat)-block-(ε-caprolacton) (75a)</i> .....                                                                                                                                             | 129 |
| <b>4</b>   | <b>LITERATUR</b> .....                                                                                                                                                                                                            | 130 |

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

|                |                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Abb.           | Abbildung                                                                                                                                                                                                              |
| abs.           | absolut                                                                                                                                                                                                                |
| AN             | Acetonitril                                                                                                                                                                                                            |
| Bu             | Butyl                                                                                                                                                                                                                  |
| D              | Polymolekularitätsindex                                                                                                                                                                                                |
| d              | Tag                                                                                                                                                                                                                    |
| DMAc           | <i>N,N</i> -Dimethylacetamid                                                                                                                                                                                           |
| DMF            | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                                                                                                                                                                                           |
| DMSO           | Dimethylsulfoxid                                                                                                                                                                                                       |
| DSC            | differential scanning calorimetry<br>$\Delta H_c$ - Kristallisationsenthalpie<br>$\Delta H_m$ - Schmelzenthalpie<br>$T_c$ - Kristallisationstemperatur<br>$T_g$ - Glasübergangstemperatur<br>$T_m$ - Schmelztemperatur |
| DTC            | Dimethyltrimethylencarbonat                                                                                                                                                                                            |
| $\epsilon$ -CL | $\epsilon$ -Caprolacton                                                                                                                                                                                                |
| EI             | Elektronenenergie                                                                                                                                                                                                      |
| Et             | Ethyl                                                                                                                                                                                                                  |
| EtOH           | Ethanol                                                                                                                                                                                                                |
| Fa.            | Firma                                                                                                                                                                                                                  |
| Gew.           | Gewicht                                                                                                                                                                                                                |
| Gl.            | Gleichung                                                                                                                                                                                                              |
| GPC            | Gelpermeationschromatographie                                                                                                                                                                                          |
| HV             | Hochvakuum                                                                                                                                                                                                             |
| Kap.           | Kapitel                                                                                                                                                                                                                |
| Kat.           | Katalysator                                                                                                                                                                                                            |
| $\lambda$      | Wellenlänge                                                                                                                                                                                                            |
| M              | Monomer                                                                                                                                                                                                                |
| $\Delta m$     | Massendifferenz                                                                                                                                                                                                        |
| MCPBA          | meta-Chlorperoxobenzoesäure                                                                                                                                                                                            |

|            |                                                  |
|------------|--------------------------------------------------|
| Me         | Methyl                                           |
| min        | Minute                                           |
| $M_n$      | Zahlenmittel des Molekulargewichts               |
| $M_w$      | Gewichtsmittel des Molekulargewichts             |
| n. b.      | nicht bestimmt                                   |
| NMP        | <i>N</i> -Methylpyrrolidon                       |
| NMR        | nuclear magnetic resonance                       |
|            | br. - breit                                      |
|            | d - Duplett                                      |
|            | <i>J</i> - Kopplungskonstante                    |
|            | m - Multiplett                                   |
|            | ppm - parts per million                          |
|            | tr - Triplett                                    |
|            | $\delta$ - chemische Verschiebung                |
| octoat     | 2-Ethylhexanoat                                  |
| P          | Polymer                                          |
| p. a.      | pro analysis                                     |
| PBaC       | Poly(butancarbonat)                              |
| PcBC       | Poly(cis-butencarbonat)                          |
| Ph         | Phenyl                                           |
| R          | organischer Rest                                 |
| RT         | Raumtemperatur                                   |
| s.         | siehe                                            |
| S.         | Seite                                            |
| <i>sec</i> | sekundär                                         |
| t          | Zeit                                             |
| T          | Temperatur                                       |
| Tab.       | Tabelle                                          |
| TGA        | Thermogravimetrische Analyse                     |
|            | $Z_{\text{start}}$ – Start der Zersetzung        |
|            | $Z_{\text{max}}$ – Maximum der Differenzialkurve |
|            | $Z_{\text{Ende}}$ – Ende der Zersetzung          |
| THF        | Tetrahydrofuran                                  |
| TMS        | Tetramethylsilan                                 |

|          |                      |
|----------|----------------------|
| $V_{el}$ | Elutionsvolumen      |
| versch.  | verschiedenen        |
| vgl.     | vergleiche           |
| WE       | Wiederholungseinheit |
| z. B.    | zum Beispiel         |

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Polycarbonaten auf der Basis von cis-1,4-But-2-endiol. Desweiteren wird die Funktionalisierung der Polymere durch Epoxidation der C,C-Doppelbindung und die weiterführende Umsetzung zu 5-Ringcarbonaten oder Oxazolinen beschrieben. Die Synthese der Polycarbonate erfolgt durch Polykondensation linearer Diole mit Kohlensäurederivaten und kann mit der ringöffnenden Polymerisation von cyclischen Carbonaten oder  $\epsilon$ -Caprolacton kombiniert werden.

Die Synthese eines ungesättigten auf cis-1,4-But-2-endiol basierenden 7-Ringcarbonats gelang weder durch nucleophilen Ringschluss oder durch Ringschluss Metathese, noch durch Depolymerisation von Poly(cis-1,4-buten-carbonat). Aufgrund thermodynamischer Berechnungen ist die Ringbildung aufgrund der hohen Ringspannung im ungesättigten 7-Ringcarbonat nicht möglich.

Da die Polykondensation von 2-Epoxy-1,4-butandiol mit verschiedenen Kohlensäurederivaten aufgrund von Nebenreaktionen nicht zum epoxidierten Polymer führt, werden in dieser Arbeit zunächst Polycarbonate mit Butencarbonat-Wiederholungseinheiten (WE) synthetisiert, die anschließend epoxidiert werden.

### **Synthese und Epoxidation von Polycarbonaten mit cis-1,4-But-2-encarbonat und 1,4-Butancarbonat-Wiederholungseinheiten unterschiedlicher Mikrostruktur.**

Die Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol, 1,4-Butandiol und Diphenylcarbonat mit  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  bei 120°C ergibt ein statistisches Copolymer mit  $8.000 < M_n < 12.000$ . Die Epoxidation der Polymere mit MCPBA in Dichlormethan unter Rückfluß führte zu den höchsten Epoxidierungsgraden. Die Verwendung einer zur Butencarbonat-WE äquivalenten Menge an MCPBA erreicht nach 24 h den maximalen Epoxidierungsgrad von 70%. Ein Überschuss an MCPBA erhöht den Epoxidierungsgrad auf 100%, jedoch muss ein säurekatalysierter Kettenabbau in Kauf genommen werden. Ein streng alternierendes Copolymer mit cis-1,4-But-2-encarbonat-WE und 1,4-Butancarbonat-WE konnte nicht durch Polykondensation eines der Diole mit dem Diphenyl-Carbonat des jeweils anderen Diols dargestellt werden. Die Verwendung verschiedener Kondensationskatalysatoren führte durch Umesterungsreaktionen zu einem hohen Anteil statistischer Sequenzen. Die Synthese von Blockcopolymeren war erfolgreich. Im ersten Schritt wurde ein Butencarbonat-Block aus cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat und  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  hergestellt, der als Makroinitiator für

die ringöffnende Polymerisation des gesättigten 7-Ringcarbonats fungiert und ein Triblockcopolymer ergibt. Außerdem gelang die ringöffnende Polymerisation des gesättigten 7-Ringcarbonats zu einem Polybutancarbonat-Block, an den Polybutencarbonat-Blöcke aus cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat ankondensiert wurden. Diese Blockcopolymere sind teilkristallin und weisen in der ersten Aufheizphase eine Glasübergangstemperatur von 2,1°C auf. Das Polymer besitzt zwei Schmelzpunkte bei 46,2°C für den PcBC-Block und bei 66,3°C für den PBaC-Block. Der Anfang des thermischen Abbaus der Buten/Butancarbonat-Copolymere und der entsprechenden epoxidierten Polymere liegt oberhalb 300°C.

### **Synthese und Epoxidation von Polycarbonaten mit cis-1,4-But-2-encarbonat und Diethylenglycolcarbonat Wiederholungseinheiten unterschiedlicher Mikrostruktur.**

Durch Polykondensation von Diethylenglycol mit cis-1,4-But-2-endiol und Diphenylcarbonat wurde ein statistisches Copolymer mit einem  $M_n = 11.100$  erhalten. Bei der Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diethylenglycolbischloroformiat erhielt man ein *streng* alternierendes Copolymer mit einem  $M_n = 4.200$ . Beide Copolymere wurden erfolgreich epoxidiert, und ihre thermischen Eigenschaften wurden bestimmt. Die Copolymere sind amorph mit niedrigen Glasübergangstemperaturen ( $T_g < -30^\circ\text{C}$ ). Die thermogravimetrische Analyse zeigt für die statistischen Copolymere eine um 30°C geringere thermische Stabilität als für die alternierenden Copolymere, die oberhalb von 300°C abgebaut werden. Die entsprechenden epoxidierten Produkte unterscheiden sich nicht.

### **Synthese und Epoxidation von Polycarbonaten mit cis-1,4-But-2-encarbonat und Neopentylglycolcarbonat-Wiederholungseinheiten unterschiedlicher Mikrostruktur.**

Copolymere unterschiedlicher Mikrostruktur wurden synthetisiert und miteinander verglichen. Blockcopolymere konnten nach zwei Verfahren durch Polykondensation in zwei Schritten erhalten werden: (i) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat zum PcBC-Block und anschließende ringöffnende Polymerisation des DTC, und (ii) durch ringöffnende Polymerisation des DTC zum PDTC-Block und anschließende Polykondensation des PcBC-Blockes. Die Eintopfsynthese von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat und DTC führte genauso zu einem statistischen Copolymer wie die Polykondensation der beiden Diole cis-1,4-But-2-endiol und Neopentylglycol mit Diphenylcarbonat. Die thermogravimetrischen Abbaukurven liegen für alle Polymere dicht

zusammen, wobei die Zersetzung zwischen 270°C und 280°C mit höchster Geschwindigkeit abläuft. Die Copolymere sind teilkristallin mit einer Glasübergangstemperatur von  $T_g > 7^\circ\text{C}$  und einem Schmelzpunkt von  $T_m = 86,7^\circ\text{C}$  für das statistische Copolymer und mit zwei Schmelzpunkten bei ca. 46°C (PcBC) und ca. 77°C (PDTC) für die Blockcopolymere.

### **Synthese und Epoxidation von Copolyestercarbonaten mit cis-1,4-But-2-encarbonat und $\epsilon$ -Caprolacton Wiederholungseinheiten unterschiedlicher Mikrostruktur.**

Zum Schluss dieser Arbeit wurde die Synthese von Copolyestercarbonaten behandelt. Hier sollte das bei den Copolycarbonaten entwickelte Syntheseverfahren auf den Einsatz von  $\epsilon$ -Caprolacton übertragen werden. Blockcopolymere wurden nach zwei Verfahren erhalten: (i) durch ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem PcBC-Block als Makroinitiator und (ii) durch Polykondensation eines Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Blocks mit cis-1,4-But-2-endiol und Diphenylcarbonat. Die Eintopfpolymerisation aller Monomere führte zu statistischen Copolyestercarbonaten. Die Copolyestercarbonate sind teilkristalline Polymere mit Glasübergangstemperaturen  $T_g < -13^\circ\text{C}$ . Das statistische Copolymer besitzt einen Schmelzpunkt bei 60,9°C, während die beiden Blockcopolymere zwei Schmelzpunkte bei ca. 47°C (PcBC) und ca. 68°C (P $\epsilon$ -CL) aufweisen. Die Struktur der Copolyestercarbonate hat aber keinen Einfluss auf die thermogravimetrischen Abbaukurven. Die Copolymere besitzen alle zwei Zersetzungsmaxima bei ca. 270°C und 308°C.

Die weiterführende Umsetzung der Epoxide zu 5-Ringcarbonaten und zu Oxazolinen wurde mit Hilfe eines Dicarbonats als Modellschubstanz erreicht. Dabei ist das Epoxid in NMP bei 100°C mit 20% LiBr durch Einleiten von Kohlendioxid nach 24 h zu 95% zum 5-Ringcarbonat umgesetzt worden. Die Umsetzung des Epoxids zum Oxazolin mit Acetonitril als Lösungsmittel und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  als Katalysator gelingt nur zum Teil. Neben dem gewünschten Oxazolin entstehen nicht definierte Nebenprodukte.

**SUMMARY**

The following work concerns the synthesis of polycarbonates on cis-1,4-but-2-enediol basis. Although the implementation of functional groups via epoxidation of the C,C-double bond and following reactions to the 5-cyclic-carbonate or oxazoline is described. The polycarbonates are made by polycondensation of linear diols with carbonic acid derivatives and can be combined with the ring opening polymerisation of cyclic carbonates or  $\epsilon$ -caprolactones.

The synthesis with cis-1, 4-but-2-enediol to an unsaturated 7-cyclic-carbonate was not successful either with the nucleophilic ring closing method or with the ring closing metathesis, or with the depolymerisation of poly(cis-1,4-butene-carbonate). Thermodynamic calculations show that the ring closing mechanism is not possible because of the high steric hindrance in the (unsaturated) 7-cyclic-carbonate.

Due to the fact that the polycondensation of 2-epoxy-1,4-butanediol with different carbonic acid derivatives leads to a lot of side reactions and gives no epoxidized polymer, the first step is the polymerisation of polycarbonates with butenecarbonate-group, followed by epoxidation.

**Synthesis and epoxidation of polycarbonates containing cis-1,4-but-2-enecarbonate and 1,4-butanecarbonate-groups with different microstructures.**

After the polycondensation of cis-1,4-but-2-enediol, 1,4-butanediol and diphenylcarbonate with  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  at 120°C, a statistical copolymer with  $8.000 < M_n < 12.000$  is created. The highest amount of epoxides occurs with MCPBA in dichloromethane under reflux. The maximum of 70 % is reached at the equivalent number of butenecarbonate-groups to MCPBA-molecules after 24 h. With an overloading of MCPBA the amount of epoxides reach 100% but only with degradation of the polymer chain. It was not possible to obtain an alternating copolymer with cis-1,4-but-2-enecarbonate and 1,4-butanecarbonate-groups by polycondensation from diols with diphenylcarbonates out of both of the other diols. While using different condensation catalysts, side reactions lead to high amounts of random blocks. On the other hand, the synthesis of block copolymers was successful. In the first step a butenecarbonate-block was built from cis-1,4-but-2-enediol with diphenylcarbonate and  $\text{Sn}(\text{octoate})_2$ . This polymer started the ring opening polymerisation of the cyclic butanecarbonate as a macro initiator and resulted in a ABA- triblock copolymer. Also the synthesis of a BAB-triblock copolymer via ring opening polymerisation of the cyclic

butanecarbonate in the first step followed by polycondensation of the reactive endgroups was possible. The block copolymers are semicrystalline, have a glass transition temperature of 2,1°C and two melting points at 46,2°C belonging to the polybutenecarbonate block and at 66,3°C belonging to the polybutanecarbonate block. The thermal degradation of the here mentioned copolymers starts at temperatures above 300°C.

### **Synthesis and epoxidation of polycarbonates with cis-1,4-but-2-enecarbonate and diethyleneglycolcarbonate groups in different microstructures.**

The polycondensation of diethyleneglycol with cis-1,4-but-2-endiol and diphenylcarbonate leads to a random copolymer with an average molecular weight of  $M_n = 11.100$ . The synthesis of an alternating copolymer with an average molecular weight of  $M_n = 4.200$  was successful with the polycondensation of cis-1,4-but-2-endiol and diethyleneglycolbischloroformate. The epoxidation of both copolymers was possible and their thermal properties were obtained. These copolymers are amorphous with a low glass transition temperature ( $T_g < -30^\circ\text{C}$ ). The TGA analysis shows a 30°C lower thermal stability for the random copolymer in comparison to the alternating copolymer which has a degradation temperature above 300°C. There are no differences in the epoxidation products.

### **Synthesis and epoxidation of polycarbonates with cis-1,4-but-2-enecarbonate and neopentylglycolcarbonate-groups with different microstructures.**

Copolymers with different microstructures were synthesised and compared. The block copolymers were obtained in a two step polymerisation using two different methods of synthesis: (i) polycondensation of cis-1,4-but-2-endiol with diphenylcarbonate to a polybutenecarbonate-block and a following ring opening polymerisation of DTC, and (ii) in the first step the ring opening polymerisation of DTC to the PDTC-block and in the second step a polycondensation of the polybutene-block. The one pot synthesis of cis-1,4-but-2-endiol with diphenylcarbonate and DTC leads also to a random copolymer like the polycondensation of both dioles cis-1,4-but-2-endiol and neopentylglycol with diphenylcarbonate. The thermal degradation curves of all copolymers are close together, while the maximum degradation is between 270°C and 280°C. The copolymers are semicrystalline with a glass transition temperature of  $T_g > 7^\circ\text{C}$  and one melting point at  $T_m =$

86,7°C for the random copolymer and two melting points at 46°C (PcBC) and 77°C (PDTC) for the block copolymers.

**Synthesis and epoxidation of copolyestercarbonates with cis-1,4-but-2-enecarbonat and  $\epsilon$ -caprolactone groups with different microstructures.**

In the final chapter of this dissertation the synthesis of polyestercarbonates are in the point of view. Here the before mentioned synthesis methods of copolycarbonates are attractive for the use of  $\epsilon$ -caprolactone. Block copolymers were obtained with two different polymerisations: (i) ring opening polymerisation of  $\epsilon$ -caprolactone with polybutenecarbonate as a macro initiator and (ii) polycondensation of a poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block with cis-1,4-but-2-enediol and diphenylcarbonate. The one pot synthesis of all monomers gives random copolyestercarbonates. The copolyestercarbonates are semicrystalline polymers with glass transition temperatures below -13°C. The random copolymer has a melting point at 60,9°C, and both block copolymers have two melting points at 47°C (PcBC) and 68°C (P $\epsilon$ -CL). The structure of the copolyestercarbonate does not influence the thermal degradation. The copolymers show two degradation maxima at approximately 270°C and 308°C.

Further functionalisation of the epoxides to 5-cyclic carbonates and to oxazolines were successful with the help of a dicarbonate model. The epoxide cures in NMP at 100°C with 20% LiBr by introducing CO<sub>2</sub> into the solution after 24 h with a 95% amount of 5-cyclic carbonates. The reaction of epoxides to oxazolines in a solution of acetonitrile and BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O as catalyst shows some side reactions and the wanted oxazolines is produced only in combination with by-products.

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts sind Polymerwerkstoffe Gegenstand intensiver Forschung und haben seitdem nahezu alle Bereiche des modernen Lebens beeinflusst. Sie finden Verwendung als Fasermaterialien, Lacke, Klebstoffe, Haushaltswaren und Verpackungsmaterialien und ersetzen dabei bekannte Werkstoffe wie Metalle, Holz, Keramik, Baumwolle, Wolle und viele andere mehr<sup>[1]</sup>. Aufgrund ihrer herausragenden Materialeigenschaften haben sie Innovationen in Schlüsseltechnologien ermöglicht.

Durch gezielte Synthese, Modifizierung, Mischung bzw. Verstärkung lassen sich zahlreiche Eigenschaftsbilder erzeugen, die eine vielseitige Verwendung des polymeren Materials ermöglichen<sup>[2]</sup>. Die Einsatzgebiete maßgeschneiderter Polymere in der Technik reichen vom Fahrzeug- und Maschinenbau<sup>[3]</sup> über den Bereich der Optik und Optoelektronik<sup>[4]</sup>, in neuerer Zeit ergänzt durch den Bereich der Photonik (optische Schaltkreise) bis hin zur Medizintechnik<sup>[5]</sup>, um nur einige Bereiche zu nennen.

Die Voraussetzung zum Erreichen einer jeden Eigenschaft ist die Kenntnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und adäquater Polymerisationsverfahren, die eine Kontrolle der molekularen Architektur eines Polymers gewährleisten<sup>[6]</sup>. Die Entwicklung neuartiger polymerer Materialien hängt eng zusammen mit der Entwicklung selektiver Syntheseverfahren, die den gezielten Aufbau wohldefinierter Strukturen ermöglichen. Sehr wichtig ist die Tatsache, daß neue Materialien ökologischen Ansprüchen bezüglich Herstellungsverfahren und Entsorgung genügen.

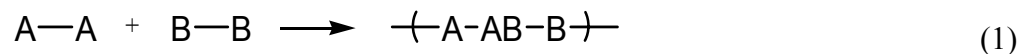
Neben Polymerisationsverfahren auf der Basis von Metallocenkatalysatoren, die in den letzten Jahren die Herstellung neuartiger Produkte mit kontrollierter Primärstruktur ermöglicht haben<sup>[7]</sup>, erlauben insbesondere ionische Verfahren die Darstellung polymerer Materialien mit definierten molekularen Strukturen. Im Idealfall der lebenden Polymerisation sind dabei neben der Konstitution, das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung, die Art und Zahl der Endgruppen und bei der Synthese von Blockcopolymeren die Zahl der Blöcke, die Blocklängen und die Blocklängenverteilung einstellbar<sup>[8]</sup>.

## 1.2 Polykondensation und ringöffnende Polymerisation: zwei Alternativen zur Herstellung von Polyestern und Polycarbonaten

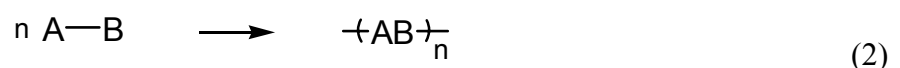
Bei der Polykondensation<sup>[9]</sup> handelt es sich um eine Stufenreaktion, die aus voneinander unabhängigen Einzelreaktionen besteht. Diese einzelnen Kondensationsreaktionen sind aus der niedermolekularen Chemie in Form der Ester- und Amidbildung bekannt. Sie zeichnen sich durch das Abspalten eines Moleküls z.B. Wasser, Alkohol oder Halogenwasserstoff beim Reagieren zweier Komponenten zu einer Verbindung aus. Setzt man nun statt der monofunktionellen Ausgangsverbindungen, bi- oder höherfunktionelle Monomere ein, lassen sich Kondensationsreaktionen zur Synthese von Makromolekülen verwenden.

Abhängig von der Art des Monomers unterscheidet man zwei verschiedene Typen der Stufenreaktion:

- a) zwei polyfunktionelle Monomere beteiligen sich an der Reaktion, wobei jedes nur eine bestimmte Art funktioneller Gruppen besitzt, wie z.B. Diole und Dicarbonsäuren oder Diamine und Dicarbonsäuren.



- b) das Monomer besitzt zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie z.B. Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren.



Da bei der Stufenreaktion zunächst kleine Moleküle (Dimere, Trimere, ...) aufgebaut werden und Polymere erst bei sehr hohem Umsatz  $p$  entstehen, ist ein hoher Umsatz von entscheidender Bedeutung. Desweiteren muß die Äquivalenz der funktionellen Gruppen ( $q$  = Molverhältnis der funktionellen Gruppen) gewährleistet sein; denn nur so kann ein hoher Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  erzielt werden. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von diesen beiden Faktoren wird durch die Carothers-Gleichung (Gl.3) wiedergegeben:

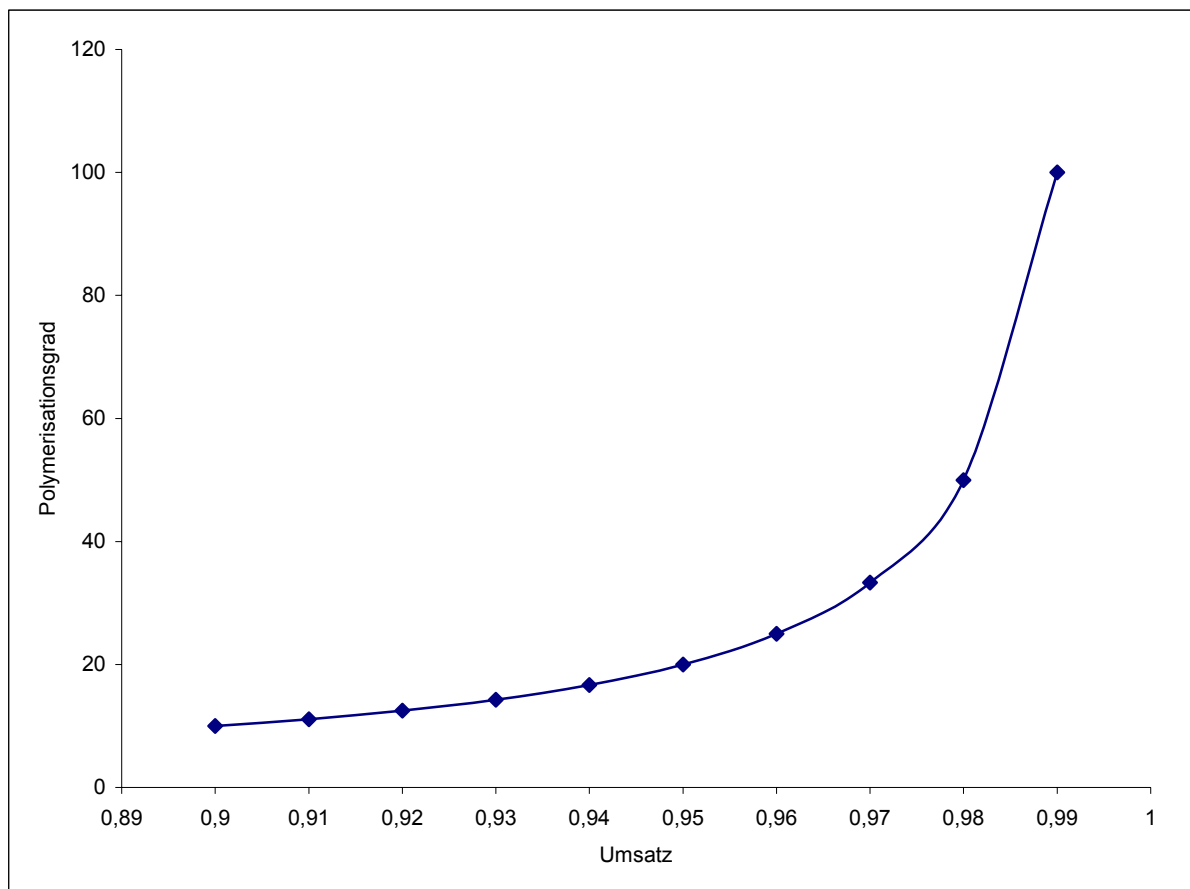
$$\overline{P}_n = \frac{1+q}{1+q-2pq} \quad (3)$$

$$\text{für } q = 1 \text{ gilt: } \overline{P}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{und} \quad \text{für } p = 1 \text{ gilt: } \overline{P}_n = \frac{1+q}{1-q}$$

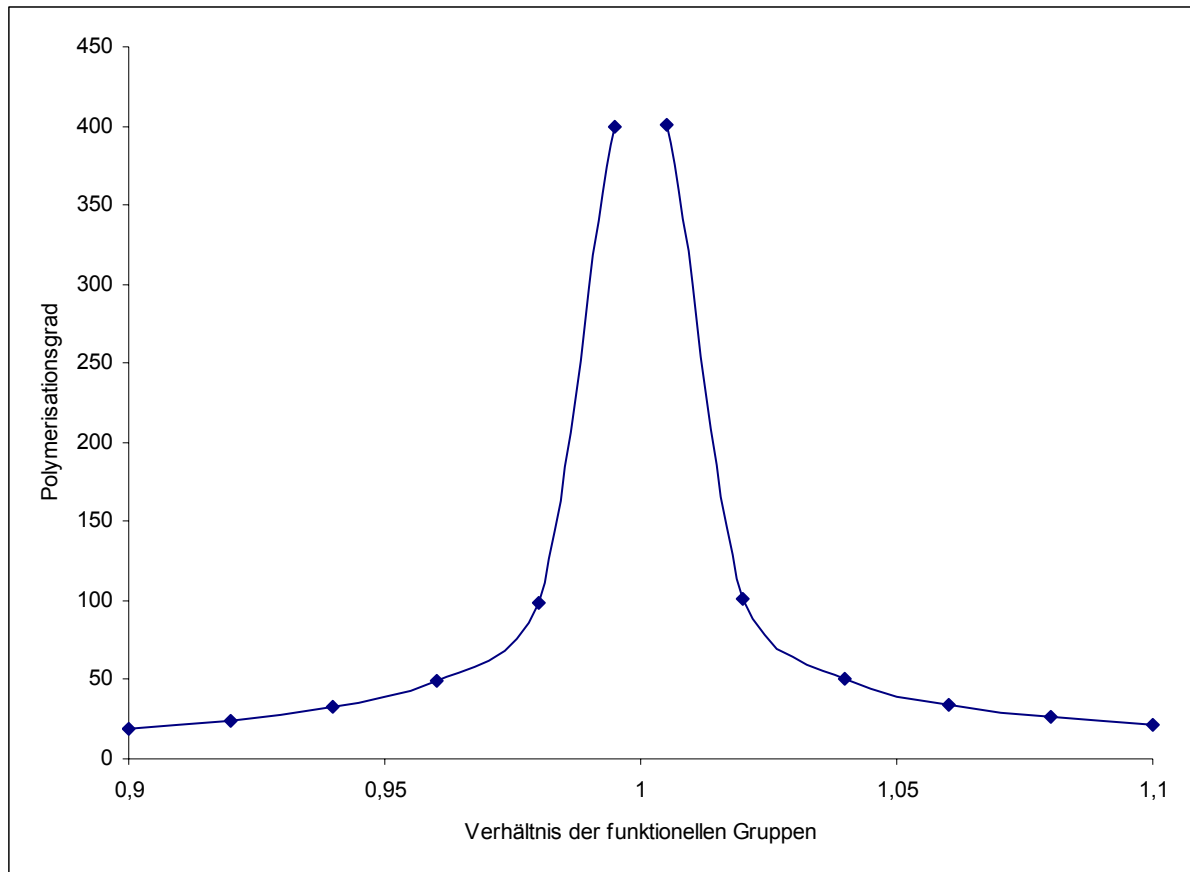
Die Molekulargewichtsverteilung folgt für Stufenreaktionen der Schulz-Flory-Verteilung (Polymolekularitätsindex  $Q = 2$ ).

Schon geringe Abweichungen von  $p = 1$  (z.B.  $p = 0,99$ ) und  $q = 1$  (z.B.  $0,99 < q < 1,01$ ) führen zu einer drastischen Abnahme des Molekulargewichts (Abb.1).

**(a)**



(b)



**Abb. 1:** Abhängigkeit des Polymerisationsgrades (a) vom Umsatz (Monomerverhältnis  $q = 1$ ) und (b) vom Verhältnis der funktionellen Gruppen (Umsatz  $p = 1$ ).

Je nach Art und Eigenschaften der Monomere und Polymere erfolgt die Darstellung durch Grenzflächenpolykondensation nach Schotten-Baumann, durch Schmelz- oder Lösungspolymerisation.

### Ringöffnende Polymerisation

Ein besonderer Fall der Polymerisation ist die ringöffnende Polymerisation. Als Kettenreaktion ermöglicht sie den Zugang zu Polymerklassen, die sonst nur durch Stufenreaktionen zugänglich sind. Die Fähigkeit cyclischer Monomere, ringöffnende Polymerisationen einzugehen, hängt von thermodynamischen und kinetischen Faktoren ab.

Die Polymerisation erfolgt nur, wenn die Reaktion thermodynamisch möglich ist, d.h. wenn für die freie molare Polymerisationsenthalpie gilt:  $\Delta G^\circ_{m,Pol} < 0$ .

$$\Delta G^\circ_{m,Pol} = \Delta H^\circ_{m,Pol} - T\Delta S^\circ_{m,Pol} \quad (4)$$

$\Delta H_{m,Pol}^{\circ}$  = molare Polymerisationsenthalpie unter Standardbedingungen

$\Delta S_{m,Pol}^{\circ}$  = molare Polymerisationsentropie unter Standardbedingungen

Die Größe des Ringes und seine Spannung, sowie die Zahl und Art der Substituenten bestimmen den Enthalpie- und den Entropieterm der Reaktion. Da bei der Polymerisation von cyclischen Monomeren eine Bindung geöffnet und wieder geknüpft wird, ist die Differenz der Bindungsenergien praktisch Null. Für die thermodynamische Polymerisierbarkeit sind also Delokalisierungs- und Spannungsenergien entscheidend. Durch den Verlust der drei Translations- und der drei Rotationsfreiheitsgrade kommt es zu einem Entropieverlust, der durch den Gewinn der inneren Rotationsfreiheitsgrade zum Teil ausgeglichen wird. Mit steigender Zahl an Ringgliedern wächst die Entropie, was bei mehr als neun Ringgliedern keine Rolle mehr spielt, da deren Rotation nicht mehr eingeschränkt ist.

Die Spannungsenergie des Ringes ist ein direktes Maß für die Reaktionsenthalpie. Bei den Drei- und Vierringen ist wegen der hohen Winkeldeformation (Bayer-Spannung) die Reaktionsenthalpie stark negativ und die freie Polymerisationsenthalpie nimmt einen negativen Wert an. Bei den mittleren Ringen (8-12) nimmt die freie molare Polymerisationsenthalpie aufgrund der Pitzerspannung auch einen negativen Wert an.

Bei Ringen mit mehr als 12 Kettengliedern ist die Reaktionsenthalpie wegen fehlender Ringspannung zu vernachlässigen. Hier führt die Entropiezunahme zu einer negativen freien molaren Polymerisationsenthalpie.

Die Fünf-, Sechs- und Siebenringe haben ein Minimum an Ringspannung und weisen eine Reaktionsenthalpie nahe Null auf. Unter Berücksichtigung der Reaktionsentropie lassen sich Fünfring-Carbonate und Lactone, so wie Sechsring-Ether, Amine und Lactame am schwierigsten polymerisieren.

Ringöffnenden Polymerisation können mit einer Vielzahl verschiedener Initiatoren und Katalysatoren unter kationischen, anionischen, koordinativen oder enzymatischen Mechanismen ablaufen. Die einzelnen Mechanismen werden in Kap.1.3 erläutert, während hier ein interessanter Katalysator vorgestellt wird.

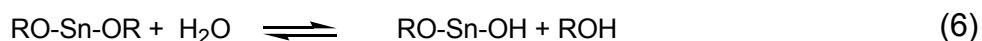
## **Sn(Octoat)<sub>2</sub>-Katalyse bei ringöffnenden Polymerisationen von cyclischen Estern und Carbonaten.**

Aufgrund der hohen Effizienz, niedrigen Toxizität und Kosten ist Sn(Octoat)<sub>2</sub> zu einem bedeutenden Initiator bei der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen<sup>[10]</sup> geworden. Sn(Octoat)<sub>2</sub> wurde schon in den späten Sechzigern als Initiator verwendet, jedoch wurde die Rolle des Sn(Octoat)<sub>2</sub> und der Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen erst kürzlich untersucht<sup>[11, 12]</sup>.

Mit Hilfe von Hydroxyverbindungen als Co-Initiatoren folgt Sn(Octoat)<sub>2</sub> einem Insertions-Koordinationsmechanismus<sup>[13]</sup>. Dabei reagiert im ersten Schritt (Gl.5) das Sn(Octoat)<sub>2</sub> mit einem Alkohol zu einer Sn-Alkoxyspezies.<sup>[14]</sup>



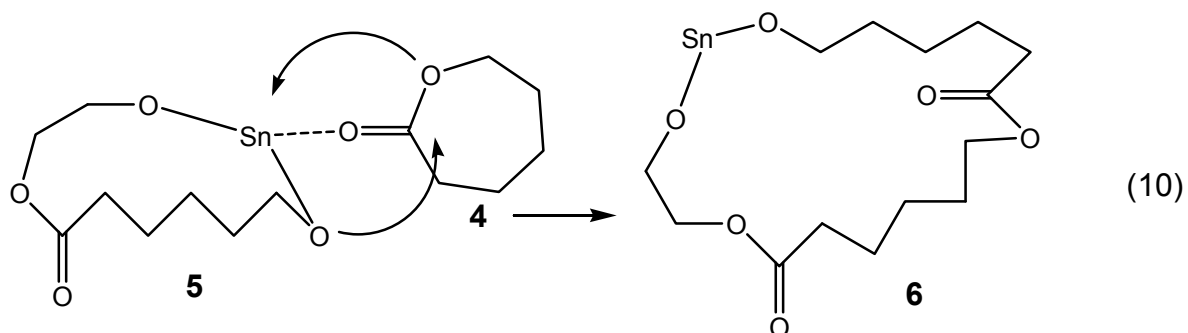
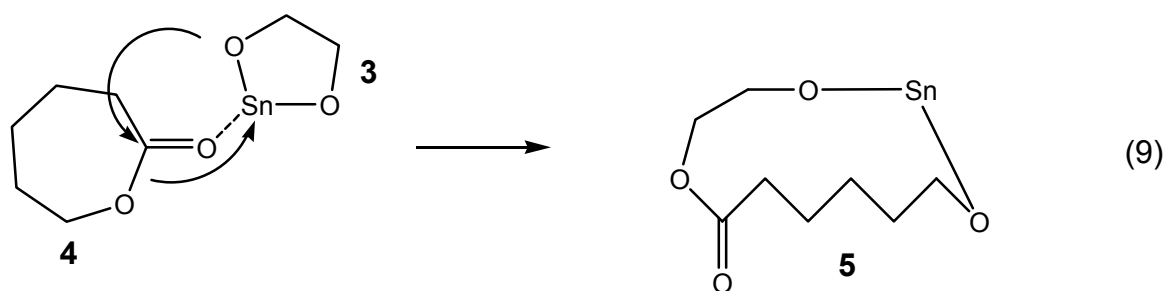
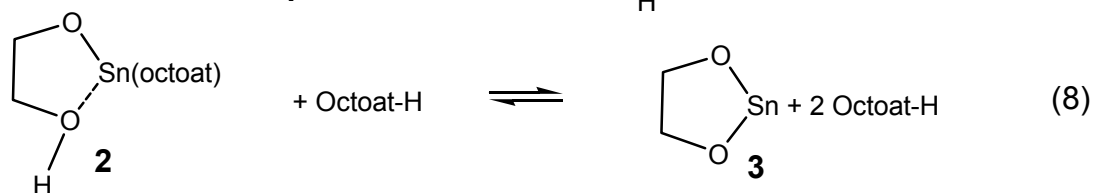
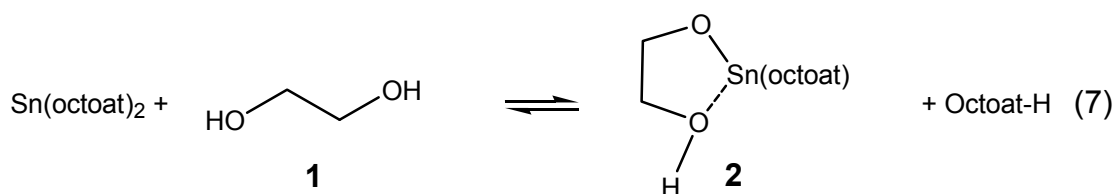
Sind alle Initiatoren mit Hydroxyverbindungen zu Sn-Alkoxyspezies umgesetzt, dann ist die Induktionsperiode abgeschlossen, und es erfolgt das Kettenwachstum. Wasser deaktiviert den Katalysator (Gl.6).



Bei der Schmelzpolymerisation von ε-Caprolacton ist die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von dem Verhältnis Monomer/Initiator. Die Anzahl an gestarteten Ketten wird bei Abwesenheit von Wasser allein durch die Anfangskonzentration des Initiators bestimmt, sofern genug Alkohol als Co-Initiator vorhanden ist. Das Monomer/Initiator-Verhältnis bestimmt den Polymerisationsgrad.

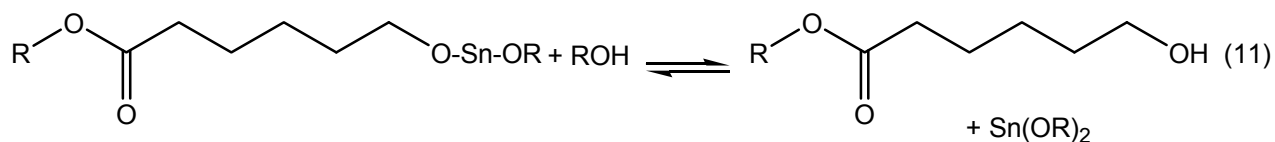
Überträgt man den allgemeinen Mechanismus auf die ringöffnende Polymerisation von ε-Caprolacton<sup>[15]</sup> **4**, so können folgende Teilschritte unterschieden werden.

- Induktion durch Bildung der aktiven Spezies **3** aus Sn(Octoat)<sub>2</sub> und Ethylenglykol **1** (Gl.7 und Gl.8).
- Initiierung über Reaktion der aktiven Spezies **3** mit ε-Caprolacton (Gl.9).
- Kettenwachstum durch weitere Insertion von ε-Caprolacton in **5** (Gl.10).

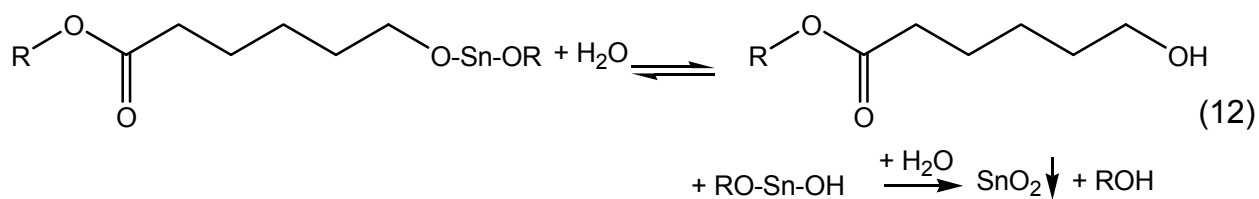


Als mögliche Nebenreaktionen kommen folgende drei Typen in Frage:

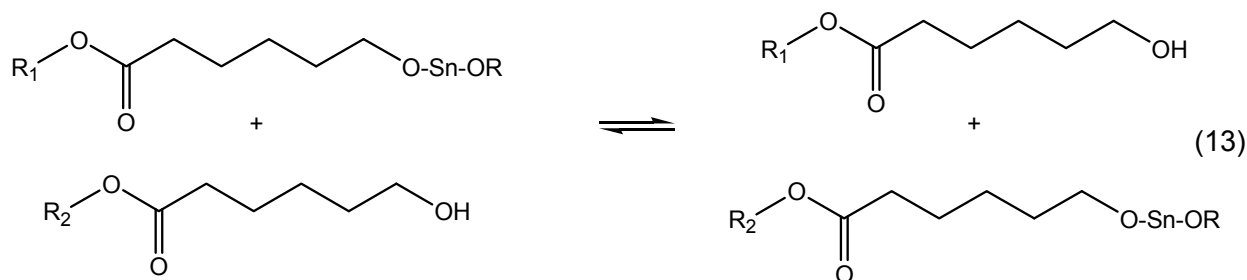
a) Transfer des aktiven Kettenendens zu unverbrauchtem Alkohol



b) Kettenendendeaktivierung durch Reaktion mit Wasser



c) intermolekularer Transfer des aktiven Kettenendes



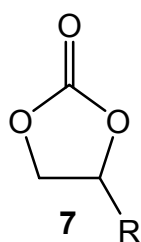
Sn(octooat)<sub>2</sub> dient nicht nur bei der Polymerisation von Lactonen als Initiator, sondern wird auch bei der Polymerisation von TMC und DTC als Initiator eingesetzt.<sup>[16, 17]</sup>

Durch ringöffnende Polymerisation können nicht nur Homopolymere der Lactone oder cyclischen Carbonate, sondern auch Copolymere erhalten werden.<sup>[18-20]</sup>

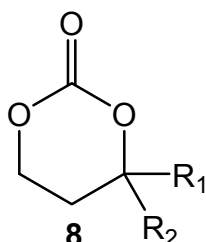
### 1.3 Polycarbonate

Die Polycarbonate (PC) gehören zur Stoffklasse der Polyester aus Kohlensäure und Diolen, deren Hauptkette als wesentliches Strukturelement die Carbonatgruppe (-O-CO-O-) enthält. 1956 stellte Schnell<sup>[21]</sup> als erster hochmolekulare Polycarbonate her und setzte so den Anfang für diese neue Kunststoffklasse. Das bekannteste Polycarbonat ist das Poly(bisphenol-A-carbonat) (Makrolon<sup>®</sup>), welches aus 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und Diphenylcarbonat durch Umesterung oder aus dem Alkalisalz von Bisphenol A und Phosgen (COCl<sub>2</sub>) nach der Schotten-Baumann-Reaktion hergestellt wird<sup>[22]</sup>. Aufgrund ihrer Transparenz, guten Dimensionsstabilität, guten Isolierfähigkeit und Schlagfestigkeit finden Polycarbonate Verwendung als amorphe Werkstoffe für Helme, Brillen, Sicherheitsgläsern, Datenträger (CD-Rom, DVD) und Gläser von Automobilscheinwerfern<sup>[23]</sup>.

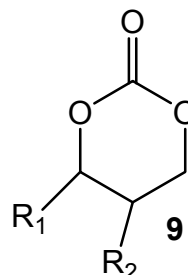
Neben den Polycarbonaten aus aromatischen Struktureinheiten wie z.B. Bisphenol A, gibt es die aus aliphatischen Diolen aufgebauten Polycarbonate, die aufgrund ihrer Biokompatibilität, Bioabbaubarkeit und geringen Toxizität Anwendung in der Medizin gefunden haben. Verschiedene cyclische aliphatische Carbonate (Abb.2) wurden in den letzten Jahrzehnten untersucht. Diese wurden ringöffnend mit einer Vielzahl von Initiatoren durch kationische-, anionische- oder Koordinations-Insertions-Mechanismen, aber auch enzymatisch polymerisiert.



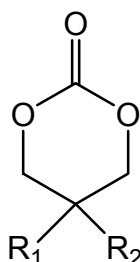
R = H, CH<sub>3</sub>



R<sub>1</sub> = H und R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>



R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub> = NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph



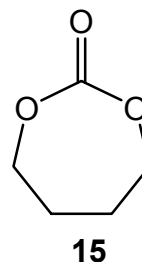
R<sub>1</sub> = H und R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> **10a-c**

R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, Ph, CN, COOCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub> **11a-e**

R<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ph, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>OC(O)NHPh, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> **12a-g**

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ph **13a** und R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> **13b**

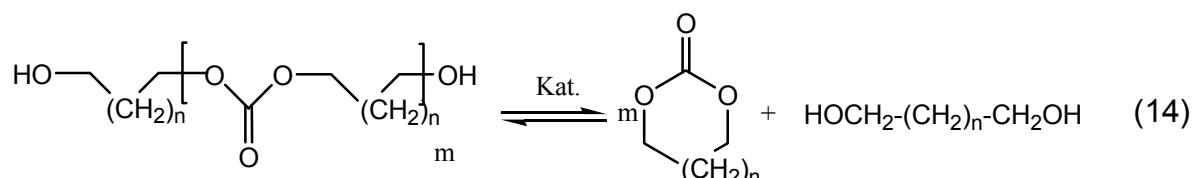
R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> **14**



**Abb.2:** Verschiedene cyclische aliphatische Carbonate

### Synthese cyclischer Carbonate als Monomere für die Ringöffnende Polymerisation

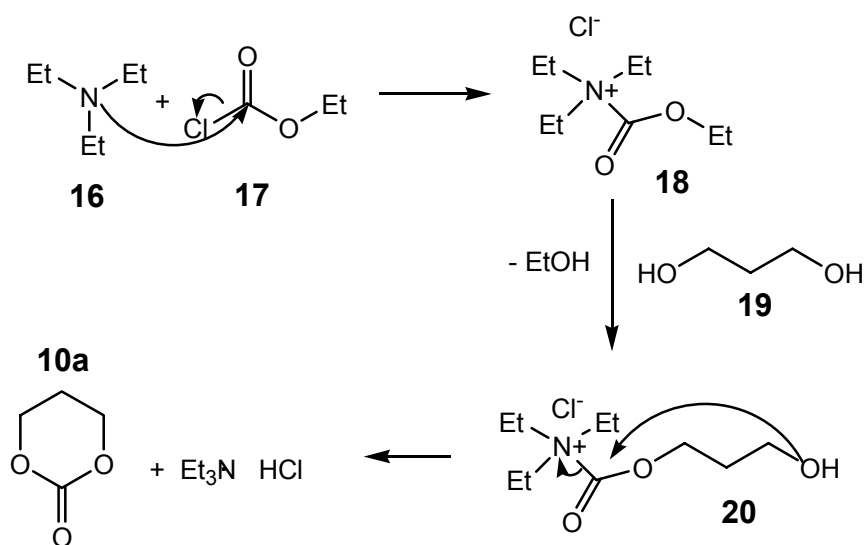
Die Synthese cyclischer Carbonate für die ringöffnende Polymerisation wurde zum ersten Mal 1933 von Carothers<sup>[24-26]</sup> erwähnt. Bei der Depolymerisation von linearen Polycarbonaten bei hohen Temperaturen mit verschiedenen Katalysatoren, wie z.B. Sn(II), Mn(II), Fe(II), und Mg(II) Chloriden, Carbonaten und Oxiden, konnte das jeweilige Ringcarbonat abdestilliert werden<sup>[27-30]</sup>.



Die Ausbeuten lagen zwischen 40-80 % und auch heute noch werden technisch verschiedene 6- und 7-Ringcarbonate durch Depolymerisation synthetisiert<sup>[31, 32]</sup>. Während für die Synthese von 5-Ringcarbonaten die Möglichkeit der Carboxylierung der Oxirane mit verschiedenen Katalysatoren besteht<sup>[33]</sup>, spielt die Umesterungsreaktion bei der Synthese der 6- und 7-Ringcarbonate eine größere Rolle<sup>[34-36]</sup>.

Carothers und Van Natta<sup>[37]</sup> beschrieben die Darstellung von sechsgliedrigen cyclischen Carbonaten durch Umesterung von Propan-1,3-diol mit Diethylcarbonat und Natriumethanolat als Katalysator.

Vor kurzem haben Endo et al.<sup>[38]</sup> eine universelle Methode zur Darstellung von cyclischen Carbonaten **10a** entwickelt. Dabei werden Propan-1,3-diol **19** und Ethylchloroformiat **17** mit einer stöchiometrischen Menge an Triethylamin **16** umgesetzt. Ein spezielles Ammoniumsalz scheint die treibende Kraft der Reaktion zu sein (Schema 1). Diese läuft bei niedrigen Temperaturen ab und erreicht Ausbeuten von bis zu 60%.



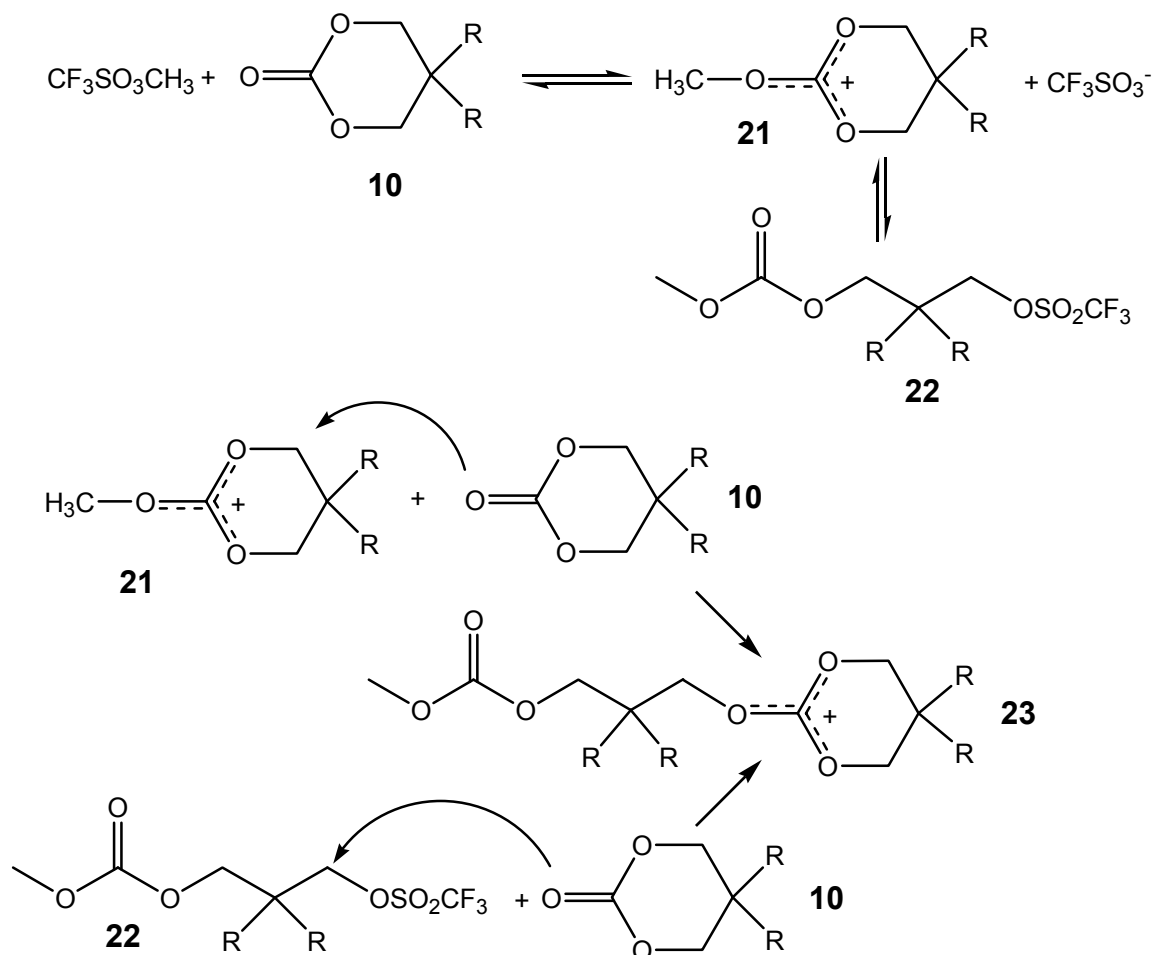
**Schema 1:** Mechanismus der Synthese von TMC **10a** mittels Triethylamin **16**

### Polymerisation der Ringcarbonate

Die ringöffnende Polymerisation der 5-Ringcarbonate gelingt nur bei Temperaturen oberhalb 170°C mit Umesterungskatalysatoren<sup>[27]</sup>. Unter diesen Bedingungen findet eine partielle Decarboxylierung statt, und man erhält ein Poly(ether-carbonat) mit einem maximalen Gehalt von 50% Carbonateinheiten<sup>[39]</sup>.

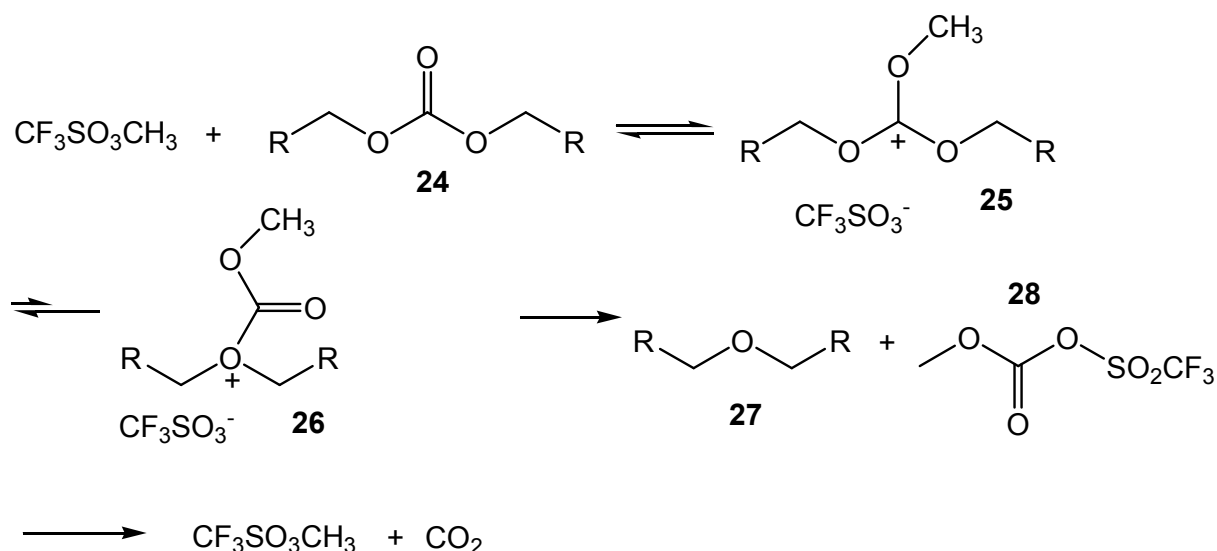
Die 6-Ringcarbonate dagegen lassen sich leicht ringöffnend polymerisieren. Carothers war der Erste, dem 1930 die ringöffnende Polymerisation von 6-Ringcarbonat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter Erhitzen gelang. In den 1980ern untersuchte Kricheldorf die kationische Polymerisation von 1,3-Dioxan-2-on<sup>[40]</sup> mit Methyltriflat. In Schema 2 ist der Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation dargestellt. Im ersten Schritt initiiert das Methyltriflat durch Methylierung des Carbonylsauerstoffatoms die Reaktion. Das cyclische Trioxocarbenium-Ion **21** steht im Gleichgewicht mit der kovalenten Spezies **22**. Beide sind für das Kettenwachstum

geeignet. Der Carbonylsauerstoff eines weiteren cyclischen Carbonats **10** greift das Trioxocarbenium-Ion **21** an, und es kommt zu einer Alkyl-Sauerstoff-Spaltung unter Bildung eines neuen alkylierten Trioxocarbenium-Ions **23**. Eine weitere Möglichkeit des Kettenwachstums bietet das im Gleichgewicht stehende geöffnete Carbonat **22** aus der Initiierung mit einem cyclischen Monomer **10**.



**Schema 2:** Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation

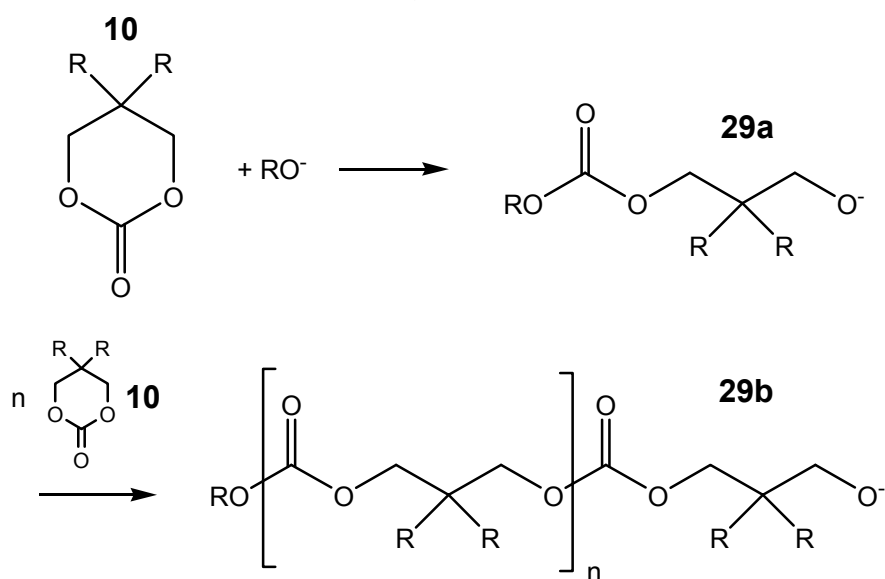
Bei der kationischen Polymerisation ist die Decarboxylierung eine unerwünschte Nebenreaktion, die zu 5-10% Ethereinheiten in der Polymerkette führt. In Schema 3 ist die Decarboxylierung dargestellt, die durch den Angriff des Initiators auf das Carbonylsauerstoffatom **24** der Kette verursacht wird. Nach der Alkylierung des Carbonylsauerstoffatoms liegt das Gleichgewicht auf Seite des Trioxocarbenium-Ions **25**, jedoch kommt es zu einer intramolekularen Umalkylierung **26**. Dabei geht Kohlendioxid auf den Initiator **28** über, und dieser kann anschließend durch Abgabe des Kohlendioxids regeneriert werden.



**Schema 3:** Decarboxylierungsmechanismus

Die Bildung der Ethergruppen ist abhängig von der Reaktivität der Initiatoren. Bei Verwendung reaktiver Initiatoren z.B. verschiedene Triflate oder Bortrifluoride konnten die Ethereinheiten nicht verhindert werden. Die Synthese etherfreier Polycarbonate gelang mit Alkylhalogeniden wie z.B. Methyljodid und Benzylbromid, die jedoch zu Polymeren mit geringerem Molekulargewicht führen.<sup>[41]</sup>

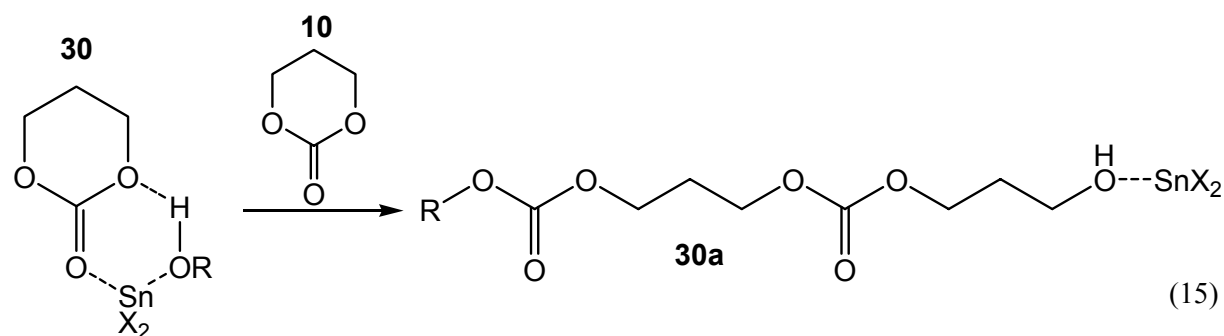
Bei der anionischen ringöffnenden Polymerisation kommt es nicht zu Decarboxylierung, und es werden etherfreie Polycarbonate erhalten. Als Initiatoren werden Alkalimetall-Alkoholate bzw. *sec*-BuLi oder verschiedene Dihydronaphthalide eingesetzt. Aber auch die metallfreie anionische Initiierung gelang mit tertiären Ammoniumalkoholaten <sup>[42, 43]</sup>. Der Reaktionsmechanismus ist in Schema 4 dargestellt.



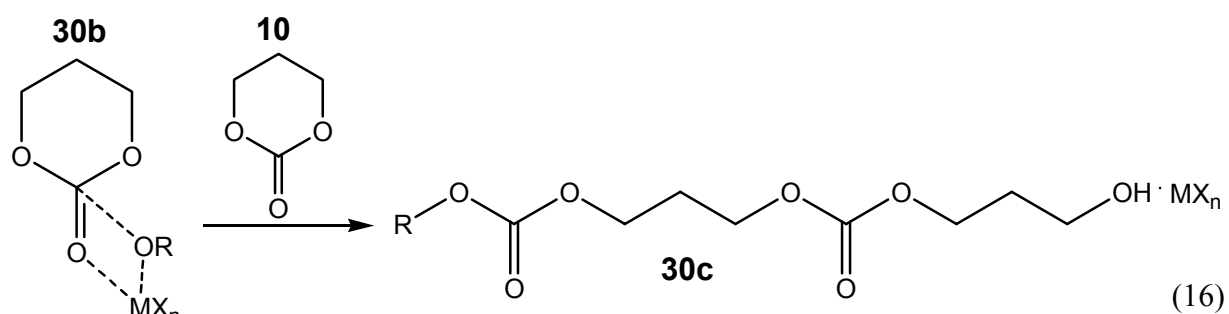
**Schema 4:** Mechanismus der anionischen ringöffnenden Polymerisation

Das Nukleophil öffnet den Ring **10** durch Acyl-Sauerstoff-Spaltung, bleibt als Kettenstarter im Polymer **29** und bildet eine Endgruppe. Neben der Wachstumsreaktion kann durch nukleophile Addition des aktiven Kettenendes an ein Carbonylkohlenstoffatom der Kette eine „back biting“ Reaktion stattfinden. Das führt zu oligomerer Ringbildung, und es bleiben kürzere Polymerketten zurück. Es bildet sich ein Ring-Ketten-Gleichgewicht aus, was sich bei kinetisch kontrollierter Reaktion auf Seiten der hochmolekularen Polymere zurückdrängen läßt<sup>[44]</sup>.

Neben der anionischen und kationischen ringöffnenden Polymerisation gibt es einen weiteren Mechanismus, dem so genannten Insertionsmechanismus. Die Polymerisation der cyclischen Carbonate wird in diesem Fall in Gegenwart von Metallalkoxiden und Metallcarboxylaten ausgeführt, wobei als Metalle z.B. Sn, Pb, oder Zn in Frage kommen<sup>[45]</sup>. Abhängig von der Natur der metallorganischen Verbindung gibt es zwei Mechanismen für die ringöffnende Polymerisation von sechsgliedrigen cyclischen Carbonaten. Metallhalogenide, -oxide und -carboxylate agieren als Lewis-Säure Katalysatoren, wobei die Polymerisation mit Hilfe von Wasser oder Alkoholen gestartet wird.

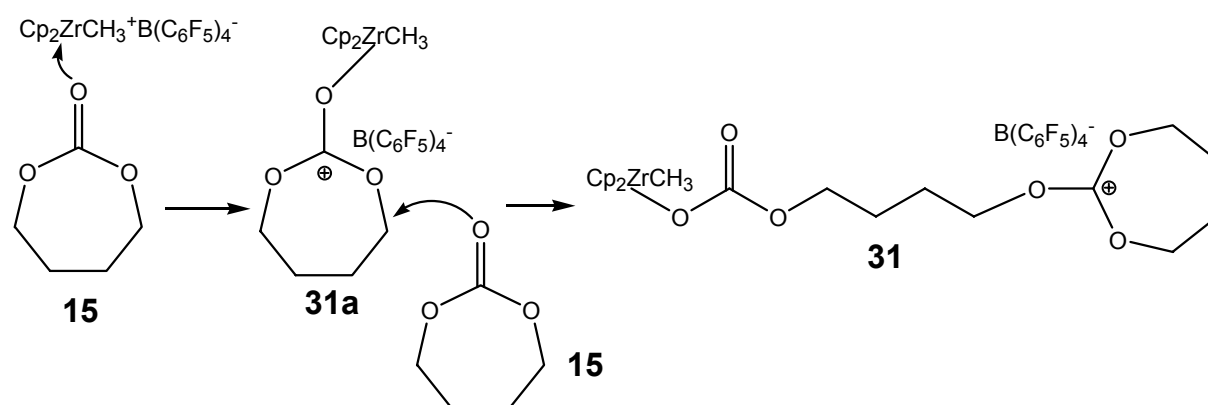


Andererseits werden Metalloxide mit energetisch günstigeren freien p-, d- oder f-Orbitalen als Initiatoren eingesetzt. Der Insertionsmechanismus besteht aus zwei Schritten: zuerst wird das Monomer durch den Initiator oder das aktive Kettenende komplexiert und anschließend kommt es zu einer Neuordnung der kovalenten Bindungen, was zum Bruch der Metall-Sauerstoff-Bindung der propagierenden Spezies und der Acyl-Sauerstoff-Bindung des cyclischen Monomers führt.



Im Gegensatz zu den 6-Ringen sind die 7-Ringcarbonate nicht so intensiv untersucht worden. Aufgrund der erhöhten Ringspannung der 7-Ringcarbonate lassen sich diese bei milderen Bedingungen polymerisieren. Die Monomere sind thermisch instabil und lassen sich schwer reinigen. Die Polymerisation des unsubstituierten 7-Ringcarbonats ist ca. 35 mal schneller als die des unsubstituierten 6-Rings. Dies ergaben MO-Rechnungen, die einen wesentlich negativeren  $\Delta H_p$ -Wert des 7-Ringcarbonats aufgrund der Ringspannung zeigten<sup>[46]</sup>. Im Gegensatz zum 6-Ring treten bei kationischer ringöffnender Polymerisation des 7-Ringcarbonats keine Ethereinheiten in der Polymerkette auf.

Hayakawa et al.<sup>[47]</sup> haben eine lebende ringöffnende Polymerisation von 1,3-Dioxepan-2-on **15** mit dem kationischen Zirkonkomplex  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  als Katalysator durchgeführt. Die Polymerisation verläuft nach einem kationischen Mechanismus. Die Aktivierung des Monomers findet durch die Anlagerung des Carbonylsauerstoffs an das Zirkoniumkation **31a** statt. Im Kettenwachstumsschritt erfolgt eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung (Schema 5).



**Schema 5:** Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

## **Copolymerisationen der cyclischen Carbonate**

Die verschiedenen Ringcarbonate lassen sich problemlos miteinander zu statistischen oder Blockcopolymeren polymerisieren. Großes Interesse besteht an Copolymeren aus Lactonen mit Carbonaten für den biomedizinischen Bedarf. Durch Copolymerisation können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der teilweise spröden bioabbaubaren Polyester wie Poly(hydroxyalkanoate), Polylactide und Polyglycolide modifiziert werden. Dabei können die Eigenschaften auf die jeweiligen Bedingungen angepasst und der Anwendungsbereich erweitert werden. Gegen Hydrolyse sind die Carbonatgruppen stabiler als die Estergruppen.

Die Copolymerisation von DTC mit  $\epsilon$ -Caprolacton wurde von Höcker et al. mit sec-BuLi als Initiator untersucht<sup>[48]</sup>. Der Carbonatring ist reaktiver als das Lacton, und die Copolymere weisen einen niedrigen Glasübergang von  $-65^{\circ}\text{C}$  und einen Schmelzpunkt im Bereich von  $60^{\circ}\text{C}$  bis  $85^{\circ}\text{C}$  auf<sup>[49]</sup>.

Ein statistisches Copolymer aus TMC mit  $\beta$ -Butyrolacton ändert sein Abbauverhalten gegenüber der enzymatischen Hydrolyse. Während reines PTMC nicht unter diesen Bedingungen abbaubar ist, führt ein Anteil von 20%  $\beta$ -Butyrolacton zu einem bioabbaubaren Copolymer<sup>[50]</sup>. Dies eröffnet für die Copolymerisation gute Perspektiven zur Modifizierung existierender Biomaterialien. DTC wurde mit Pivalolacton<sup>[51]</sup>, (L,L)-Lactid<sup>[52]</sup> und (D,L)-Lactid<sup>[53]</sup> copolymerisiert und untersucht. Dabei lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymere einstellen und auf den jeweiligen Einsatzbereich anpassen.

Das 7-Ringcarbonat wurde von Endo et al. mit  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\delta$ -Valerolacton und *n*-Butylalkohol,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  als Initiatoren zu Blockcopolymeren umgesetzt.

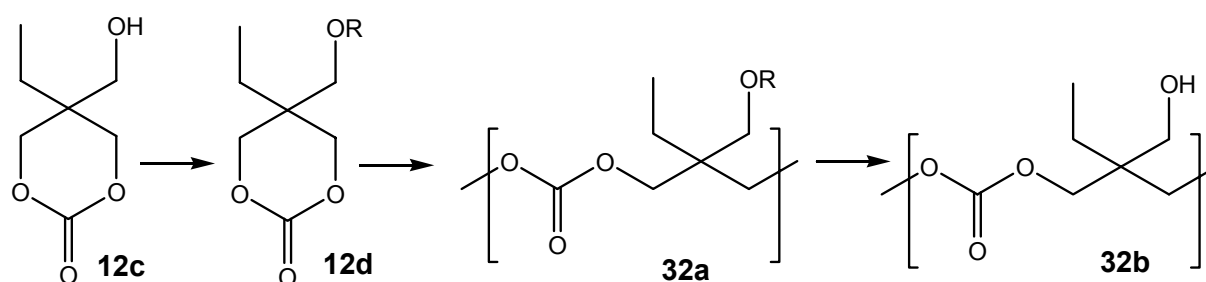
## **Funktionalisierte Polycarbonate**

Um die Anwendungsbereiche von Biomaterialien zu erweitern, werden funktionelle Seitengruppen in das Polymer eingebaut. Durch verschiedenste Funktionalisierungen können Löslichkeit, Bioverträglichkeit und mechanische Eigenschaften verändert werden. Außerdem können funktionelle Seitengruppen zur Bindung von Wirkstoffen oder zur Vernetzung genutzt werden.

Dabei spielen zwei Methoden der Funktionalisierung eine Rolle. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Monomeren mit geschützten funktionellen Gruppen und die zweite Möglichkeit ist die nachträgliche Einführung funktioneller Gruppen in das Polymer.

Die Synthese cyclischer Carbonatmonomere mit funktionellen Gruppen ist komplex und aufwendig, da sie gegenüber Angriffen von Initiatoren oder aktiven Endgruppen geschützt werden müssen, damit es nicht zu Verzweigungen oder Vernetzungen kommt.

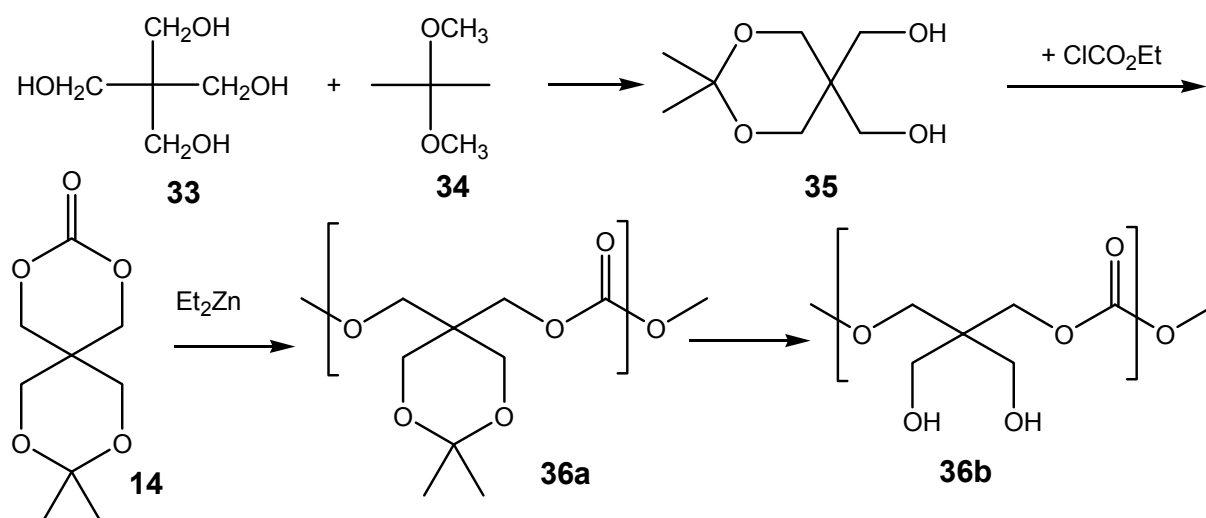
Höcker et al. gelang es, ein Polycarbonat mit Hydroxygruppen **32** in der Polymerkette aus funktionellen 6-Ringcarbonaten **12** zu synthetisieren <sup>[54]</sup> (Schema 6)



**Schema 6:** Synthese von Poly(2-ethyl-2-hydroxymethyltrimethylencarbonat) **32b**

Als Schutzgruppe wurde die Trimethylsilyl-, Benzyloxycarbonyl- oder Phenylcarbamoylgruppen verwendet, die anschließend durch Hydrolyse abgespalten wurde.

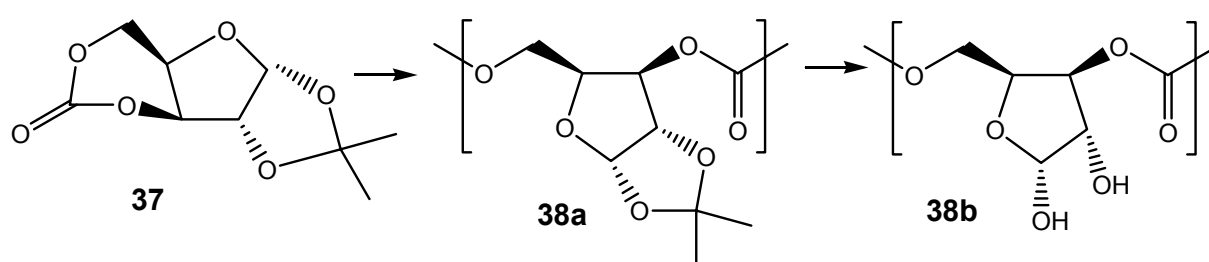
Vandenberg et al. synthetisierte aufbauend auf diese Erkenntnisse ein Polybishydroxycarbonat aus Pentaerythrit **33** <sup>[55]</sup> (Schema 7).



**Schema 7:** Synthese von Poly[2,2-bis(hydroxymethyl)-trimethylencarbonat] **36a**

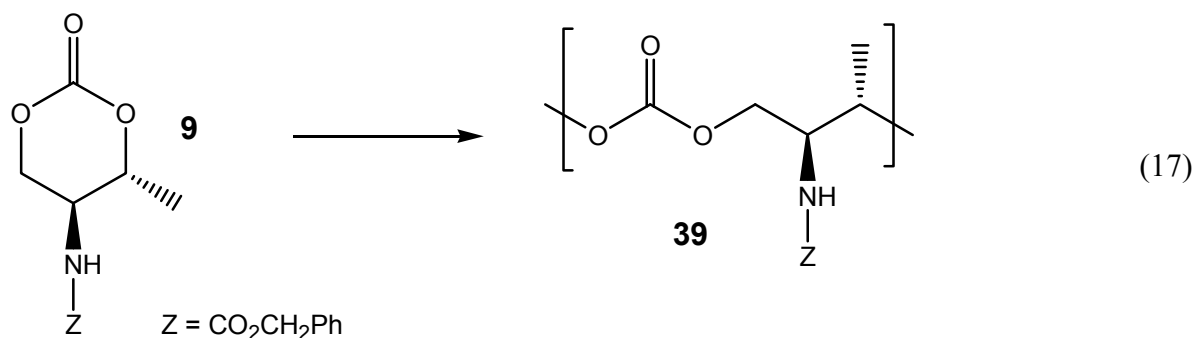
Im ersten Schritt werden zwei Hydroxygruppen durch Acetalisierung **34** geschützt. Die beiden freien Hydroxygruppen werden mit Ethylchloroformiat zum 6-Ringcarbonat **14** umgesetzt, das mit  $\text{Et}_2\text{Zn}$  polymerisiert wird. Anschließende Hydrolyse der Acetalgruppen ergibt Polymer **36** mit zwei Hydroxyeinheiten in der Wiederholungseinheit. Dieses Polymer ist hoch kristallin und hat einen Schmelzpunkt von  $179^\circ\text{C}$ .

Ein weiterer Versuch, Hydroxygruppen mit in die Ketten der Polycarbonate einzubauen, ist die Polymerisation von Carbonaten aus Zuckerbausteinen. Gross et al. synthetisierten ein auf d-Xylolfuranose **37** basierendes Polymer **38**, das nach Entfernen der Schutzgruppen Hydroxygruppen in der Polymerkette aufweist<sup>[56]</sup>(Schema 8).

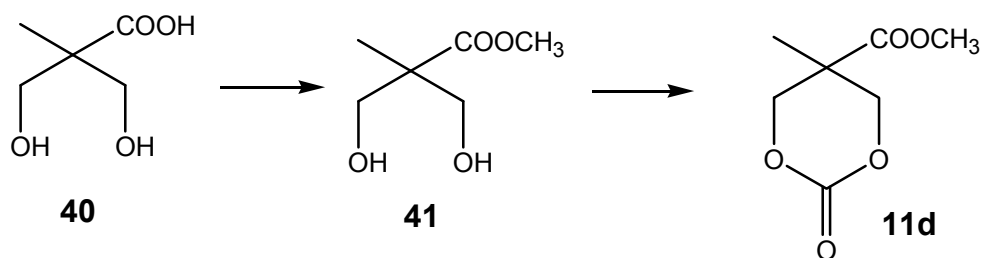


**Schema 8:** Ringöffnende Polymerisation von geschützter d-Xylolfuranose mit anionischen oder koordinativen Katalysatoren

Andere funktionelle Gruppen in der Polymerkette sind erwünscht, und Endo et al. realisierte ein aminosäurehaltiges Polymer<sup>[57]</sup>. Ausgehend von einem 6-Ringcarbonat mit geschütztem Amin **9** erhält er durch ringöffnende Polymerisation mit tert.-BuLi ein optisch aktives funktionelles Polycarbonat **39** (Gl.17).



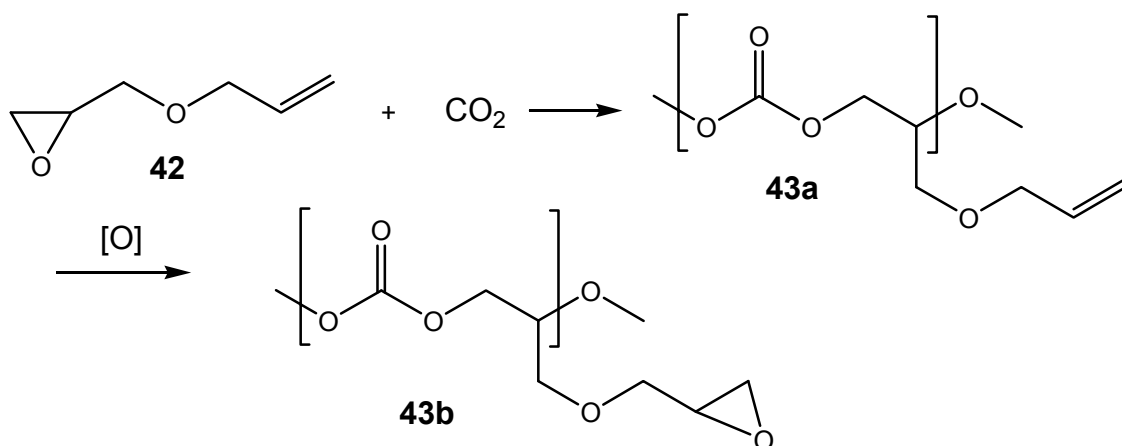
Höcker et al. haben eine Carbonsäure in die Polymerkette eingebaut. Entscheidend war die Synthese des 6-Ringcarbonat 2-Methoxycarbonyl-2-methyltrimethylenecarbonat **11d**. (Schema 9)



**Schema 9:** Synthese des 2-Methoxycarbonyl-2-methyltrimethylencarbonat **11d**

Die Polymerisation läuft mit guten Ausbeuten in Toluol mit *sec*-BuLi als Initiator ab.

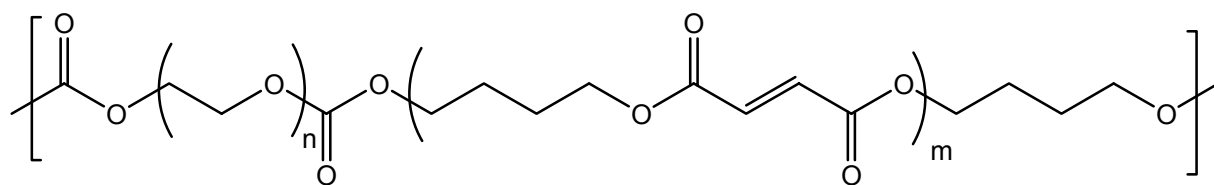
Eine andere Möglichkeit, zu funktionellen Polycarbonaten zu kommen, ist die nachträgliche Funktionalisierung. Dazu synthetisierten Listos et al. ein Polycarbonat mit Allylgruppen **43**, die anschließend epoxidiert wurden<sup>[58]</sup> (Schema 10).



**Schema 10:** Synthese von funktionalisiertem Polycarbonat **43**

Die Monomere **42** können mit Butylglycidylether oder Isopropylglycidylether copolymerisiert werden; als Katalysator dient ZnEt<sub>2</sub>/pyrogallol.

Bei der Synthese von Polyester-carbonaten (Abb. 3) aus Fumarsäure oder Maleinsäure mit Polyethylenglycol werden Polymere mit Vinylgruppen in der Hauptkette erhalten, die epoxidiert werden können<sup>[59]</sup>.



**Abb. 3:** Struktur eines Polyester-Polycarbonats mit Vinylgruppen

## 1.4 Polymere für medizinische Anwendungen

Polymere Werkstoffe haben in der Medizin ein großes Anwendungsspektrum. Aufgrund ihrer Materialeigenschaften, niedrigen Preise und einfachen Sterilisation werden Polymere für Verpackungsmaterial, Einwegspritzen, Container, Röhrchen und verschiedenartiger Membranen und Barrieren eingesetzt. In der Medizin allein wurden in den Vereinigten Staaten im Jahr 2000 geschätzte 1,5 Millionen Tonnen an Polymeren jährlich verbraucht<sup>[60]</sup>.

Vor dem Hintergrund langer Wartelisten für Organtransplantationen und enormer Kosten für die entsprechenden Operationen arbeiten Forscher in aller Welt an Alternativen für die Bereitstellung von Organ- und Gewebematerial. Dabei könnten medizinische Polymere eine wichtige Rolle spielen. Ihnen steht somit ein riesiges Marktpotential offen. Entsprechend groß ist trotz aller Risiken und Unsicherheiten das kommerzielle Interesse<sup>[61]</sup>.

Während die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Polymeren über weite Bereiche gezielt steuerbar sind, kann eine Vorhersage der Wechselwirkungen mit dem Organismus, wie den Proteinen aus Blut und anderen Körperflüssigkeiten und den Zellen in Blut und Gewebe nicht gemacht werden. Hier stellt der Organismus hohe Anforderungen an die Biokompatibilität der Materialien.

Entsprechend einer älteren Definition der Biokompatibilität werden folgende Anforderungen an ein Polymer gestellt („No-definition“):

- keine thrombogenen, toxischen, allergischen, entzündlichen Reaktionen
- keine Zerstörung von Zellen
- keine Schädigung von Plasmaproteinen und Enzymen
- keine krebsbildenden Effekte
- keine Veränderungen des umgebenden Gewebes

Nach moderner Auffassung wird Biokompatibilität folgendermaßen definiert: “Biocompatibility is the ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application“<sup>[62]</sup>. Gemäß dieser Definition bedeutet Biokompatibilität nicht nur das Ausbleiben von Störungen und Folgeschäden des biologischen Systems, sondern die Fähigkeit des Biomaterials, mit dem biologischen System aktiv zu interagieren.

Viele der in der Medizin angewandten Polymere sind hydrophob, was bei ihrem Einsatz als Implantatwerkstoff im Gewebe mit Blutkontakt eine negative Antwort des Immunsystems und von Zellen zur Folge haben kann. Dies kann sich beispielsweise in einer Wachstumshemmung und dem Verlust der Funktion von Zellen äußern. Dabei spielen die

Oberflächeneigenschaften der Materialien eine entscheidende Rolle. Viele Polymere sind auf Grund ihrer Hydrophobie und anderer Eigenschaften weder ausreichend blut- noch gewebeverträglich. Um Polymere mit unzureichender Biokompatibilität dennoch nutzen zu können, stellt die Oberflächenmodifizierung durch Plasma- oder Corona-Behandlung<sup>[63, 64]</sup> eine Möglichkeit dar. Außerdem finden Oberflächenmodifizierungen für die Anpassung von Polymeren an den Blutkontakt mit Heparin, oder Hirudin als Inhibitoren des Gerinnungssystems statt<sup>[65]</sup>.

In der Chirurgie als Langzeitimplantate eingesetzten Polymere sollen eine unveränderte Stabilität haben, während bioresorbierbare<sup>[62]</sup> Polymere andere Anwendungen in der Medizin finden, z. B.:

- als chirurgisches Nahtmaterial<sup>[66]</sup>
- bei der Osteosynthese als Ersatz für Metallimplantate<sup>[67, 68]</sup> (z. B. Knochenschienen und Schrauben)
- als Folien oder textile Flächengebilde<sup>[69]</sup>
- Gerüststrukturen für die Züchtung neuen Gewebes.

Die Verwendung abbaubarer Biomaterialien zur Herstellung temporärer chirurgischer Implantate hat den Vorteil, daß diese Implantate nach erfolgter Heilung nicht in einer zweiten Operation entfernt werden müssen; die entstandenen Abbauprodukte werden vom Körper metabolisiert und ausgeschieden.

Ein angestrebtes Ziel in der Medizin ist es kranke Organe mit Hilfe von Polymeren zu ersetzen. Große Probleme bereiten der medizinischen Wissenschaft Abstoßungsreaktionen des Immunsystems bei Transplantationen von Herz, Nieren und Leber. Als dies Problem gelöst wurde, begann eine Welle von Transplantationen, die vielen Patienten das Leben rettete. Der Bedarf an Organen ist jedoch deutlich größer als das Angebot, so daß die Synthese künstlicher Organe eine Vision ist<sup>[70]</sup>.

Die Benutzung von Polymergerüsten dient als Basis für die Züchtung von Geweben, Knochen, Knorpel und Haut. Desweiteren werden resorbierbare biokompatible Polymere als Wirkstoffträger eingesetzt (Drug Delivery Systeme).

## **Drug Delivery Systeme**

Die Anwendungsbereiche von Drug Delivery Systemen reichen von Haushalt, Agrarwirtschaft bis zum Hauptanwendungsgebiet der Pharmazie. Die Anfänge von Drug Delivery Systemen in der Pharmazie lassen sich bis Anfang 1950 zurückverfolgen, wo sie

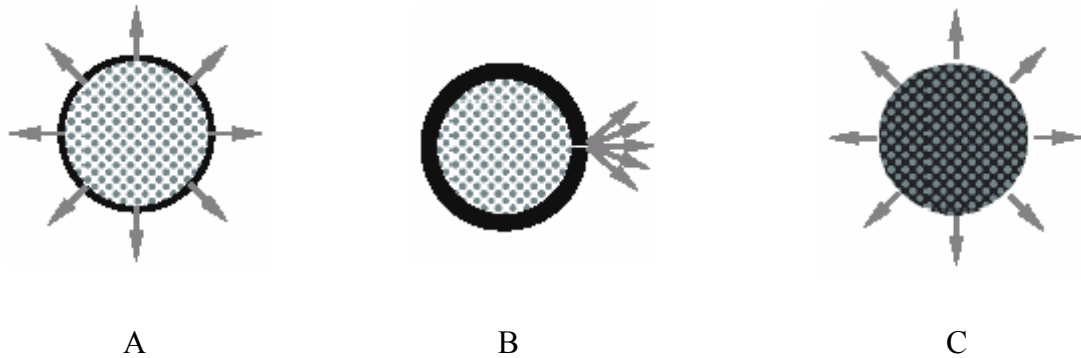
bereits in Tablettenform zur oralen Einnahme existierten<sup>[71, 72]</sup>. Etwa zum gleichen Zeitraum fanden Drug Delivery Systeme in der Agrarwirtschaft Verwendung als Düngungsmittel<sup>[73, 74]</sup>. Die Systeme, die auf schlechter Wasserlöslichkeit, dem Ionenaustauschprinzip und auf Diffusion beruhen, waren von äußeren Einflüssen abhängig, so daß eine kontrollierte Wirkstoffabgabe nicht möglich war. 1970 wurde ein Polymer auf Lactid-Basis als Drug Delivery System eingesetzt, das abbaubar ist. Dieser Durchbruch war der Beginn einer Reihe von Entwicklungen neuer Materialien und Systeme. Das in den 1960er und 1970er Jahren verwendeten Poly(hydroxyethylmethacrylat) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere sind nicht bioabbaubar und bergen deshalb das Risiko der Toxidierung<sup>[75, 76]</sup>.

Die großen Anwendungsmöglichkeiten von kontrollierten Drug Delivery Systemen in der Medizin und die beträchtlichen Einsparungen im Gesundheitswesen machen die Entwicklung neuer Systeme interessant. Marktforschungsberichten<sup>[77]</sup> zu Folge hat dieser Sektor die größten Wachstumschancen. Alleine der weltweit jährliche Zuwachs liegt bei 15%, und bei einem Umsatz von US\$ 50 Milliarden im Jahr 2000 wird die US\$ 100 Milliarden-Schallmauer im Jahr 2005 erreicht. Damit ist der Drug Delivery Sektor der größte Wachstumsmarkt im Pharmabereich und soll die kommenden Verluste durch auslaufende Patente von wichtigen Medikamenten auffangen.

Drug Delivery Systeme haben zwei entscheidende Funktionen. Sie sollen erstens den Wirkstoff zum Einsatzort transportieren und dort kontrolliert freisetzen. Die Applikation kann entweder intravenös, transdermal oder oral geschehen, wobei prinzipiell unterschieden wird zwischen lösungsmittelaktivierter und diffusions- bzw. chemisch/enzymatisch kontrollierter Freisetzung<sup>[78-85]</sup>.

Durch die kontrollierte Freisetzung wird die Wirkstoffkonzentration im Organismus über einen langen Zeitraum innerhalb des therapeutisch optimalen Rahmens gehalten und Nebenwirkungen, die durch eine Überdosierung des Wirkstoffes hervorgerufen werden, können vermieden werden. Zudem kann die Applikationshäufigkeit verringert, damit Kosten gespart und dem Patienten Komfort geboten werden. So gibt es z.B eine Zusammenarbeit zwischen dem Pharmaunternehmen Pfizer und dem Chemieunternehmen Aventis, die ein inhalierbares Insulin-Produkt entwickeln. Das Unternehmen 3M kooperiert mit dem Purdue Pharmaunternehmen und entwickelt Pflaster, die ein Schmerzmittel transdormal über einen langen Zeitraum abgeben können. Diese und noch weitere Kooperationen versuchen mit der Entwicklung von neuartigen Drug Delivery Systemen die herkömmlichen Medikamentenapplikation zu ersetzen<sup>[77]</sup>.

In der Vergangenheit ist der Bereich des Drug Delivery durch Polymere am häufigsten untersucht worden. Abb.4 zeigt die wichtigsten Konzepte von Delivery Systemen auf Polymerbasis.



**Abb.4:** Drug Delivery Systeme: A-Reservoir-; B-Membran-; C-Matrix-System

In Abb.4 A ist ein Reservoir-System dargestellt, wo der Wirkstoff von einer Membran umgeben ist, durch die er langsam hindurchdiffundiert<sup>[86]</sup>. Das osmotische System in Abb.4 B hat eine semipermeable Membran, in der sich mit Hilfe eines Laserstrahls erzeugte Öffnungen befinden. Da der Wirkstoff einen osmotischen Druck erzeugt, dringt Wasser ein und der Wirkstoff diffundiert durch die Öffnungen langsam heraus. Diese beiden Systeme gewährleisten eine hohe Dosiergenauigkeit, jedoch können mechanische Beschädigungen der Membran zu einer unerwünschten Spontanfreisetzung des Wirkstoffs führen. Als Beispiel dient das Produkt Norplant<sup>®</sup>, das aus kleinen Silikonkapseln über einen Zeitraum von 5 Jahren ein Kontrazeptivum freisetzt<sup>[87]</sup>. Diffusionskontrollierte Systeme haben den Nachteil, dass sie nicht aus bioabbaubaren Polymeren bestehen und auf Grund der Porengröße nur für Wirkstoffe kleiner 400 Da geeignet sind.

Das in Abb.4 C dargestellte Matrixsystem umgeht dieses Problem, indem der Wirkstoff gleichmäßig im Polymer verteilt ist<sup>[88, 89]</sup>. Die als Matrices verwendeten Polymere sind bioabbaubar. Der Freisetzungsmechanismus der entsprechenden Matrixsysteme ist komplexer geworden, da nicht die Diffusion des Wirkstoffs, sondern auch der Abbaumechanismus des Polymers die Freisetzungsrates bestimmt<sup>[90]</sup>.

Die Auswahl von geeigneten Polymeren ist groß, aber alle haben die folgenden Kriterien zu erfüllen. Sie müssen biokompatibel und bioabbaubar sein, die Abbauprodukte müssen vom Körper ausgeschieden werden können und dürfen nicht toxisch sein, dabei soll die Abbauprodukte in einem bestimmten Rahmen liegen. Die bioabbaubaren Polymere können eingeteilt werden

in natürliche Polymere, modifizierte natürliche Polymere und synthetische Polymere. Bei den natürlichen Polymeren sind Collagen<sup>[91]</sup>, Cellulose und Chitosan für Drug Delivery untersucht worden. Ein großes Problem ist die lange Abbaupzeit dieser natürlichen Polymere, daher modifiziert man sie mit chemischen und enzymatischen Methoden, um polare funktionelle Gruppen einzubauen.

Verschiedene synthetische Polymere sind in der Literatur aufgezählt und finden Anwendung in Drug Delivery Systemen<sup>[92, 93]</sup>.

1. Polyanhydride
2. Polyester (PLGAs)
3. Polycaprolacton
4. Polyurethane
5. Polyphosphorsäureester
6. Polyphosphazene

Die häufigste Anwendung finden Polylactate, zu denen die Copolymere aus Milchsäure und Glykolsäure, die sog. PLGAs, gehören. Ihr *in vivo* Abbau erfolgt durch eine nicht-enzymatische Hydrolyse der Esterbindung, wobei die Abbauprodukte mit den physiologischen Ausgangssubstanzen übereinstimmen. Durch Variation des Verhältnisses von Milch- zu Glykolsäure können Polymere mit nahezu beliebigen Abbaugeschwindigkeiten synthetisiert werden. Beispielsweise bilden Mikrokapseln aus PLGA die Grundlage für das injizierbare Delivery System Lupron Depot<sup>®</sup>, das den gegen Prostatakrebs eingesetzten Peptidwirkstoff Leuprolidacetat über einen Zeitraum von 4 Wochen freisetzt<sup>[94, 95]</sup>.

Diese Mikroverkapselung ist jedoch nicht die Lösung für alle Wirkstoffe auf Polypeptid- oder Proteinbasis. Da eine definierte Tertiärstruktur für die biologische Aktivität wichtig ist, führt die Verwendung von organischen Lösungsmitteln, hohen Temperaturen und Ultraschall bei der Mikroverkapselung häufig zu einer Denaturierung der Proteine<sup>[96]</sup>.

Bei Verwendung von Implantaten, die unter milden Bedingungen hergestellt werden, konnte am Beispiel des Interferons die Denaturierung verhindert werden<sup>[97]</sup>.

Ein weiterer Aspekt ist die Änderung der Bedingungen während des Abbauprozesses. Die zur Verkapselung häufig verwendeten PGLAs werden zu sauren Monomeren oder Oligomeren zersetzt, so daß der eingeschlossene Wirkstoff zum Ende hin andere Bedingungen hat als am Anfang. Zudem kann die partielle Hydratation, die das System auf Basis von hydrophoben Polymeren im Körper erfährt zu einer irreversiblen Aggregation der eingesetzten Wirkstoffe führen<sup>[98]</sup>.

Dennoch gibt es Beispiele für erfolgreiche Systeme für Proteinwirkstoffe. 1997 gelang es, ein Wachstumshormon zu stabilisieren, indem es mit Zink in einen unlöslichen Komplex überführt wurde, bevor es in PGLA-Mikrokapseln eingeschlossen wurde. So konnte 30 Tage lang nach Applikation das biologisch aktive Hormon im Blutserum von Versuchstieren nachgewiesen werden<sup>[99, 100]</sup>.

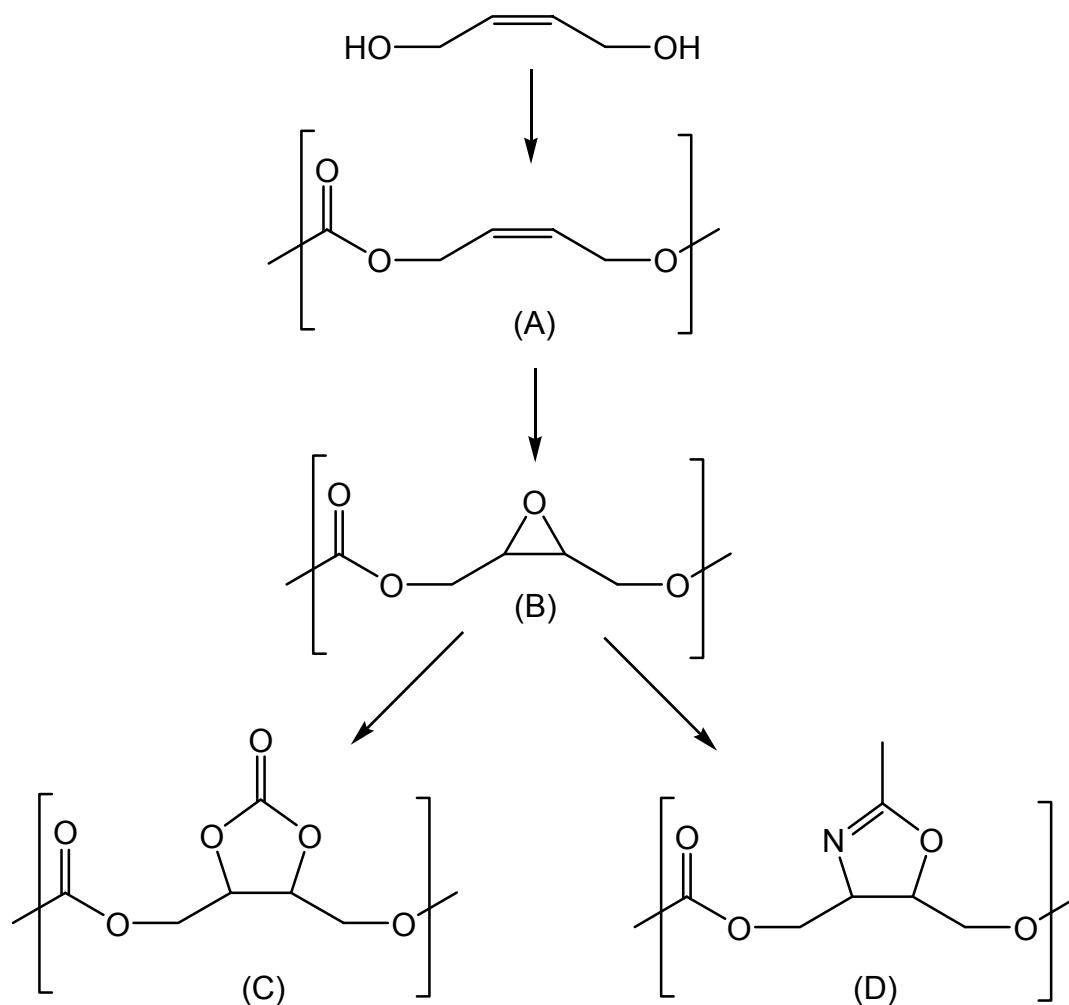
Im Aktivitätsverlust der Proteinwirkstoffe bei der Entwicklung neuer Delivery Systeme liegen die meisten Probleme. Da es für einige Wirkstoffe nur Einzellösungen gibt, liegt der Schwerpunkt in Zukunft auf der Entwicklung von moderaten Formulierungsprozessen, um die speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Peptid- und Proteinwirkstoffe zu berücksichtigen.

In dieser Hinsicht ist die Bindung des Wirkstoffs an das Polymer von großem Interesse. Dabei scheinen neben kovalenten Bindungen ionische Wechselwirkungen zwischen Wirkstoff und Polymer eine gute Möglichkeit zu sein.

Biokompatible Polymere müssen für die jeweilige Anwendung geeignete, besser noch maßgeschneiderte mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Durch die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Polymere können die Anforderungen nicht ausreichend erfüllt werden, so daß die Entwicklung neuer bioresorbierbarer bzw. biokompatibler Polymere von großem Interesse ist.

## 1.5 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese Polycarbonaten (A) aus cis-1,4-But-2-endiol und die weitere Funktionalisierung der Polymerkette mit dem Ziel der kovalenten Fixierung von Wirkstoffen. Aus den Polycarbonaten (A) mit C-C Doppelbindungen sollen Polycarbonate (B) mit Epoxidgruppen hergestellt werden. Diese wiederum sollen Ausgangspunkt für die Polycarbonate (C) und (D) sein.



**Schema 11:** Allgemeine Darstellung der in der Arbeit verfolgten Zielsetzung.

Zur Herstellung von Copolymeren sollen die Monomere 1,4-Butandiol, Diethylenglycol, Neopentylglykol, Diethylenglycol-bischloroformiat, Dimethyltrimethylencarbonat (DTC) und  $\epsilon$ -Caprolacton mit cis-1,4-But-2-endiol copolymerisiert werden.

## 2 Hauptteil

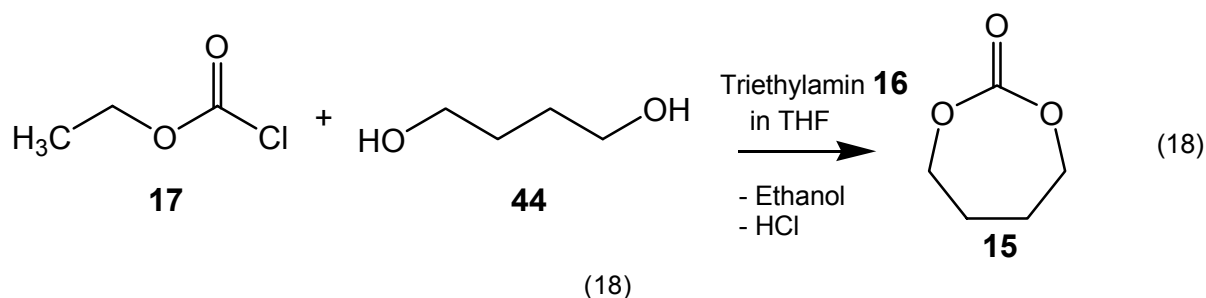
### 2.1 Monomersynthesen

Formal lassen sich aliphatische Polycarbonate ausgehend von Diolen und Kohlensäurederivaten in einer Polykondensationsreaktion aufbauen. Die dabei verwendeten Diole und Kohlensäurederivate sind alle käuflich zu erwerben, bedürfen aber einer Reinigung. Einzig das Epoxybutandiol und verschiedene Dicarbonate werden synthetisiert.

Die zweite Möglichkeit der Synthese aliphatischer Polycarbonate ist die ringöffnende Polymerisation. Die entsprechenden cyclischen Carbonate werden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt.

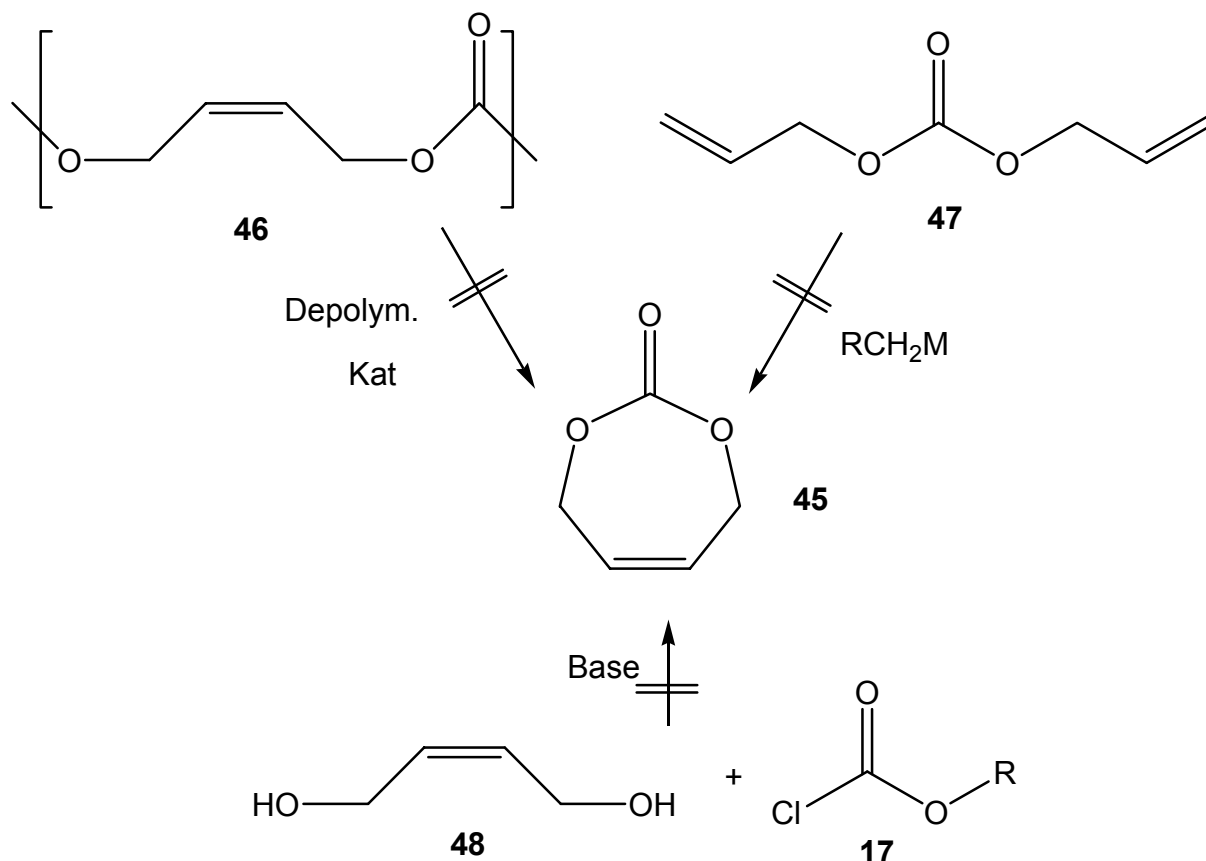
#### 2.1.1 Darstellung des cyclischen 1,4-Butancarbonats

Das cyclische 1,4-Butancarbonat (**15**) wurde in der Arbeitsgruppe Endo erstmals synthetisiert und die ringöffnende Polymerisation untersucht. Die Synthese erfolgt aus Ethylchloroformiat (**17**) und 1,4-Butandiol (**44**) bei RT in THF, wobei Triethylamin (**16**) als Base zum Abfangen der entstehenden Salzsäure verwendet wird<sup>[101]</sup>. Nach dem Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene ölige Produkt aus Ether/THF umkristallisiert. Man erhält das cyclische Butancarbonat als weiße nadelförmige Kristalle in 13% Ausbeute.



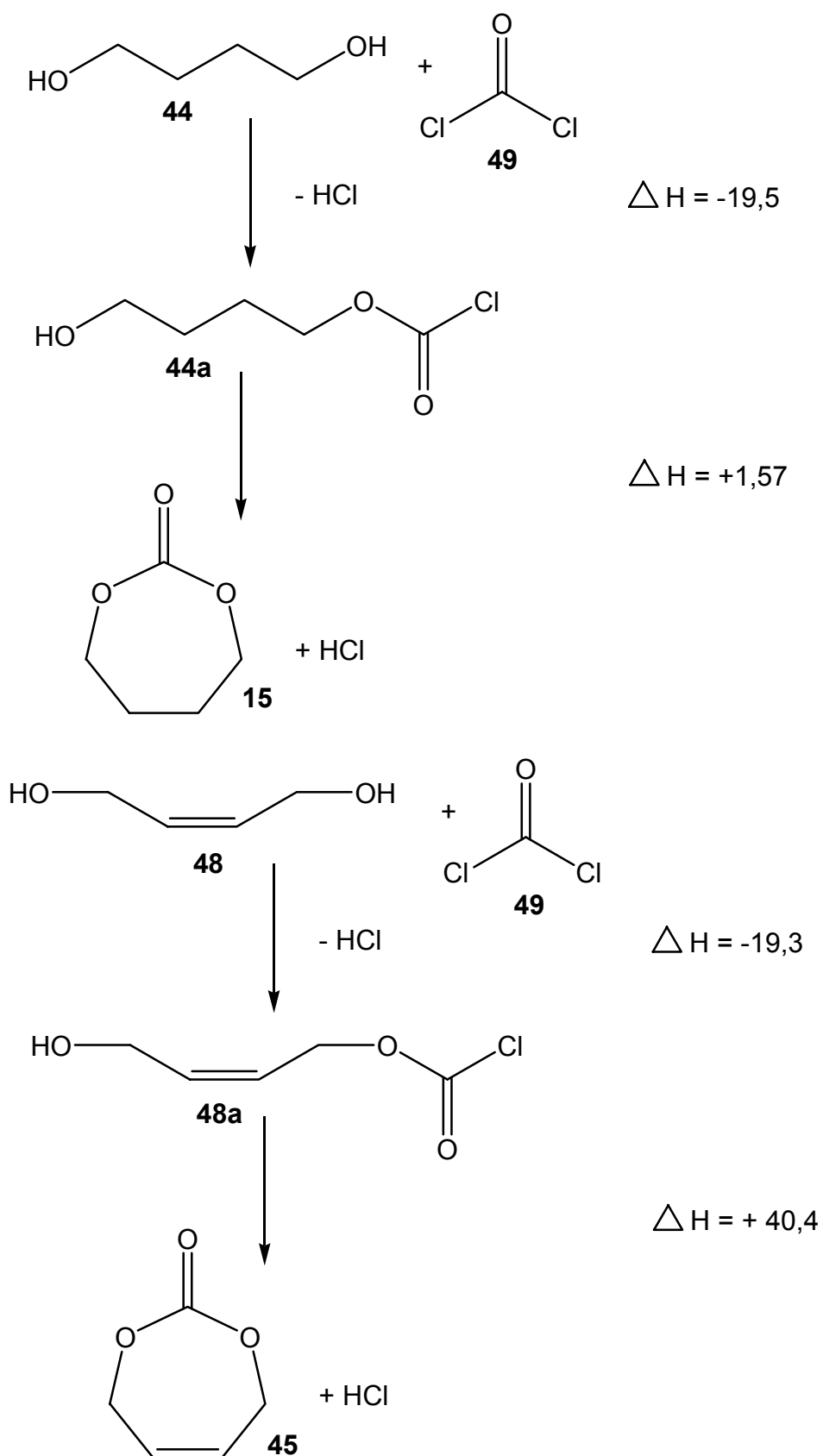
Analog der Vorschrift für das gesättigte 7-Ringcarbonat wird versucht, ausgehend von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) ein ungesättigtes 7-Ringcarbonat (**45**) zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit verschiedenen Chloroformiaten unter Verwendung von unterschiedlichen Basen kommt es zur Bildung von oligomeren Carbonaten, aber nicht zum Cyclus. Die Depolymerisation der linearen Polycarbonate (**46**) mit verschiedenen Katalysatoren führt nicht zum cyclischen Carbonat. Der Versuch, über eine

Ringschlußmetathese das gewünschte ungesättigte 7-Ringcarbonat (**45**) zu erhalten, erweist sich ebenfalls als ungeeignet (siehe Schema 12)



Schema 12: Versuche zur Darstellung von ungesättigtem 7-Ringcarbonat (**45**)

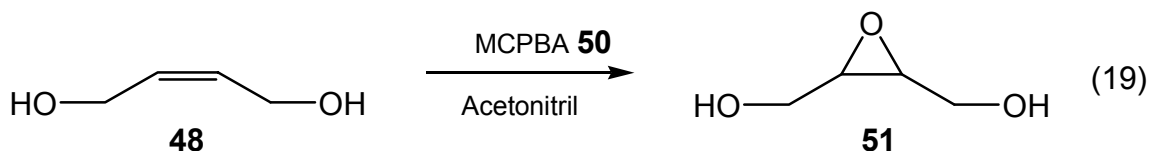
Parallel zu den präparativen Untersuchungen werden auch Abinitio-Berechnungen zur Bildung der cyclischen Carbonate **15** und **45** durchgeführt. Aus den erhaltenen Energien läßt sich erklären, daß die Bildung aus thermodynamischer Sicht beim gesättigten Cyclus **15** mit schlechten Ausbeuten gelingt, nicht aber beim ungesättigten Cyclus **45**. Zur Vereinfachung der Abinitio-Berechnung verwendet man Phosgen (**49**) anstatt der im Labor eingesetzten Chloroformiate (Schema 13). Der erste Reaktionsschritt ist exotherm, während der Ringschluß leicht endotherm verläuft. Bei Verwendung von cis-But-2-endiol (**48**) bleibt der erste Reaktionsschritt mit  $\Delta H = -19,3 \text{ J/g}$  exotherm, während der Ringschluß ein  $\Delta H = +40,4 \text{ J/g}$  aufweist. Dieser hohe positive  $\Delta H$ -Wert läßt auf eine aus thermodynamischer Sicht hohe Ringspannung schließen und verhindert die Synthese des ungesättigten Ringcarbonats.



Schema 13: Ab-Initio-Berechnung für die 7-Ringcarbonate

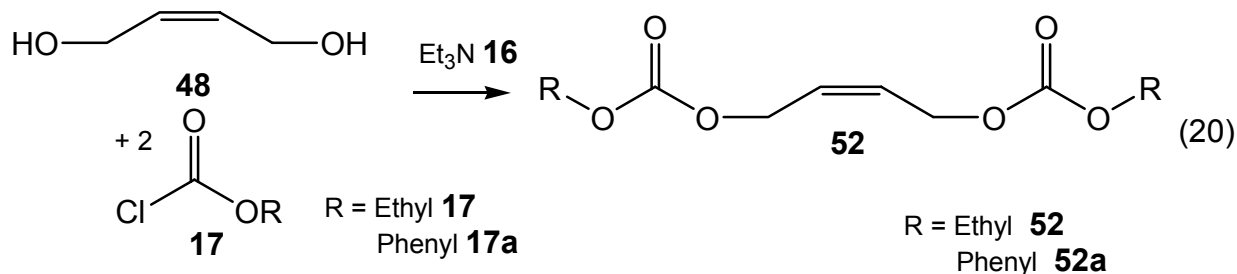
### 2.1.2 Darstellung von 2,3-Epoxy-1,4-butandiol

Die Synthese von 2,3-Epoxy-1,4-butandiol (**51**) aus cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit MCPBA (**50**) ist literaturbekannt<sup>[102]</sup>. Die Reaktion findet über 3 Tage bei RT in Acetonitril statt, und nach wässriger Aufarbeitung erhält man durch Gefriertrocknung ein weißes flockiges Pulver in 90% Ausbeute.



### 2.1.3 Darstellung von Dicarbonaten

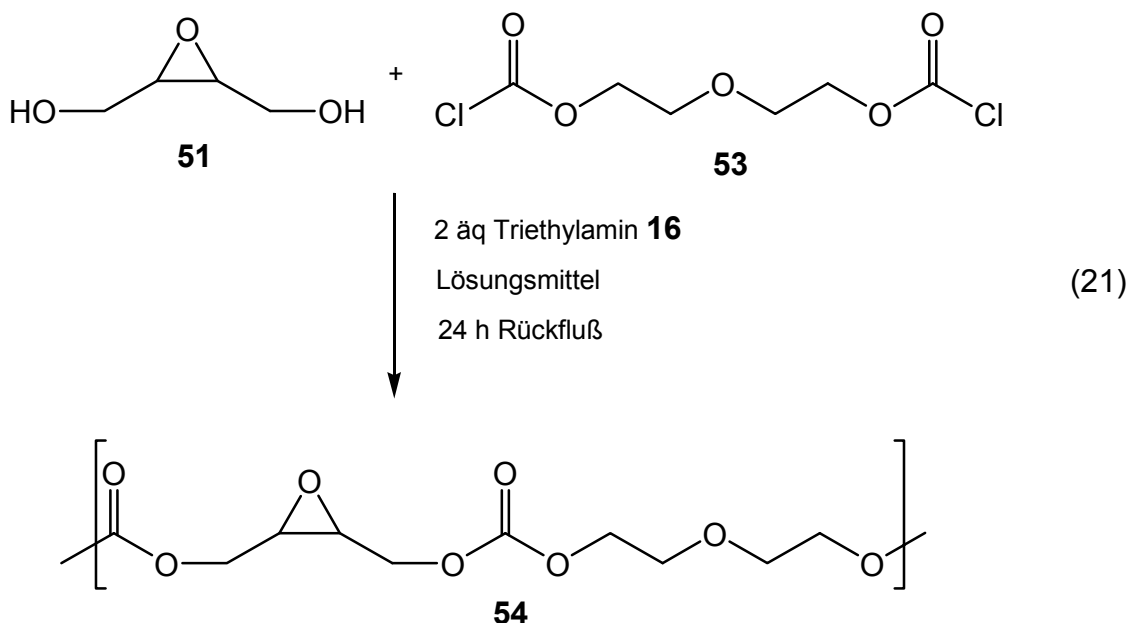
Die Umsetzung von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit 2 Äquivalenten Chloroformiat (**17**) führt zu den Dicarbonaten **52**.



Bei Verwendung von Phenylchloroformiat (**17a**) erhält man ein Dicarbonat mit Phenylendgruppen (**52a**), die als gute Abgangsgruppen in Polykondensationsreaktionen bekannt sind. Das Dicarbonat mit Ethylendgruppen (**52**) dient als Modellsubstanz.

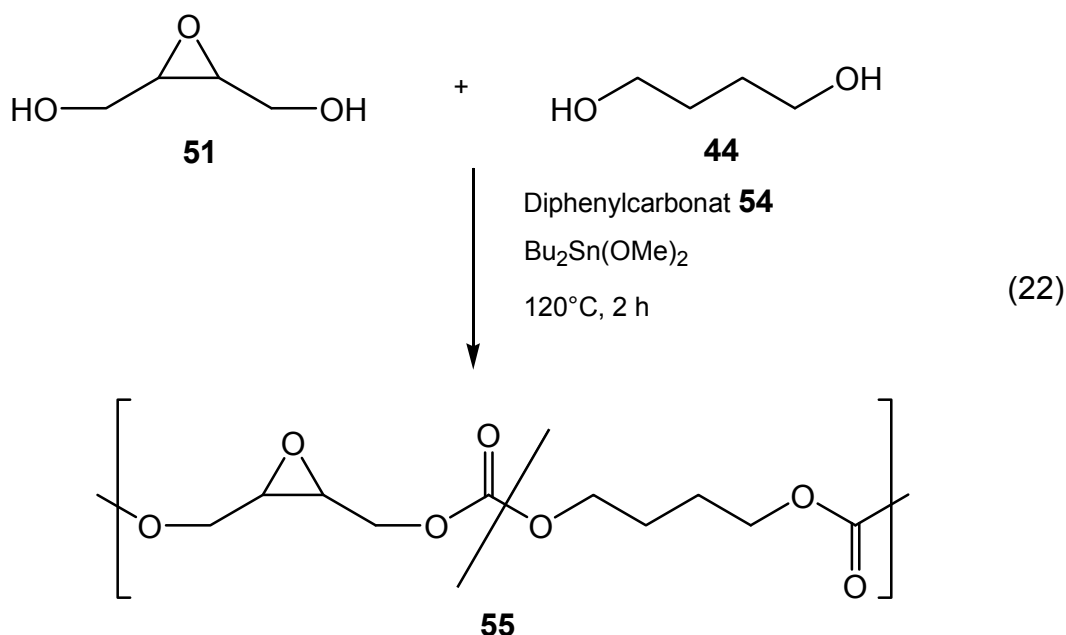
## 2.2 Polymerisationsversuche von 2,3-Epoxy-1,4-butandiol

Für die Darstellung von Polymeren mit epoxidierten Einheiten soll das epoxidierte cis-1,4-But-2-endiol (**51**) mit dem Diethylenglycolbischloroformiat (**53**) in Lösung polykondensiert werden. Zum Abfangen der entstehenden Säure wird Triethylamin (**16**) als Base eingesetzt. Die Reaktion erfolgt während 24 h unter Rückfluß.



Das 2,3-Epoxy-1,4-butandiol (**51**) ist im Gegensatz zu cis-1,4-But-2-endiol (**48**) in THF unlöslich. Bei der Reaktion in THF reagieren die eingesetzten Monomere nicht miteinander und bleiben bei der Aufarbeitung zurück. In den Lösungsmitteln Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Acetonitril liegt eine homogene Lösung vor, aber es werden nur Oligomere gebildet.

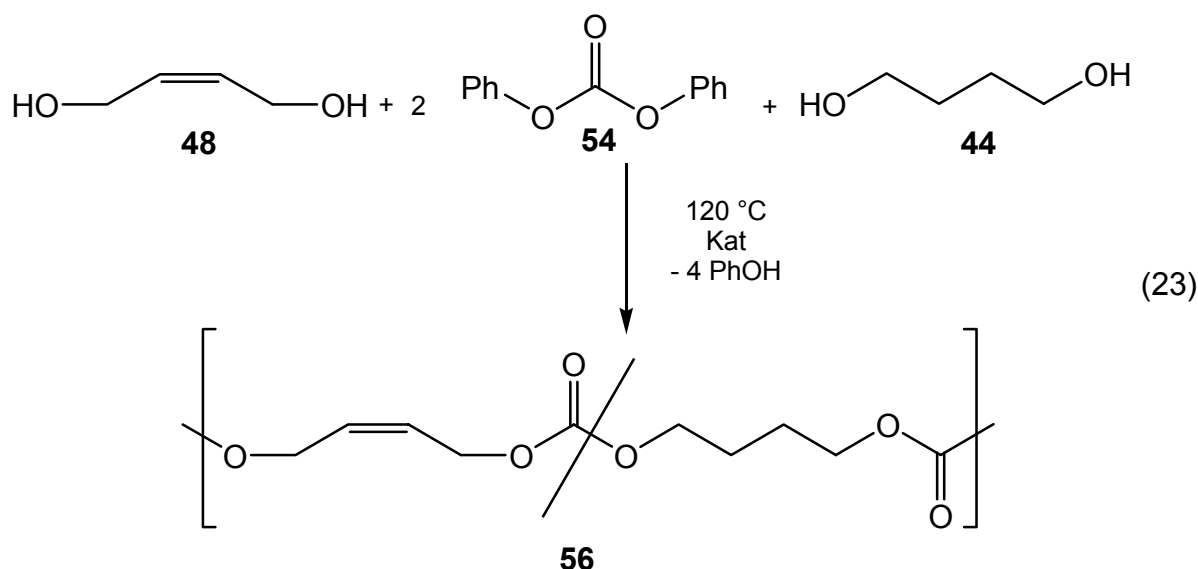
Eine andere Möglichkeit der Polymerisation von 2,3-Epoxy-1,4-butandiol (**51**) ist die Copolykondensation mit anderen Diolen und Diphenylcarbonat (**54**). Diese Polykondensation wird bei 120°C in der Schmelze mit verschiedenen Sn-Katalysatoren durchgeführt, wobei das entstandene Phenol im HV abdestilliert wird.



Im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann man den Signalen kein einheitliches Produkt zuordnen. Durch GPC wird ein  $M_n$  von 6.700 und ein Polydispersitätswert von  $D = 3,8$  erhalten. Diese breite Molekulargewichtsverteilung deutet auf viele Nebenreaktionen hin. Die Polykondensation in der Schmelze ist unter diesen Bedingungen möglich, aber das Epoxid bleibt unter diesen drastischen Bedingungen nicht erhalten. Es kann kein einheitliches Polymer aus dem Epoximonomeren synthetisiert werden. Im Folgenden wird der zweite Weg beschrieben, auf dem erst das cis-1,4-But-2-endiol (**48**) polymerisiert und anschließend epoxidiert wird.

### 2.3 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)]

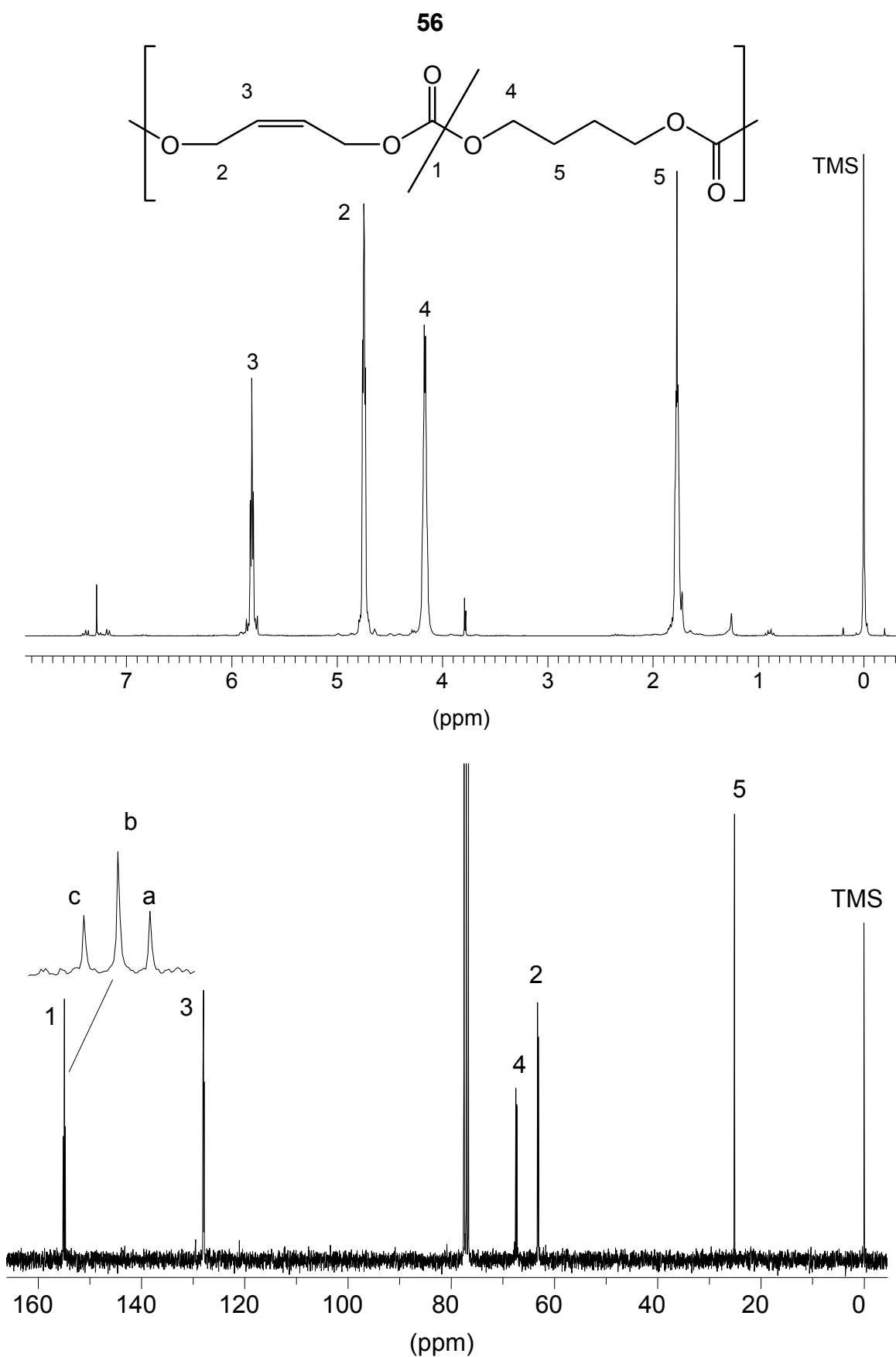
Die Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit Diphenylcarbonat (**54**) und Sn-Katalysatoren führt zu nicht löslichen Polycarbonaten<sup>[103]</sup>. Die Copolymerisation mit 1,4-Butandiol (**44**) verändert die physikalischen Eigenschaften und ermöglicht die Löslichkeit in z.B. Dichlormethan. Die Polykondensation findet in der Schmelze bei  $120^\circ\text{C}$  mit Sn-Katalysatoren statt, wobei entstehendes Phenol im HV abdestilliert wird (Tab.1)



**Tab.1:** Beispiele von Polykondensationen zu Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)]

| Nr. | Kat                                  | $M_n$  | D    | Ausbeute |
|-----|--------------------------------------|--------|------|----------|
| 1   | $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ | 8.900  | 1,75 | 78%      |
| 2   | $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ | 9.600  | 1,73 | 83%      |
| 3   | $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Lau})_2$ | 8.400  | 1,91 | 73%      |
| 4   | $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ | 12.000 | 1,98 | 77%      |

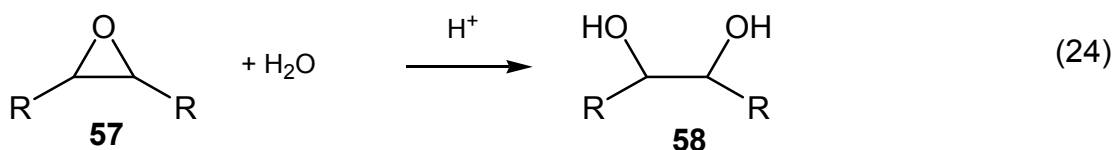
Abb. 5 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Copolymeren von Versuch 4 aus Tab. 1. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der Buten-Einheiten bei  $\delta_{\text{H}} = 5,79$  ppm (3) für die Vinylprotonen im Verhältnis 1:2 zu den Methylenprotonen bei  $\delta_{\text{H}} = 4,74$  (2) ppm auf. Durch Vergleich der Integrale der Methylenprotonen von den Butan-Einheiten bei  $\delta_{\text{H}} = 4,17$  ppm (4) oder  $\delta_{\text{H}} = 1,77$  ppm (5) ergibt sich für das Copolymer (56) ein Verhältnis der beiden Monomere von 1:1. Hierbei wird keins der beiden Diole bevorzugt eingebaut, und es entsteht ein statistisches Copolymer. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird dies durch die Aufspaltung des Carbonylsignals (1) bei  $\delta_{\text{C}} = 154,9$  ppm in drei Signale zum Verhältnis 1:2:1 verdeutlicht, die den drei möglichen Diaden zugeordnet werden:  $\delta_{\text{C}} = 154,71$  ppm für die PcBC-Homodiade (a),  $\delta_{\text{C}} = 154,93$  ppm für die PcBC-PBaC-Heterodiade (b) und  $\delta_{\text{C}} = 155,15$  ppm PBaC-Homodiade (c).



**Abb.5:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Copoly[(butencarbonat)-*stat*-(butancarbonat)] in  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.4 Epoxidierung der Buten-Einheiten

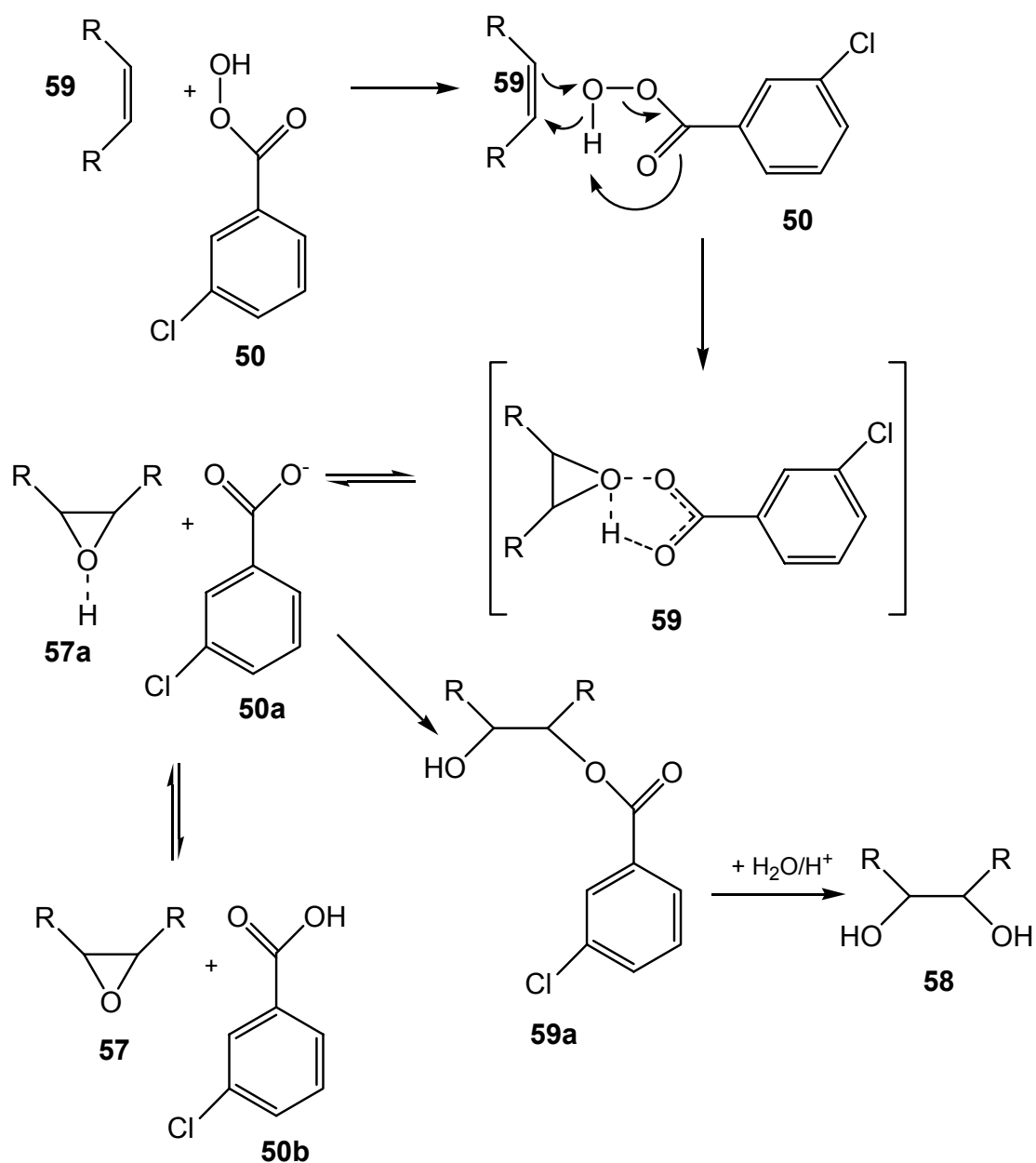
Epoxide sind wertvolle Zwischenprodukte, da sie durch Ringöffnung mit Nucleophilen den Zugang zu einer Menge anderer Verbindungsklassen erlauben, wie z.B. vicinale Diole, Alkohole und Ether. Die hohe Ringspannung der Oxacyclopropane erklärt die Ringöffnungsreaktion<sup>[104]</sup> der im allgemeinen relativ inerten Ether. Durch Behandlung der Ether mit Wasser in Gegenwart katalytischer Mengen Säure oder Base erhält man die entsprechenden Diole (Gl. 24). Die Ringöffnung verläuft nach einem S<sub>N</sub>2- Mechanismus.



Trotz vieler neuentwickelter Oxidationsmethoden spielt die Nutzung von Persäuren zur Epoxidierung von Alkenen<sup>[105]</sup> noch immer eine wichtige Rolle. Bei der als Prilezhaev-Reaktion bekannten Epoxidierung wird das elektrophile Sauerstoff-Atom der Persäure auf die Doppelbindung des Alkens übertragen. Elektronenziehende Substituenten an der Persäure und elektronengebende Substituenten an der Doppelbindung erleichtern die Reaktion. Die neben dem Oxacyclopropan entstehende Säure kann mit wäßriger Base bequem abgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil besteht in den milden Bedingungen unter denen die Oxidation abläuft.

Viele Persäuren sind instabil und müssen *in situ* durch Reaktion der entsprechenden Säure mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden. Deshalb wird *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) (**50**) häufig als Oxidationsmittel eingesetzt, da sie relativ stabil und leicht zu handhaben ist. In der Industrie wird die etwas stoßempfindliche MCPBA (**50**) durch Magnesiummonoperoxyphthalat (MMPP) ersetzt.

Die Übertragung des Sauerstoff-Atoms erfolgt stereospezifisch *syn*, d.h. die ursprüngliche Konfiguration des Alkens bleibt erhalten. Die Reaktion verläuft über einen fünfgliedrigen Übergangszustand (**59**), in dem simultan das elektrophile Sauerstoff-Atom an die Doppelbindung addiert und das Proton der Persäure auf den Sauerstoff der eigenen Carbonylgruppe übertragen wird. Dieser erstmals von Bartlett<sup>[106]</sup> formulierte konzertierte Prozeß wird auch als Butterfly-Mechanismus bezeichnet (Schema 14).

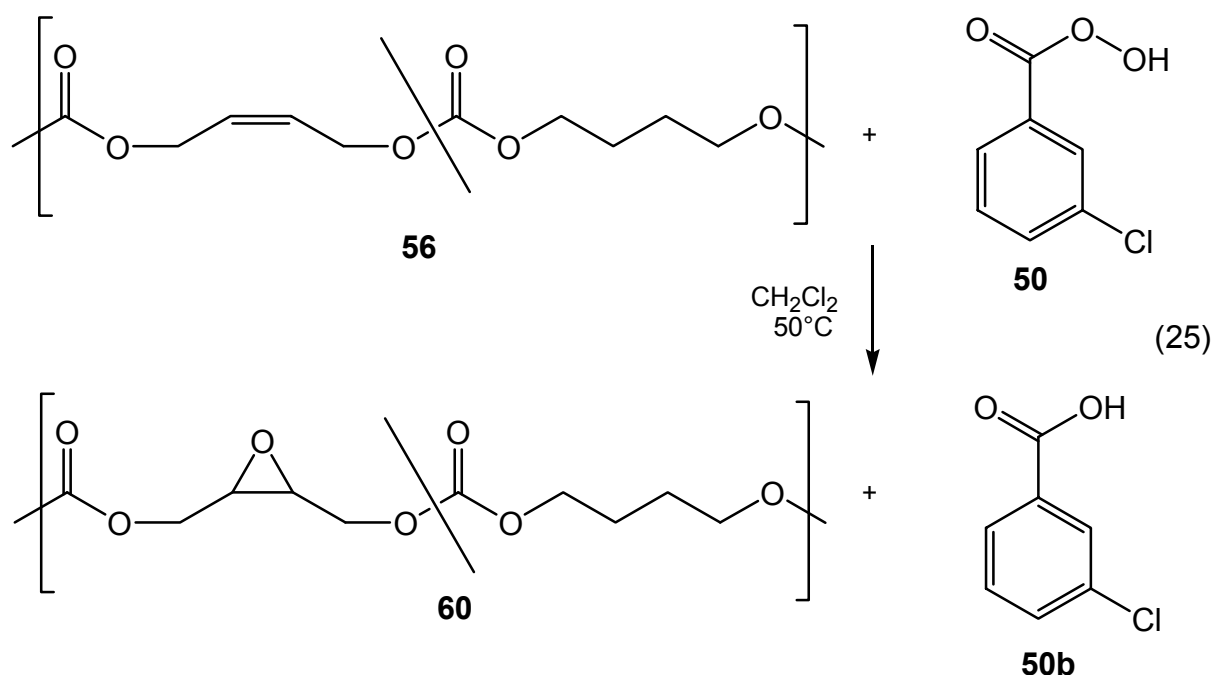


**Schema 14:** Mechanismus der Epoxidierung

Die treibende Kraft der Reaktion ist die Bildung des mesomeriestabilisierten Carboxylations. Das Gleichgewicht zwischen Epoxid und Glykol liegt auf der Seite des Epoxids, wenn der  $pK_a$ -Wert der aus der Peroxosäure entstehenden Carbonsäure kleiner ist als der  $pK_a$ -Wert des protonierten Epoxids. In den Edukten dürfen keine oxidationsempfindlichen funktionellen Gruppen enthalten sein<sup>[107]</sup>.

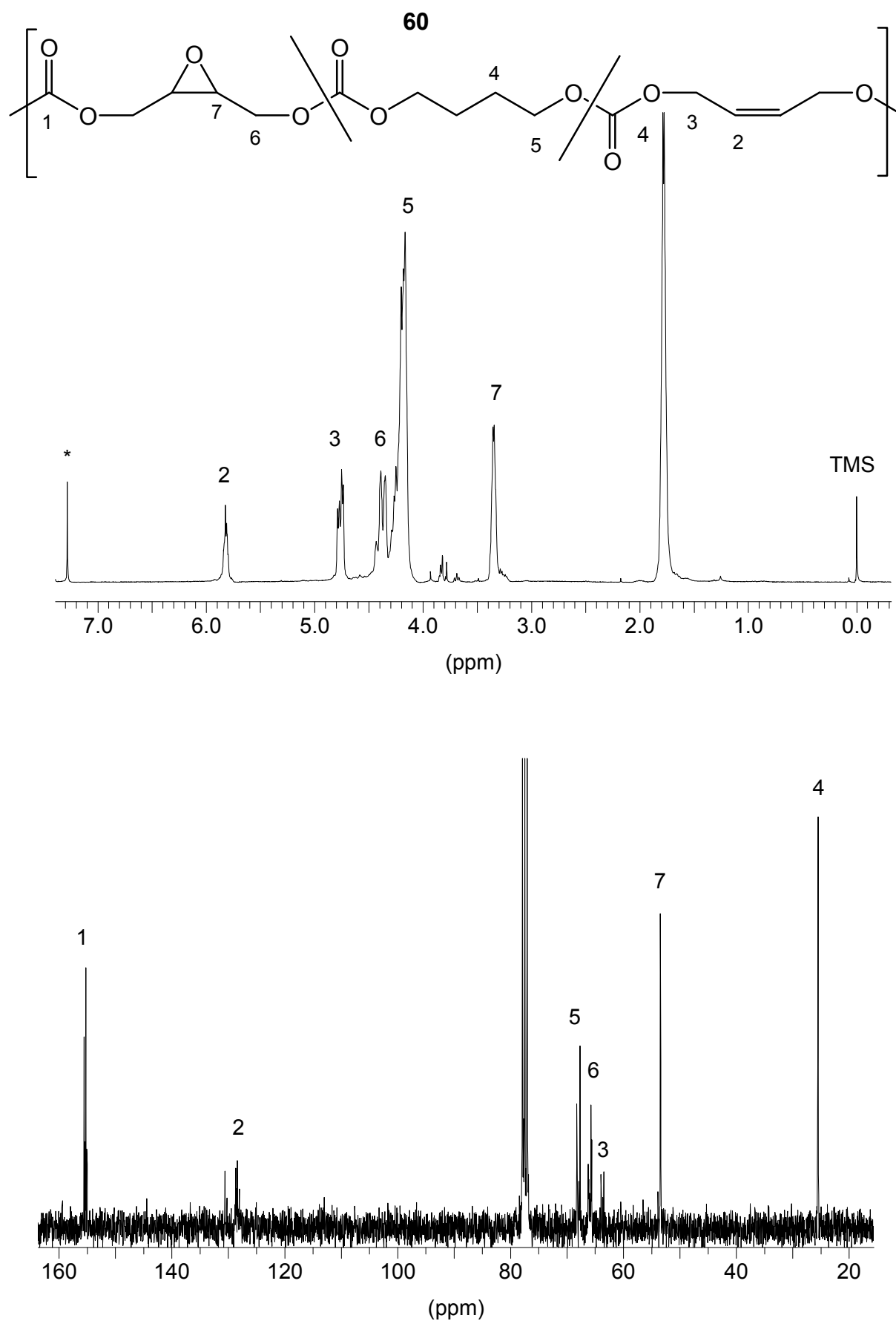
### 2.4.1 Epoxidierung von Poly[(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)]

Das Polymer (56) wird in Dichlormethan in einem bestimmten Verhältnis mit MCPBA (50) umgesetzt. Das Gemisch wird eine bestimmte Zeit bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und der zurückbleibende Feststoff mit Methanol gewaschen. Man erhält das epoxidierte Polymer (60), während die entstandene Chlorbenzoesäure in Methanol gelöst wird.



Das für die Epoxidierungsversuche verwendete Poly[(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butancarbonat)] ist das aus Tab.1 Versuch 1. Abb. 6 zeigt das Spektrum des epoxidierten Produktes (60), das neue Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta_H = 3,35$  ppm (7) und  $\delta_H = 4,37$  ppm (6) und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta_C = 53,46$  ppm (7) und  $\delta_C = 65,73$  ppm (6) aufweist. Desweiteren bleiben die Signale der Butancarbonat-Wiederholungseinheit (4 u. 5) in gleicher Intensität bestehen, während die Signale der nicht epoxidierten Butencarbonat-Wiederholungseinheit (2 u. 3) kleiner werden. Die Signale sind aufgrund der statistischen Verteilung der Wiederholungseinheiten breiter.

Die Epoxidierungsgrade werden aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Dabei wird das Signal der Buten-Einheit bei  $\delta_H = 5,79$  ppm (2) mit dem Signal der Epoxid-Einheit bei  $\delta_H = 3,35$  ppm (7) verglichen und der Epoxidierungsgrad aus dem Verhältnis der Integrale der beiden Resonanzlinien berechnet. In diesem Beispiel sind 70% der Buten-Einheiten epoxidiert.



**Abb.6:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des zu 70% epoxidierten Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-stat-(1,4-butencarbonat)] (**60**) in  $\text{CDCl}_3$

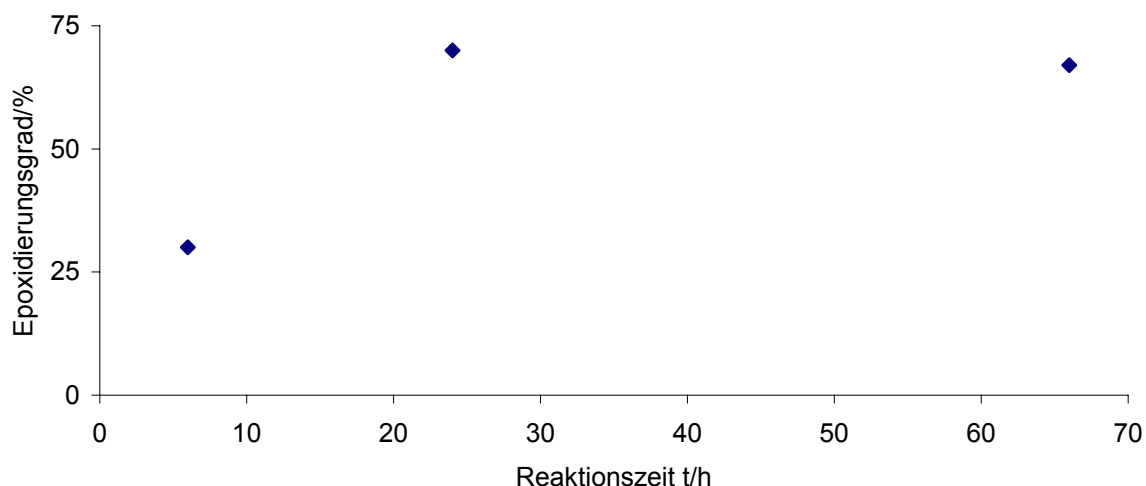
**Tab.2:** Versuchsreihe zur Epoxidierung des Poly[(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)-*stat*-(1,4-butancarbonat)] aus Tab.1 Versuch 1 in verschiedenen Lösungsmitteln mit cBC-WE : MCPBA -Verhältnis 1 : 1

| Nr. | Lösungsmittel | Reaktionsbedingungen | Epoxidierungsgrad |
|-----|---------------|----------------------|-------------------|
| 1   | Acetonitril   | RT, 48 h rühren      | Kein Epoxid       |
| 2   | Diethylether  | RT, 72 h rühren      | Kein Epoxid       |
| 3   | Dichlormethan | RT, 24 h rühren      | 30% Epoxid        |
| 4   | Dichlormethan | 50°C, 24 h rühren    | 70% Epoxid        |
| 5   | Chloroform    | 70°C, 72 h rühren    | 35% Epoxid        |

Der Einfluß der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit, des Lösungsmittels und des cBC-WE : MCPBA-Verhältnisses auf den Epoxidierungsgrad werden untersucht. In Tabelle 2 sind die Lösungsmittel mit den Reaktionstemperaturen aufgeführt.

Während die Epoxidation des *cis*-1,4-But-2-endiol (**48**) in Acetonitril bei 0°C bis RT stattfindet, wird unter diesen Bedingungen die Butencarbonat-Wiederholungseinheit der Polymerkette nicht umgesetzt (Versuche 1 u. 2., Tab. 2). Erste Erfolge wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel bei RT erzielt (Versuch 3, Tab. 2). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C führt zu einer Erhöhung des Umsatzes (Versuch 4, Tab. 2). Eine weitere Erhöhung der Temperatur in Chloroform dagegen erhöht den Umsatz nicht (Versuch 5, Tab. 2). Für die weiteren Epoxidierungen wird Dichlormethan als Lösungsmittel unter Rückfluß verwendet.

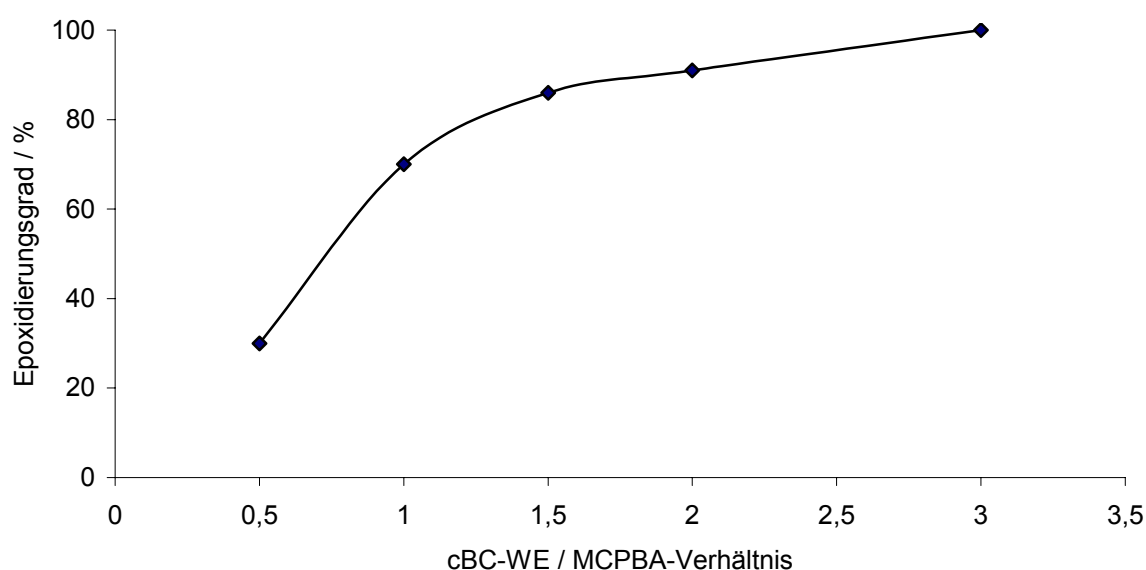
Die Epoxidierung wird mit einem cBC-WE : MCPBA -Verhältnis von 1 : 1 bei verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Abb.7 zeigt die Abhängigkeit des Epoxidierungsgrads von der Reaktionszeit. Nach 24 h Reaktionszeit ist das Maximum erreicht. Bei Verwendung äquivalenter Mengen MCPBA erreicht man einen Epoxidierungsgrad von 70% und zur Erhöhung des Epoxidierungsgrads wird MCPBA im Überschuß eingesetzt.



**Abb.7:** Epoxidierungsgrad des Poly[(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)-*stat*-(1,4-butancarbonat)] in Dichlormethan unter Rückfluß in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

In Abb.8 ist die Abhängigkeit des Epoxidierungsgrads vom cBC-WE : MCPBA-Verhältnis bei 24 h Reaktionszeit dargestellt. Der Epoxidierungsgrad steigt mit zunehmendem Überschuß an MCPBA und erreicht bei einem dreifachen Überschuß 100%.

Problematisch bei der Anwendung von einem MCPBA-Überschuß ist die hohe Konzentration der Chlorbenzoesäure (**50b**), die Einfluß auf den Polymerisationsgrad nimmt. Hierzu werden die Polymerisationsgrade der jeweils eingesetzten Polymere mit den epoxidierten Produkten verglichen und die Ergebnisse in Tab. 3 dargestellt.



**Abb.8:** Epoxidierungsgrad in Abhängigkeit vom cBC-WE : MCPBA –Verhältnis bei einer Reaktion von 24 h in Dichlormethan unter Rückfluß.

**Tab.3:** Vergleich der Molekulargewichte der eingesetzten Polymere vor und nach der Epoxidation bei verschiedenen cBC-WE : MCPBA –Verhältnissen.

| Nr.     | cBC-WE : MCPBA –Verhältnis | Epoxidierungsgrad / % | M <sub>n</sub> / g/mol | D    |
|---------|----------------------------|-----------------------|------------------------|------|
| Edukt 1 | 0                          | 0                     | 9.600                  | 1,73 |
| 1       | 1 : 1                      | 70                    | 9.700                  | 1,62 |
| Edukt 2 | 0                          | 0                     | 8.800                  | 1,75 |
| 2       | 2 : 1                      | 91                    | 7.900                  | 1,69 |
| 3       | 3 : 1                      | 100                   | 3.800                  | 1,57 |

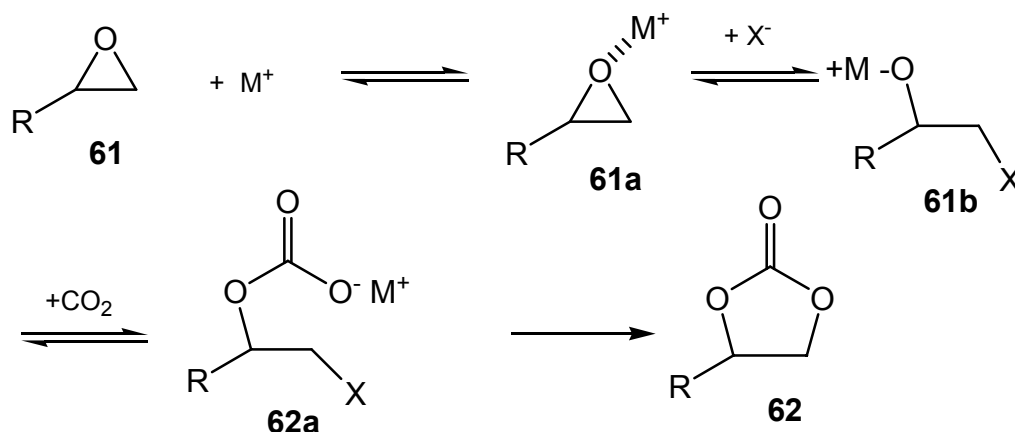
Während ein 1 : 1-Verhältnis keinen Einfluß auf das Molekulargewicht hat, verringert sich das Molekulargewicht bei einem 1 : 3-Verhältnis drastisch um über die Hälfte. Eine 100%ige Epoxidierung geht nur auf Kosten des Molekulargewichts, während eine 70%ige Epoxidierung ohne Verlust zu erreichen ist.

## 2.5 Funktionalisierung der Epoxide

### 2.5.1 Funktionalisierung über 5-Ring-Carbonate

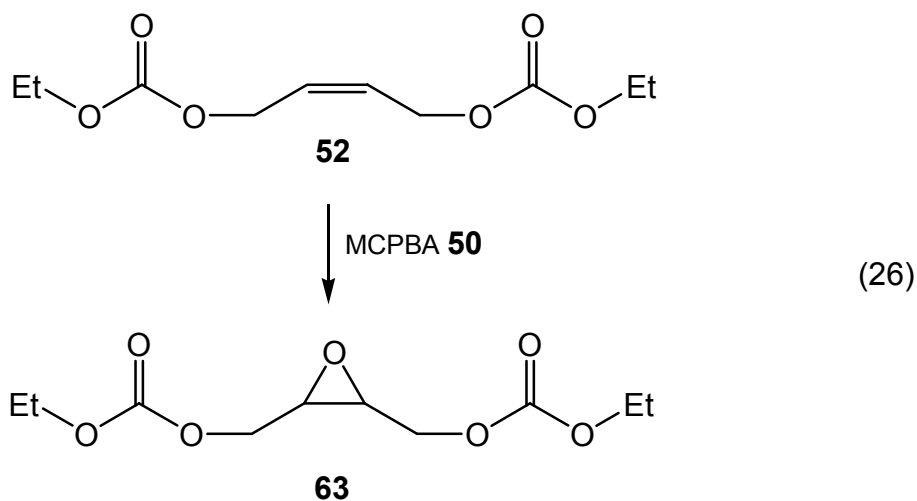
Eine Möglichkeit der Verwendung der Epoxide ist die Ringerweiterung zu 5-Ring-Carbonaten. CO<sub>2</sub> ist preiswert und hat als Reagenz unendliche Reserven. Es wird seit Ende der siebziger Jahre als Reaktant zur Umsetzung von Oxiranen zu cyclischen Carbonaten eingesetzt<sup>[108]</sup>. Das einfachste 5-Ring-Carbonat Ethylencarbonat, hat hohe Polarität, starke Polarisierungsmöglichkeit, ist sehr reaktiv und wird als aprotisches polares Lösungsmittel und als Edukt zur Synthese von Carbonsäuren und Urethanen eingesetzt. Polymere, die 5-Ring-Carbonate enthalten, werden aufgrund ihrer Polarität und Reaktivität in der Optik und Elektronik verwendet. In dieser Arbeit ist die Reaktivität gegenüber funktionellen Gruppen reizvoll.

Endo et al. haben sowohl in Monomeren als auch in Polymeren Epoxidgruppen zu 5-Ring-Carbonaten erweitert. Die Reaktion ist in Schema 15 dargestellt, wobei verschiedene Alkalimetallsalze als Katalysator dienen<sup>[109]</sup>.

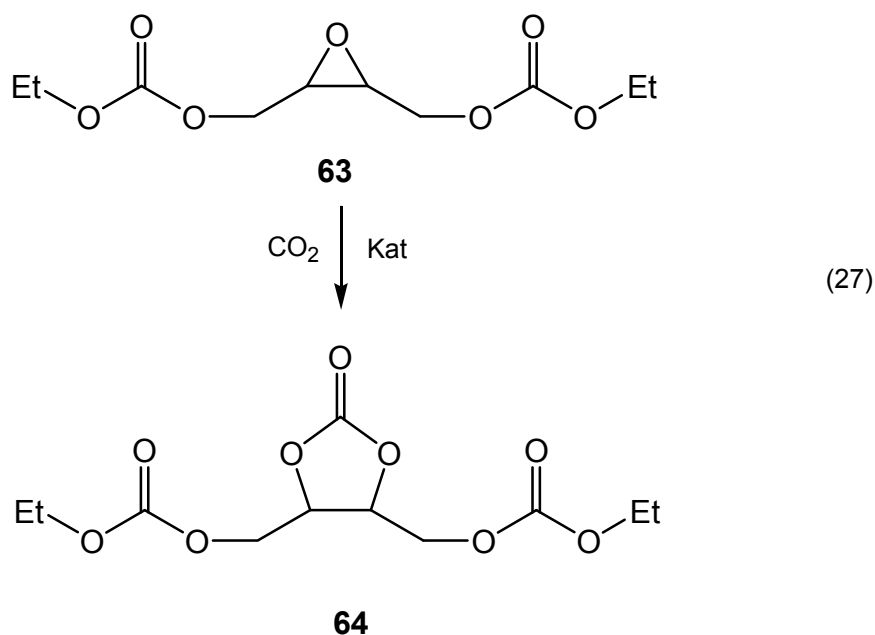


**Schema 15:** Reaktionsschema zur Carboxylierung der Epoxide; Bildung von 5-Ring-Carbonaten

Die Reaktion ist nur für monosubstituierte Epoxide (**61**) bekannt und soll in dieser Arbeit auf disubstituierte Epoxide in Polycarbonaten übertragen werden. Reaktionen der organischen Chemie werden oft mit Hilfe einer Modellschubstanz untersucht, um sie auf Polymere zu übertragen. Als Modellschubstanz ist die epoxidierte Form des Dicarbons **52** aus 2.1.3. geeignet. Dabei wird Ethylchloroformiat (**17**) mit cis-1,4-But-2-endiol (**48**) umgesetzt, wobei die zwei Ethylendgruppen für die Strukturaufklärung hilfreich sind. Dieses Dicarbonat wird mit MCPBA (**50**) epoxidiert (Gl. 26), und man erhält ein gelblich öliges Produkt (**63**).



In der Literatur findet man Reaktionsbedingungen zur Carboxylierung<sup>[109-115]</sup>. Es werden aprotische Lösungsmittel verwendet, wobei die Reaktionstemperatur 100°C und die Reaktionszeit nicht länger als 24 h beträgt. Die Reaktion verläuft in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

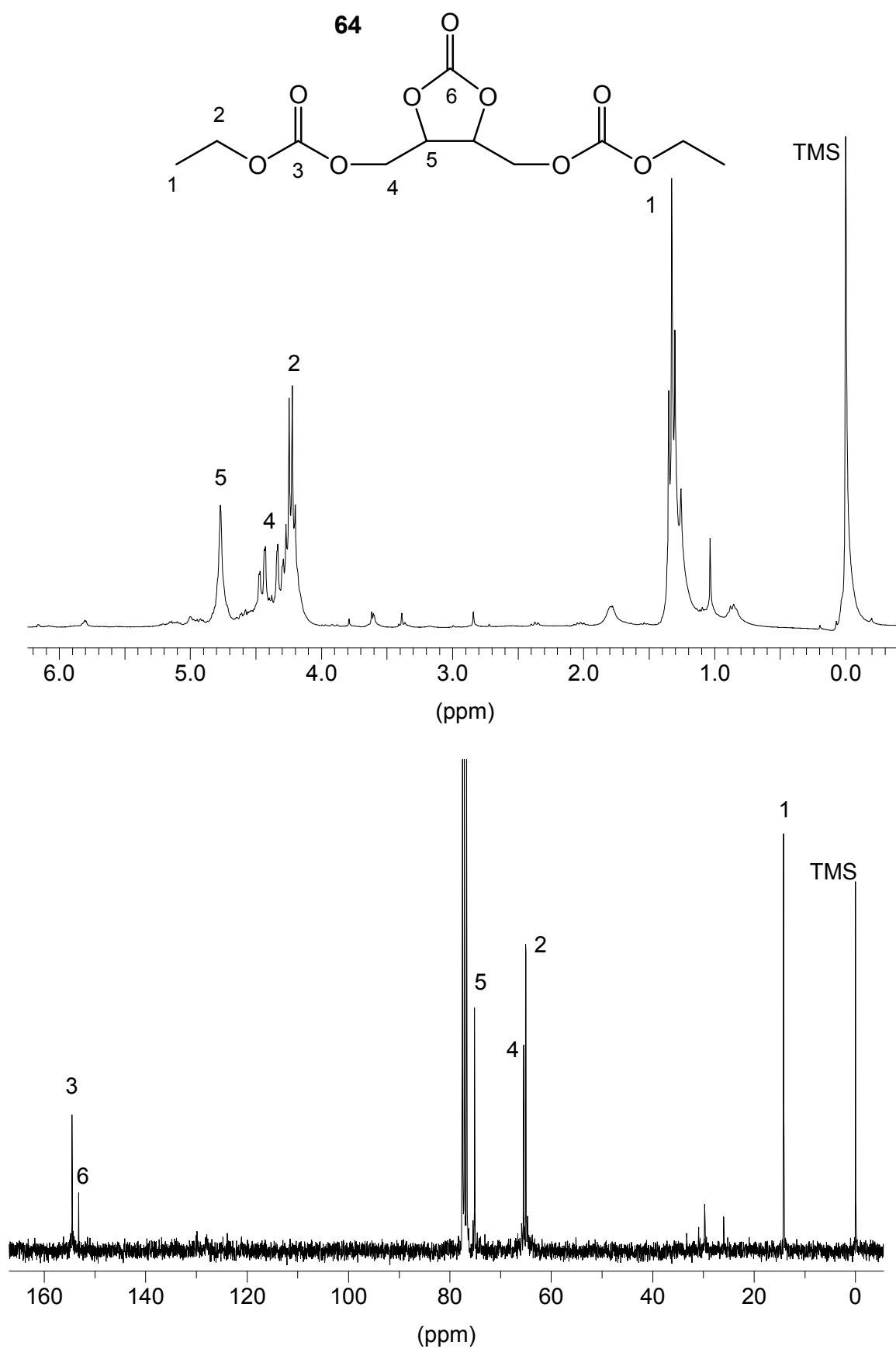


In Tab.4 sind die Reaktionsbedingungen aufgezählt, die für die Carboxylierung der Modellverbindung aus Gl. 27 verwendet werden.

**Tab.4:** Reaktionsbedingungen zur Carboxylierung des Dicarbonats **63** bei 100°C

| Nr. | Katalysator                                                                      | Zeit in h | Lösungsmittel | mol % Kat | Umsatz in % |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------|-------------|
| 1   | NaI                                                                              | 24        | NMP           | 10        | -           |
| 2   | EtOCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                               | 24        | NMP           | 10        | -           |
| 3   | PhCH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> | 24        | NMP           | 10        | 10%         |
| 4   | LiCl                                                                             | 24        | NMP           | 10        | 10%         |
| 5   | LiBr                                                                             | 24        | NMP           | 10        | 25%         |
| 6   | LiBr                                                                             | 24        | DMF           | 10        | 10%         |
| 7   | LiBr                                                                             | 24        | -             | 10        | -           |
| 8   | LiBr                                                                             | 72        | NMP           | 20        | 95%         |

Die Verwendung von LiBr als Katalysator ergibt die besten Ergebnisse. Dabei ist die Reaktion in NMP über einen längeren Zeitraum mit 20 mol % Katalysatoranteil fast vollständig. Die Carboxylierung monosubstituierter Epoxide verläuft unter obengenannten Versuchsbedingungen (Versuch 8, Tab.4) zu 95%. In Abb.9 ist das NMR-Spektrum der umgesetzten Modellverbindung aus Versuch 8 dargestellt.



**Abb.9:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des carboxylierten Dicarbonats **64** aus Tab.4, Nr. 8 in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Fehlen des Epoxidsignals bei  $\delta_{\text{H}} = 3,36$  ppm ein Zeichen für einen vollständigen Umsatz. Dafür erscheint das neue Signal für die Methin-Einheit bei  $\delta_{\text{H}} = 4,79$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum tritt neben dem Carbonat-C-Signal ein zweites kleineres Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 153,4$  ppm auf, das dem Ringcarbonat zugeordnet werden kann. Die Resonanz des Methin-C ist nach  $\delta_{\text{C}} = 75,2$  ppm verschoben.

### 2.5.2 Funktionalisierung über Oxazoline

Aus Epoxiden lassen sich auch Oxazoline darstellen, die für eine Funktionalisierung der Polycarbonate geeignet sind.

Der Nutzen des erstmals 1884 hergestellten 2-Oxazolinsystems für die Synthese einer Vielzahl funktionalisierter organischer Verbindungen hat sich erst Anfang der 1970iger Jahre gezeigt<sup>[116]</sup>. Durch Metallierung des 2-Alkylsubstituenten läßt sich eine große Zahl chiraler und achiraler Carbonsäure-Derivate aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Säuren herstellen. Andere Umsetzungen führen zu Aldehyden, Ketonen, Lactonen, Aminosäuren, Thiirane und Olefinen. Wegen der Beständigkeit des Oxazolinsystems gegen viele Reagentien ( $\text{RMgX}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ , schwache Säuren und Basen) kann das Oxazolin als Schutzgruppe für Carbonsäuren bei Reaktionen dienen, an denen diese Stoffe beteiligt sind. Zwei wichtige neue Entwicklungen sind a) die Verwendung eines chiralen Oxazolins als Reagens zur asymmetrischen Synthese chiraler Carbonsäuren und b) ein Verfahren zur aromatischen Substitution, wobei Aryloxazoline als Nucleophile oder Elektrophile reagieren. Dieses Verhalten ermöglichte die Synthese mehrfach substituierter Benzole und Biphenyle, die durch klassische Methoden nicht zugänglich sind. Die Anwendungsmöglichkeiten der Oxazoline werden an Beispielen illustriert, aus denen das enorme synthetische Potential dieses einfachen Ringsystems hervorgeht. Da die organischen Chemiker immer kompliziertere Moleküle zu synthetisieren versuchen, werden wirksame, milde und selektive Methoden zur Umwandlung funktioneller Gruppen immer dringender gebraucht. Daß ein Heterocyclus diese Bedingungen erfüllen kann, ist nicht neu. Allgemeine Anwendungen in der Synthese hat dieses Konzept jedoch nicht gefunden. Der Erfolg der Dithiane<sup>[117]</sup>, Oxazine<sup>[118]</sup>, Isoxazole<sup>[119]</sup> und anderer Heterocyclen als vielseitige Instrumente des Synthetikers beruht vor allem darauf, daß sie 1. gegen viele gebräuchliche Reagentien beständig sind, 2. die gewünschte Reaktion glatt und unter milden Bedingungen erlauben und 3. weiteren Umwandlungen unter milden „freisetzenden“ Bedingungen zugänglich sind.

Diese allgemein als „latente Funktionalität“<sup>[120]</sup> bezeichneten Eigenschaften bewirken eine Vielseitigkeit, die selten und für den synthetisch arbeitenden Chemiker äußerst wertvoll ist.

Die lange bekannten 2-substituierten 2-Oxazoline<sup>[121]</sup> zählen erst seit einiger Zeit zu dieser Elite der Moleküle. Frühere Übersichtsartikel betonen<sup>[121]</sup> die industrielle Bedeutung der monomeren und polymeren 2-Oxazoline, da nur wenige Anwendungen in der Synthese bekannt waren. Man wußte jedoch, daß der 2-substituierte 2-Oxazolinring mehrere möglicherweise nützliche Eigenschaften besitzt. So läßt sich z.B. mit dem  $\alpha$ -Wasserstoff des 2-substituierten Rests im Oxazolin leicht eine aldolartige Kondensation mit Formaldehyd<sup>[122]</sup> und aromatischen Aldehyden<sup>[123]</sup> durchführen.

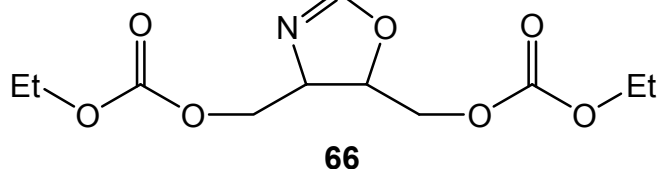
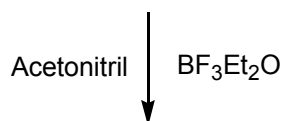
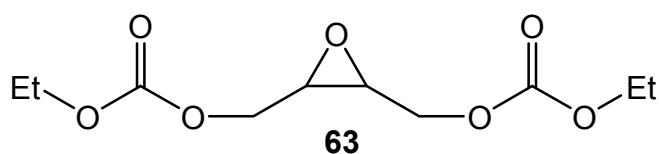
Die Erforschung der Chemie der Oxazoline wurde durch deren leichte Zugänglichkeit sehr gefördert. Nach den klassischen, von  $\alpha$ -Aminoalkoholen und Carbonsäuren ausgehenden Methoden<sup>[124, 125]</sup> sind 2-Alkyl- und 2-Aryloxazoline einfach darzustellen. Insbesondere die durch verschiedene Cyclisierungsreaktionen oder durch Kondensation von Aminoalkoholen mit Fettsäuren zugänglichen 4,5-Dihydro-oxazole sind nützliche Ausgangsstoffe für die Synthese von Estern, Aminosäuren, heterocyclischen Verbindungen usw.

Das wohl bekannteste Oxazolin dürfte *Meyers-Reagenz* sein, das zur Synthese von asymmetrischen (R)- oder (S)-Carbonsäuren verwendet wird.

Die Oxazoline finden auch Anwendung auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie. Weit bekannt ist die kationische Polymerisation von Oxazolin<sup>[126]</sup>, die seit 1960 untersucht und entwickelt worden ist. Viele 2-Oxazolin-derivate lassen sich polymerisieren, wodurch Anwendungen auf den Gebieten der Kunst- und Klebstoffe, Schmier- und Treibstoffe, Schutzüberzüge, Korrosionsinhibitoren, Textilhilfsmittel, Schädlingsbekämpfungs- und Arzneimittel erschlossen werden.

### **Funktionalisierung der epoxidierten Modellschubstanz zu einem Oxazolin**

Das schon in 2.5.1 verwendete epoxidierte Dicarboxat (**63**) wird für die Oxazolinsynthese eingesetzt. Die Reaktion findet in Acetonitril mit Bortrifluorid-etherat als Katalysator statt, dabei ist Acetonitril sowohl Reagenz als auch Lösungsmittel.



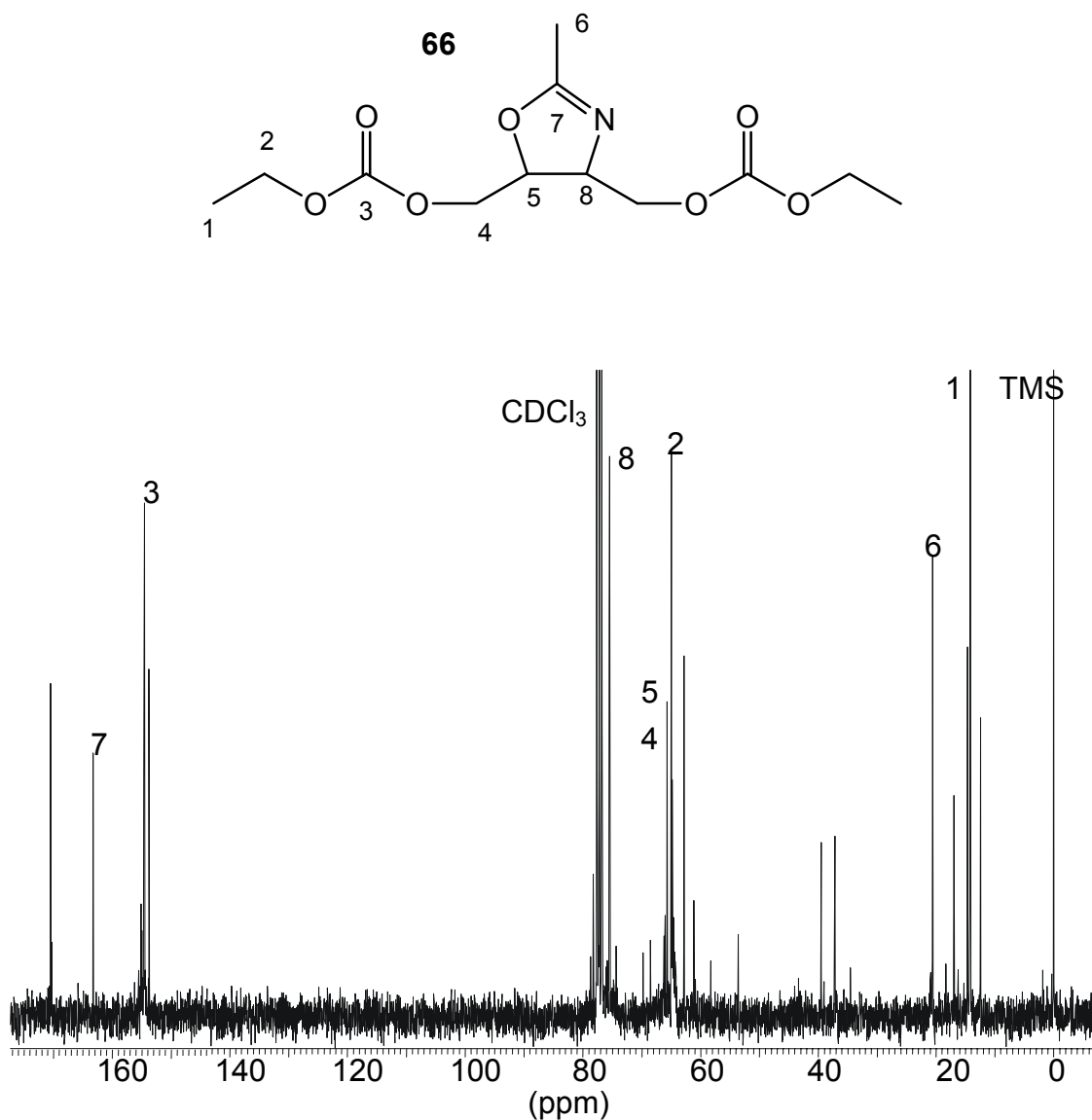
(28)

Die Oxazolinsynthese aus monosubstituierten Epoxiden ist schon lange literaturbekannt und konnte am 1,2-Epoxibutan auch erfolgreich umgesetzt werden. Das disubstituierte Dicarbonat wird zu Modellzwecken verwendet; in Tab.5 sind die Versuchsbedingungen aufgelistet.

**Tab.5:** Versuche zur Oxazolinsynthese mit dem Dicarbonat **63**

| Nr. | Zeit in h | Temperatur in °C | $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ /<br>Epoxid : Kat | Produkt |
|-----|-----------|------------------|----------------------------------------------------|---------|
| 1   | 0,25      | 0                | 1 : 1                                              | -       |
| 2   | 1         | 0                | 1 : 1                                              | -       |
| 3   | 4         | 0                | 1 : 1                                              | -       |
| 4   | 1         | 0                | 1 : 0,12                                           | -       |
| 5   | 1         | 0                | 1 : 4                                              | -       |
| 6   | 4         | 80               | 1 : 1                                              | -       |
| 7   | 24        | 24               | 1 : 1                                              | Ja      |

Während die monosubstituierten Epoxide bei 0°C in kurzer Zeit umgesetzt werden, erfolgt bei der Modellschubstanz unter diesen Bedingungen keine Reaktion. Das disubstituierte Epoxid benötigt eine längere Reaktionszeit. In Abb.10 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Versuchs 7 dargestellt.

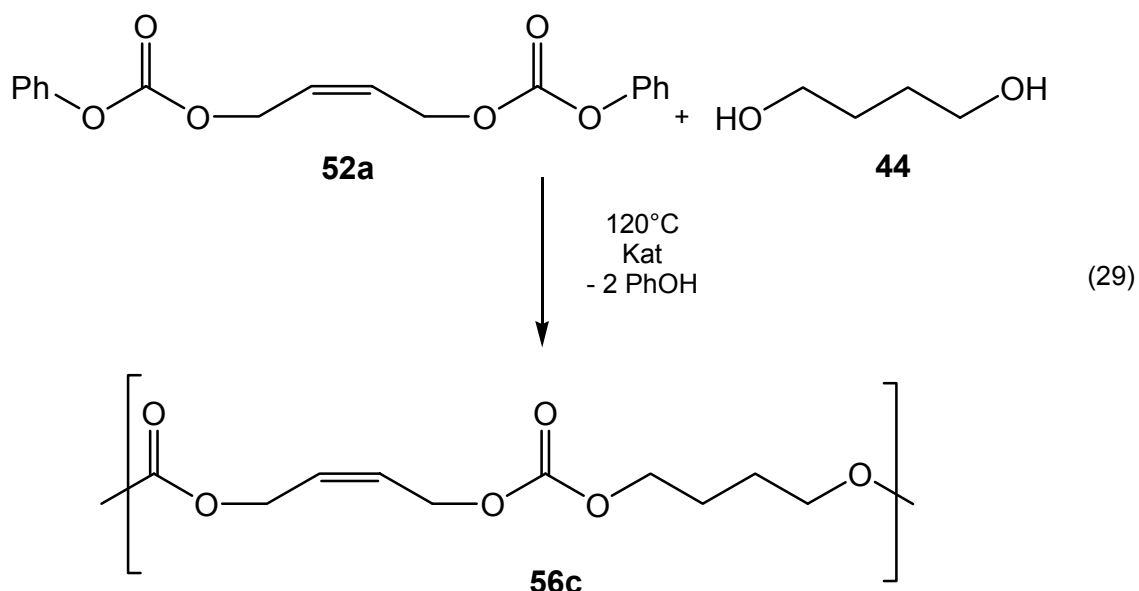


**Abb.10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Oxazolins aus Tab.5, Nr. 7 in  $\text{CDCl}_3$

Das Verschwinden des Epoxidsignals bei  $\delta_{\text{C}} = 55$  ppm läßt auf den Verbrauch des Epoxids schließen. Charakteristische Signale für die Oxazolin-Verbindung treten bei  $\delta_{\text{C}} = 25$  ppm (6) bzw. 75 ppm (8) und 163 ppm (7) auf. Die weiteren Signale, die dem Produkt nicht zugeordnet werden können, lassen auf Nebenprodukte schließen, die aufgrund von Umlagerungen entstehen.

## 2.6 Versuch zur Darstellung von streng alternierenden Copolycarbonaten aus Butan/Butencarbonat

Durch Polykondensation zweier Diole mit Diphenylcarbonat (**54**) erhält man statistische Copolymere. Wird ein Diol mit dem Phenylchloroformiat (**17a**) umgesetzt, kann dieses als bifunktionelles Carbonat eingesetzt werden. Die Phenoxygruppen dienen als gute Abgangsgruppen, und für die Reaktion steht nun ein AA und BB Monomerenpaar zur Verfügung, deren Polykondensation zu streng alternierenden Copolymeren führt. Dabei kann sowohl das 1,4-Butandiol (**44**) als auch das cis-1,4-But-2-endiol (**48**) als Dicarboxat-Komponente (**52a**) eingesetzt werden.



Die Reaktion findet bei 120°C in der Schmelze statt, wobei das entstehende Phenol am HV abdestilliert wird. Als Katalysator dient  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  und man erhält einen honigartigen weißen Feststoff. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entspricht dem eines statistischen Copolymers. Die Aufspaltung des Carbonyl-C-signals gibt Rückschluß über die Konstitution des Polymers, das heißt man erhält Informationen zur Konzentration der Diaden AA, AB = BA und BB. Bei einem statistischen Copolymeren mit Bernoulli-Statistik erwartet man ein Verhältnis der Diaden der Carbonylsignale von 1 : 2 : 1. Bei einem alternierenden Copolymeren sollten nur AB bzw. BA Diaden, also nur ein Carbonylsignal zu beobachten sein. Die dreifache Aufspaltung mit einem Verhältnis von 1 : 2 : 1 zeigt im Fall des Produktes, Tab.6, Nr.1, eine statistische Verteilung. Unter diesen Reaktionsbedingungen

entsteht kein alternierendes Copolymer, sondern die Umesterungsaktivität des eingesetzten Katalysators verursacht eine statistische Verteilung der Wiederholungseinheiten in der Polymerkette. In Tab.6 sind die Versuche unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren aufgelistet. Dabei ist das Dicarbonat A auf cis-1,4-But-2-endiol-Basis und das Dicarbonat B auf 1,4-Butandiol-Basis.

**Tab. 6:** Versuche zur Synthese alternierender Copolycarbonate aus einem Dicarbonat A<sup>1</sup> bzw. B<sup>2</sup> und einem Diol

| Nr. | Dicarbonat | Katalysator                          | M <sub>n</sub> | Verhältnis der Carbonylsignale |
|-----|------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------|
| 1   | A          | Bu <sub>2</sub> Sn(OMe) <sub>2</sub> | n.b.           | 1:2:1                          |
| 2   | A          | Ti(IV)butylat                        | 3.100          | 1:2:1                          |
| 3   | A          | Bu <sub>2</sub> Sn(Lau) <sub>2</sub> | n.b.           | 1:4:1                          |
| 4   | A          | Sn(octocat) <sub>2</sub>             | 5.200          | 1:4:1                          |
| 5   | B          | Bu <sub>2</sub> Sn(OMe) <sub>2</sub> | 5.000          | 1:2:1                          |
| 6   | B          | Ti(IV)butylat                        | Oligomere      | -                              |
| 7   | B          | Kein Kat                             | Edukte         | -                              |
| 8   | B          | Ti(OiPr) <sub>4</sub>                | n.b.           | 1:2:1                          |
| 9   | B          | Bu <sub>2</sub> Sn(Lau) <sub>2</sub> | n.b.           | 1:4:1                          |
| 10  | B          | Sn(octocat) <sub>2</sub>             | 7.200          | 1:4:1                          |

<sup>1</sup>Dicarbonat auf cis-1,4-But-2-endiol-Basis

<sup>2</sup> Dicarbonat auf 1,4-Butandiol-Basis

Es gibt Unterschiede beim Einsatz verschiedener Katalysatoren. Die Verwendung eines Katalysators ist notwendig, da die Endgruppen ansonsten nicht aktiviert werden. Die Umesterungsaktivität der Katalysatoren ist unterschiedlich. Bei Einsatz von Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> oder der Titan-Katalysatoren erhält man ausschließlich statistisch verteilte Copolymere, während bei Sn(octocat)<sub>2</sub> und Bu<sub>2</sub>Sn(Lau)<sub>2</sub> nur eine geringe Umesterungsaktivität beobachtet wird. Hier ist das Verhältnis der Carbonylsignale 1 : 4 : 1 und spricht für eine erhöhte Konzentration alternierender Bausteine.

## 2.7 Darstellung von Blockcopolymeren

Die gezielte Synthese von Blockcopolymeren spielt eine große Rolle, da Blockcopolymere interessante Eigenschaften durch die Auswahl der Monomere und der einstellbaren Blocklängen aufweisen.

Blockcopolymere besitzen oft besondere Eigenschaften im festen Zustand, die auf der thermodynamische Inkompatibilität der einzelnen Blöcke beruht<sup>[127]</sup>. ABA-Triblockcopolymeren aus harten Blöcken A und weichen Blöcken B stellen sogenannte thermoplastische Elastomere dar. Diese Eigenschaften resultieren aus dem Ordnungszustand im übermolekularen Bereich<sup>[49]</sup>. Sind die harten A-Blöcke ( $T_g$  oder  $T_m >$  Gebrauchstemperatur z.B. Körpertemperatur<sup>[128]</sup>) und weichen B-Blöcke ( $T_g$  oder  $T_m <$  Gebrauchstemperatur) durch kovalente Bindungen verbunden, so tritt keine Makrophasenseparation sondern eine Mikrophasenseparation auf. Im Allgemeinen sind die erstarrten oder kristallinen Domänen der A-Komponente dispergiert in einer Matrix der B-Komponente. Da die Kettenenden der B-Komponenten in verschiedenen Domänen verankert sind, führt die Mikrophasenseparation zu einer physikalischen Vernetzung. Durch die thermische Reversibilität dieser Vernetzung ist eine thermoplastische Verarbeitung möglich, nach dem Erkalten entsteht wieder ein elastisches Netzwerk aus linearen Ketten. Blockcopolymere können allgemein durch aufeinanderfolgende Additionsreaktionen erhalten werden. Dabei kommen drei Möglichkeiten in Frage<sup>[129]</sup>:

- a) Initiatoren, bei denen ein aktives Zentrum am Ende eines Ausgangsblocks aktiv bleibt, und für die Initiierung eines zweiten Monomers zur Verfügung steht.
- b) Kupplungsreaktionen zwischen zwei Polymerblöcken, welche endständig funktionalisiert sind. Diese Reaktion kann direkt oder auch mit Hilfe eines niedermolekularen Kopplungsreagenzes stattfinden.
- c) Bifunktionelle Initiatoren, wobei das zweite potentielle aktive Zentrum am Ende der Polymerkette nach Aktivierung mit einem zweiten Monomer eine Kette startet.

### 2.7.1 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(1,4-butancarbonat)]

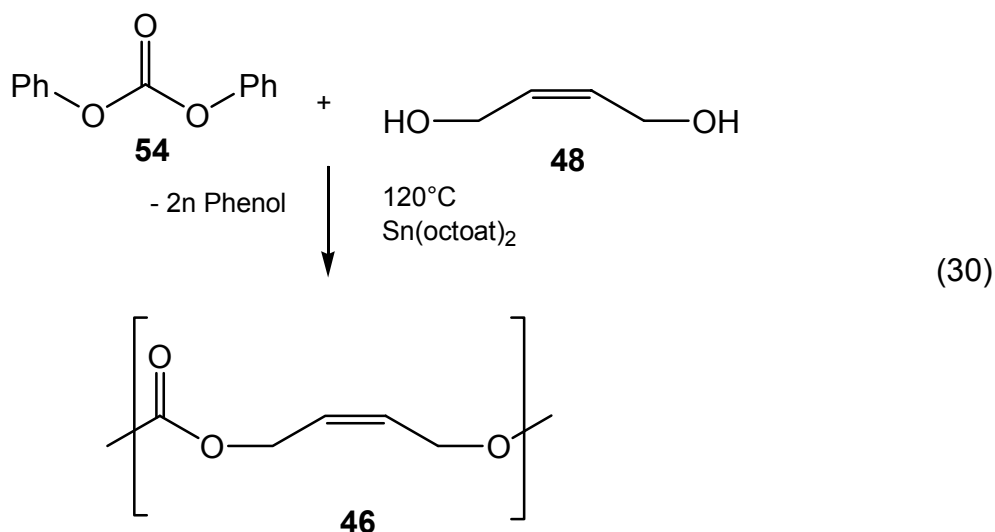
Zur Darstellung von Blockcopolymeren mit Butencarbonat- und Butancarbonat-Einheiten wird die Polykondensation mit der ringöffnenden Polymerisation kombiniert. Die

Butenblöcke werden durch Polykondensation aus cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit Diphenylcarbonat (**54**) hergestellt.

Als Katalysator wird  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  verwendet, das sich in Form eines  $\text{Sn}(\text{II})$ -alkoholats am Kettenende befindet und als Makro-Initiator für die ringöffnende Polymerisation fungiert.

### Darstellung des Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-Blocks durch Polykondensation

Die Polykondensation von Diphenylcarbonat (**54**) mit cis-1,4-But-2-endiol (**48**) führt zu gezielten Blocklängen, wenn das Verhältnis **54** : **48** nach der Carothers-Gleichung entsprechend gewählt wird. Das Diol wird im Überschuß eingesetzt, damit das Kettenende ein  $\text{Sn}(\text{II})$ -alkoholat ist. Die Reaktion ist analog der Polykondensation aus Kap. 2.3 bei  $120^\circ\text{C}$  in der Schmelze, wo nach 2 h das entstandene Phenol bei  $10^{-2}$  mbar kontinuierlich abdestilliert wird.

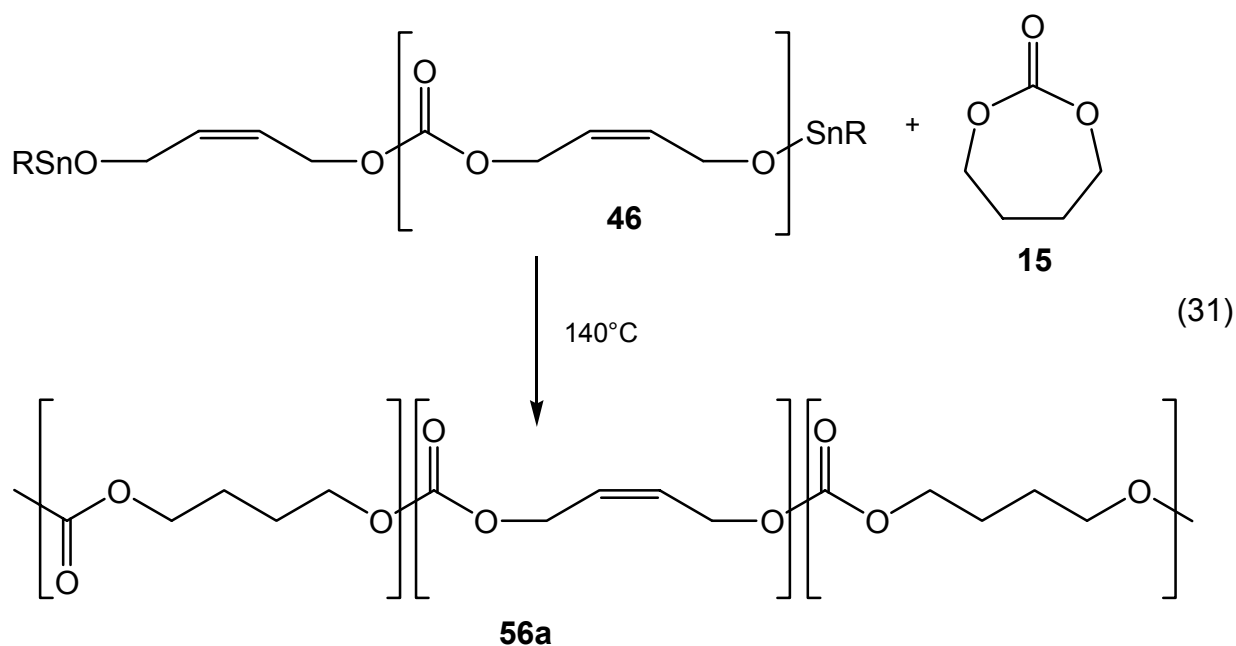


Durch anschließendes Rühren in Dichlormethan werden Verunreinigungen wie z.B. Edukte gelöst. Das Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) kann abfiltriert werden, da es bei RT in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslich ist. Man erhält es in einer Ausbeute von 89% als weißes Pulver.

Aufgrund der Unlöslichkeit in  $\text{CDCl}_3$ , DMSO, DMAC und THF wird keine NMR- und GPC-Analyse durchgeführt. Lediglich das entstandene Phenol wird als Zeichen für eine gelungene Reaktion gewertet.

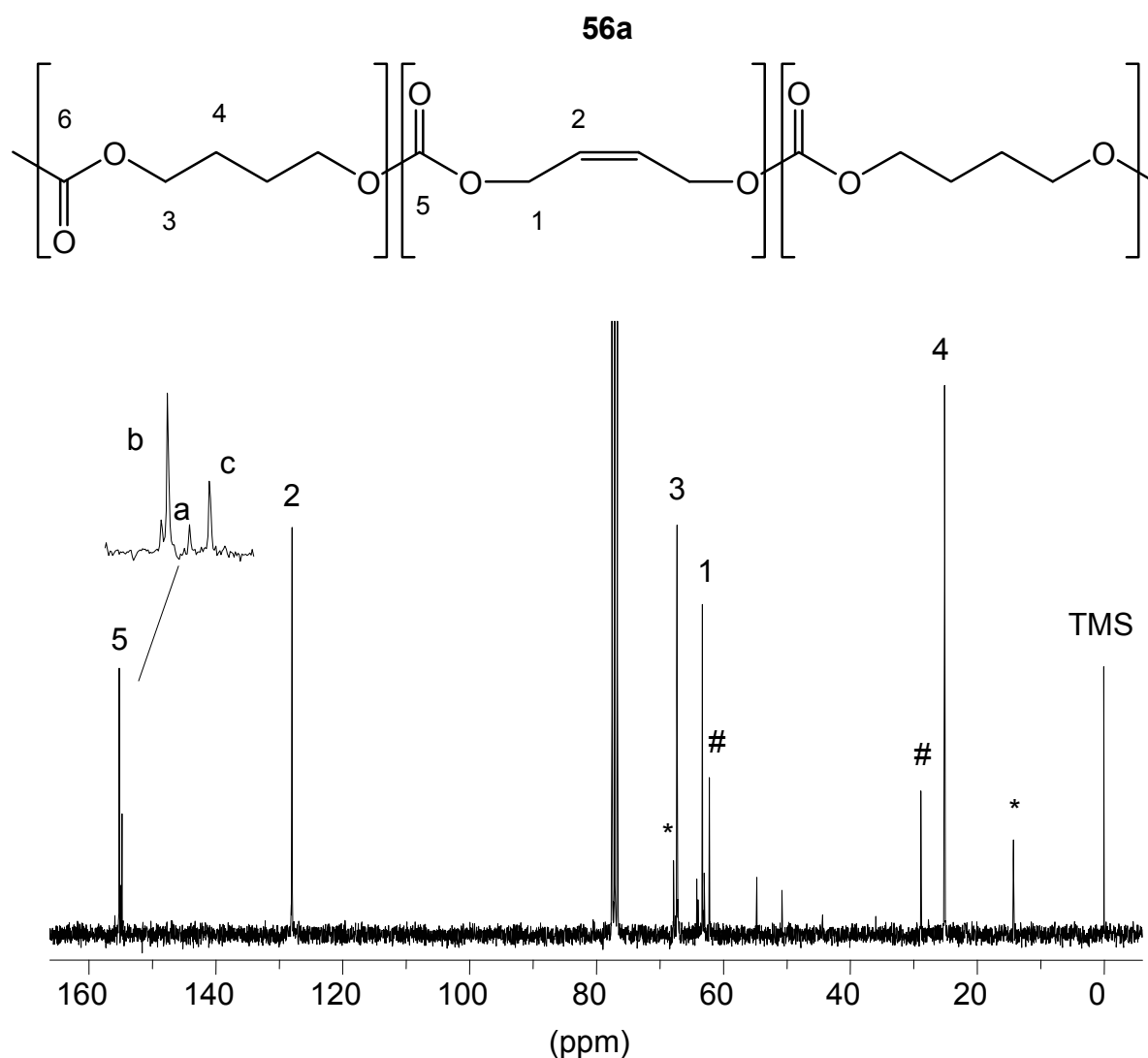
## Ringöffnende Polymerisation von 1,3-Dioxepan-2-on

Die ringöffnende Polymerisation des 1,3-Dioxepan-2-on (**15**) erfolgt bei 140°C initiiert durch das Kettenende mit dem Sn(alkoholat). Als Produkt erhält man einen honigartigen, klebrigen Feststoff, der durch Fällung einer Dichlormethanolösung in Methanol erhalten wird.



Während der Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-Block (**46**) bei RT in keinem Lösungsmittel löslich ist, gilt das nicht für das synthetisierte Copolymer (**56a**), welches sich gut in THF und Dichlormethan löst. Aufgrund dieser Eigenschaftsänderung, schließt man auf eine erfolgreiche Copolymerisation. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich nicht vom statistischen Copolymer (Abb.5), während man aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb.11) Rückschlüsse auf die Bildung eines Blockcopolymers ziehen kann. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta_{\text{C}} = 155$  ppm (5) eine dreifache Aufspaltung für das Carbonatsignal, wobei zwei große Signale ein kleines Signal einschließen. Die großen Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 154,72$  ppm (c) zeigen die Homodiaden der PcBC-Blöcke und bei  $\delta_{\text{C}} = 155,15$  ppm (b) die Homodiaden der PBaC-Blöcke an. Das kleine Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 154,95$  ppm (a) deutet auf wenige Heterodiaden hin. Da das im untersuchte Polymer nur ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 3.000$  aufweist, kann auch das kleine Signal im Carbonylbereich neben dem Signal c der Butancarbonatendgruppe zugeordnet werden. Die Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 28,86$  ppm (#) und  $\delta_{\text{C}} = 62,18$  ppm (#) zeigen die Butancarbonat-Endgruppen. Im Bereich der Methin-Gruppen bei  $\delta_{\text{C}}$

= 128 ppm liegen keine weiteren Signale für eine Butencarbonatendgruppe vor, so daß hier ein Triblockcopolymer BAB entstanden ist mit einem Butencarbonat-Mittelblock.

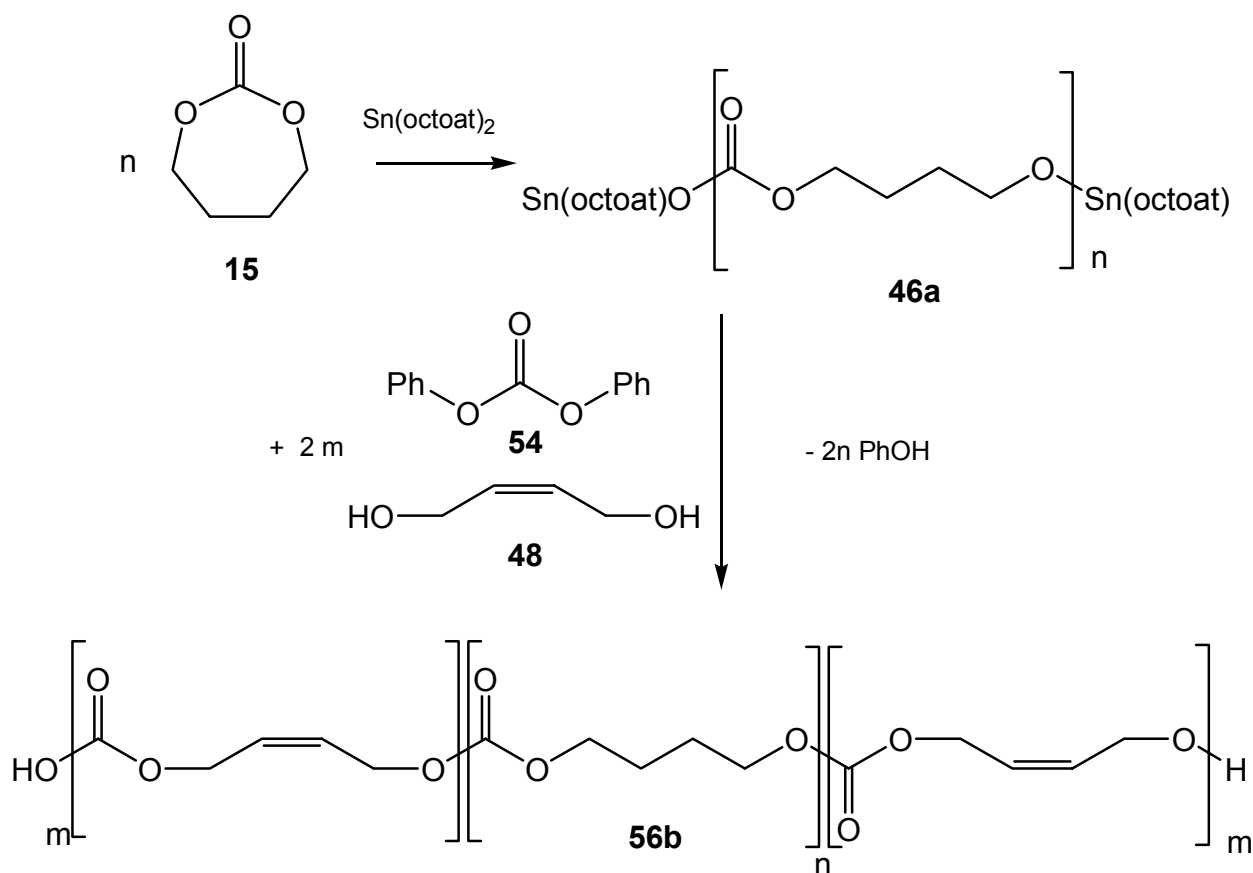


**Abb.11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vom Poly(1,4-butencarbonat)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(1,4-butencarbonat) in  $\text{CDCl}_3$  (\* = Diethylether).

### 2.7.1 Darstellung von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(1,4-butencarbonat)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)

Für die Synthese eines ABA-Blockcopolymeren muß zuerst das cyclische Siebenringcarbonat (**15**) mit  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  ringöffnend polymerisiert werden, wobei Verunreinigungen von  $\text{H}_2\text{O}$  oder 1,4-Butandiol im Monomer **15** als Co-Initiator dienen. Anschließend wird cis-1,4-But-2-endiol (**48**) und Diphenylcarbonat (**54**) zum Ansatz hinzugegeben und weiter bei  $120^\circ\text{C}$  polykondensiert. Das entstehende Phenol wird im HV abdestilliert. Das Rohprodukt wird in

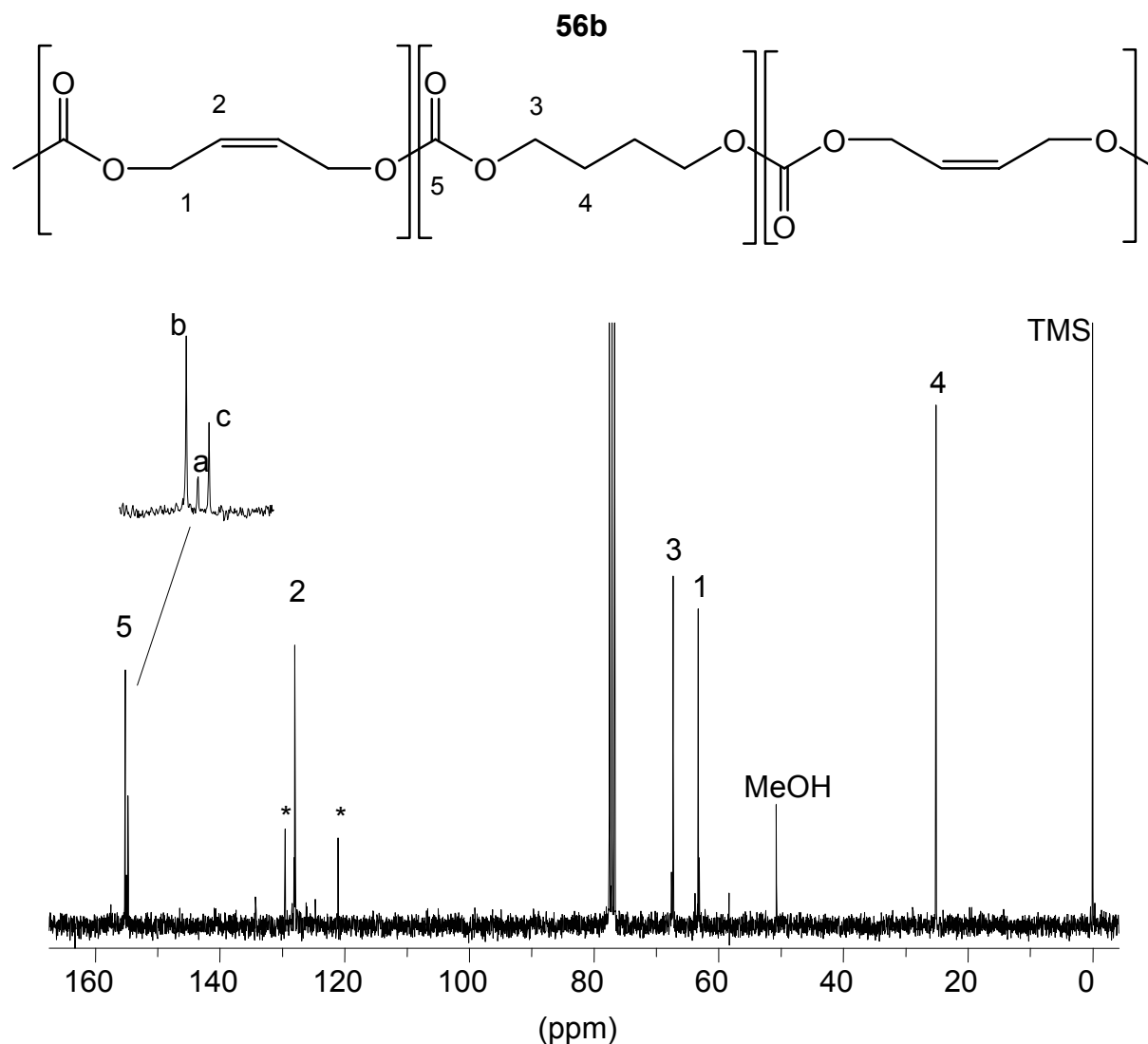
Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol gefällt, wobei ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 83% erhalten wird.



**Schema 16:** Ringöffnende Polymerisation vom gesättigten 7-Ring-Carbonat (**15**) und anschließender Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) und Diphenylcarbonat (**54**)

Die Strukturaufklärung erfolgt bei RT in  $\text{CDCl}_3$ . Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen gemäß der Primärstruktur die erwarteten chemischen Verschiebungen. Aus dem Verhältnis der Signale der Methylenprotonen des cis-1,4-But-2-encarbonatblocks (**46**) zu den Protonen der Methylengruppe des Butancarbonatblocks berechnet man die Zusammensetzung von 40 : 60. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten wie schon beim BAB-Blockcopolymeren bei  $\delta_{\text{C}} = 155$  ppm drei Signale auf: zwei intensive Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 154,75$  ppm (c) für die PcBC-Homodiaden und bei  $\delta_{\text{C}} = 155,23$  ppm (b) für die PBaC-Homodiaden und ein schwaches Signal bei  $\delta_{\text{C}} = 154,97$  ppm (a) für die BaC-cBC-Heterodiade. Das Vorhandensein von Aromatsignalen (\*) spricht für Phenylendgruppen, die durch die Polykondensation im zweiten Reaktionsschritt eingeführt werden. Es tritt kein

Signal für eine mögliche Butancarbonatendgruppe im Bereich  $\delta_C = 29$  ppm für die Methylenprotonen auf, was für die gezielte Synthese von BAB-Blockcopolymeren spricht.



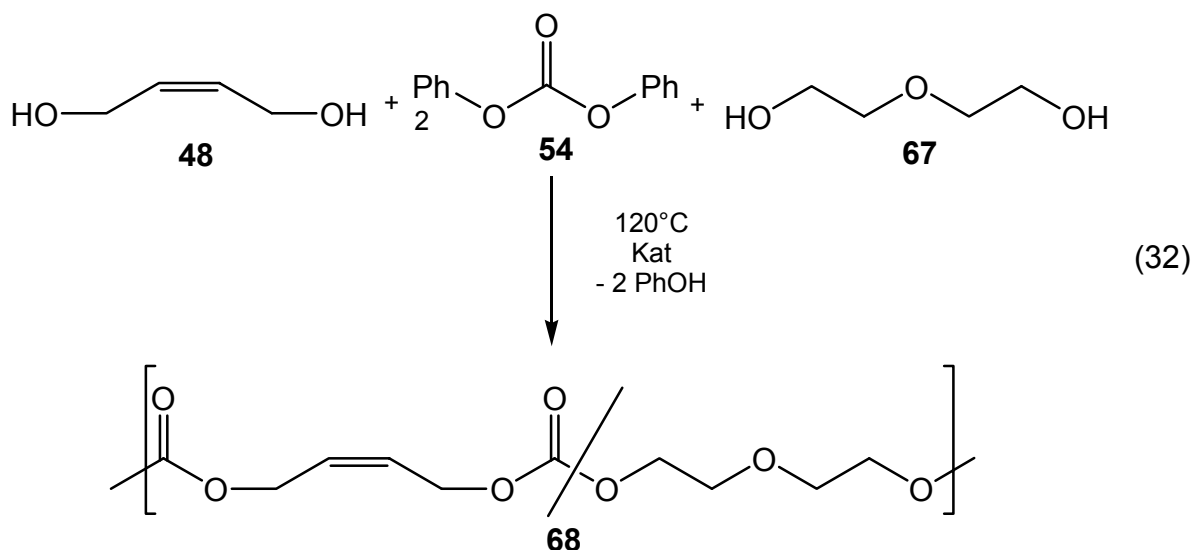
**Abb.12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von Poly[(1,4-butancarbonat)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] (**56b**) in  $\text{CDCl}_3$ . \* = Phenylendgruppen.

Die Kombination der Polykondensation mit der ringöffnenden Polymerisation führt zu gewünschten Blockcopolymeren, jedoch ist das Molekulargewicht dieser Polymere gering.

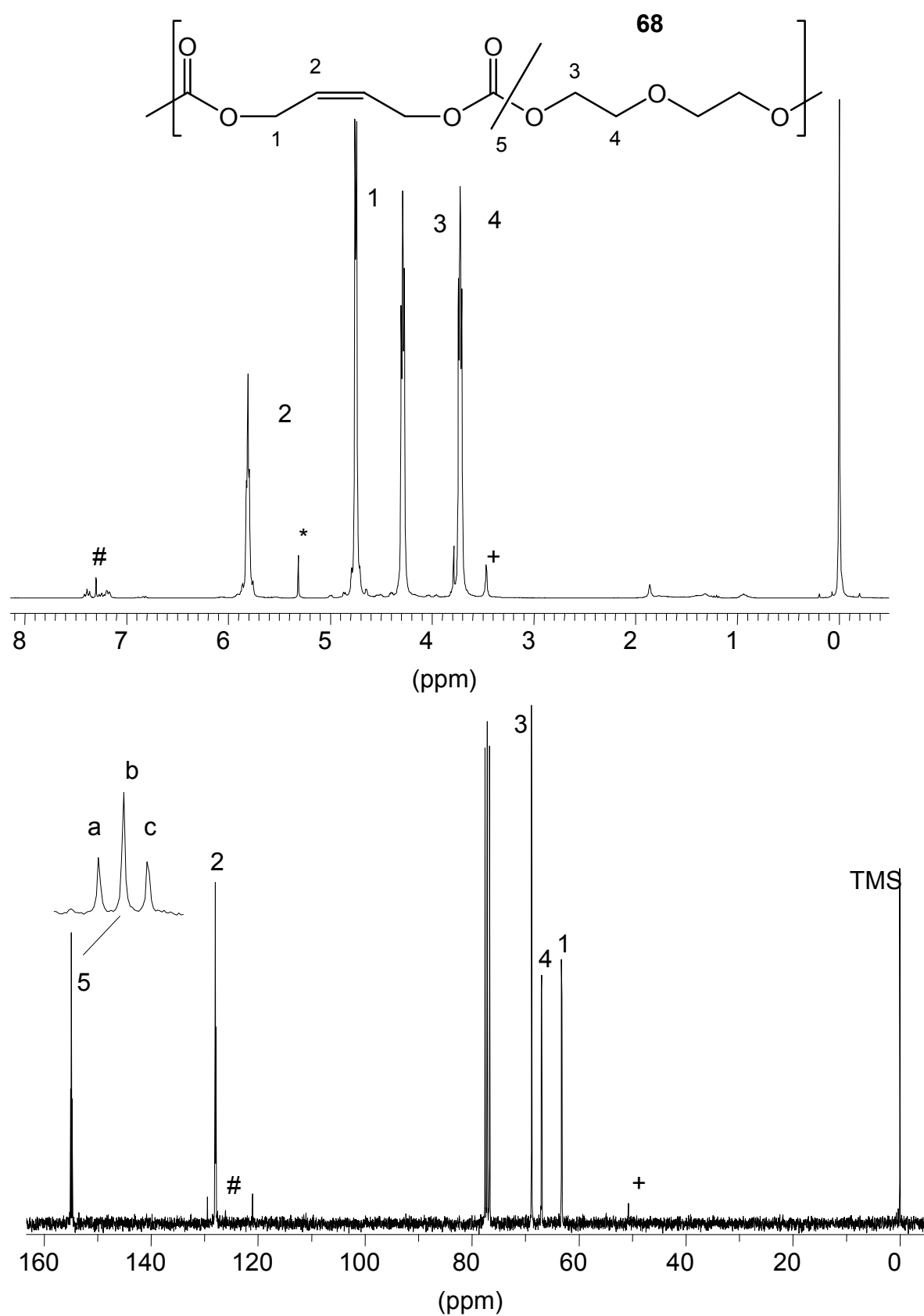
## 2.8 Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-co-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)]

### 2.8.1 Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*stat*-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)]

Für die Copolymerisation von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit Diethylenglycol (**67**) werden die Monomere mit Diphenylcarbonat (**54**) und  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  als Katalysator in einem Polykondensationsansatz auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und das entstehende Phenol im HV abdestilliert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol gefällt. Dabei erhält man einen honigartigen Feststoff.



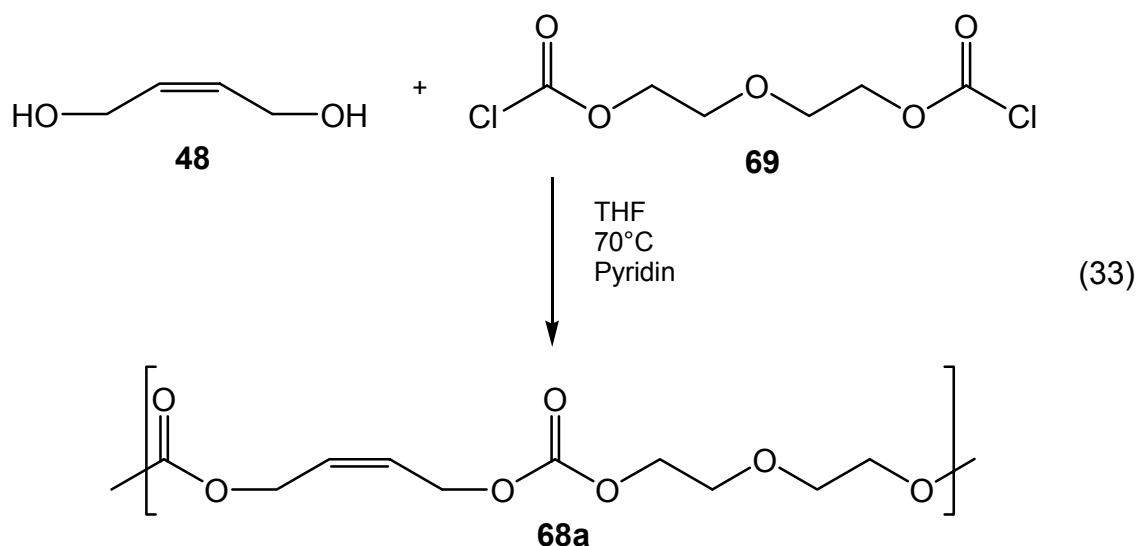
Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb.13) zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen und Integrationsverhältnisse. Es treten wieder die Signale der Butencarbonat-Einheit bei  $\delta_{\text{H}} = 4,75$  ppm (1) und  $\delta_{\text{H}} = 5,81$  ppm (2) im Verhältnis 2 : 1 auf. Die Signale der Diethylenglycol-Einheit liegen bei  $\delta_{\text{H}} = 3,72$  ppm (5) und  $\delta_{\text{H}} = 4,29$  ppm (4). Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist deutlich die statistische Sequenz des Polymers zu erkennen. Hier ist das Carbonatsignal dreifach in einem Verhältnis 1 : 2 : 1 aufgespalten. Dabei liegen die PcBC-Homodiaden bei  $\delta_{\text{C}} = 154,71$  ppm (c), die Poly(diethylenglycolcarbonat)-Homodiaden bei  $\delta_{\text{C}} = 155,51$  ppm (a) und die Heterodiaden bei  $\delta_{\text{C}} = 154,88$  ppm (b). Das Polymer hat ein  $M_n$  von 11.100.



**Abb.13:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*stat*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] in  $\text{CDCl}_3$  bei RT. # = Phenylendgruppe, \* =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , + = MeOH.

### 2.8.2 Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)]

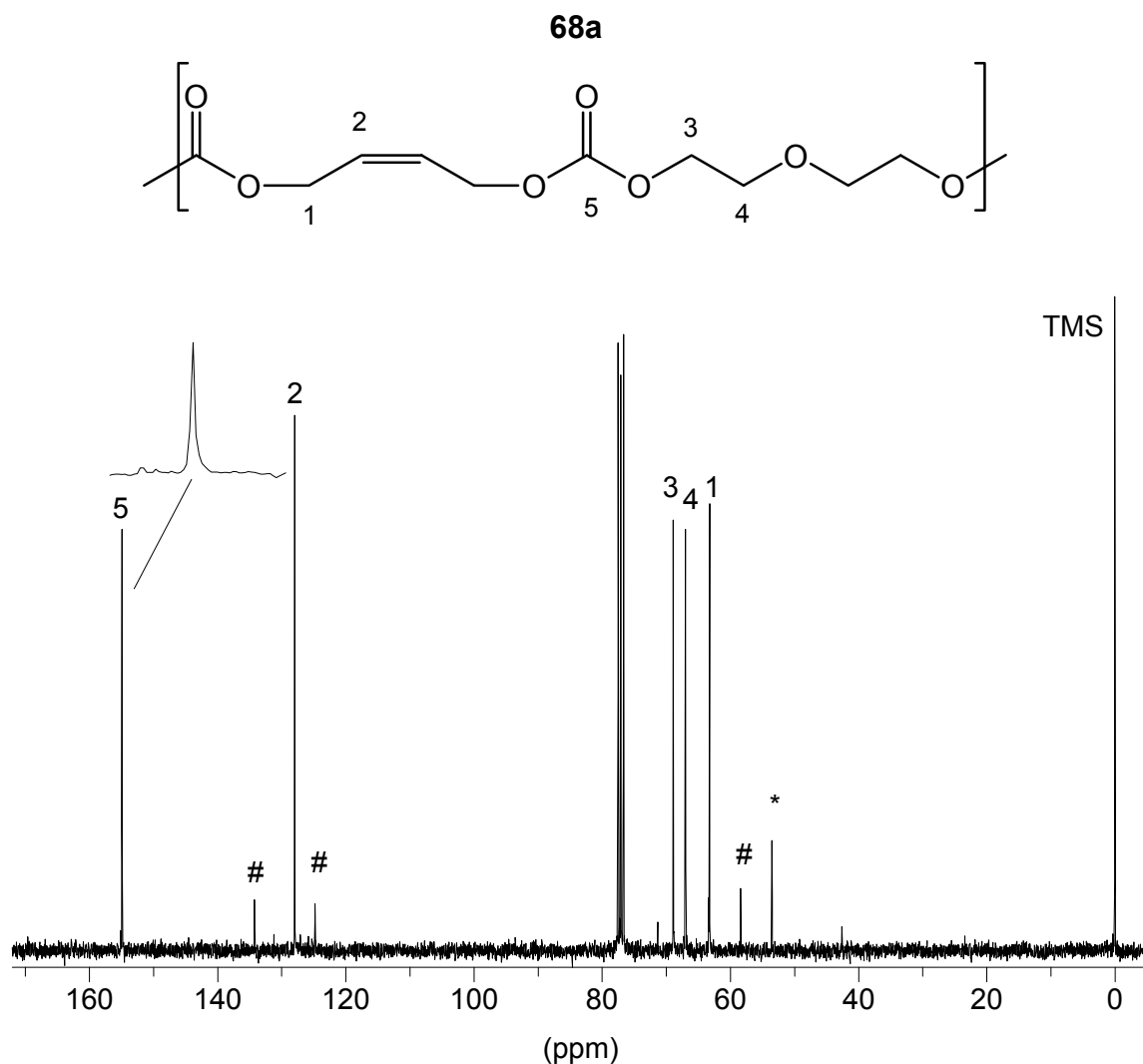
Die Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit Diethylenglycolbischloroformiat (**69**) wird bei 70°C in THF durchgeführt. Dabei wird Pyridin als Base verwendet, um die entstehende Salzsäure abzufangen (Gl.33).



Nach Abtrennen des Pyridinium-Salzes durch Filtration wird nach Einengen am Rotationsverdampfer, Lösen in Dichlormethan und Fällern in Methanol ein gelblicher hochviskoser Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten (Tab.7, Nr.2). Die Resonanzsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen wie schon in Abb.13 die erwarteten chemischen Verschiebungen und Integrationsverhältnisse. Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Abb.14 erkennt man deutlich die streng alternierende Sequenz des Polymers durch das alleinige Vorhandensein der cBC-Diethylenglycolcarbonat-Heterodiaden bei  $\delta_{\text{C}} = 154,88$  ppm (5).

**Tab.7:** Versuche der Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] in THF mit Pyridin.

| Nr. | Temperatur in °C | $M_n$     | D    | Ausbeute |
|-----|------------------|-----------|------|----------|
| 1   | RT               | Oligomere |      | n.b.     |
| 2   | 70               | 3.600     | 1,48 | 76%      |
| 3   | 70               | 4.200     | 1,70 | 83%      |

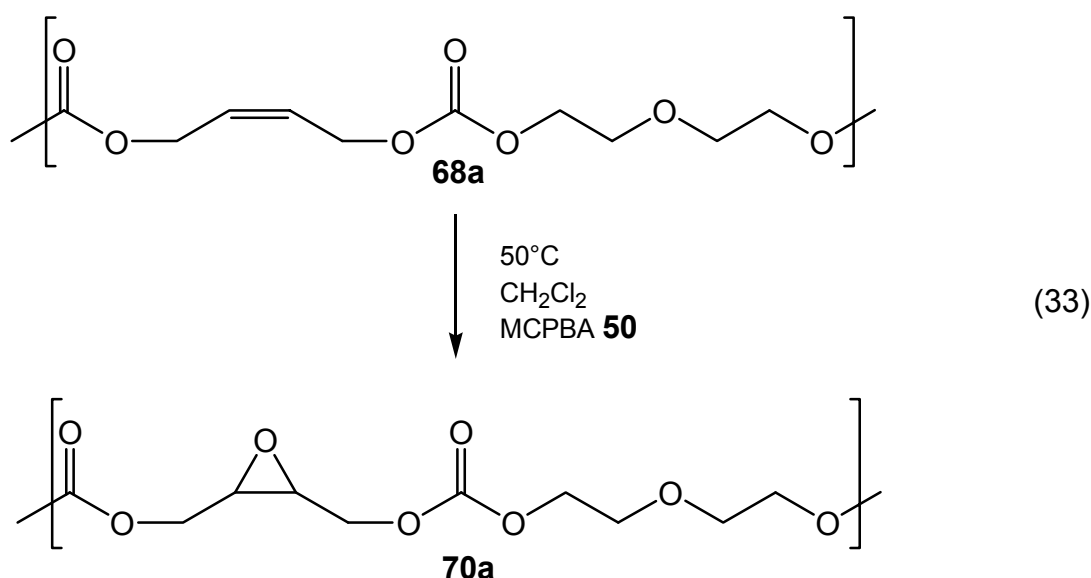


**Abb.14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] in  $\text{CDCl}_3$  bei RT. \* =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , # = cis-Butenol-Endgruppen.

Die Verwendung des Bischloroformiats führt im Gegensatz zu der Polykondensation des Diethylenglycols mit Diphenylcarbonat zu streng alternierenden Copolymeren, jedoch mit einem geringeren Molekulargewicht.

### 2.8.3 Epoxidierung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)]

Die Epoxidierung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Kap. 2.4 beschrieben. Das Polymer (68a) wird in Dichlormethan in einem bestimmten Verhältnis mit MCPBA (50) umgesetzt. Das Gemisch wird eine bestimmte Zeit bei 50°C unter Rückfluß gerührt.



Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff mit Methanol gewaschen. Man erhält das epoxidierte Polymer (70a) als weißen Feststoff.

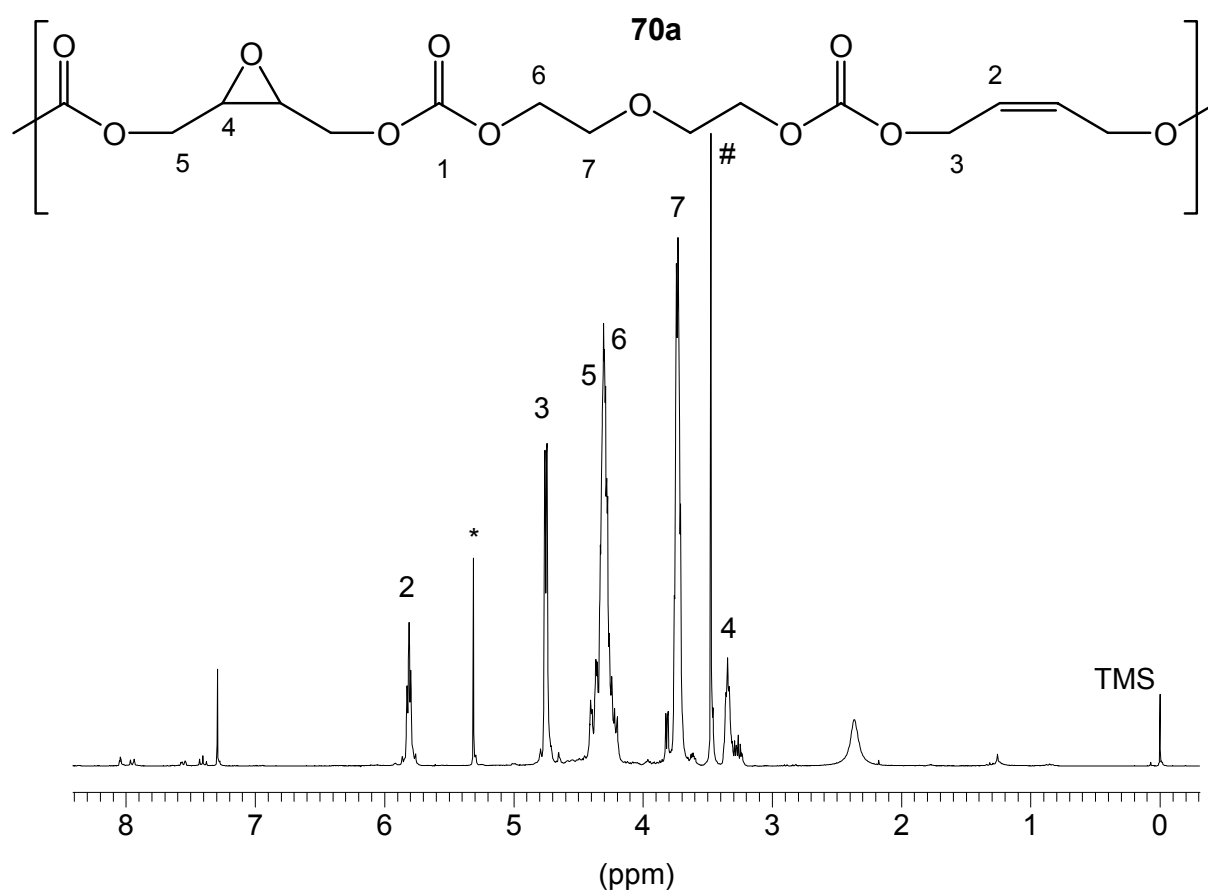
**Tab.8:** Epoxidierungen von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)] (68a) mit verschiedenen PcBC / MCPBA-Verhältnissen

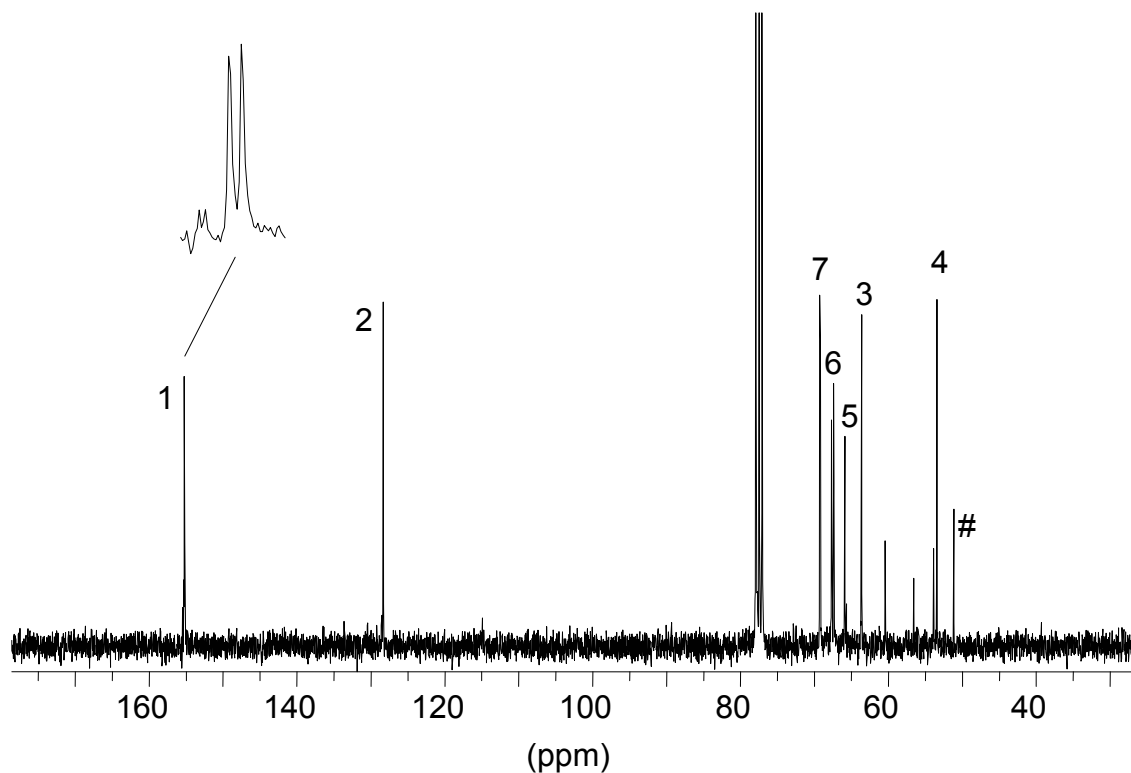
| Nr.   | PcBC / MCPBA | Epoxidierungsgrad in % | M <sub>n</sub> | D    |
|-------|--------------|------------------------|----------------|------|
| Edukt | 0            | 0                      | 3600           | 1,48 |
| 1     | 0,5          | 20                     | -              | -    |
| 2     | 1            | 55                     | 3300           | 1,44 |
| 3     | 1,5          | 78                     | -              | -    |
| 4     | 2            | 87                     | -              | -    |
| 5     | 3            | 100                    | 2400           | 1,28 |

In Abb.15 ist das <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Produktes aus Tab.8, Nr.2 abgebildet. Da die Epoxidierung nicht vollständig stattgefunden hat, enthält es sowohl Signale der Butencarbonat-Einheit bei δ<sub>H</sub> = 4,75 ppm (3) und δ<sub>H</sub> = 5,81 ppm (2) als auch der Epoxid-Einheit, δ<sub>H</sub> = 3,35 ppm (5) und δ<sub>H</sub> = 4,32 ppm (4). Die Signale bei δ<sub>H</sub> = 3,73 ppm (7) und bei δ<sub>H</sub> = 4,28 ppm (6) gehören zur Einheit der Diethylenglycolcarbonat-Einheit. Der

Epoxidierungsgrad wird aus dem Integrationsverhältnis der Signale (2) und (4) bestimmt. In diesem Fall beträgt er 55%, d.h. 55% der Butencarbonat-Einheiten wurden epoxidiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten für die Epoxideinheiten die aus Abb.6 bekannten Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 65,9$  ppm (5) und bei  $\delta_{\text{C}} = 53,4$  ppm (4) auf. Das Carbonylsignal wird in zwei etwa gleich große Peaks aufgespalten, da im alternierenden Polymer ungefähr die Hälfte der Butencarbonat-Einheiten durch Epoxid-Einheiten ersetzt ist. Dadurch bedingt gibt es zwei mögliche Diaden im Polymer.

Der Epoxidierungsgrad steigt bei einer Erhöhung des PcBC : MCPBA-Verhältnisses in den Versuchen 2-5 (Tab.8) und erreicht bei einem dreifachen Überschuß an MCPBA 100%. Jedoch wird auch hier, wie schon in Kap. 2.4., das Molekulargewicht der epoxidierten Polymere kleiner, was für den Abbau der Polymerketten bei erhöhter Säurekonzentration spricht.





**Abb.15:** NMR-Spektren von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-(*cis*-1,4-but-2-encarbonat)] in  $\text{CDCl}_3$  nach der Epoxidation aus Versuch 2 mit einem Epoxidierungsgrad von 55% (# = MeOH, \* =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

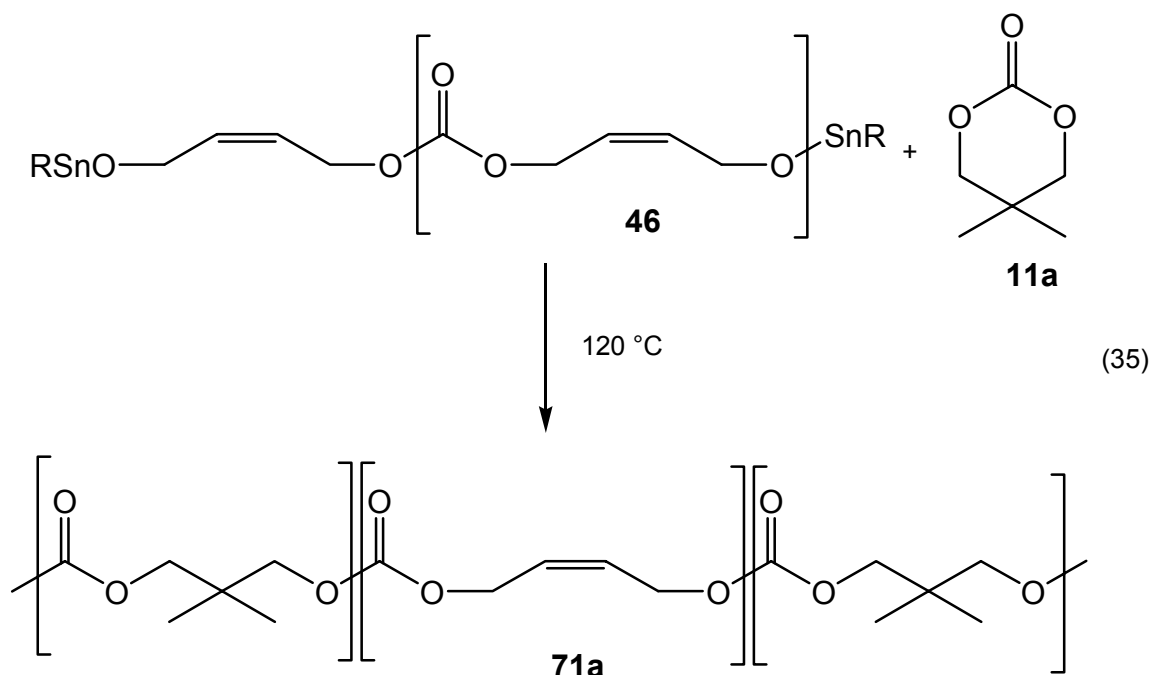
Die Epoxidation des statistischen Copolymers (**68**) erfolgt analog, und man erhält einen Epoxidierungsgrad von 73% bei einem PcBC : MCPBA-Verhältnis von 1 : 1. Dagegen ist der Kettenabbau schon bei diesem Verhältnis drastisch, da das Polymer mit einem  $M_n=11.100$  nach der Epoxidation ein  $M_n=3.000$  aufweist.

## 2.9 Darstellung von Copolymeren aus cis-1,4-But-2-endiol und DTC-Einheiten

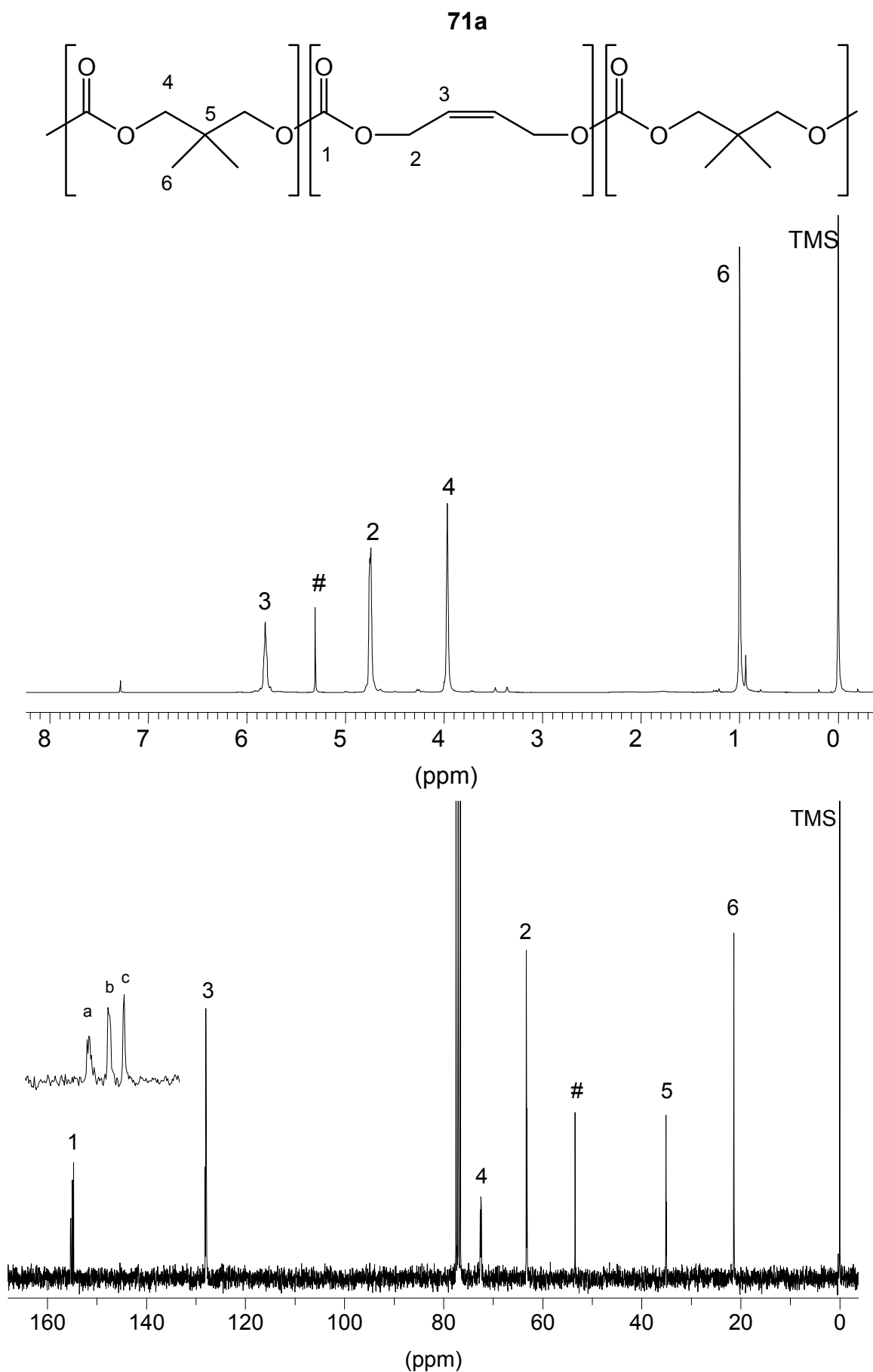
Die Auswahl verschiedener Monomere zur Synthese von Copolymeren mit cis-1,4-But-2-endiol (**48**) ermöglicht eine Vielfalt an Polymeren mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Im folgenden Beispiel wird DTC (**11a**) als Comonomer zur gezielten Synthese von Blockcopolymeren genutzt.

### 2.9.1 Versuch zur Darstellung der Triblockcopolymeren BAB Poly(DTC)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-block-poly(DTC)

Die Synthese soll über die ringöffnende Polymerisation von DTC (**11a**) mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) als Makroinitiator erfolgen, dessen Synthes in Kapitel 2.7 beschrieben wird. Zu dem Makroinitiator Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) wird DTC (**11a**) im gleichen Verhältnis zur Butencarbonatwiederholungseinheit gegeben. Die Reaktion findet in 2,5 h bei 140°C in Substanz unter Stickstoff statt.



Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, und nach dem Trocknen erhält man das Produkt als klares, zähflüssiges Öl in 36%iger Ausbeute. Es hat sich gezeigt, daß eine Reaktionszeit von 2,5 h fast den gleichen prozentualen Anteil von DTC (46,5%) im Copolymeren ergibt wie eine Reaktionsdauer von 18,5 h (48,3%).



**Abb.16:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Poly[(DTC)-*block*-poly(cis-1,4-but-2- encarbonat)].# = MeOH in  $\text{CDCl}_3$ .

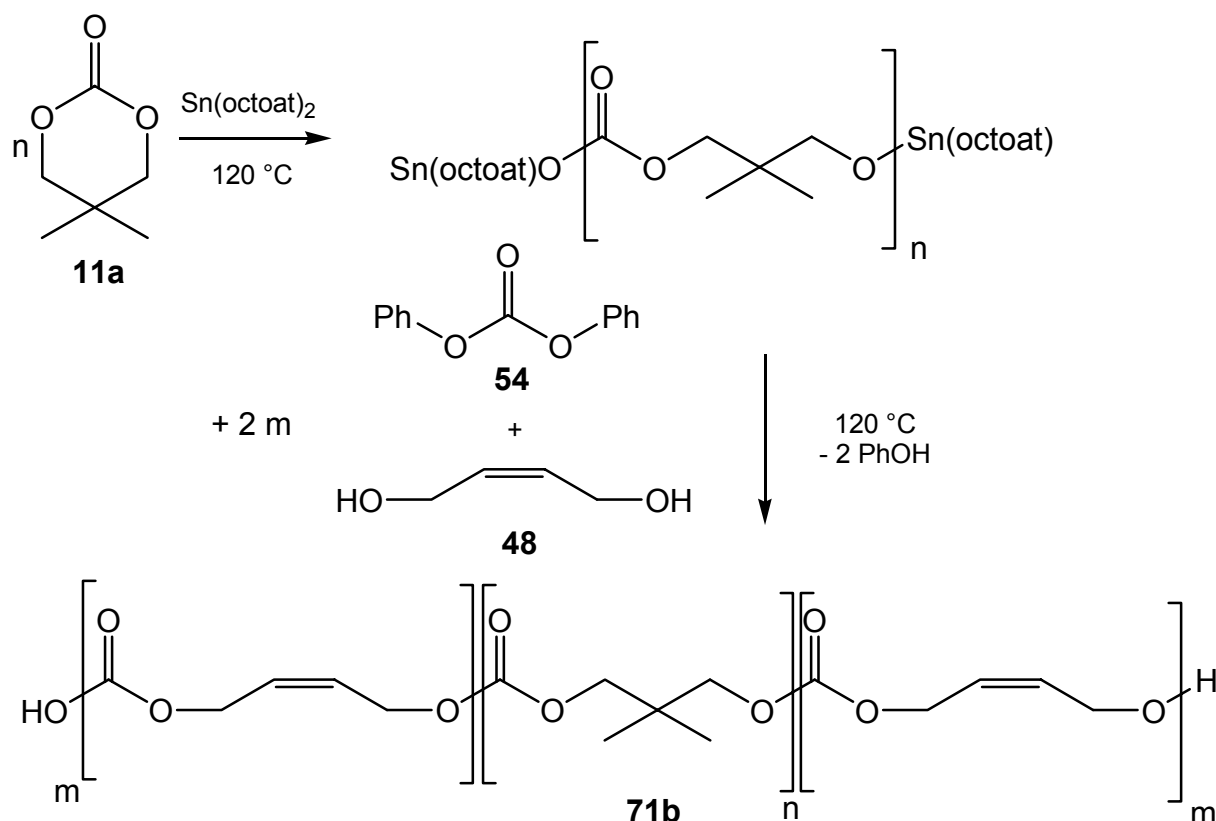
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb.16) treten die Resonanzsignale der PcBC-WE bei  $\delta_{\text{H}} = 5,81$  ppm (3) und  $\delta_{\text{H}} = 4,75$  ppm (2) auf, und die Signale der PDTC-WE befinden sich bei  $\delta_{\text{H}} = 3,97$  ppm (4) und bei  $\delta_{\text{H}} = 1,00$  ppm (6).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta_{\text{C}} = 127,98$  ppm (3) und  $\delta_{\text{C}} = 63,28$  ppm (2) die Signale der PcBC-WE. Bei  $\delta_{\text{C}} = 72,43$  ppm (4)<sup>[20]</sup>,  $\delta_{\text{C}} = 35,08$  ppm (5) und  $\delta_{\text{C}} = 21,39$  ppm (6) liegen die Signale der PDTC-WE. Das Carbonatsignal bei ca.  $\delta_{\text{C}} = 154$  ppm (1) zeigt drei Signalgruppen:  $\delta_{\text{C}} = 155,27$  ppm (a) entspricht dem Carbonatsignal der PDTC-Homodiate<sup>[19]</sup>,  $\delta_{\text{C}} = 154,95$  ppm (b) zeigt das Carbonatsignal der PDTC-PcBC-Heterodiate, und  $\delta_{\text{C}} = 154,73$  ppm (c) das Carbonatsignal der PcBC-Homodiate. Liegt das Produkt als BAB-Triblockcopolymer vor mit dem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ermittelten Einbauverhältnis von 52 % Butencarbonat zu 48% DTC, so sollte die Integration der Carbonatsignale a und c ungefähr den gleichen Wert ergeben. Die Integration der Signale a, b und c ergibt ein Verhältnis von 1 : 1,3 : 1. Das Signal B der Übergangsdiate mit einem Integrationswert von 1,3 kommt vermutlich durch häufige Umesterungsreaktionen beim Einbau des DTC an den Blockübergängen zustande. Bei einer statistischen Verteilung der Monomere, würde man ein Verhältnis 1 : 2 : 1 erwarten. Ist der mittlere Wert größer als 2, so bewegt man sich auf ein alternierendes Copolymer zu, ist dieser Wert kleiner als 2, so liegen größere geordnete Blöcke vor.

### 2.9.2 Versuch zur Darstellung der Triblockcopolymere Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(DTC)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)

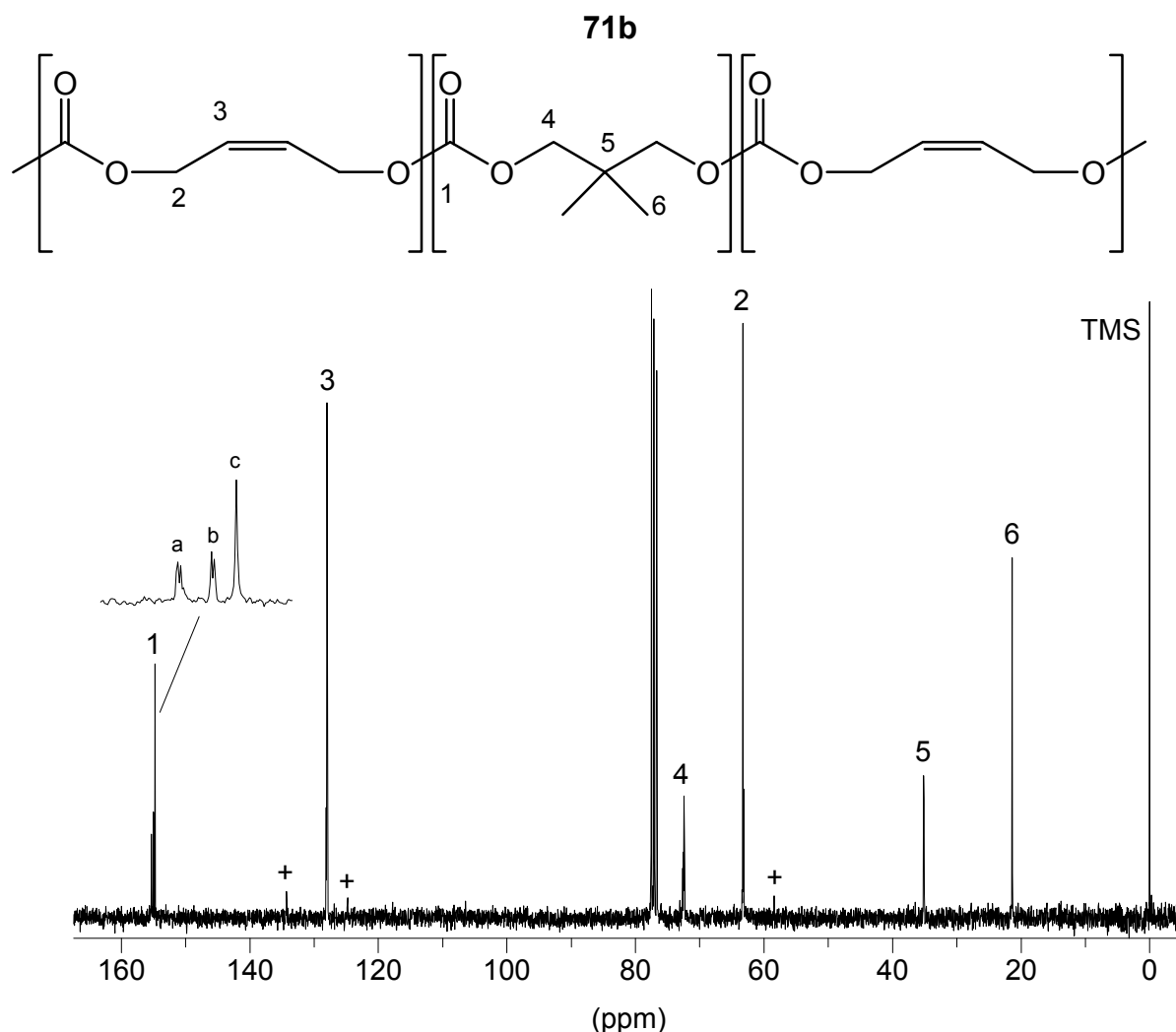
Durch Polykondensation von cis-But-2-endiol (**48**) und Diphenylcarbonat (**50**) mit Poly(DTC)-diol soll der ABA-Triblock-Copolymere hergestellt werden (A = Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und B = PDTC).

In dem ersten Reaktionsschritt wird DTC (**11a**) mit der entsprechenden Menge des Initiators  $\text{Sn}(\text{Octoat})_2$  im Polykondensationskolben polymerisiert, wobei das im Monomer enthaltene  $\text{H}_2\text{O}$  in Form von Verunreinigungen als Coinitiator wirkt und für zwei aktive Endgruppen sorgt. Danach werden cis-1,4-Butendiol (**48**) (im leichten Überschuß) und Diphenylcarbonat (**54**) zugegeben, und über 2 h bei gleicher Temperatur gehalten. Das entstandene Phenol wird abdestilliert und das feste, weißliche Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in Methanol ausgefällt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält das Produkt als weißen, leicht klebrigen Feststoff in 67%iger Ausbeute.



**Schema 17:** Darstellung des ABA-Blockcopolymeren Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(DTC)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**71b**)

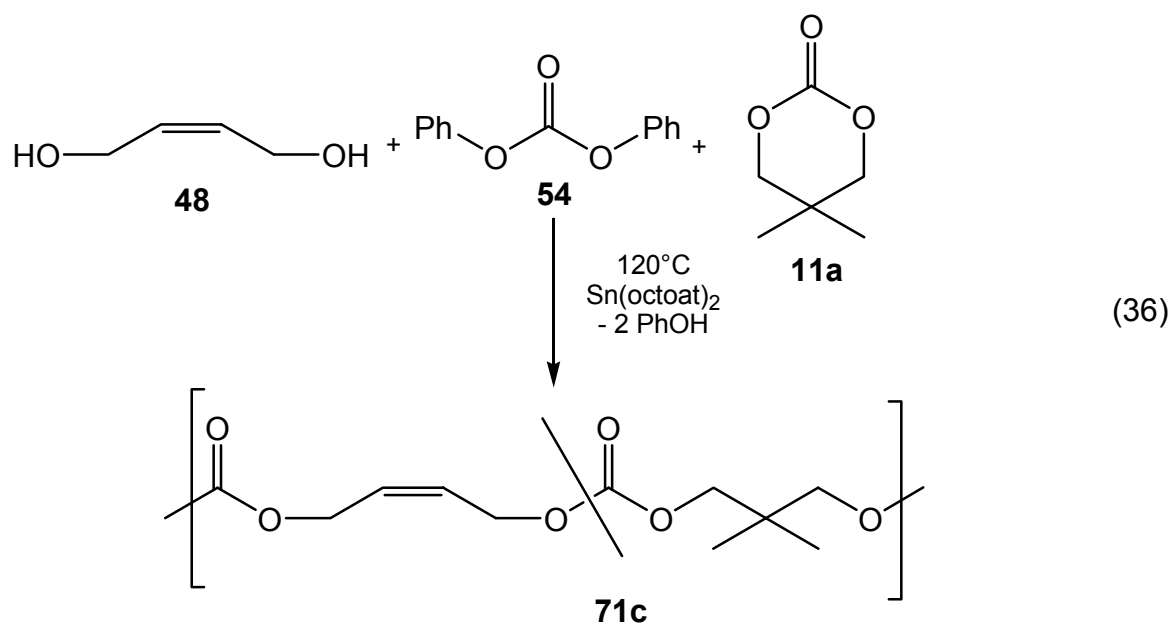
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten die gleichen chemischen Verschiebungen auf wie in 2.9.1 beschrieben. Das Copolymer setzt sich aus 59% PcBC-WE und 41% PDTC-WE zusammen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum haben die Signale die gleichen chemischen Verschiebungen wie in Abb.17 gezeigt. Das Carbonylsignal bei ca.  $\delta_{\text{C}} = 154\text{ ppm}$  (1) ist wiederum dreifach aufgespalten:  $\delta_{\text{C}} = 155,30\text{ ppm}$  (a) entspricht der PDTC-Homodiade,  $\delta_{\text{C}} = 154,97\text{ ppm}$  (b) zeigt die Carbonatsignale der PDTC-PcBC-Heterodiade und  $\delta_{\text{C}} = 154,73\text{ ppm}$  (c) die PcBC-Homodiaden. Liegt das Produkt als ABA-Triblockcopolymer vor, so soll die Integration der Signale (a) und (c) den jeweiligen Anteilen entsprechend im Verhältnis 1,4 : 1 betragen. Die Integration der Signale (a), (b) und (c) ergibt tatsächlich ein Verhältnis von 1 : 0,8 : 1,4. Das Signal der Heterodiade ist stark und weist auf ein vermehrtes Vorkommen dieser hin. Die Signale (+) bei  $\delta_{\text{C}} = 124,65\text{ ppm}$ ,  $134,28\text{ ppm}$  und  $58,40\text{ ppm}$  entsprechen den C-3 bzw. C-2-Atomen der Butenolendgruppe.



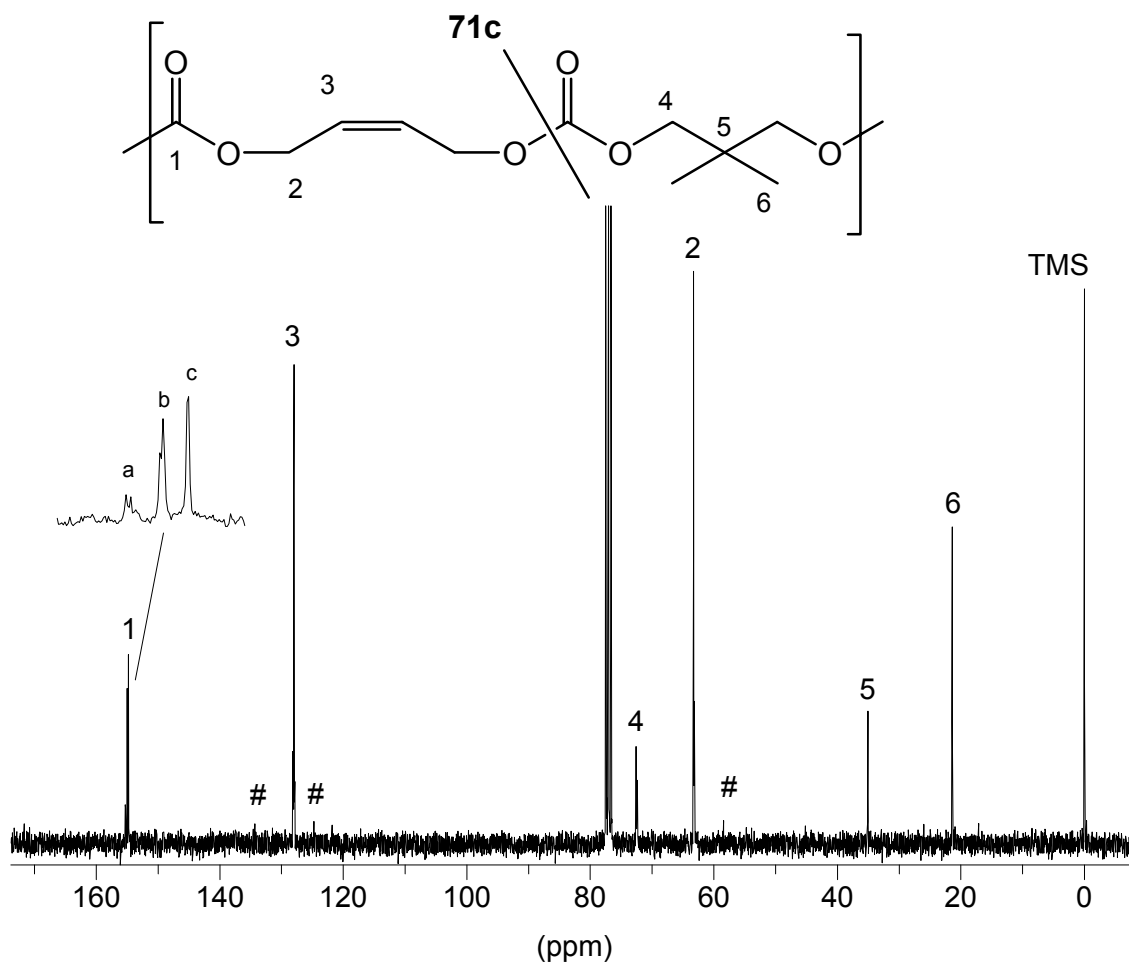
**Abb.17:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat-*block*-PDTC) (**71b**) in  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.9.3 Darstellung der statistischen Copolymere mit DTC

Hier wird versucht in einer Eintopfsynthese aus den Comonomeren Diphenylcarbonat (**50**), cis-1,4-But-2-endiol (**48**) und 2,2-Dimethyltrimethylenecarbonat (DTC) (**11a**) statistische Copolymere zu synthetisieren. Im Polykondensationskolben werden cis-1,4-But-2-endiol (**48**), Diphenylcarbonat (**54**) und DTC (**11a**) im Verhältnis 1 : 1 : 1 zusammen mit  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  unter Schutzgas bei  $120^\circ\text{C}$  polymerisiert. Nach 2 h wird das Phenol unter HV vorsichtig abdestilliert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in Methanol gefällt. Das Methanol wird abdekantiert, und nach dem Trocknen erhält man einen klaren honigartigen Feststoff.



Das mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ermittelte Einbauverhältnis liegt bei 66% cis-1,4-But-2-endiols (**48**) und 34% DTC (**11a**).



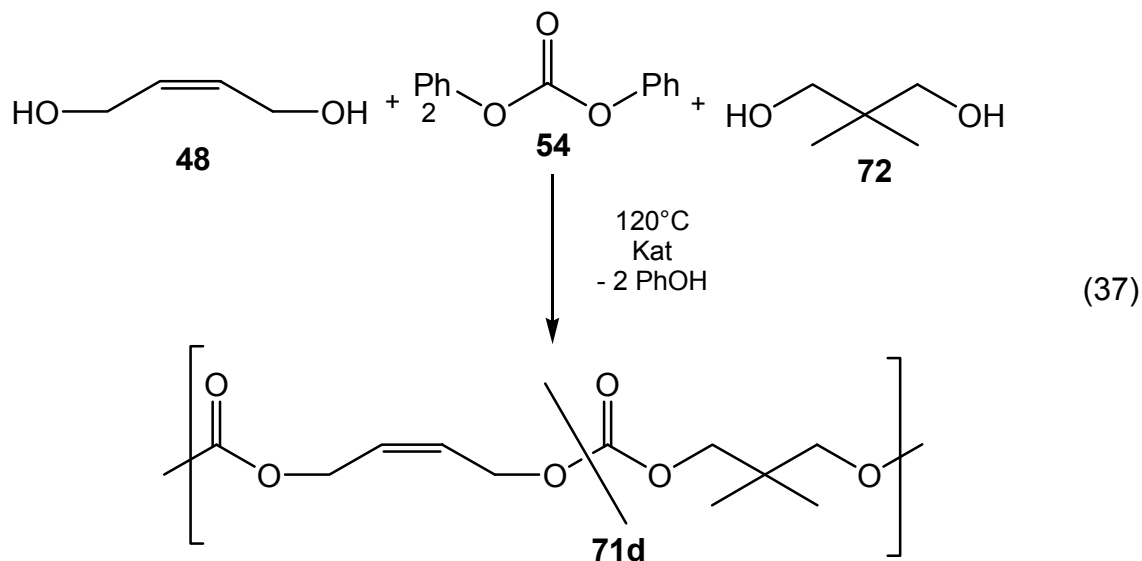
**Abb.18:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des statistischen Copolymers (**71c**) aus DTC, cis-1,4-But-endiol und Diphenylcarbonat in  $\text{CDCl}_3$

Während der Polymerisation sublimiert DTC aus der Reaktionsmischung und scheidet sich an den kalten Gefäßwänden ab. Daher ist der Anteil an DTC im Polymer so gering.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten neben den schon bekannten Signalen aus Abb.17 wieder die Signale (#) der Butenolendgruppe bei  $\delta_{\text{C}} = 124,65$  ppm, 134,28 ppm und 58,40 ppm auf. Das Carbonatsignal bei ca.  $\delta_{\text{C}} = 154$  ppm ist wiederum dreifach aufgespalten, wobei das Carbonatsignal  $\delta_{\text{C}} = 154,95$  ppm (b) für die Heterodiade größer geworden ist und etwa gleiche Größe wie das Butencarbonatsignal aufweist. Im Copolymer treten vermehrt Butencarbonat-Diaden und Heterodiaden auf, da der DTC-Anteil um die Hälfte kleiner ist als berechnet.

#### 2.9.4 Darstellung der statistischen Copolymere mit Neopentyldiol

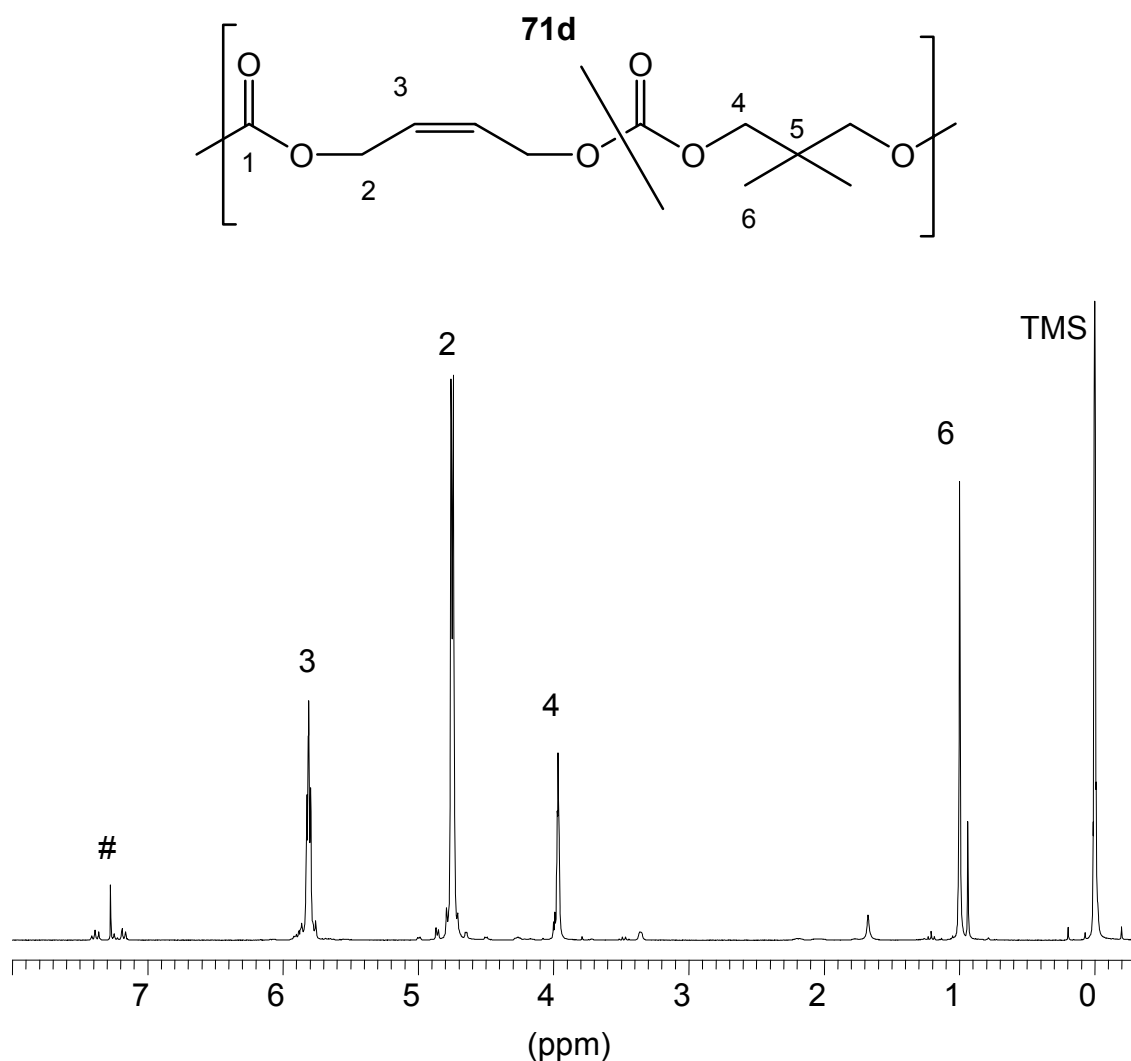
Eine weitere Möglichkeit, zu statistischen Copolymeren zu gelangen, bietet die Polykondensation der Diole Neopentyldiol (2,2-Dimethylpropan-1,3-diol) (**72**) und cis-1,4-But-2-endiol (**48**) mit Diphenylcarbonat (**54**) im Verhältnis 1 : 1 : 2 im Polykondensationskolben mit  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  bei  $120^\circ\text{C}$ .



Das entstandene Phenol wird im HV abdestilliert und das bräunliche feste Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Durch Fällern in MeOH erhält man ein weißes Pulver.

An Stelle von  $\text{Sn}(\text{octoat})_2$  wurde bei diesem Versuch  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  verwendet, da sich dieser Katalysator bei der Polykondensation von Diolen bewährt hat. Das Copolymer setzt sich aus 79% PcBC-WE und 21% Neopentylglykylcarbonat-WE zusammen. Auch die Polykondensation der Diole fördert den Einbau der Butencarbonatereinheit. Die chemischen

Verschiebungen sind identisch mit denen der vorherigen Verbindungen. Zusätzlich treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb.19) neben dem mit # gekennzeichneten Signal für  $\text{CHCl}_3$  noch einige kleinere Aromatenpeaks auf, die für das Vorhandensein einer Phenylcarbonatendgruppe sprechen.

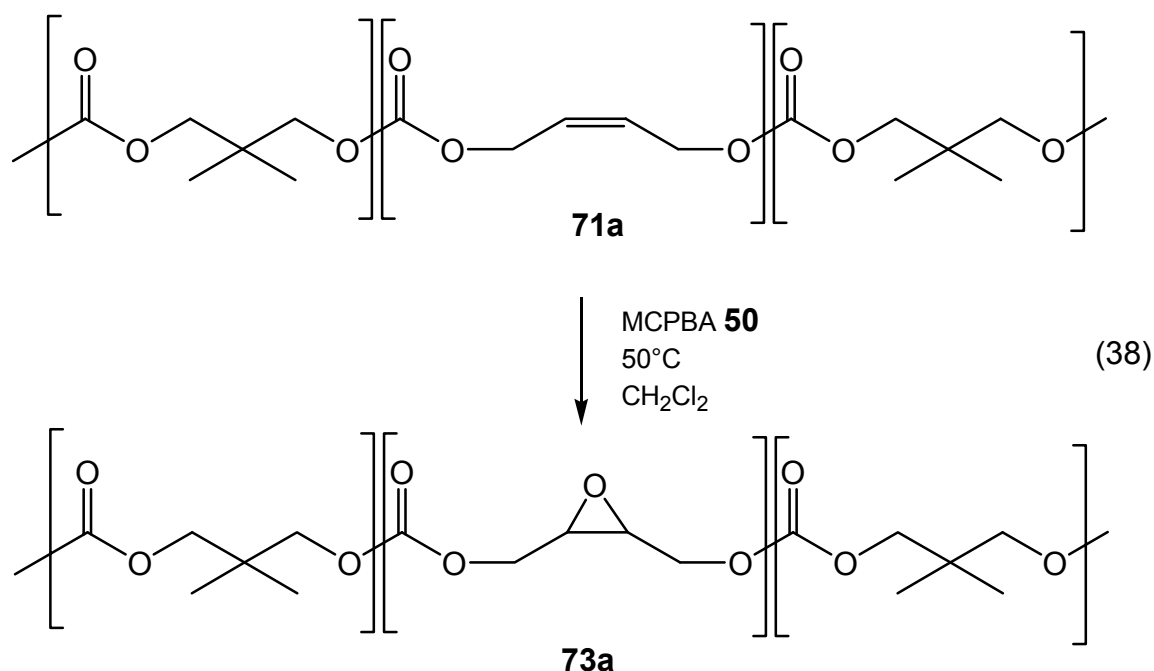


**Abb.19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom statistischen Copolymer (**71d**) aus Neopentylidiol, *cis*-1,4-But-2-endiol und Diphenylcarbonat in  $\text{CDCl}_3$

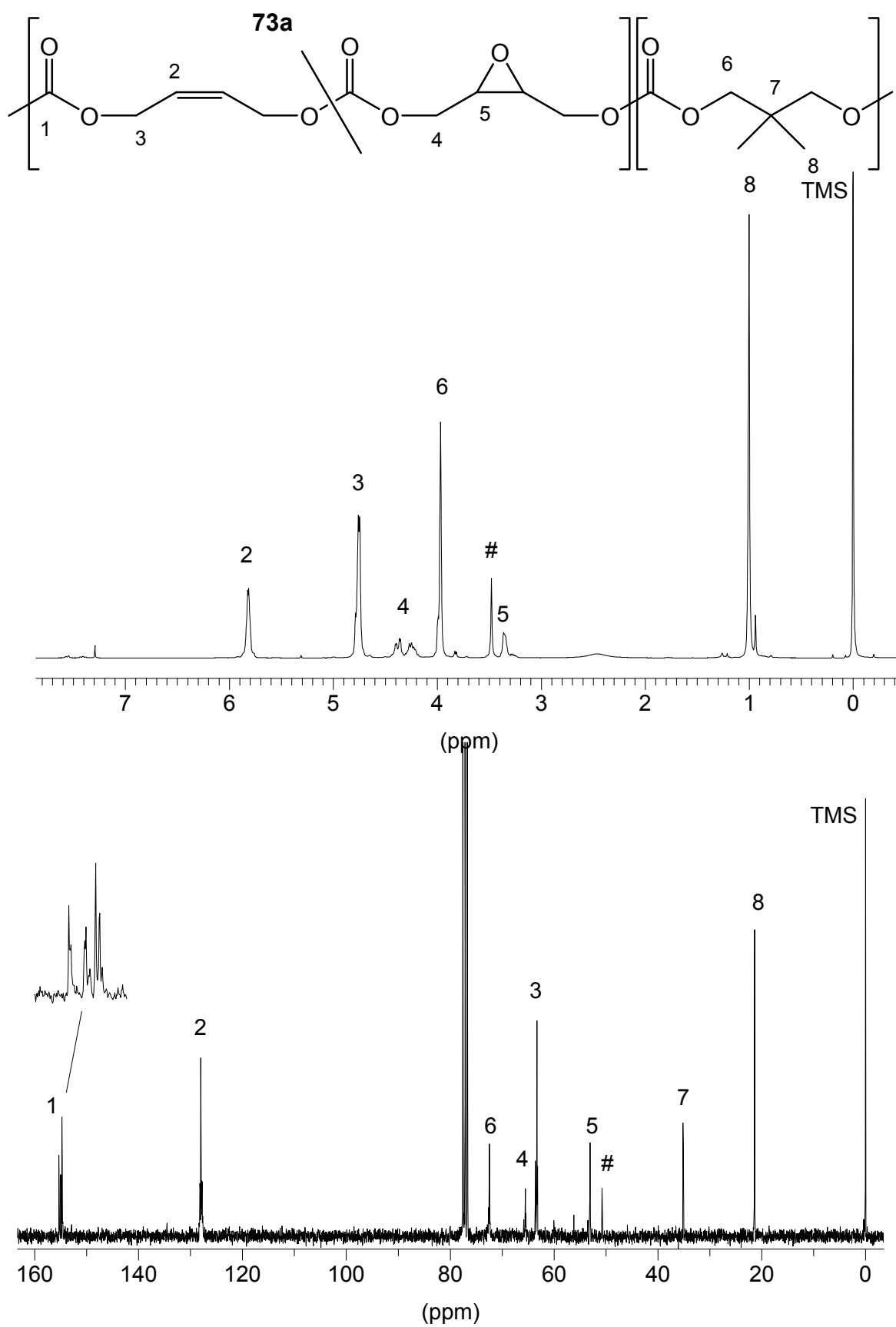
Ein zweiter Versuch, bei dem die Reaktionszeit von 2 h auf 6 h verlängert wurde, zeigte ein Einbauverhältnis von 58% PcBC-WE und 42% Neopentylglykolcarbonat-WE.

### 2.9.5 Epoxidierung der Buteneinheit im Blockcopolymer Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(DTC) mit MCPBA

Das in Kap. 2.9.1 synthetisierte Poly(DTC)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-poly(DTC) (**71a**) wird zusammen mit MCPBA (**50**) in Dichlormethan gelöst. MCPBA (**50**) wird in diesem Versuch im Verhältnis 1 : 1 zu den PcBC-WE eingesetzt. Es wird 6 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt und dann aufgearbeitet.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb.20) des in Tab.9 beschriebenen Produktes zeigt die nicht-epoxidierten Butencarbonatsignale bei  $\delta_{\text{H}} = 5,81$  ppm (2) und  $\delta_{\text{H}} = 4,76$  ppm (3), die Epoxidsignale liegen bei  $\delta_{\text{H}} = 4,5$  ppm (4) und  $\delta_{\text{H}} = 3,36$  ppm (5). Die DTC-Signale liegen bei  $\delta_{\text{H}} = 3,97$  ppm (6) und  $\delta_{\text{H}} = 1,00$  ppm (8). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt insgesamt eine starke Aufspaltung aller Signale. So ist das Carbonatsignal bei ca.  $\delta_{\text{C}} = 154$  ppm (1) sechsfach aufgespalten. Hier kommen neben den bekannten Carbonatsignalen bei  $\delta_{\text{C}} = 155,31$  ppm für die PDTC-Homodiaden,  $\delta_{\text{C}} = 154,95$  ppm für die DTC-Butencarbonat-Heterodiaden und  $\delta_{\text{C}} = 154,74$  ppm für die Butencarbonat-Homodiaden, neue Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 154,86$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 154,65$  ppm und  $\delta_{\text{C}} = 154,59$  ppm hinzu. Diese kommen durch die statistische Verteilung der Epoxibutencarbonat-WE zu den Butencarbonat-WE zustande, und jetzt entstehen zusätzlich neue PDTC-Epoxibutencarbonat-Heterodiaden.



**Abb.20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des epoxidierten Poly[(DTC)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] (**73a**). # = MeOH in  $\text{CDCl}_3$

Bei  $\delta_C = 127,97$  ppm (2) und  $\delta_C = 63,28$  ppm (3) liegen die Butencarbonatsignale, bei  $\delta_C = 65,50$  ppm (4) und  $\delta_C = 53,01$  ppm (5) die Signale des Epoxibutencarbonats. Bei  $\delta_C = 72,43$  ppm (6),  $\delta_C = 35,08$  ppm (7) und  $\delta_C = 21,37$  ppm (8) liegen die Signale der PDTC-WE.

Die Resultate der Gelpermeationschromatographie in Tab.9 zeigen einen leichten Abbau des Eduktpolymers **71a** zu seinem zu 29% epoxidiertem Produktpolymer **73a**. Anhand der Zusammensetzung des Produktes zeigt sich, daß DTC abgebaut wird.

**Tab.9:** GPC-Daten des Polymers vor und nach der Epoxidierung

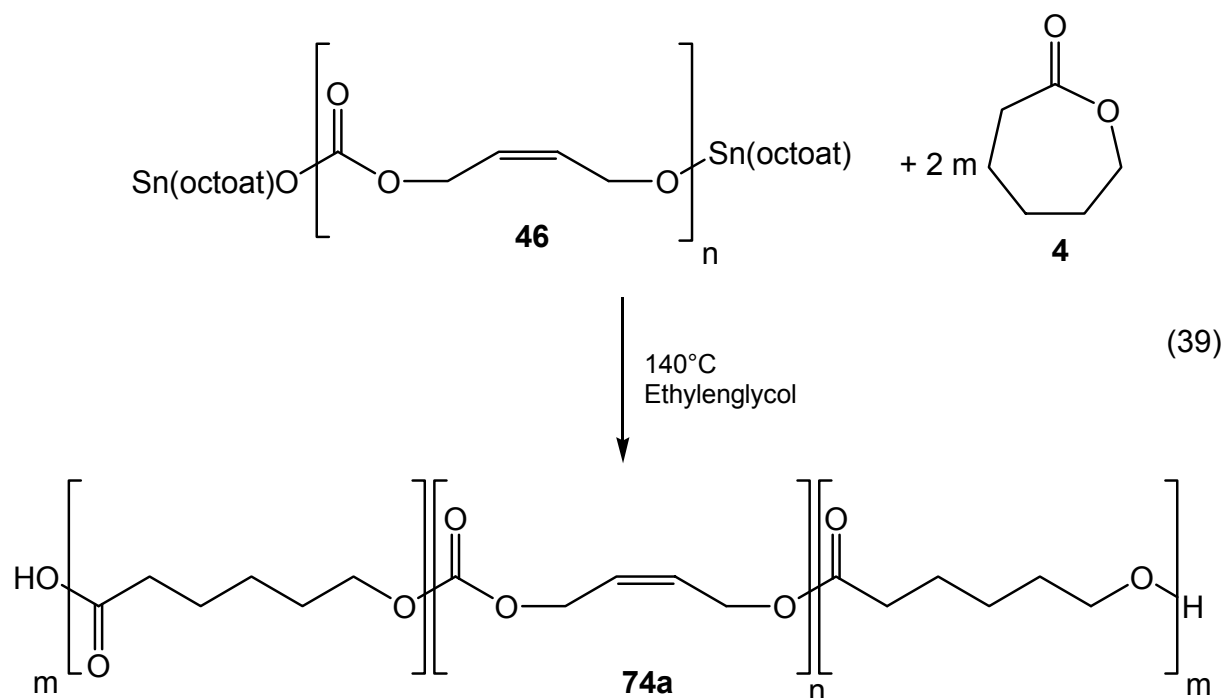
|                             | $M_n$ | $M_w$  | D    | Zusammensetzung nach $^1\text{H-NMR}$ |
|-----------------------------|-------|--------|------|---------------------------------------|
| Copolymer ( <b>71a</b> )    | 8.100 | 12.000 | 1,42 | 41,2 % DTC 58,8 % Butencarbonat       |
| Epoxid (29%) ( <b>73a</b> ) | 7.700 | 13.500 | 1,75 | 37,8 % DTC 62,2 % Butencarbonat       |

## 2.10 Darstellung der Triblockcopolymere

### 2.10.1 Darstellung der Triblockcopolymere BAB Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)

Copolyester-carbonate spielen in der Medizin eine große Rolle und  $\epsilon$ -Caprolacton hat sich als eines der wichtigsten Monomere zur Copolymerisation entwickelt. Bei der Copolymerisation zwischen Butencarbonat-Einheiten mit  $\epsilon$ -Caprolacton (**4**) muß wie in Kap. 2.7 die Polykondensation mit der ringöffnenden Polymerisation kombiniert werden.

Daher wird zur Synthese eines BAB-Blockcopolymers wie in Kap. 2.7. beschrieben ein Polybutencarbonat-Block (**46**) mit aktiven Sn-Alkoholat-Endgruppen synthetisiert. Durch ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton (**4**) mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) als Makroinitiator soll der BAB-Block hergestellt werden (A = Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und B = Poly( $\epsilon$ -caprolacton)). Dabei wird dem Makroinitiator Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) das  $\epsilon$ -Caprolacton im Verhältnis 1:1 der Wiederholungseinheit zugegeben. Die Reaktion findet 3 h bei 140°C in Substanz unter Stickstoff statt, wobei die Schmelze immer dickflüssiger wird.



Der weiße Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt, wobei die ebenfalls gelösten Verunreinigungen in Lösung verbleiben. Die Sn(II)-alkoholat-Endgruppen werden dabei abgespalten und es bilden sich OH-Endgruppen. Man erhält das Produkt als weißen pulverförmigen Feststoff in 87%iger Ausbeute.

**Tab.10:** GPC-Daten der Synthesen von BAB Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**74a**). \* = gleicher Butencarbonatblock.

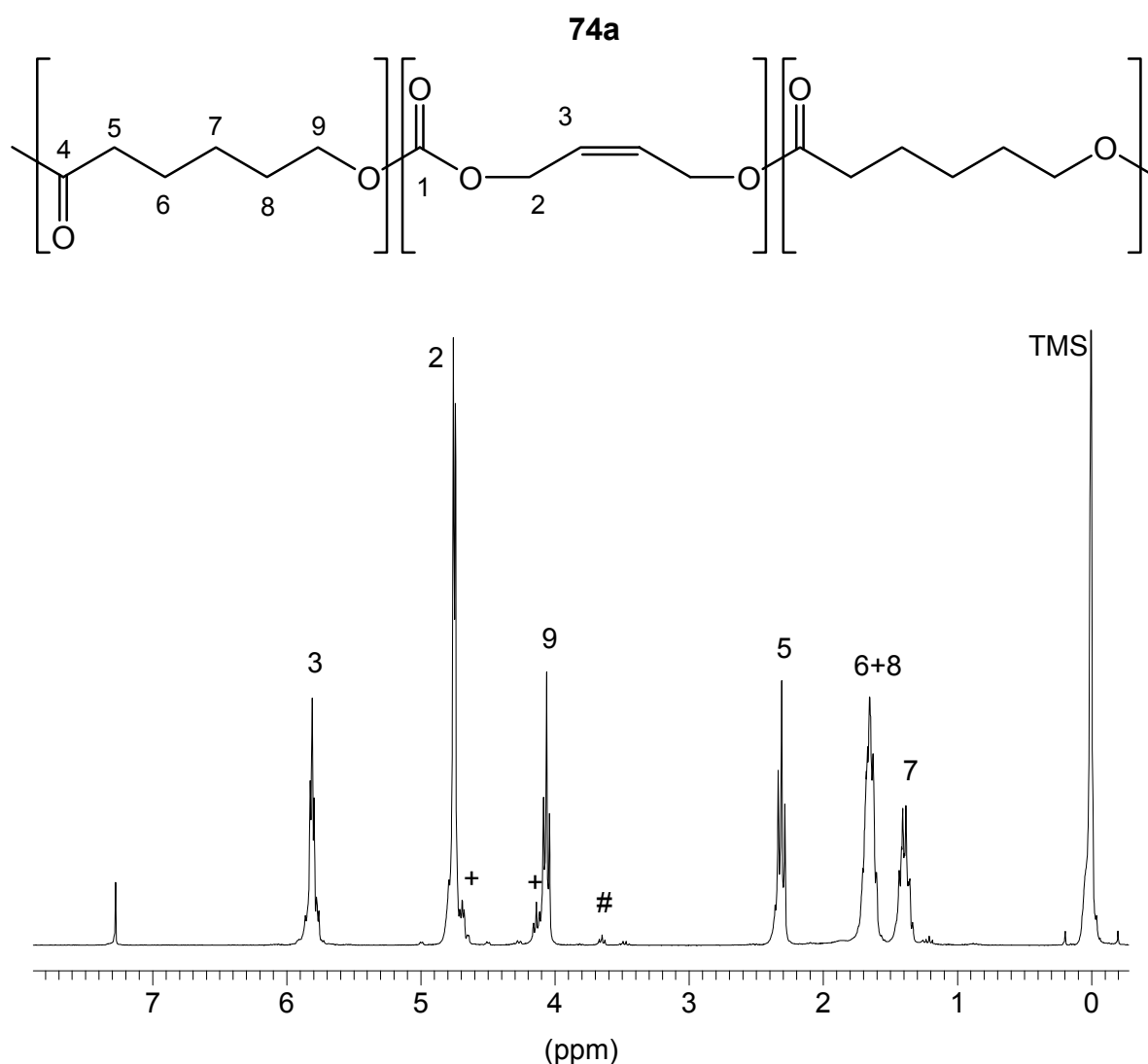
| Nr. | $M_{n\text{berr.}}$ PcBC-block | $M_n^\#$ | $M_w^\#$ | $D^\#$ | $\epsilon$ -CL-Anteil in % nach $^1\text{H-NMR}$ |
|-----|--------------------------------|----------|----------|--------|--------------------------------------------------|
| 1   | 10.000                         | 21.400   | 34.500   | 1,62   | 53                                               |
| 3   | 5.000                          | 13.300   | 20.600   | 1,55   | 49                                               |
| 4   | 2.500                          | 7.600    | 9.500    | 1,25   | 47                                               |
| 5*  | 5.000                          | 11.100   | 14.100   | 1,27   | 47                                               |
| 6*  | 5.000                          | 10.300   | 15.300   | 1,48   | 51                                               |
| 7*  | 5.000                          | 14.000   | 21.300   | 1,52   | 64                                               |
| 8*  | 5.000                          | 7.400    | 10.200   | 1,38   | 33                                               |

# GPC in THF gemessen

In Tab.10 sind die verschiedenen Zusammensetzungen der Blockcopolymeren mit den Resultaten der Gelpermeationschromatographie aufgelistet. Das Molekulargewicht des im ersten Schritt synthetisierten Butencarbonat-blocks wird mit Hilfe der Carothers-Gleichung berechnet. Da durch die Unlöslichkeit kein Molekulargewicht durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden kann, ist man auf die Molekulargewichtsbestimmung des Copolymers angewiesen.

Die angegebenen Werte für  $M_n$ ,  $M_w$  und  $D$  beziehen sich jeweils auf das Blockcopolymer.

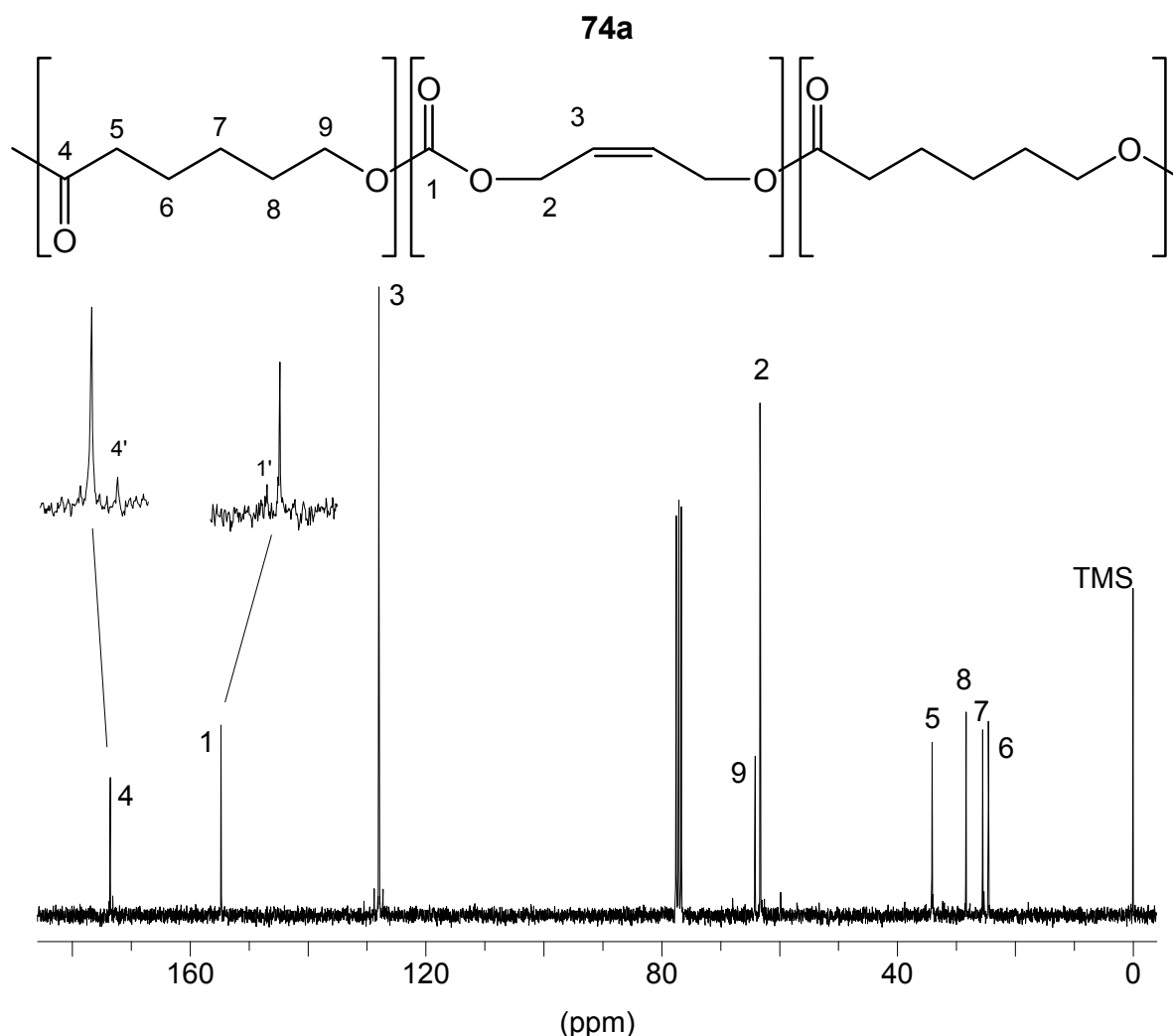
Die Ergebnisse der GPC-Daten der Blockcopolymeren zeigen, daß es möglich ist, die Molekulargewichte der Butencarbonatblöcke sehr genau einzustellen. In den ersten 6 Versuchen wurde jeweils ein Verhältnis von PcBC-WE :  $\epsilon$ -CL von 1 : 1 eingesetzt und das spiegelt sich in der Zusammensetzung der Copolymeren wider. Hier ist das jeweilige gemessene Molekulargewicht des Copolymers in etwa doppelt so groß wie das des berechneten Butencarbonatblocks. Auch ein doppelter Überschuß (7) oder Unterschuß (8) von  $\epsilon$ -CL führt zu gewünschten Copolymeren, deren Molekulargewichte den Berechnungen entsprechen.



**Abb.21:**  $^1\text{H}$ -NMR von BAB (Tab.10 Nr.3) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb.21) des Polymeren aus Tab.10 Nr.3 treten die Resonanzsignale der Protonen der PcBC-WE bei  $\delta_{\text{H}} = 5,81$  ppm (3) und  $\delta_{\text{H}} = 4,74$  ppm (2) im Verhältnis 1 : 2 auf.

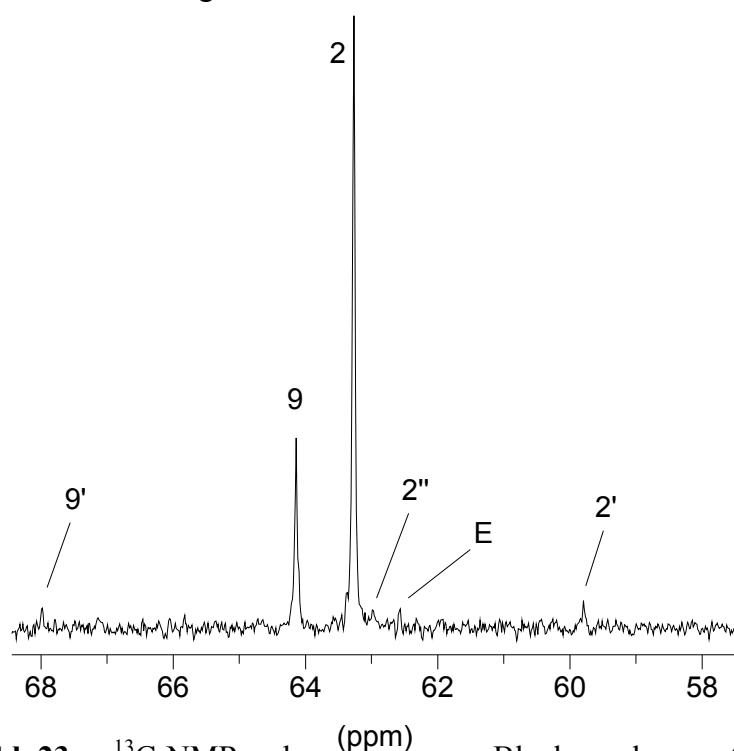
Die Protonen der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE zeigen bei  $\delta_{\text{H}} = 4,06$  ppm (9), bei  $\delta_{\text{H}} = 2,31$  ppm (5),  $\delta_{\text{H}} = 1,64$  ppm (6+8) und  $\delta_{\text{H}} = 1,38$  ppm (7) Resonanzsignale. Das Triplet bei  $\delta_{\text{H}} = 3,64$  ppm (#) wird der  $\epsilon$ -Caprolacton OH-Endgruppe zugeordnet<sup>[18]</sup>. Da im Bereich von 3,5-3,7 ppm die Hydroxyendgruppen aller verwendeten Monomere liegen, kann eine sichere Aussage über die Natur der Endgruppe nur aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gewonnen werden. Die Signale  $\delta_{\text{H}} = 4,69$  ppm (+) und  $\delta_{\text{H}} = 4,14$  ppm (+) werden den Blockübergängen der Protonen 2 und 9 zugeordnet. Vergleicht man die Intensitäten der Hauptsignale 2 bzw. 9 mit den Blockübergangssignalen (+), so gibt es wenig Übergänge gegenüber den starken Signalen der Protonen im Block. Einen genaueren Aufschluß auf die Bildung von Blockcopolymeren kann das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum geben das in Abb.22 dargestellt ist.



**Abb.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*- poly( $\epsilon$ -caprolacton)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum befinden sich die Signale der PcBC-WE bei  $\delta_{\text{C}} = 154,73 \text{ ppm}$  (1),  $\delta_{\text{C}} = 63,27 \text{ ppm}$  (2) und  $\delta_{\text{C}} = 127,97 \text{ ppm}$  (3). Die Signale der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE befinden sich bei:  $\delta_{\text{C}} = 173,55 \text{ ppm}$  (4)<sup>[19]</sup>,  $\delta_{\text{C}} = 34,12 \text{ ppm}$  (5),  $\delta_{\text{C}} = 24,57 \text{ ppm}$  (6),  $\delta_{\text{C}} = 25,53 \text{ ppm}$  (7),  $\delta_{\text{C}} = 28,34 \text{ ppm}$  (8) und  $\delta_{\text{C}} = 64,15 \text{ ppm}$  (9)<sup>[20]</sup>.

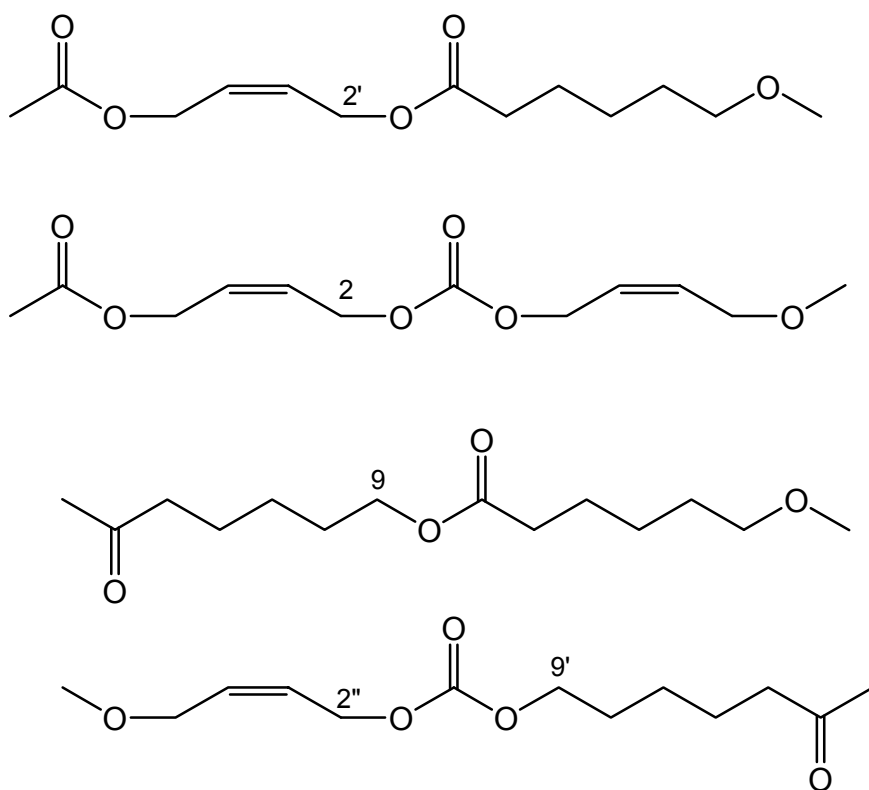
Bei genauerer Betrachtung der Carbonylsignale erkennt man neben jedem großen Peak (4 und 1) jeweils einen kleineren Peak bei  $\delta_{\text{C}} = 173,10 \text{ ppm}$  (4') und  $\delta_{\text{C}} = 154,99 \text{ ppm}$  (1'). Diese Signale sind die Carbonylsignale der jeweiligen Heterodiaden. Es ist also deutlich erkennbar ein AB-Block hergestellt worden.



**Abb.23:**  $^{13}\text{C}$ -NMR des Blockcopolymers (Tab.10, Nr.3) im Bereich 58 – 68 ppm

Im Bereich zwischen 50-70 ppm lassen sich weitere Beobachtungen anstellen, die auf das Entstehen eines BAB-Blocks hinweisen (Abb.23).

Bei  $\delta_{\text{C}} = 62,58 \text{ ppm}$  (E) befindet sich das Signal der  $\epsilon$ -Caprolacton Hydroxyendgruppe. Da die Signale für Butenolendgruppen bei  $\delta_{\text{C}} = 58,40 \text{ ppm}$  nicht vorhanden sind, ist das dargestellte Polymer ein Triblockcopolymer mit  $\epsilon$ -Caprolacton-Endgruppen.



**Abb.24:** Vier mögliche Diaden, die im Copolymer vorkommen können.

In Abb.24 sind die vier möglichen Diaden dargestellt, welche im Produkt vorhanden sein können. Modellsubstanzen und vergleichbare Polyestercarbonate führten zu folgenden Zuordnungen.

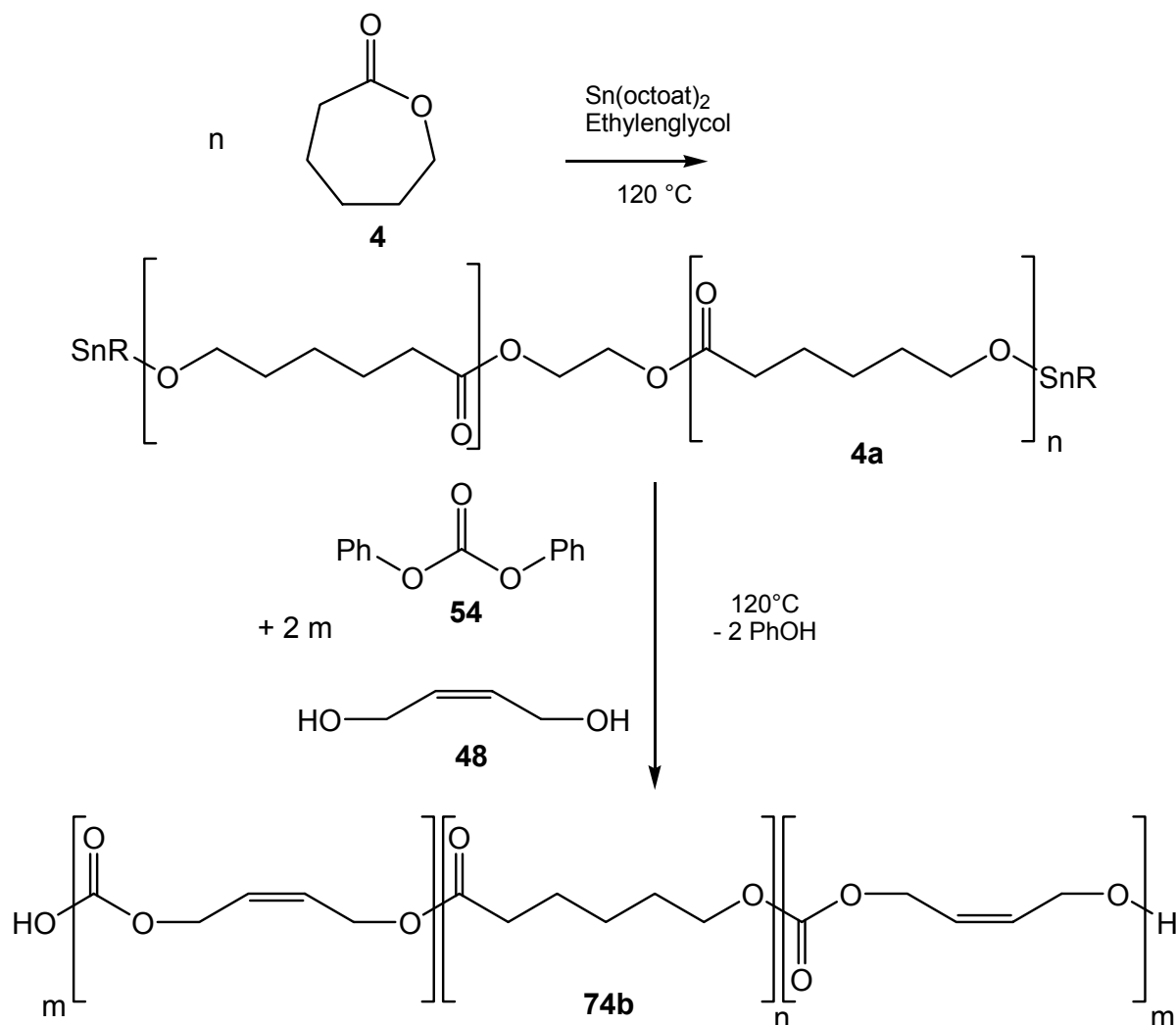
Die Signale bei  $\delta_C = 59,79$  ppm und  $\delta_C = 62,98$  ppm, sowie das Signal bei  $\delta_C = 67,99$  ppm mit geringer Intensität, werden den jeweiligen Methylen-C-Atomen der Heterodiaden zugeordnet. Die Signale bei  $\delta_C = 67,99$  ppm ( $9'$ ) und  $\delta_C = 59,79$  ppm ( $2'$ ) müssen aufgrund einer anderen chemischen Umgebung um 4-5 ppm verschoben sein, während die chemische Verschiebung von  $2''$  nur unwesentlich verschieden von der von 2 sein kann.

### 2.10.2 Darstellung der Triblockcopolymere Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)- block-poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)

Durch Polykondensation von cis-But-2-endiol (**48**) und Diphenylcarbonat (**54**) in Gegenwart von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**4a**) als Makroinitiator soll der ABA-Block hergestellt werden (A = Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und B = Poly( $\epsilon$ -caprolacton)). Im Polykondensationskolben wird  $\epsilon$ -Caprolacton (**4**) mit  $\text{Sn(octat)}_2$  als Initiator und Ethylenglykol als Coinitiator unter

Schutzgasatmosphäre polymerisiert. Nach 3 h bei 120°C sollte in beide Richtungen vom Ethylenglykol ausgehend Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**4a**) mit Sn(II)-Alkoholat Endgruppen entstanden sein.

Dann erfolgt im gleichen Reaktionsansatz die Zugabe von cis-But-2-endiol (**48**) (im leichten Überschuß) und Diphenylcarbonat (**54**) zu dem Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator (**4a**), und die Reaktion wird weitere 24 h fortgesetzt.



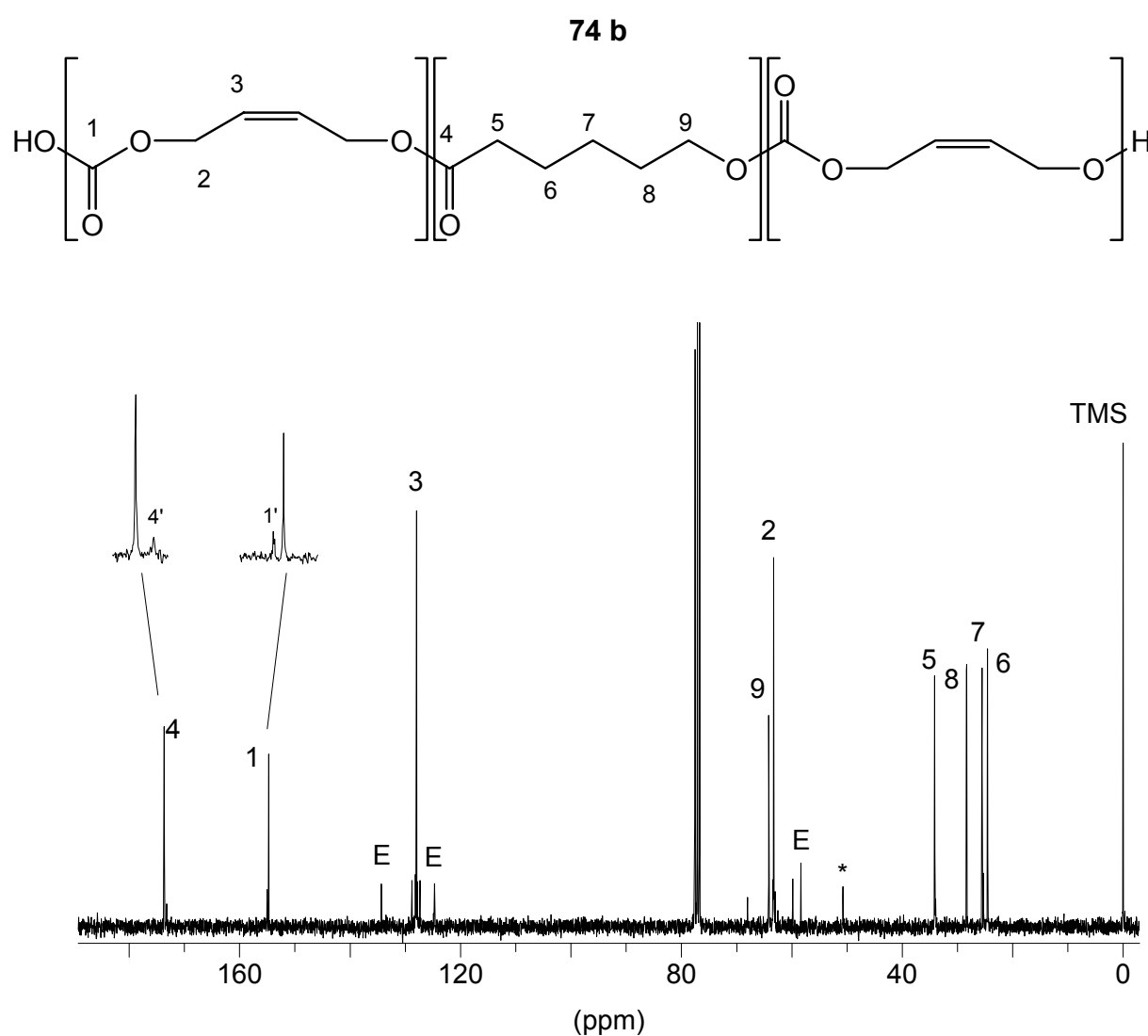
**Schema 18:** Synthese von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**74b**)

Danach wird über mehrere Stunden im HV das entstandene Phenol kontinuierlich abdestilliert. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem weißen Feststoff, der in Dichlormethan gelöst wird und durch Fällern in kaltem Methanol als sauberes Produkt isoliert wird. Da sich das gesamte Rohprodukt in Dichlormethan löst, kann man davon ausgehen, daß

sich kein Blend aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**4a**) und Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**46**) gebildet hat. Man erhält ein weißes Pulver mit 97%iger Ausbeute.

**Tab.11:** GPC-Daten der ABA-Blockcopolymere Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**74b**)

| Nr. | Reaktionszeit in h | $M_n$ | $M_w$ | D    | $\epsilon$ -CL-Anteil in % nach $^1\text{H-NMR}$ |
|-----|--------------------|-------|-------|------|--------------------------------------------------|
| 1   | 3                  | 830   | 1200  | 1,44 | 64                                               |
| 2   | 16                 | 5.800 | 6.700 | 1,15 | 65                                               |
| 3   | 24                 | 5.200 | 8.500 | 1,63 | 62                                               |

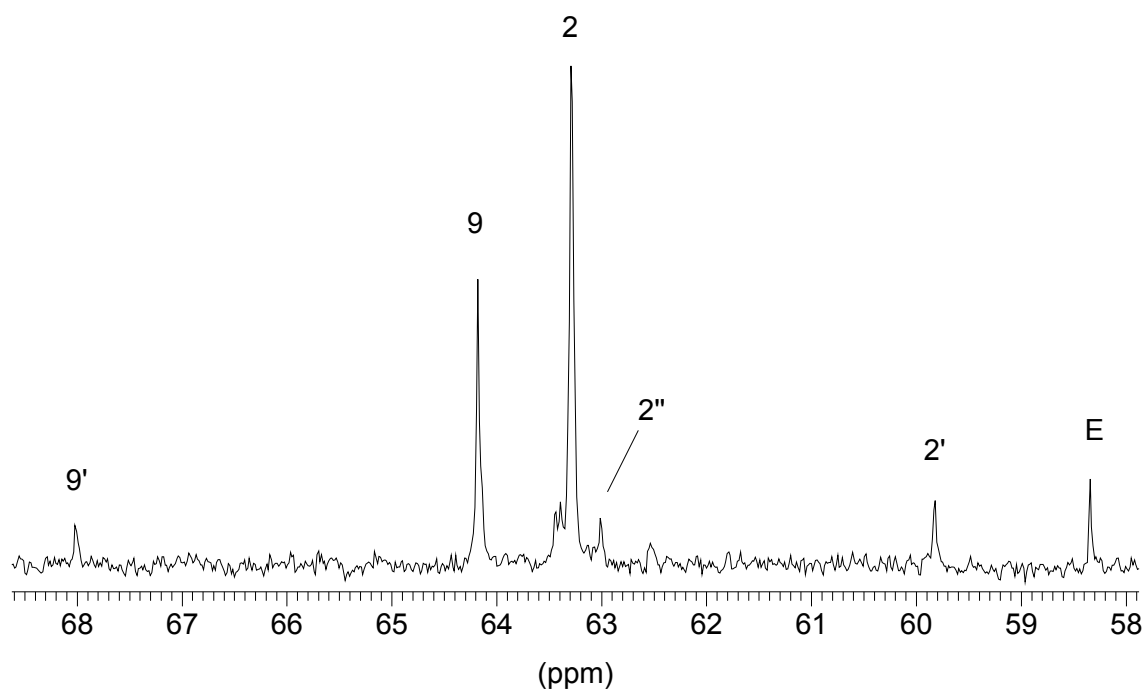


**Abb.25:**  $^{13}\text{C-NMR}$  des Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (**74b**) (\* = MeOH).

Der Anteil an Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE im Copolymer ist in allen Reaktionen fast doppelt so groß wie der Monomerenanteil. Die anschließende Polykondensation an einen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makroinitiator verläuft schwierig. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe 2 in Tab.11 treten die Signale der PcBC-WE wie schon in Abb.21 bei  $\delta_{\text{H}} = 5,81$  ppm (3) und  $\delta_{\text{H}} = 4,74$  ppm (2) im Verhältnis 1 : 2 auf. Die Protonen der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE zeigen bei  $\delta_{\text{H}} = 4,06$  ppm (9), bei  $\delta_{\text{H}} = 2,31$  ppm (5),  $\delta_{\text{H}} = 1,64$  ppm (6+8) und  $\delta_{\text{H}} = 1,38$  ppm (7) Resonanzsignale.

Zur Bestimmung der Endgruppen wird das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum in Abb.25 herangezogen.

Bei  $\delta_{\text{C}} = 173,18$  ppm (4') und  $\delta_{\text{C}} = 155,03$  ppm (1') sind die Carbonylsignale der einzelnen Heterodiaden zu erkennen. Die beiden Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 124,65$  ppm und  $\delta_{\text{C}} = 134,31$  ppm (E) sind die Signale des Kohlenstoffatoms (3) einer Butenolendgruppe. Das Signal des Kohlenstoffatoms (2) der Butenolendgruppe ist bei  $\delta_{\text{C}} = 58,31$  ppm (E) zu erkennen. Der Bereich zwischen 58 bis 68 ppm ist in Abb.26 dargestellt.



**Abb.26:** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR des Blockcopolymers (**74b**) im Bereich 58 – 68 ppm.

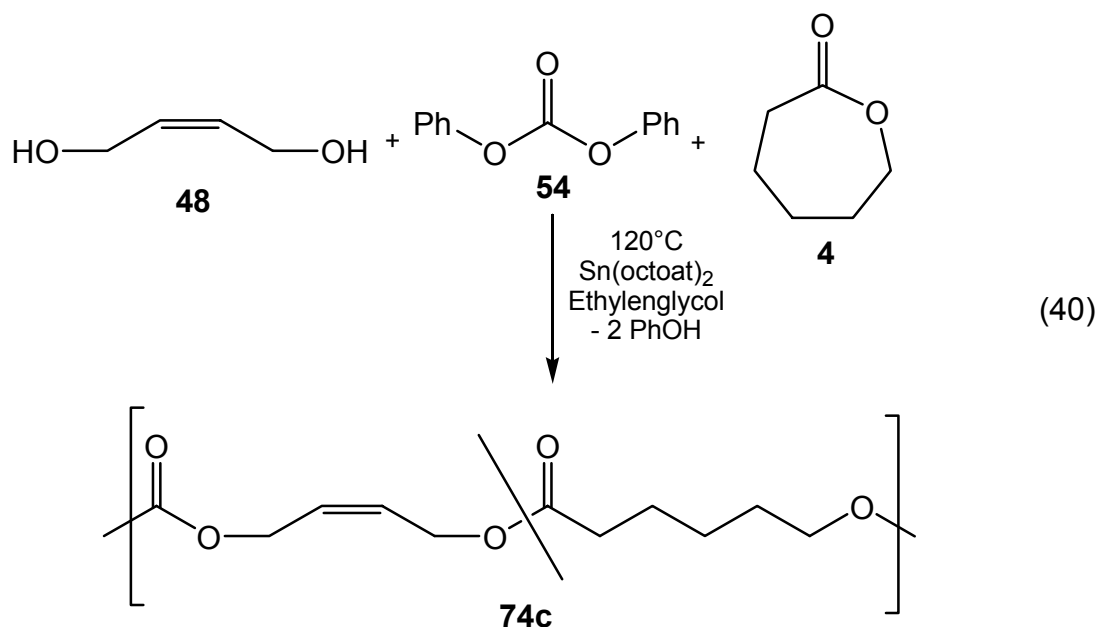
Die Kohlenstoffatome (2) und (9) ergeben für die möglichen Diaden aus Abb.24 Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 63,01$  ppm (2''),  $\delta_{\text{C}} = 59,82$  ppm (2') und  $\delta_{\text{C}} = 68,02$  ppm (9'). Die im BAB-Blockcopolymer vorkommende  $\epsilon$ -Caprolacton-Hydroxyendgruppe bei  $\delta_{\text{C}} = 62,78$  ppm ist

jetzt kaum von der Basislinie zu unterscheiden. Da es keine Anzeichen für Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Endblöcke gibt, jedoch für PcBC-Endblöcke, ist ein ABA-Blockcopolymer entstanden.

### 2.10.3 Darstellung der statistischen Copolymere aus cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und $\epsilon$ -Caprolacton

Durch Polykondensation von cis-But-2-endiol (**48**), Diphenylcarbonat (**54**) und  $\epsilon$ -Caprolacton (**4**) mit  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  als Initiator und Ethylenglykol als Coinitiator sollen statistische Copolymere hergestellt werden.

In einer Eintopfsynthese werden die Monomere (cis-But-2-endiol (**48**), Diphenylcarbonat (**54**),  $\epsilon$ -Caprolacton (**4**), Ethylenglykol und  $\text{Sn}(\text{octat})_2$  im Polykondensationskolben unter Schutzgasatmosphäre 24 h bei 120°C polymerisiert.

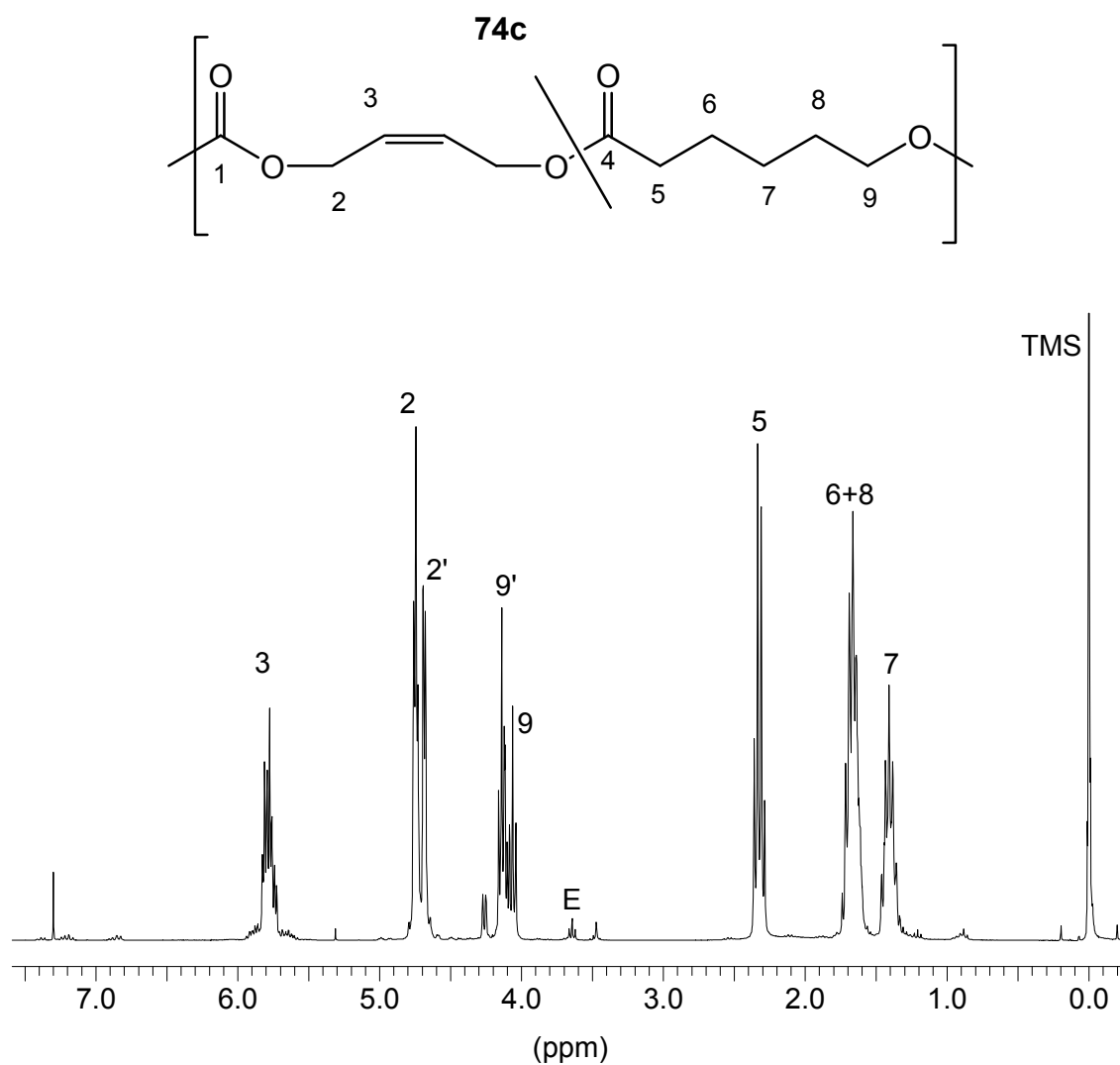


Das entstandene Phenol wird über mehrere Stunden im HV abdestilliert. Das Rohprodukt ist ein zähflüssiges Öl, das in Dichlormethan gelöst wird und durch Fällen in kaltem Methanol wieder als Öl anfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Produkt getrocknet. Man erhält das Produkt als klares, zähflüssiges Öl in 77%iger Ausbeute.

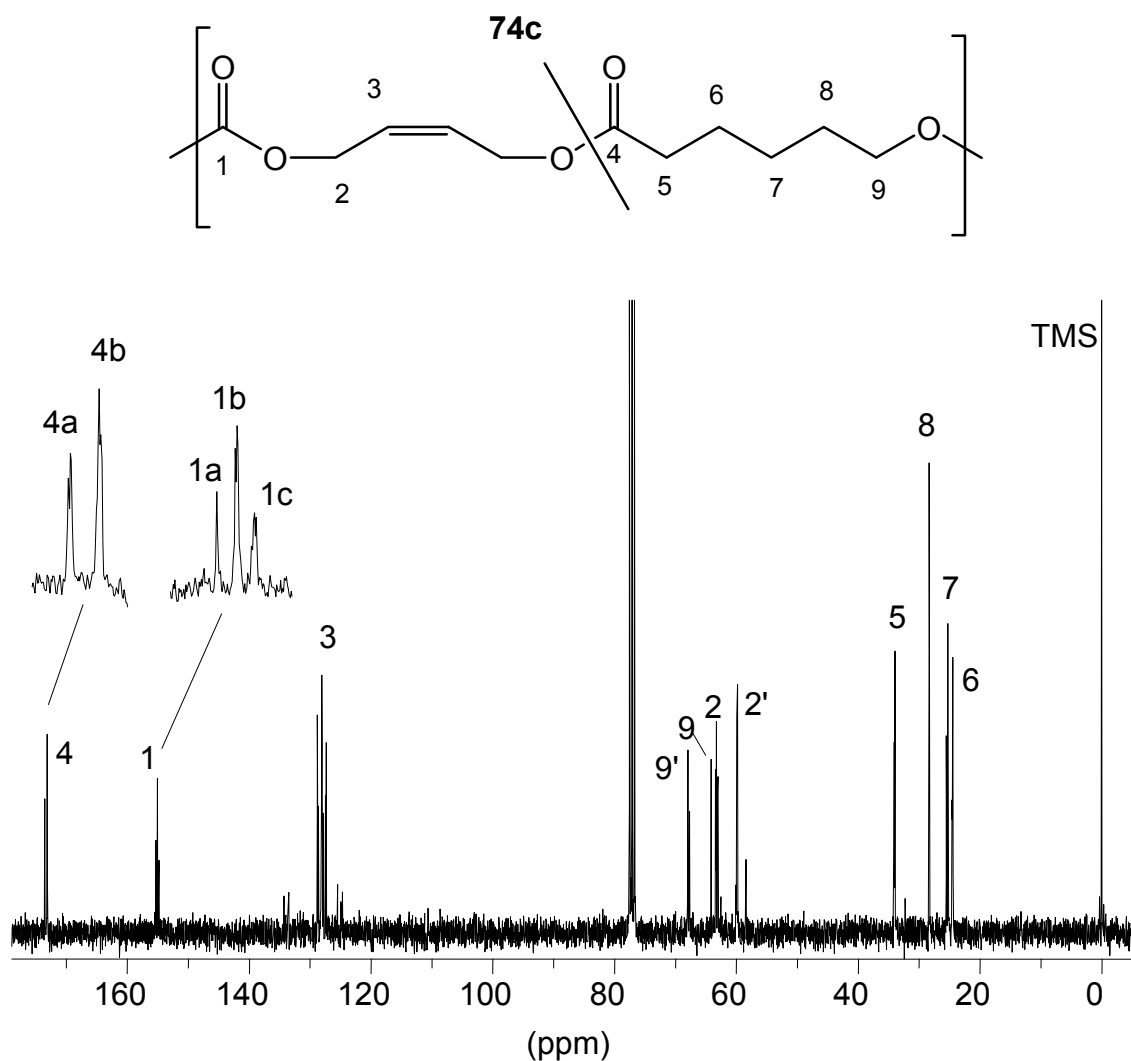
Tab.12: GPC-Daten der statistischen Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat-co- $\epsilon$ -caprolacton) (**74c**)

| Nr. | Reaktionsbedingung | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | D    | $\epsilon$ -CL-Anteil in % nach <sup>1</sup> H-NMR |
|-----|--------------------|----------------|----------------|------|----------------------------------------------------|
| 1   | 4 h                | 1.300          | 2.200          | 1,74 | 57                                                 |
| 2   | 72 h               | 4.100          | 5.700          | 1,41 | 59                                                 |
| 3   | ohne Ethylenglycol | -              | -              | -    | Kein Produkt                                       |
| 4   | 24 h               | 7.300          | 10.700         | 1,47 | 53                                                 |

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb.27) des Produkts aus Tab.12, Nr.4 zeigt die Signale der PcBC-WE wieder bei  $\delta_H = 5,81$  ppm (3) und 4,74 ppm (2), und bei  $\delta_H = 4,69$  ppm (2') befindet sich das Signal des Methylensignals (2) der Heterodiade.

Abb.27: <sup>1</sup>H-NMR des statistischen Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat-co- $\epsilon$ -caprolacton) (**74c**).

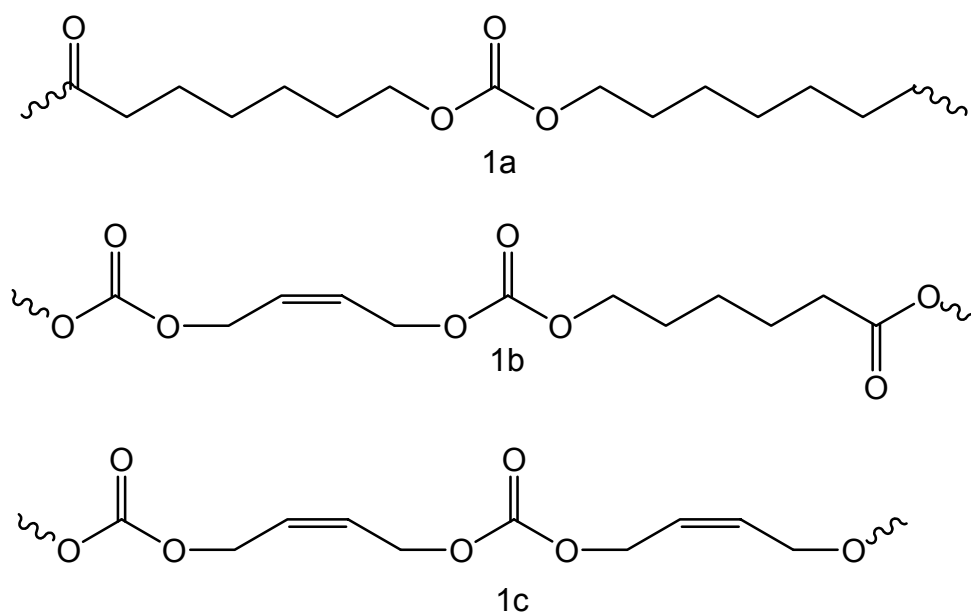
Die Resonanzsignale für die Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE liegen bei  $\delta_H = 4,06$  ppm (9),  $\delta_H = 2,33$  ppm (5),  $\delta_H = 1,69$  ppm (6+8) und  $\delta_H = 1,41$  ppm (7). Das Signal des Protons (9) in der Heterodiade liegt auch hier bei  $\delta_H = 4,14$  ppm (9'). Bei  $\delta_H = 3,64$  ppm (E) liegt das Triplet geringer Intensität der  $\epsilon$ -Caprolacton-Hydroxyendgruppe. Auffällig ist, daß die Intensitäten der Blockübergangssignale (2') und (9') bedeutend an Intensität gegenüber den Signalen (2) und (9) gewonnen haben. Es gibt also viel öfters Heterodiaden als dies bei den Blockcopolymeren der Fall gewesen ist. Dies spricht hier für eine statistische Anordnung der Monomere im Polymer wo keins bevorzugt eingebaut wird. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum macht sich diese "Unordnung" der Monomerenanordnung im Polymer durch verstärktes Aufspalten der einzelnen Signale bemerkbar (Abb.28).



**Abb.28:**  $^{13}\text{C}$ -NMR des statistischen Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat-co- $\epsilon$ -caprolacton) (74c)

Das Carbonylsignal der  $\epsilon$ -Caprolactoneinheit (4) ist zweifach aufgespalten und zeigt ein Signal für eine Poly( $\epsilon$ -CL)-Homodiade bei  $\delta_c = 173,54$  ppm (4a), und bei  $\delta_c = 173,13$  ppm (4b) liegt das Signal einer Poly( $\epsilon$ -CL)-PcBC-Hetrodiade.

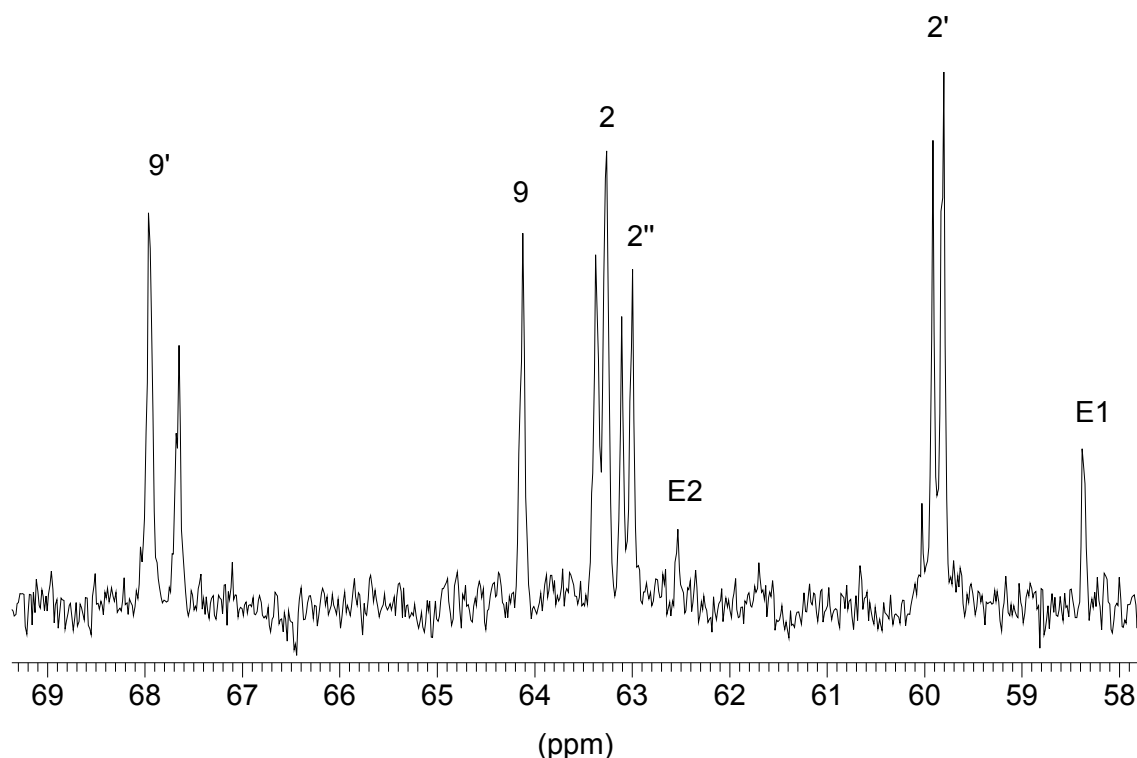
Das Carbonatsignal (1) dagegen ist dreifach aufgespalten. Die möglichen Carbonat-Diaden sind in Abb.29 aufgeführt, und in einer Eintopfsynthese sind auch  $\epsilon$ -CL-Carbonat- $\epsilon$ -CL – Diaden (1a) entstanden. Bei  $\delta_c = 155,31$  ppm befindet sich das Signal einer neu entstandenen  $\epsilon$ -CL-Carbonat- $\epsilon$ -CL Diade (1a), bei  $\delta_c = 155,00$  ppm befindet sich die  $\epsilon$ -CL-Butencarbonat-Diade (1b), und das Carbonatsignal bei  $\delta_c = 154,76$  ppm zeigt eine PcBC-Homodiade (1c).



**Abb.29:** Carbonatsignale im statistischen Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat-co- $\epsilon$ -caprolacton)

(74c)

Bei  $\delta_c = 134,31$  ppm befindet sich das Signal des Protons (3) aus einer Butendiolendgruppe. Aufgrund der statistischen Verteilung der angrenzenden Comonomereinheit ist das Signal zweifach aufgespalten. Das Resonanzsignal bei  $\delta_c = 128$  ppm (3) ist aus demselben Grund in ein Multiplett aufgespalten. Das Signal bei  $\delta_c = 124,65$  ppm wird durch das C-3-Atom der Butenolendgruppe verursacht. Im Bereich zwischen 120-135 ppm sind verschiedene sehr kleine Signale der Aromaten zu finden.

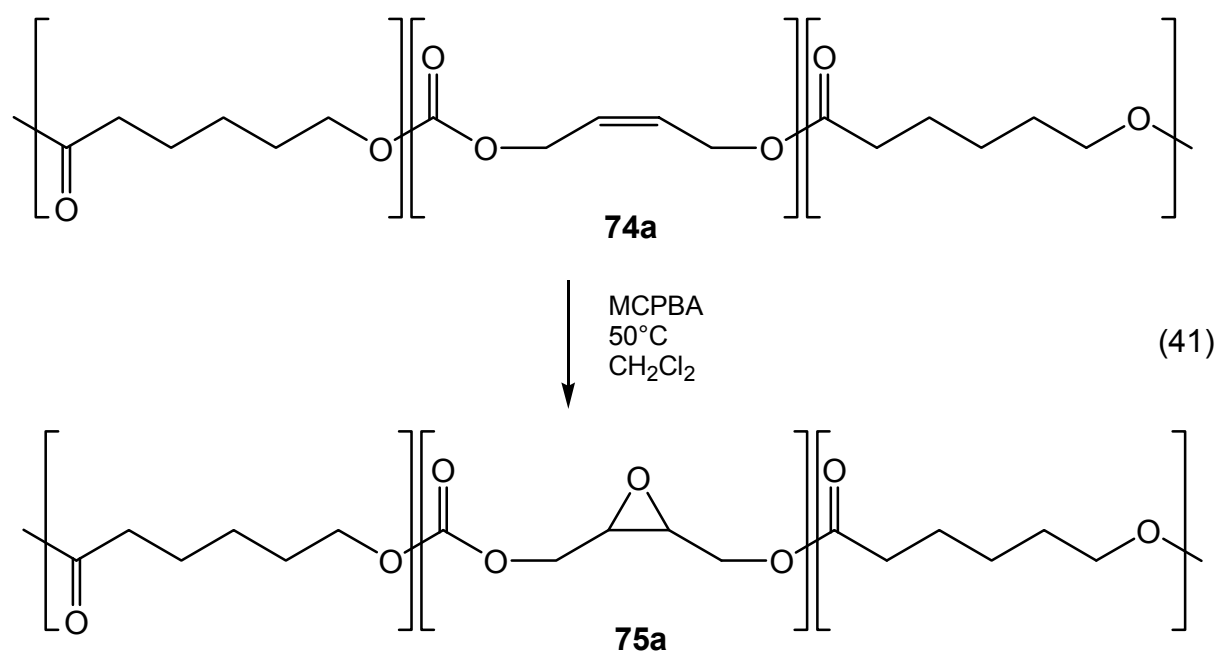


**Abb.30:**  $^{13}\text{C}$ -NMR des Copolymers (**74c**) im Bereich 58 – 68 ppm.

Bei  $\delta_{\text{C}} = 67,81$  ppm ( $9'$ ) ist das Signal (9) des  $\epsilon$ -Caprolactons in einer Heterodiade zweifach aufgespalten. Neben  $\delta_{\text{C}} = 64,12$  ppm (9),  $\delta_{\text{C}} = 63$  ppm (2) sind noch die Signale ( $2'$ ) und ( $2''$ ) in den verschiedenen Heterodiaden sichtbar:  $\delta_{\text{C}} = 63,05$  ppm ( $2''$ ) und  $\delta_{\text{C}} = 59,86$  ppm ( $2'$ ). E2 bezeichnet die  $\epsilon$ -Caprolacton Hydroxyendgruppe  $\delta_{\text{C}} = 62,53$  ppm, E1 ist das Signal (2) in einer Butenolendgruppe. Die Zusammensetzung des Copolymers beträgt 47% Butencarbonat und 53%  $\epsilon$ -Caprolacton-Einheiten.

#### 2.10.4 Epoxidierung der Buteneinheit im Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) mit MCPBA

Das Triblockcopolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**74a**) wird zusammen mit MCPBA (**50**) in Dichlormethan unter Rückfluß gerührt.



Das Lösungsmittel wird jeweils am Rotationsverdampfer abdestilliert, und der Rückstand wird in Methanol gerührt. Der weiße pulverförmige Feststoff wird NMR-spektroskopisch untersucht und der Epoxidierungsgrad bestimmt.

Die Epoxidierung wird mit der äquivalenten Menge MCPBA (**50**) zu Buten-Einheiten durchgeführt, und in Tab.13 sind die Ergebnisse mit der prozentualen Zusammensetzung, dem Molekulargewicht und dem Epoxidierungsgrad aufgelistet.

**Tab.13:** Epoxidierung von BAB Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**74a**) mit einem MCPBA:PcBC-WE-Verhältnis von 1 : 1 und einer Zusammensetzung der Copolymere von 51 %  $\epsilon$ -CL : 49% Butencarbonat .

| Nr.   | Reaktionsdauer in h | $M_n$  | $M_w$  | D    | Epoxid* in % |
|-------|---------------------|--------|--------|------|--------------|
| Edukt | -                   | 10.300 | 15.300 | 1,46 | -            |
| 1     | 3                   | 11.000 | 16.300 | 1,72 | 53           |
| 2     | 6                   | 11.700 | 16.900 | 1,72 | 57           |
| 3     | 24                  | 10.200 | 15.700 | 1,83 | 73           |

\*Epoxidierungsgrad im Verhältnis zu PcBC-WE

Bei der Epoxidierung mit einem MCPBA : PcBC-WE-Verhältnis von 1 : 1 ist die Zusammensetzung der Copolymere gleich dem Ausgangspolymer, und es hat kein Abbau stattgefunden. Jedoch erreicht der Epoxidierungsgrad nach 24 Stunden nur 45% und liegt weit unter den Werten, die bei der Epoxidierung statistischer Copolymere aus Butencarbonat- und

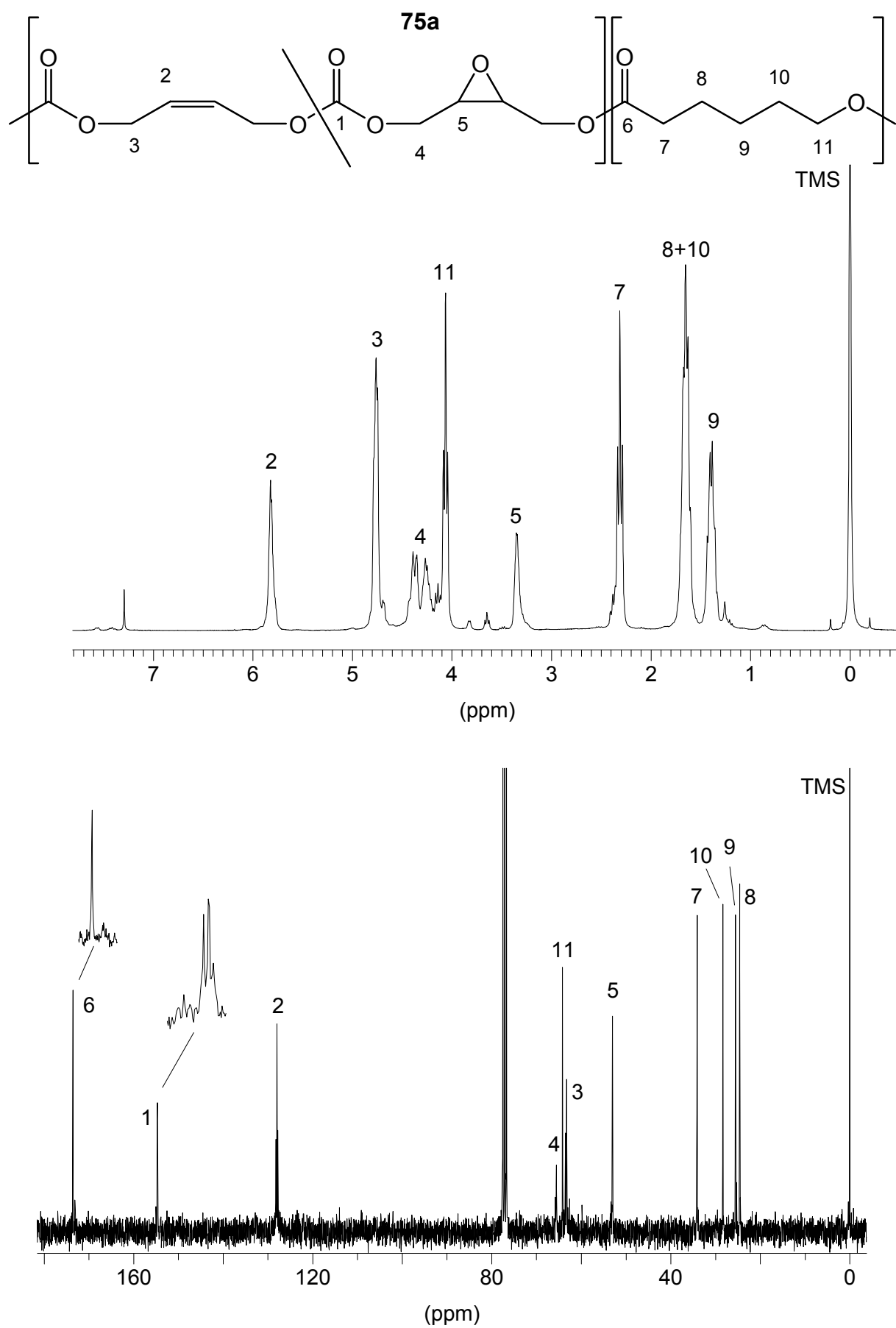
Butancarbonat-Einheiten in Kap.2.4 erreicht werden. Die Erhöhung der MCPBA-Konzentration führt zum Polymerabbau. In Tab.14 sind die Ergebnisse bei einem MCPBA : PcBC-WE-Verhältnis von 2 : 1.

**Tab.14:**Epoxidierung von BAB Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**74a**) mit einem MCPBA : PcBC-WE-Verhältnis von 2 : 1.

| Nr. | Reaktionsdauer | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | D    | Zusammensetzung nach <sup>1</sup> H-NMR | Epoxid* |
|-----|----------------|----------------|----------------|------|-----------------------------------------|---------|
|     | EDUKT          | 21.000         | 34.500         | 1,62 | 53% $\epsilon$ -CL 47% Butencarbonat    |         |
| 1   | 72 h           | 11.400         | 19.500         | 1,72 | 51% $\epsilon$ -CL 49% Butencarbonat    | 73%     |
| 2   | 24 h           | 14.700         | 25.300         | 1,72 | 53% $\epsilon$ -CL 47% Butencarbonat    | 57%     |
| 3   | 6 h            | 14.100         | 25.800         | 1,83 | 51% $\epsilon$ -CL 49% Butencarbonat    | 53%     |

\*Epoxidierungsgrad im Verhältnis zu PcBC-WE

Bei den Versuchen mit einem 2-fachen Überschuß an MCPBA zeigt sich unabhängig von der Reaktionsdauer ein Abbau. Da die Zusammensetzung im Produkt nur unwesentlich von der des Eduktes abweicht, zeigt sich, daß PcBC-WE im gleichen Maße wie Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE abgebaut werden.



**Abb.31:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - NMR-Spektren des epoxidierten Blockcopolymer (**75a**) in  $\text{CDCl}_3$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abb.31 des Produkts 3 aus Tab.14 zeigt sowohl die Signale der PcBC-WE als auch der Epoxibutancarbonat-WE. Bei  $\delta_{\text{H}} = 5,82$  ppm (2) und  $\delta_{\text{H}} = 4,76$  ppm (3) liegen die Butencarbonat-Signale, bei  $\delta_{\text{H}} = 4,35$  ppm die dreifach aufgespaltenen Signale der Methylenprotonen (4) und bei  $\delta_{\text{H}} = 3,35$  ppm (5) die neu dazugekommenen Epoxibutancarbonat-Signale. Die Signale der Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-WE sind bei  $\delta_{\text{H}} = 4,06$  ppm (11),  $\delta_{\text{H}} = 2,31$  ppm (7),  $\delta_{\text{H}} = 1,65$  ppm (8+10) und  $\delta_{\text{H}} = 1,40$  (9) geblieben. Der Epoxidierungsgrad des Produktes wird aus den Integralen der Signale (5) und (2) berechnet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Produktes erkennt man die Blockstruktur. Neben dem Carbonylsignal der  $\epsilon$ -Caprolactoneinheit bei  $\delta_{\text{C}} = 173,57$  ppm (6) liegt das kleinere Carbonylsignal der Heterodiade bei  $\delta_{\text{C}} = 173,12$  ppm. Das Carbonatsignal bei  $\delta_{\text{C}} = 154,72$  ppm (1) ist dreifach aufgespalten, da im Carbonat-Block statistische Butencarbonat- und Epoxibutancarbonat-Einheiten vorhanden sind. Das Signal der Heterodiade bei  $\delta_{\text{C}} = 155,00$  ppm (1) liegt dahinter. Die Epoxibutancarbonat-WE ergeben neue Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 65,80$  ppm (4) und  $\delta_{\text{C}} = 53,01$  ppm (5).

## 2.11 Physikalische und thermische Eigenschaften der Polycarbonate

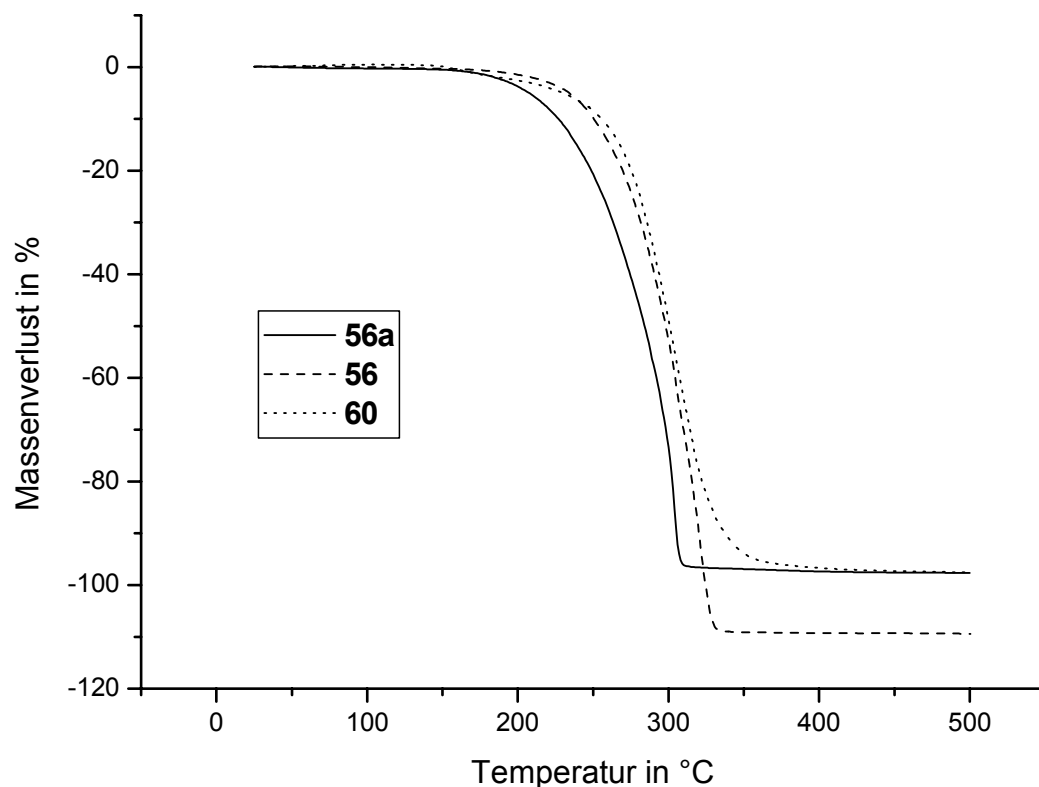
### 2.11.1 Löslichkeit

Alle hergestellten Copolycarbonate, Polyestercarbonate und deren Epoxide sind bei RT in Dichlormethan und THF löslich und können somit durch GPC in THF und NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  untersucht werden.

### 2.11.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

In diesem Kapitel wird das thermische Abbauverhalten der Copolycarbonate in Abhängigkeit von der Struktur untersucht. In Abb.32 wird der thermische Abbau der Copolymere auf Butencarbonat/Butancarbonat-Basis (**56** und **56a**) und des entsprechend epoxidierten Produktes (**60**) miteinander verglichen. Die Darstellung des stat. Polymers (**56**) erfolgte durch Polykondensation (s. Kap. 2.3, Tab.1, Nr.1), die Epoxidierung (**60**) erfolgte mit MCPBA (s. Kap. 2.4.1, Tab.3, Nr.3) und das Blockcopolymer (**56a**) wurde durch Kombination von

Polykondensation mit ringöffnender Polymerisation synthetisiert (s. Kap. 2.7.2.)

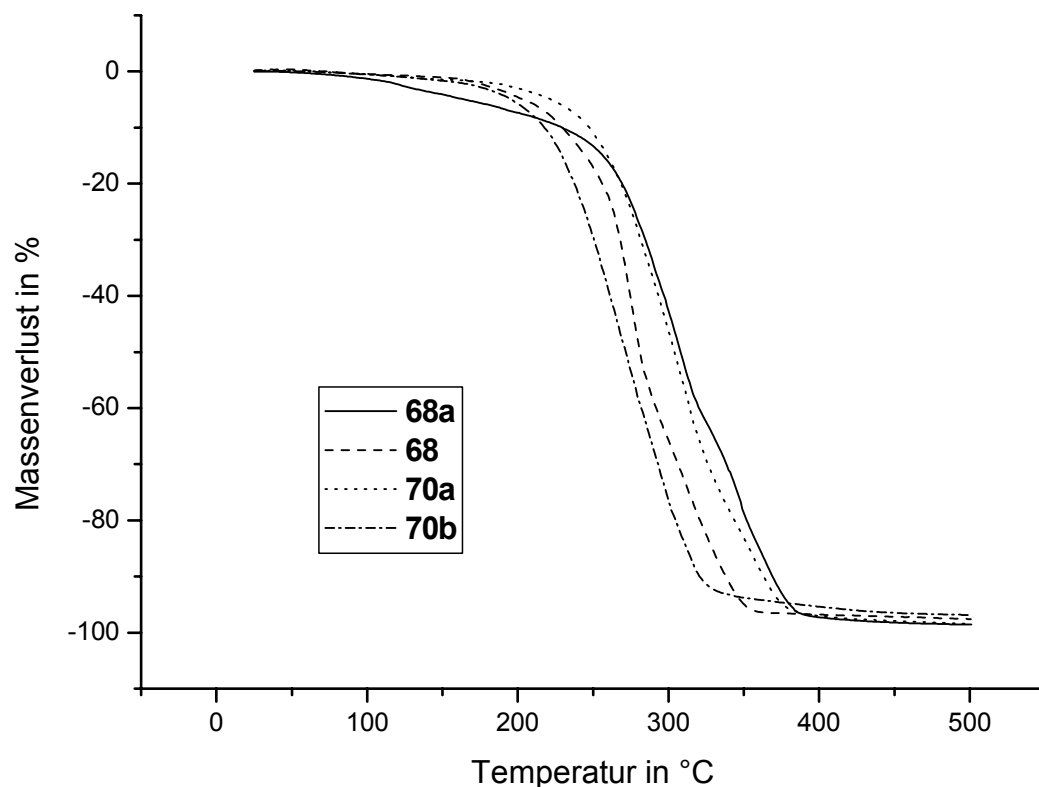


**Abb. 32:** TGA-Kurven der Copolycarbonate auf cis-1,4-But-2-endiol und 1,4-Butandiol-Basis (**56**, **56a**, **60**). Die Messungen wurden unter Stickstoff in Al-Tiegeln durchgeführt (Aufheizrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Anhand dieser Abbildung soll der Einfluß der Epoxidierung und der unterschiedlichen Struktur auf das thermische Abbauverhalten verdeutlicht werden. Der thermische Abbau der Polymere (**56**, **56a**, **60**) erfolgt bei Temperaturen  $\geq 300^\circ\text{C}$  (s. Tab.15). Alle drei Polymere werden vollständig abgebaut, und die Kurve des statistischen Polymers ergibt durch einen Einwaagefehler einen 110%igen Abbau. Da die Abbaukurven relativ nah zusammen liegen, scheint der Einfluß der Epoxidierung auf den thermischen Abbau relativ gering zu sein. Lediglich der thermische Abbau des Blockcopolymeren erfolgt schneller; es ist bei  $310^\circ\text{C}$  komplett zersetzt. Letztlich läßt sich keine Tendenz im Abbauverhalten in Abhängigkeit von der Struktur oder dem Vorhandensein der Epoxidgruppen feststellen.

Abb. 33 zeigt zum Vergleich die TGA-Abbaukurven der statistischen (**68**) (s. Kap. 2.8.1) und streng alternierenden (**68a**) (s. Kap. 2.8.2, Tab.7, Nr.3) Copolycarbonate bestehend aus Diethylenglycolcarbonat- und Butencarbonat-WE und des epoxidierten Polymers des streng

alternierenden Copolycarbonats (**70a**) (s. Kap.2.8.3, Tab.8 Nr.5)

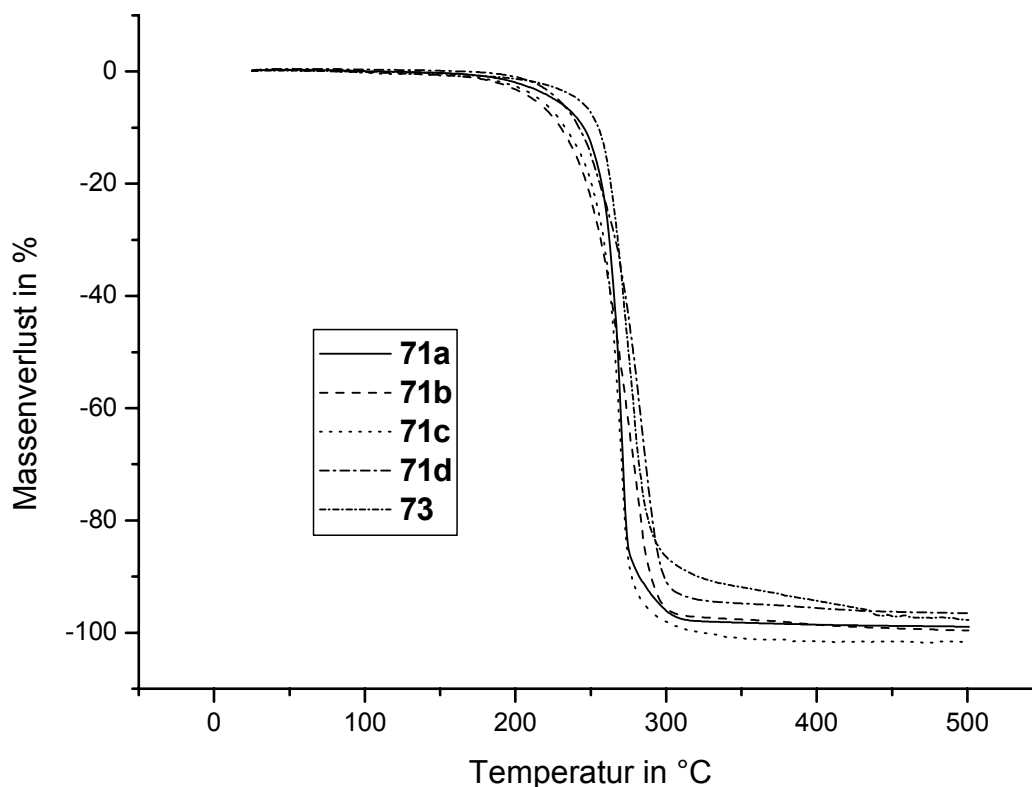


**Abb.33:** TGA-Kurven der Copolycarbonate auf Diethylenglycol und cis-1,4-But-2-endiol-Basis und deren Epoxide (**68a**, **68**, **70a**, **70b**). Die Messungen wurden unter Stickstoff in Al-Tiegeln durchgeführt (Aufheizrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Die Abbautemperaturen des alternierenden Copolymers und dessen epoxidierten Produkts liegen über  $300^\circ\text{C}$  und unterscheiden sich nicht. Dagegen liegt die Abbautemperatur des statistischen Copolymers (**68**) und des entsprechenden Epoxids (**70b**) (aus Kap.2.8.3) gut  $30^\circ\text{C}$  unterhalb der der alternierenden Copolymere.

Abb.34 zeigt das thermische Abbauverhalten der Copolycarbonate auf DTC und Butencarbonat-Basis (**71a-d**) und eines epoxidierten Polymers (**73**). Das Blockcopolymer (**71a**) ist in Kap.2.9.1 durch ringöffnende Polymerisation an den Butencarbonat-Block anpolymerisiert worden, während das Blockcopolymer (**71b**) in Kap.2.9.2 durch Polykondensation an einen DTC-Block entstanden ist. Die beiden statistischen Copolymere sind zum einen durch eine Eintopfsynthese von cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und DTC (s. Kap. 2.9.3) oder durch Polykondensation der Dirole cis-1,4-But-2-endiol und

Neopentylglycol mit Diphenylcarbonat (s. Kap.2.9.4) entstanden. Das epoxidierte Polymer (**73**) leitet sich vom Blockcopolymeren (**71a**) her (s. Kap. 2.9.5)..

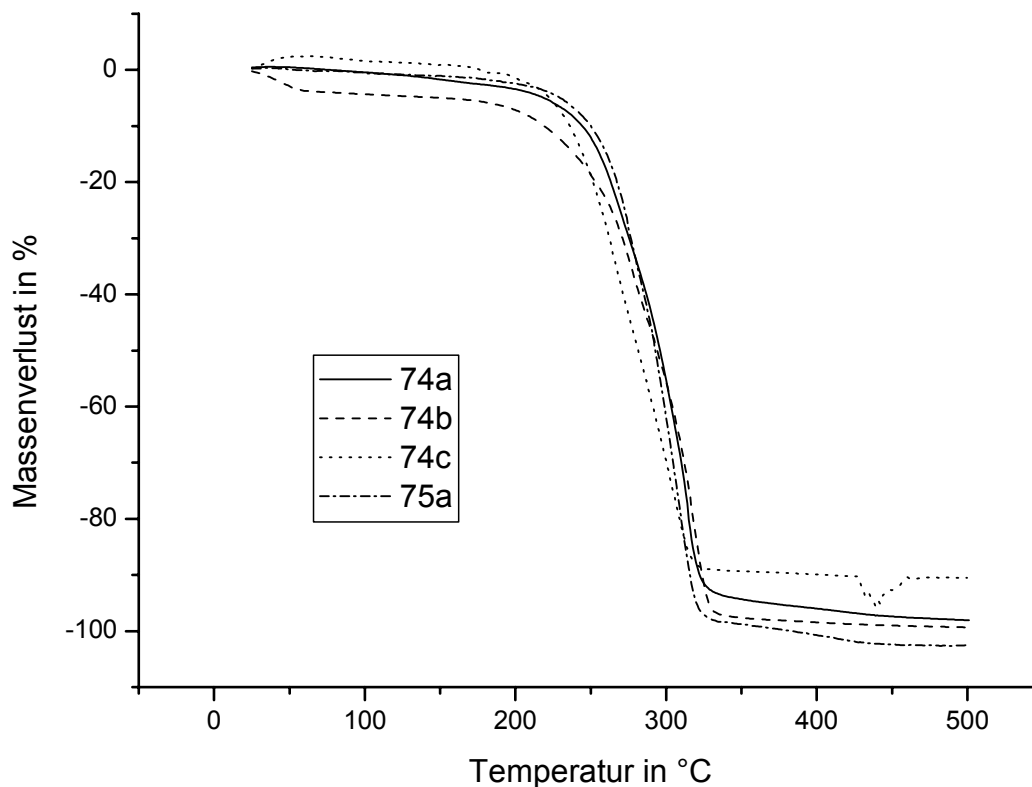


**Abb. 34:** TGA-Kurven der Copolycarbonate auf DTC und Butencarbonat-Basis (**71a-d**) und des Epoxids (**73**). Die Messungen wurden unter Stickstoff in Al-Tiegeln durchgeführt (Aufheizrate  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Die Abbaukurven liegen alle zusammen in einem Bereich, wobei die maximale Zersetzung zwischen  $270^{\circ}\text{C}$  und  $280^{\circ}\text{C}$  liegt. Einzig der Start der Zersetzung hängt von der Struktur der Copolycarbonate ab. Befindet sich der Butencarbonat-Block an den Enden, so beginnt die Zersetzung bei  $220^{\circ}\text{C}$ . Der Zersetzungsbeginn der Copolycarbonate mit DTC-Block an den Enden bzw. das statistische Copolycarbonat mit DTC-WE liegt um  $25^{\circ}\text{C}$  höher. Das statistische Copolycarbonat aus der Polykondensation mit Neopentylidiol hat die breiteste Zersetzungskurve und startet bei  $210^{\circ}\text{C}$ , jedoch ist hier der 79%ige Anteil am Butencarbonat zu berücksichtigen

Der thermische Abbau der verschiedenen Polyestercarbonate auf  $\epsilon$ -Caprolacton- und Butencarbonat-Basis ist in Abb. 35 dargestellt und zwar die beiden Blockcopolymere (**74a**) aus Kap. 2.10.1, Tab.10, Nr.1 und (**74b**) aus Kap.2.10.2 Tab.11, Nr.2. Das statistische

Copolymer (**74c**) stammt aus der Eintopfsynthese aus Kap. 2.10.3 Tab.12, Nr.4 und das epoxidierte Polymer (**75a**) aus dem Blockcopolymer (**74a**) (s. Kap. 2.10.4 Tab.13, Nr.3).



**Abb.35:** TGA-Kurven der Polyestercarbonate auf  $\epsilon$ -Caprolacton- und Butencarbonat-Basis (**74a-c**) und des Epoxids (**75a**). Die Messungen wurden unter Stickstoff in Al-Tiegeln durchgeführt (Aufheizrate  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Bei den Polyestercarbonaten ist der Abbau unabhängig von der Struktur. Sowohl das BAB-Blockcopolymere als auch das ABA-Blockcopolymere beginnen bei ca.  $245^\circ\text{C}$  mit der Zersetzung und haben zwei Zersetzungsmaxima bei ca.  $279^\circ\text{C}$  und  $308^\circ\text{C}$ . Während das Epoxid keinen Unterschied im Abbauverhalten zeigt, setzt beim statistischen Copolyestercarbonat die Zersetzung bereits bei  $217^\circ\text{C}$  ein.

In Tab.15 sind alle Abbautemperaturen der hier vorgestellten Polymere zusammengefaßt.

**Tab.15:** Abbautemperaturen der Polymere ermittelt durch TGA-Messungen. Die Messungen wurden unter Stickstoff in Al-Tiegeln durchgeführt (Aufheizrate 10 K/min).

| Nr. | Polymer    | Z <sub>Start</sub> <sup>a</sup> / °C | Z <sub>Max 1</sub> <sup>b</sup> / °C | Z <sub>Max 2</sub> / °C | Z <sub>Ende</sub> <sup>c</sup> / °C |
|-----|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 1   | <b>56a</b> | 205                                  | 302                                  | -                       | 310                                 |
| 2   | <b>56</b>  | 232                                  | 306                                  | -                       | 327                                 |
| 3   | <b>60</b>  | 225                                  | 305                                  | -                       | 350                                 |
| 4   | <b>68</b>  | 210                                  | 278                                  | 314                     | 350                                 |
| 5   | <b>68a</b> | 245                                  | 307                                  | 350                     | 390                                 |
| 6   | <b>70a</b> | 240                                  | 307                                  | 355                     | 393                                 |
| 7   | <b>70b</b> | 207                                  | 271                                  | 292                     | 330                                 |
| 8   | <b>71a</b> | 218                                  | 277                                  | -                       | 315                                 |
| 9   | <b>71b</b> | 245                                  | 285                                  | -                       | 291                                 |
| 10  | <b>71c</b> | 244                                  | 270                                  | -                       | 309                                 |
| 11  | <b>71d</b> | 209                                  | 253                                  | 283                     | 326                                 |
| 12  | <b>73</b>  | 221                                  | 276                                  | -                       | 327                                 |
| 13  | <b>74a</b> | 250                                  | 279                                  | 308                     | 332                                 |
| 14  | <b>74b</b> | 244                                  | 276                                  | 309                     | 326                                 |
| 15  | <b>74c</b> | 217                                  | 271                                  | 305                     | 327                                 |
| 16  | <b>75a</b> | 246                                  | 279                                  | 306                     | 339                                 |

a: Temperatur, bei der die Zersetzung einsetzt

b: Temperatur im Maximum der Kurve

c: Temperatur bei vollständiger Zersetzung

### 2.11.3 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften ausgesuchter Copolymere werden durch DSC-Messungen bestimmt. Dabei wird jeweils das Aufheiz- und das Abkühlverhalten der Polymere betrachtet. In Tab.16 sind die Glasübergangstemperaturen und Schmelztemperaturen der 1. Aufheizrate, gegebenenfalls die Kristallisationstemperaturen der Abkühlphase und Schmelzpunkte der zweiten Aufheizrate aufgeführt.

**Tab.16:** Thermische Daten der Polycarbonate ermittelt durch DSC. Aufheiz- und Abkühlraten: 10 K/min; Messbereich: -80°C bis 180°C .

| Polymer    | 1. Aufheizrate        |                        |                         |                        |                           |                        |                             | 2. Aufheizrate         |                           |                        |                           |
|------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
|            | T <sub>g</sub><br>/°C | T <sub>m1</sub><br>/°C | ΔH <sub>m1</sub><br>J/g | T <sub>m2</sub><br>/°C | ΔH <sub>m2</sub><br>J / g | T <sub>Cr</sub><br>/°C | ΔH <sub>Cr</sub> /<br>J / g | T <sub>m1</sub><br>/°C | ΔH <sub>m1</sub><br>J / g | T <sub>m2</sub><br>/°C | ΔH <sub>m2</sub><br>J / g |
| <b>56a</b> | 2,1                   | 46,2                   | 5,2                     | 66,3                   | 11,25                     | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>68</b>  | -35,6                 | 49,0                   | 15,6                    | -                      | -                         | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>68a</b> | -30,4                 | -                      | -                       | -                      | -                         | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>70a</b> | -13,7                 | -                      | -                       | -                      | -                         | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>71a</b> | 7,9                   | 46,5                   | 10,7                    | 77,6                   | 37,4                      | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>71b</b> | 7,4                   | 49,2                   | 9,4                     | 78,4                   | 16,0                      | 16,5                   | -24,1                       | 35,1                   | -                         | 80,0                   | 22,7                      |
| <b>71d</b> | 8,6                   | 86,7                   | 45,3                    | -                      | -                         | 25,0                   | -31,4                       | 90,0                   | 31,7                      | -                      | -                         |
| <b>74a</b> | -14,5                 | 47,8                   | 10,0                    | 67,8                   | 10,3                      | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>74b</b> | -13,1                 | 49,0                   | 10,2                    | 65,2                   | 7,9                       | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>74c</b> | -18,8                 | 60,9                   | 26,8                    | -                      | -                         | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |
| <b>75a</b> | -8,6                  | 46,2                   | 3,3                     | 68,9                   | 29,1                      | -                      | -                           | -                      | -                         | -                      | -                         |

**56a:** PcBC-*block*-PBaC

**68:** statistischen Copolymer aus Diethylencarbonat / PcBC

**68a:** alternierendes Copolymer aus Diethylencarbonat / PcBC

**70a:** epoxidiertes Polymer des alternierenden Copolymers aus Diethylencarbonat / PcBC

**71a:** PDTC-*block*-PcBC-*block*-PDTC

**71b:** PcBC-*block*-PDTC-*block*-PcBC

**71d:** stat. Copolymer aus Neopentylglycol, cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat

**74a:** PεCL-*block*-PcBC-*block*-PεCL

**74b:** PcBC-*block*-PεCL-*block*-PcBC

**74c:** stat. Copolymer aus εCL und PcBC

**75a:** epoxidiertes Produkt von **74a**

Die Schmelzbereiche der untersuchten Polymere liegen alle unter 100°C und treten bis auf wenige Ausnahmen in der zweiten Aufheizrate nicht mehr auf. Das Blockcopolymere (**56a**) weist zwei Schmelzpunkte für die beiden Blockstrukturen auf, wobei der erste Schmelzpunkt dem cBC-Block zugeordnet wird, der in allen Blockcopolymeren einen Schmelzpunkt bei 46-

49°C aufweist. Die beiden Copolymere aus Diethylencarbonat und Butencarbonat (**68 u. 68a**) weisen die niedrigsten Glasübergangstemperaturen von <-30°C und sind völlig amorph. Das epoxidierte Produkt (**70a**) weist einen höheren Glasübergangspunkt von -13,7°C auf und ist ebenfalls amorph. Die Copolymere (**71a, 71b, 71d**) auf DTC und cBC-Basis sind teilkristallin mit einer Glasübergangstemperatur >7°C. In den beiden Blockcopolymeren treten zwei Schmelzpunkte für die verschiedenen Blöcke auf. Der PcBC-Block schmilzt bei 46-49 °C, während der PDTC-Block einen Schmelzpunkt bei 77-78°C aufweist. Im statistischen Copolymer aus Neopentylglycol und cis-1,4-But-2-endiol gibt es den größten kristallinen Bereich bei einem gemeinsamen Schmelzpunkt von 86,7°C mit  $\Delta H_{\text{m1}} = 45,3 \text{ J/g}$ . Hier gibt es in der Abkühlphase auch einen Kristallisationspeak bei 25°C mit einem  $\Delta H_{\text{Cr}} = -31,4 \text{ J/g}$ . In der zweiten Aufheizkurve tritt der Schmelzpunkt bei 90°C auf. Die Copolymere aus  $\epsilon$ CL und PcBC (**74a, 74b, 74c, 75a**) sind ebenfalls teilkristallin, jedoch treten in der zweiten Aufheizphase keine Schmelzpunkte mehr auf. Die Glasübergangstemperaturen liegen für die nicht epoxidierten Polymere bei <-13°C und beim epoxidierten Produkt (**75a**) bei -8,6°C. Die Blockcopolymere besitzen zwei Schmelzbereiche für die Blöcke bei ca. 48°C für den PcBC-Block und >65°C für den  $\epsilon$ CL –Block. Das statistische Copolymer hat einen Schmelzpeak bei 60,9°C. Alle Blockcopolymere weisen zwei Schmelzbereiche auf und ihr Aufbau, ob ABA oder BAB, beeinflusst das thermische Verhalten nicht.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeine Arbeitstechnik, Analytik, Chemikalien

#### 3.1.1 Präparative Arbeiten

##### Schutzgastechnik

Alle Reaktionen unter Schutzgas werden in zuvor im HV ( $10^{-2}$  mbar) mit einem Heißluftgebläse ausgeheizten und nach dem Abkühlen mit Schutzgas befüllten Glasapparaturen durchgeführt. Die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln erfolgt im Schutzgas-Gegenstrom. Als Schutzgas dient Stickstoff (Fa. Linde, Reinheit 5.0), der zur weiteren Reinigung durch einen Turm mit Molsieb  $4 \text{ \AA}$  und einen Turm mit fein verteiltem Kalium auf Aluminiumoxid geleitet wird.

##### Lösungsmittel

*N,N*-Dimethylacetamid, *N*-Methylpyrrolidon, Acetonitril und Dichlormethan werden mehrere Stunden unter Schutzgas über Calciumhydrid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und im Anschluß destilliert.

THF und Diethylether werden mehrere Stunden unter Schutzgas über Natrium und Benzophenon unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und im Anschluß destilliert.

##### Sonstige Reagenzien

cis-1,4-But-2-endiol und 1,4-Butandiol werden unter Schutzgas destilliert. Alle übrigen Chemikalien werden in der Reinheitsstufe p. a. von den Firmen Aldrich, Fluka und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 3.1.2 Analytik

##### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Angabe der chemischen Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzsignale erfolgt in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung, Kopplungskonstante in Hz). Als interner Standard wird TMS oder das eingesetzte deuterierte Lösungsmittel verwendet.

|                               |                                                                                                                                                                                                                |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren | Die Angabe der chemischen Verschiebung der $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale erfolgt in ppm (Zuordnung, Anzahl der C-Atome) unter Verwendung von TMS oder deuteriertem Lösungsmittel als internem Standard. |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgt bei Raumtemperatur.

### 3.1.3 Geräte

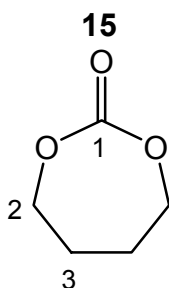
Zur Ermittlung der analytischen Daten dienen folgende Geräte:

|                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie    | Bruker DPX 300 (300 MHz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie | Bruker DPX 300 (75 MHz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| TGA                                | Netzsch Thermomikrowaage TG 209/2/E mit<br>beheiztem Probengasleitungssystem<br>Netzsch TA-System-Controller TASC 414/2<br>Auswertesoftware: Netzsch SW/TG2/531.01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| DSC                                | Netzsch DSC 204                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| GPC                                | Elutionsmittel: THF mit 250 mg/L 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol<br>Pumpe: Waters 510; Fluß 1.0 mL/min.<br>Temperatur: RT<br>Säulenkombination:<br>l = 80mm d = 8mm, $10^2$ Å, Partikelgröße 5µm, PS/DVG-Gel, Fa.<br>MZ (Vorsäule)<br>l = 300mm d = 8mm, $10^4$ Å, Partikelgröße 5µm, PS/DVG-Gel, Fa. MZ<br>l = 300mm d = 8mm, $10^3$ Å, Partikelgröße 5µm, PS/DVG-Gel, Fa. MZ<br>l = 300mm d = 8mm, $10^2$ Å, Partikelgröße 5µm, PS/DVG-Gel, Fa. MZ<br>Detektoren<br>UV-Detektor ERMA CR.INC. ERC-7215<br>RI-Detektor ERMA CR.INC. ERC-7515 A<br>Die Eichung erfolgte mit Polystyrol-Standards der Fa. PSS. |

Als Meßaufnahme- und Auswertungssoftware wird das Programmpaket hsNTEqWinGPC 5.1.0 verwendet.

### 3.2 Monomersynthesen

#### 3.2.1 Darstellung von 1,3-Dioxepan-2-on (15)



In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 10,0 g (0,11 mmol) 1,4-Butandiol und 32,5 mL (23,6 g; 0,23 mmol) Triethylamin in 300 mL THF vorgelegt. Innerhalb von 30 min wird 21,0 mL (24,0 g; 0,22 mol) Ethylchloroformiat zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das entstandene Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Ether/THF bei  $-18^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert, wobei weiße fadenartige Kristalle isoliert werden.

**Ausbeute:** 1,71 g (14,74 mmol)  $\hat{=}$  13% der Theorie

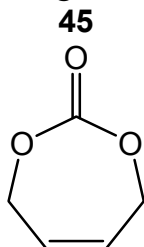
**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 1,98\text{--}1,91$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-3}$ );  $4,22\text{--}4,16$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-2}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{C}} = 27,76$  (C-3);  $67,28$  (C-2);  $155,17$  (C-1) ppm.

#### 3.2.2 Versuche zur Darstellung des ungesättigten 7-Ringcarbonat (45)



### 3.2.2.1 Versuch der Ringschlußsynthese mit Chloroformiat

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 10,0 g (0,11 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 32,5 mL (23,6 g; 0,23 mmol) Triethylamin in 300 mL THF vorgelegt. Innerhalb von 30 min wird 21,0 mL (24,0 g; 0,22 mol) Ethylchloroformiat zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das entstandene Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird in Ether/THF bei  $-18^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert, wobei man ein weißes Pulver erhält.

#### $^1\text{H-NMR}$ , $^{13}\text{C-NMR}$ (300, 75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

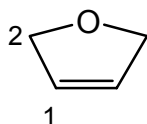
Das Spektrum zeigt keine Anzeichen von Ringschluß, sondern es entsteht ein Gemisch aus Edukten und oligomeren Carbonaten. Die Verwendung von Phenylchloroformiat und Pyridin führten zu den gleichen Ergebnissen.

### 3.2.2.2 Versuch zur Darstellung vom ungesättigten 7-Ringcarbonat (45) über Depolymerisation von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) in Substanz

In einer Polykondensationsapparatur werden 2,5 g (21,9 mmol) Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und 0,15 g Katalysator ( $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  oder  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Lau})_2$ ) langsam unter Rühren auf  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach 1 h wird HV angelegt und weiter bis  $300^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Bei Verwendung der beiden Katalysatoren  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  und  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  destilliert man ein gelbes Öl in die gekühlte Vorlage, das NMR-spektroskopisch untersucht wird. Mit  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Lau})_2$  erhält man einen gelblichen Feststoff. Dieser Versuch wird in einem Sublimator unter gleichen Bedingungen wiederholt und der gelbliche Feststoff, der sich am Kühlfinger abscheidet, wird NMR-spektroskopisch untersucht.

#### Ergebnisse:

Mit den beiden Katalysatoren  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  und  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  findet eine Depolymerisation mit Decarboxylierung statt, und das gelbe Öl ist hauptsächlich 2,5-Dihydrofuran.



**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

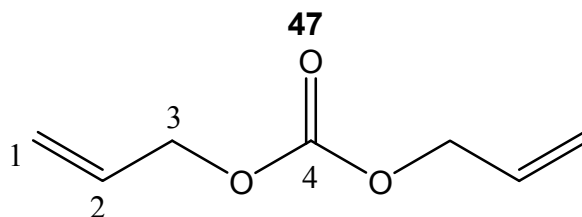
$\delta_{\text{H}} = 4,64$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 5,89 (s, 2H, CH-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{C}} = 75,42$  (C-2); 126,20 (C-1) ppm.

Der bei der Depolymerisation mit Bu<sub>2</sub>Sn(Lau)<sub>2</sub> erhaltene gelbliche Feststoff ist eine Mischung oligomerer Carbonate.

*3.2.2.3 Versuch der Darstellung des ungesättigten 7-Ringcarbonat über eine Ringschlußmetathese des Diallylcarbonat (47) mit [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHCH<sub>2</sub>Ph)]*

**Darstellung von Diallylcarbonat (47)**

In einem Polykondensationskolben werden 5 g (0,086 mol) Allylalkohol mit 9,22 g (0,043 mol) Diphenylcarbonat und 0,5 g Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> 4 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird unter HV eine klare Flüssigkeit überdestilliert. Das Destillat wird in Dichlormethan aufgenommen und 3 mal mit einer 5%igen NaOH-Lösung gewaschen. Dann wird noch 3 mal mit Wasser gewaschen und die organische Phase über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und man erhält eine klare Flüssigkeit.

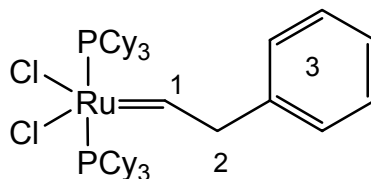
**Ausbeute:** 4,76 g (0,034 mol)  $\hat{=}$  78% der Theorie

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{H}} = 4,65$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-3); 5,25-5,40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-1); 5,90-5,99 (m, 2H, CH-2) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{C}} = 68,48$  (C-3); 118,87 (C-1); 131,62 (C-2); 154,85 (C-4) ppm.

**Darstellung des Metathesekatalysators  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})]$** 

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 0,5 g (20,6 mmol) Mg in 25 mL THF vorgelegt und mit 0,5 mL 1,2-Dichlorethan aktiviert. Nach Zugabe von 0,5 g (1,91 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und 2,31 g (8,2 mmol)  $\text{PCy}_3$  wird  $\text{H}_2$  mit einem Druck von 1,5 bar durch die Lösung geleitet. Die Lösung wird 2 h bei  $65^\circ\text{C}$  und weitere 4 h bei  $85^\circ\text{C}$  gerührt. Aus der nun dunklen Lösung ist ein rotbrauner Feststoff ausgefallen. Das Reaktionsgemisch wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, und man tropft langsam 0,22 mL (1,91 mmol) Phenylacetylen zum Reaktionsgemisch. Es wird 30 min bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt, und anschließend gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  0,13 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zu. Das Lösungsmittel wird bei RT über HV aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der purpurfarbene Feststoff wird in Toluol extrahiert und in einer Schutzgasfritte abfiltriert. Man wäscht den Feststoff 4 mal mit 10 mL Hexan und 2 mal mit 40 mL Methanol. Nach dem Trocknen erhält man einen purpurfarbenen pulverigen Feststoff.

**Ausbeute:** 0,77 g ( mmol)  $\hat{=}$  49% der Theorie

 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 3,98$  (d,  $^3J = 5,00$  Hz 2H,  $\text{CH}_2$ -2); 7,12-7,30 (m, 5H, CH-3); 19,40 (t,  $^3J = 5,00$  Hz, 1H, CH-1) ppm.

 **$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

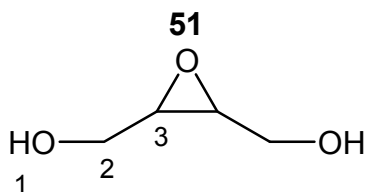
$\delta_{\text{C}} = 64,52$  (C-2); 126,31 (C-3); 128,19 (C-3); 128,34 (C-3); 138,87 (C-3) ppm.

**Syntheseveruche mit Diallylcarbonat und  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})]$** 

In einem 50 mL Schlenkkolben werden 0,582 g (4,1 mmol) Diallylcarbonat mit 0,05 g (0,082 mmol)  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})]$  in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Stickstoffatmosphäre bei RT gerührt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt.

 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

Es liegen nur Signale von Edukten vor. Es ist kein Ringschluß erfolgt. Die Reaktion wurde ohne Ergebniss bei  $0^\circ\text{C}$  und unter Rückfluß wiederholt.

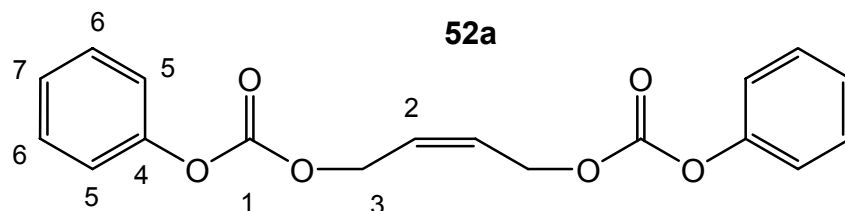
**3.2.3 Darstellung von 2,3-Epoxy-butan-1,4-diol (51)**

In einem 250 mL Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 4,0 g (45,50 mmol) cis-1,4-But-2-endiol in 100 mL Acetonitril vorgelegt. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden 12,7 g (73,7 mmol, 1,25 Äq) MCPBA (77%ig) in 40 mL Acetonitril langsam hinzugegeben. Anschließend wird 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und das Gemisch über Nacht bei RT stehen gelassen. Die entstandene Benzoesäure wird abfiltriert. Zum Filtrat wird Wasser zugefügt, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Anschließend wird das Gemisch mehrmals mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, wobei der weiße Niederschlag sich löst. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und die gesammelten wässrigen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Gefriertrocknung werden 4,27 g (41,05 mmol) weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4,27 g (41,05 mmol)  $\hat{=}$  90% der Theorie

 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 2,98\text{--}3,03$  (m, 2H, CH-3);  $3,37\text{--}3,62$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2);  $4,90$  (t,  $^3J = 5,39$  Hz, 2H, OH-1) ppm.

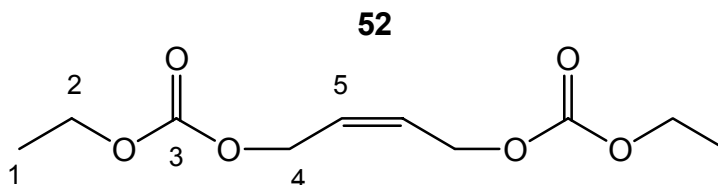
**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta_{\text{C}} = 56,84 \text{ (C-3)}; 59,62 \text{ (C-2)} \text{ ppm.}$ **3.2.4 Darstellung von Bis-1,4-phenoxy-carbonyloxy-but-2-en (52a)**

In einem 500 mL Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 5,0 g (56,7 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 10,1 mL (9,89 g, 125 mmol) Pyridin in 300 mL THF vorgelegt. Anschließend werden 21,3 g (125 mmol) Phenylchloroformiat langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das entstandene Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

**Ausbeute:** 17,7 g (53,92 mmol)  $\hat{=}$  95% der Theorie

 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta_{\text{H}} = 4,84\text{-}4,92 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{-3)}; 5,94\text{-}5,88 \text{ (m, 2H, CH-2)}; 7,15\text{-}7,40 \text{ (m, 10H, CH-4-7)} \text{ ppm.}$  **$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta_{\text{C}} = 63,72 \text{ (C-3)}; 121,04 \text{ (C-5)}; 126,14 \text{ (C-7)}; 128,05 \text{ (C-2)}; 129,51 \text{ (C-6)}; 151,02 \text{ (C-4)}; 153,52 \text{ (C-1)} \text{ ppm.}$

## 3.2.5 Darstellung von Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-but-2-en (52)



In einem 500 mL Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 5,0 g (56,7 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 10,1 mL (9,89 g, 125 mmol) Pyridin in 300 mL THF vorgelegt. Anschließend werden 13,56 g (125 mmol) Ethylchloroformiat langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das entstandene Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

**Ausbeute:** 12,6 g (54,26 mmol)  $\hat{=}$  95% der Theorie

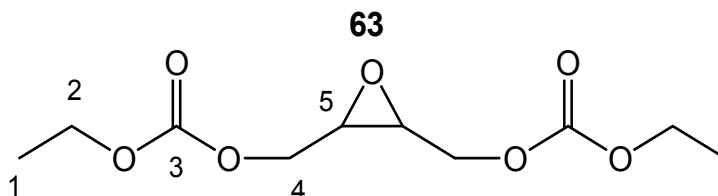
 **$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 1,31$  (t,  $^3J = 5,99$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ -1); 4,25-4,17 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -2); 4,79-4,74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -4); 5,86-5,79 (m, 2H, CH-5) ppm.

 **$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{C}} = 14,27$  (C-1); 62,98 (C-4); 64,19 (C-2); 128,03 (C-5); 155,17 (C-3) ppm.

## 3.2.5.1 Darstellung von Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-but-2,3-oxiran (63)



In einem Schlenkkolben werden 10 g (43,06 mmol) Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-but-2-en in Dichlormethan gelöst und mit 12,06 g (69,9 mmol) MCPBA (77%ig) versetzt. Die Lösung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird die entstandene Benzoessäure abfiltriert. Das Filtrat wird abwechselnd mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach

Filtration wird das Dichlormethan abdestilliert und das ölige Produkt an der HV-Pumpe getrocknet. Es wird ein gelbliches Öl erhalten.

**Ausbeute:** 6,74 g (27,15 mmol)  $\hat{=}$  63% der Theorie

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

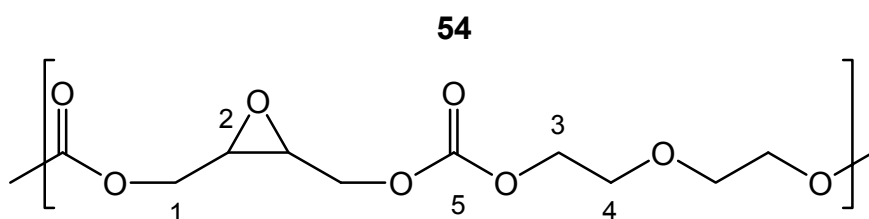
$\delta_{\text{H}} = 1,30$  (t,  $^3J = 5,99$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ -1); 3,36-3,31 (m, 2H, CH-5); 4,26-4,49 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ -2,  $\text{CH}_2$ -4) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{C}} = 14,23$  (C-1); 53,12 (C-5); 64,51 (C-2); 65,22 (C-4); 155,17 (C-3) ppm.

### 3.3 Polymersynthesen

#### 3.3.1 Versuch zur Darstellung von Poly[(2,3-epoxybutancarbonat)-*alt*-(diethylenglycol-carbonat)] (54) durch Polykondensation von 2,3-Epoxybutan-1,4-diol mit Diäthylen-glycolbischloroformiat



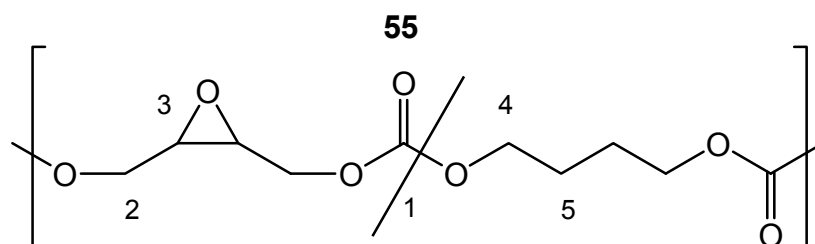
In einem 250 mL Dreihalskolben werden 2,21 g (9,62 mmol)

Diäthylenglycolbischloroformiat und 1 g (9,62 mmol) 2,3-Epoxybutan-1,4-diol in 80 mL Lösungsmittel vorgelegt. Mittels eines Tropftrichters wird das in 20 mL Lösungsmittel gelöste Pyridin bei 0°C zugegeben. Das Gemisch wird 66 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abdekantieren bleibt ein bräunlich klebriger Feststoff im Kolben zurück, von welchem ein NMR-Spektrum aufgenommen wird.

Als Lösungsmittel werden THF, Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Acetonitril verwendet.

**$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

Die NMR-Spektren zeigen nicht die für das Produkt erwarteten Resonanzsignale

**3.3.2 Versuch zur Darstellung von Poly[(2,3-epoxybutancarboxonat)-*stat*-(1,4-butan-carboxonat)] (55) durch Polykondensation von 2,3-Epoxybutan-1,4-diol, 1,4-Butandiol und Diphenylcarbonat**

In einen 100 mL Kondensationskolben werden 0,50 g (4,8 mmol) 2,3-Epoxybutan-1,4-diol, 0,43 g (4,80 mmol) 1,4-Butandiol, 2,05 g (9,60 mmol) Diphenylcarbonat und 0,10 g (0,34 mmol)  $(\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  eingewogen. Der Ansatz wird 2 h bei 120°C gerührt, und anschließend wird das entstehende Phenol abdestilliert. Nach weiteren 2 h wird der braune dickflüssige Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und noch vorhandener Feststoff abfiltriert. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung wird einrotiert und vom zurückbleibenden Produkt ein NMR-Spektrum aufgenommen.

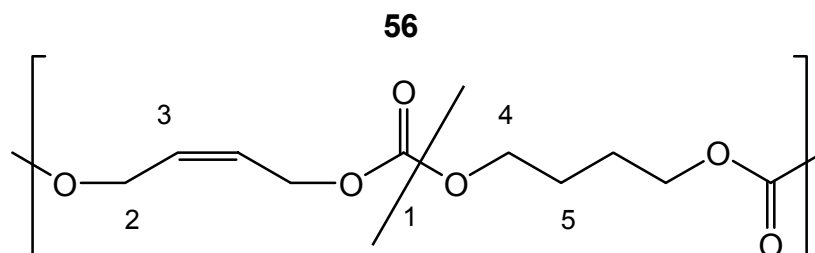
 **$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

Die NMR-Spektren sind nicht auswertbar und zeigen nicht die für das Produkt erwarteten Resonanzsignale.

GPC in THF:  $M_n = 6.700$ ,  $M_w = 25.500$ ,  $D = 3,80$

### Darstellung von Copolymeren auf cis-Buten- und Butancarbonat-Basis

#### 3.3.3 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*stat*-(1,4-butan-carbonat)] (56) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol und 1,4-Butandiol mit Diphenyl-carbonat



In einer Kondensationsapparatur werden 5,00 g (56,80 mmol) cis-1,4-But-2-endiol, 5,11 g (56,80 mmol) 1,4-Butandiol und 24,31 g (113,50 mmol) Diphenylcarbonat mit 0,40 g (1,40 mmol)  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  1 h bei 120°C gerührt. Das entstehende Phenol wird 2 h bei  $10^{-2}$  mbar überdestilliert. Der nach dem Abkühlen glasartig erstarrte Rückstand wird in 50 mL Dichlormethan gelöst und in 450 mL eisgekühltem Methanol gefällt. Das Polymer wird isoliert und 24 h bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Man erhält einen weißen gummiartigen Feststoff.

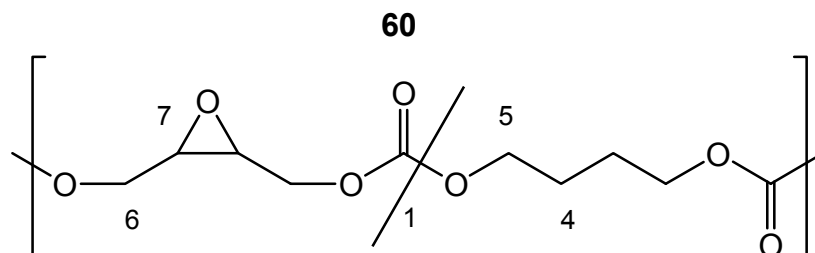
#### $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

$\delta_{\text{H}} = 1,77$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ -5); 4,17 (d,  $^3J = 3,98$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ -4); 4,74 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ -2); 5,79 (t,  $^3J = 4,16$  Hz, 2 H, CH-3) ppm.

#### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

$\delta_{\text{C}} = 25,13$  (C-5); 63,07 (C-2); 67,27 (C-4); 127,99 (C-3); 154,71 (C-1, PcBC-PcBC-Diade); 154,93 (C-1, PcBC-PBaC-Diade); 155,15 (C-1, PBaC-PBaC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_n = 9.600$ ,  $M_w = 16.600$ ,  $D = 1,73$

3.3.4 Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-*stat*-poly(butancarbonat) (60)

1 g Poly[(butancarbonat)-*stat*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] wird in Dichlormethan gelöst und mit 1 Äquivalent MCPBA (77%ig) versetzt. Die Mischung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer eingengt, und der Rückstand wird dreimal mit 50 mL Methanol gerührt. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abfiltriert und getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{H}} = 1,78$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 3,36 (m, 2H, CH-7); 4,18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-5); 4,37 (d,  $^3J = 4,1$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-6) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

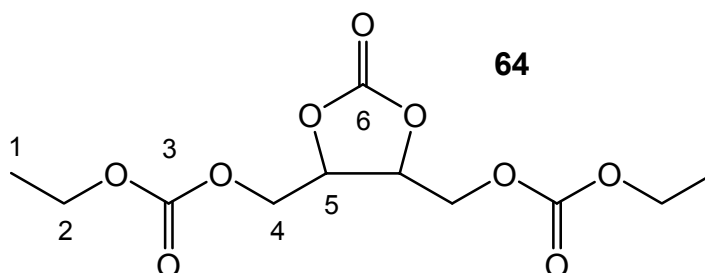
$\delta_{\text{C}} = 25,48$  (C-4); 53,40 (C-7); 65,73 (C-6); 67,69 (C-5); 155,00 (C-1, PEBa-PEBa-Diade); 155,26 (C-1, PEBa-PBaC-Diade); 155,58 (C-3, PBaC-PBaC-Diade) ppm.

GPC in THF:

$$M_n = 9.700, M_w = 15.700, D = 1,62$$

Epoxidierungsgrad: 70%

## 3.3.5 Darstellung von Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-butan-2,3-carbonat (64)



In einem Schlenkkolben, der evakuiert und mit CO<sub>2</sub>-Atmosphäre befüllt wird, werden 0,5 g Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-but-2,3-oxiran und 10-50 mol% Kat in 10 mL NMP 24 h bei

100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Abfiltrieren eingeeengt. Das Produkt wird als zähflüssiges Öl erhalten.

**Ausbeute:** nicht bestimmt

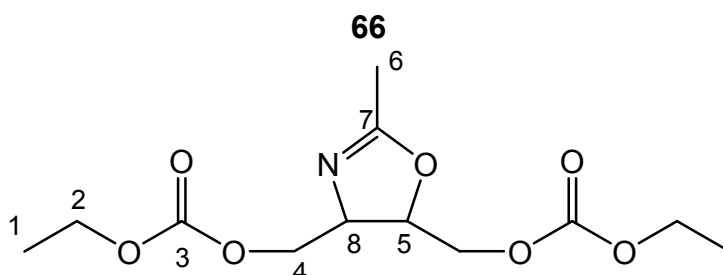
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_H$  = 1,32 (t, <sup>3</sup>J = 4,79 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-1); 4,24 (t, <sup>3</sup>J = 4,79 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 4,35-4,44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,79 (t, <sup>3</sup>J = 4,19 Hz, 2H, CH-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_C$  = 14,15 (C-1); 64,96 (C-2); 65,57 (C-4); 75,22 (C-5); 153,39 (C-6); 154,88 (C-3) ppm.

**3.3.6 Darstellung von Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-butan-2,3-oxazolin (66)**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird 1 g (4,03 mmol) Bis-1,4-ethoxycarbonyloxy-but-2,3-oxiran in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Zu der rührenden Lösung wird 1,03 ml (1,15 g, 8,06 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Die Lösung wird anschließend über Nacht gerührt. Das Acetonitril wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 ml Diethylether aufgenommen und zweimal mit abwechselnd Natriumcarbonatlösung/Wasser gewaschen. Die Waschphasen werden nochmal mit 25 ml Diethylether extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird der Diethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert.

**Ausbeute:**

0,5 g (1,73 mmol)  $\hat{=}$  43% der Theorie

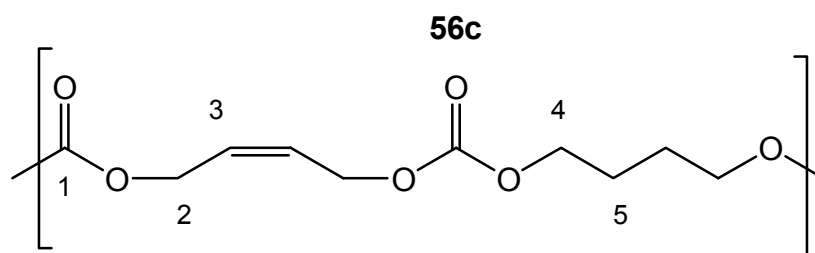
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{H}} = 1,35\text{-}1,29$  (m, 6H, CH<sub>3</sub>-1);  $2,12$  (m, 3H, CH<sub>3</sub>-6);  $4,19\text{-}4,44$  (m, 9H, CH<sub>2</sub>-2, CH<sub>2</sub>-4, CH-8);  $4,78$  (d,  $^3J = 2,99\text{Hz}$ , 1H, CH-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta_{\text{C}} = 14,61$  (C-1);  $20,54$  (C-6);  $64,96$  (C-2);  $65,68$  (C-5);  $66,02$  (C-4);  $75,47$  (C-8);  $154,61$  (C-3);  $163,21$  (C-7)

### 3.3.7 Versuch der Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*alt*-(1,4-butan-carbonat)] (56c) durch Polykondensation von 1,4-Butandiol mit Bis-1,4-phenoxy-carbonyloxy-but-2-en



In einer Kondensationsapparatur werden  $5,11\text{ g}$  ( $56,8\text{ mmol}$ ) 1,4-Butandiol und  $12,16\text{ g}$  ( $56,8\text{ mmol}$ ) Bis-1,4-phenoxy-carbonyloxy-but-2-en mit  $0,4\text{ g}$  ( $1,4\text{ mmol}$ )  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$   $1\text{ h}$  bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Das entstehende Phenol wird  $2\text{ h}$  bei  $10^{-2}\text{ mbar}$  überdestilliert. Der nach dem Abkühlen glasartig erstarrte Rückstand wird in  $50\text{ mL}$  Methylenchlorid gelöst und in  $450\text{ mL}$  eisgekühltem Methanol gefällt. Das Polymer wird isoliert und  $24\text{ h}$  bei  $10^{-2}\text{ mbar}$  getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{H}} = 1,77$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-5);  $4,17$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4);  $4,74$  (d,  $^3J = 4,5\text{ Hz}$ , 4H, CH<sub>2</sub>-2);  $5,81$  (tr,  $^3J = 4,1\text{ Hz}$ , 2H, CH-3) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{C}} = 25,11$  (C-5);  $63,08$  (C-2);  $67,40$  (C-4);  $127,99$  (C-3);  $154,96$  (C-1) ppm.

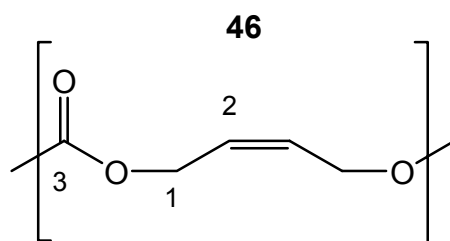
GPC in THF:

$M_n = 5.000$ ,  $M_w = 8.900$ ,  $D = 1,78$

### 3.3.8 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly(1,4-butanecarbonat)]

Die Triblock-Copolymere ABA und BAB (A = cis-1,4-But-2-encarbonat und B = 1,4-Butancarbonat) werden hergestellt und charakterisiert.

### 3.3.8.1 Darstellung von Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) durch Polykondensation von cis- 1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat



In einer Polykondensationsapparatur werden 8g (90,8 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 19,09 g (89,09 mmol) Diphenylcarbonat, sowie 0,4 g ( $9,9 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Sn}(\text{Octoat})_2$  2.5 h bei 120°C gerührt. Das entstehende Phenol wird im HV überdestilliert. Der weiß-gelbliche Rückstand wird in ca. 30 ml Dichlormethan mehrere Stunden gerührt. Das Polymer ist in Dichlormethan unlöslich. Man erhält nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein weißes Pulver.

Ausbeute: 9,10 g (79,8 mmol)  $\hat{=}$  90% der Theorie

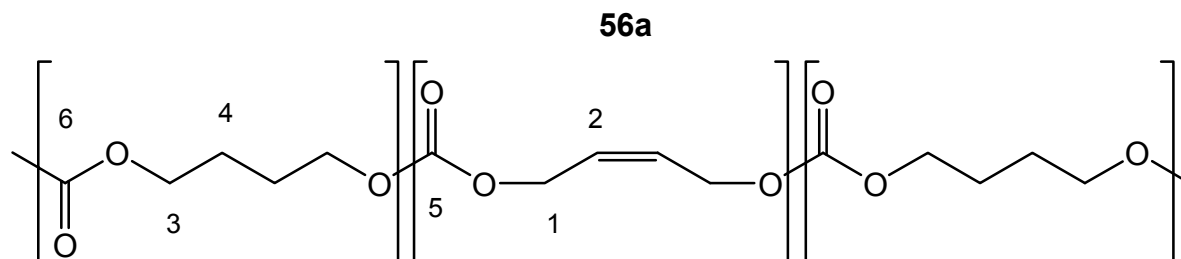
#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO, 80°C)

$\delta = 4,74$  (d,  $^3J = 5,28$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ -1) ;  $5,78$  (t,  $^3J = 3,96$  Hz, 2H, CH-2) ppm.

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, DMSO, 80°C)

$\delta = 63,54$  (C-1);  $128,27$  (C-2);  $154,53$  (C-3) ppm.

3.3.8.2 Darstellung von BAB-Blockcopolymeren (56a) durch ringöffnende Polymerisation von 1,3-Dioxepan-2-on mit Poly(1,4-but-2-encarbonat) als Makroinitiator



In einem 50 mL Schlenkkolben werden 0,4 g (3,45 mmol) 1,3-Dioxepan-2-on und 0,4 g (3,51 mmol) Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) 3 h bei 140°C gerührt. Der nach dem Abkühlen erstarrte Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wird isoliert und 24 h bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Man erhält 0,56 g Feststoff.

**Ausbeute:** 0,56 g  $\hat{=}$  70% der Theorie

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 1,77$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -4); 4,16 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -3); 4,75 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -1); 5,81 (s, 2H, CH-2) ppm.

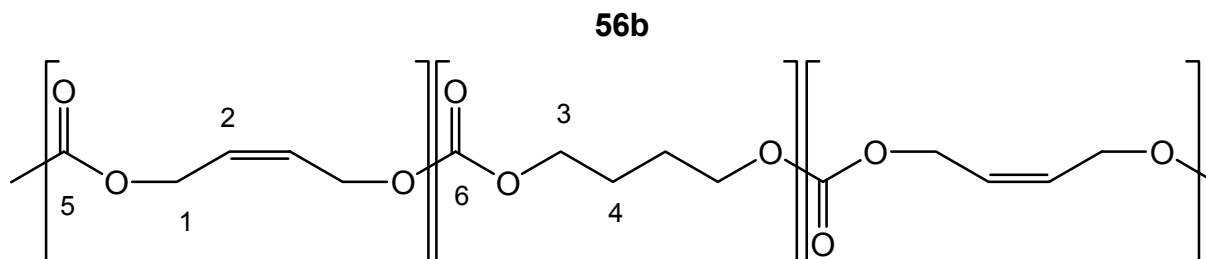
**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{C}} = 25,12$  (C-4); 63,27 (C-1); 67,27 (C-3); 127,97 (C-2); 154,72 (C-5, PcBC-PcBC-Diade); 155,15 (C-6, PBaC-PBaC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 5.500$ ,  $M_{\text{w}} = 7.200$ ,  $D = 1,32$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = 2,1^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}1} = 46,2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}2} = 66,3^\circ\text{C}$

### 3.3.8.3 Darstellung von ABA-Blockcopolymeren (56b) durch Polykondensation von *cis*-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat an Poly(butancarbonat)



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0,4 g (4,31 mmol) 1,3-Dioxepan-2-on mit 0,02 g (2,80 mmol)  $\text{Sn}(\text{octaoat})_2$  3 h bei 120°C gerührt. Es werden 0,38 g (4,31 mmol) *cis*-1,4-But-2-endiol und 0,92 g (4,31 mmol) Diphenylcarbonat zum Ansatz zugegeben und 2 h bei 120°C gerührt. Das entstehende Phenol wird in 2 h bei  $10^{-2}$  mbar überdestilliert. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Rückstand in 25 mL Dichlormethan gelöst und in 250 mL eiskaltem Methanol gefällt. Der weiße Feststoff wird nach dem Abfiltrieren am HV getrocknet. Man erhält 0,82 g (3,57 mmol) Feststoff.

**Ausbeute:** 0,82 g  $\hat{=}$  83% der Theorie

#### $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta_{\text{H}} = 1,77$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -4); 4,16 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ -3); 4,87-4,74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -1); 5,81(m, 2H, CH-2) ppm.

#### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

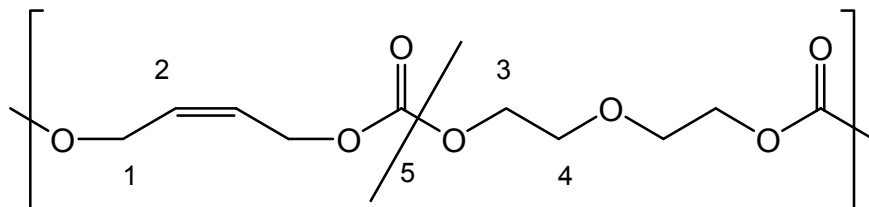
$\delta_{\text{C}} = 25,14$  (C-4); 63,30 (C-1); 67,31 (C-3); 127,98 (C-2); 154,75 (C-5, PcBC-PcBC-Diade); 155,23 (C-6, PBaC, PBaC-Diade) ppm.

GPC in THF:

$M_n = 3.300$ ,  $M_w = 4.200$ ,  $D = 1,29$

### 3.4 Darstellung der Copolymere auf Diethylenglycol- und Butencarbonat-Basis

#### 3.4.1 Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*stat*-poly(cis-1,4-but-2-en-carbonat)] (68)



In einer Kondensationsapparatur werden 1,66 g (18,85 mmol) cis-1,4-But-2-endiol, 2 g (18,85 mmol) Diethylenglycol und 8,08 g (37,7 mmol) Diphenylcarbonat mit 0,2 g (0,7 mmol)  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  2 h bei 120°C gerührt. Das entstehende Phenol wird in 2 h bei  $10^{-2}$  mbar überdestilliert. Der nach dem Abkühlen glasartig erstarrte Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wird isoliert und 24 h bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Man erhält 3,69 g (15,06 mmol) eines honigartigen Feststoffs.

**Ausbeute:** 3,69 g  $\hat{=}$  80% der Theorie

#### $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta_{\text{H}} = 3,72$  (t,  $^3J = 4,79$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ -4); 4,29 (t,  $^3J = 4,79$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ -3); 4,75 (d,  $^3J = 4,79$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ -1); 5,81 (t,  $^3J = 4,19$  Hz, 2H, CH-2) ppm.

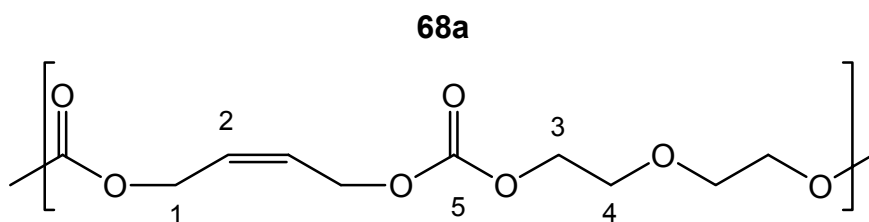
#### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta_{\text{C}} = 63,26$  (C-1); 67,02 (C-4); 68,85 (C-3); 127,95 (C-2); 154,71 (C-5, PcBC-PcBC-Diade); 154,88 (C-5, PcBC-PDGC-Diade); 155,51 (C-5, PDGC-PDGC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_n = 11.100$ ,  $M_w = 18.000$ ,  $D = 1,62$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_g = -35,6^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 49,0^\circ\text{C}$

### 3.4.2 Darstellung von Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) (68a)



In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Stickstoff 5 g (56,7 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 9 g (113,5 mmol) Pyridin in 100 mL THF vorgelegt. Anschließend werden 13,05 g (56,7 mmol) Diethylenglycolbischloroformiat bei 0°C langsam zugetropft. Es wird über Nacht bei 70°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Salz abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und in 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wird isoliert und 24 h bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Man erhält 10,62 g (43,3 mmol) eines gelblichen Öls.

**Ausbeute:** 10,62 g  $\hat{=}$  76% der Theorie

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta_{\text{H}} = 3,73$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-3); 4,75 (d, <sup>3</sup>*J* = 5,99 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-1); 5,81 (t, <sup>3</sup>*J* = 2,98 Hz, 2H, CH-2) ppm.

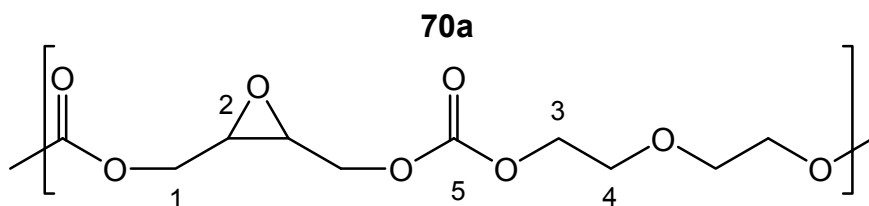
#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta_{\text{C}} = 63,22$  (C-1); 67,02 (C-4); 68,87 (C-3); 127,95 (C-2); 154,88 (C-5) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 3.600$ ,  $M_{\text{w}} = 5.300$ ,  $D = 1,48$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = -30,4^{\circ}\text{C}$

### 3.4.3 Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-*alt*-(diethylenglycolcarbonat) (70a)



Es werden 6,00 g (24,47 mmol) Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*alt*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] in Dichlormethan gelöst und mit 5,49 g (31,78 mmol) MCPBA (77%) versetzt. Die Mischung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand wird dreimal in 50 mL Methanol gerührt. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen honigartigen weißen Feststoff.

**Ausbeute:** 4,40 g (16,8 mmol)  $\hat{=}$  64,6% der Theorie

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta_{\text{H}} = 3,35$  (t,  $^3J = 5,99$  Hz, 2H, CH-2); 3,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,41-4,31 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-3, CH<sub>2</sub>-1) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

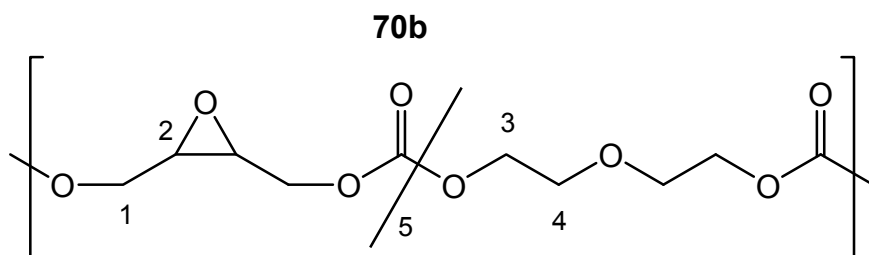
$\delta_{\text{C}} = 53,04$  (C-2); 65,51 (C-1); 67,29 (C-4); 68,82 (C-3); 154,82 (C-5) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 3.000$ ,  $M_{\text{w}} = 3.700$ ,  $D = 1,22$

Epoxidierungsgrad: 55%

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = -13,7^\circ\text{C}$

### 3.4.4 Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-*stat*-(diethylenglycolcarbonat) (70b)



Es wird 1,00 g (4,58 mmol) Poly[(diethylenglycolcarbonat)-*stat*-poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)] mit 1,03 g (5,95 mmol) MCPBA in Dichlormethan umgesetzt. Die Lösung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand 3 mal in 50 mL Methanol gerührt. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen weißen honigartigen Feststoff.

**Ausbeute:** 0,90 g (3,84 mmol)  $\hat{=}$  84% der Theorie

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta_{\text{H}}$  = 3,35 (s, 2H, CH-2); 3,73 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,40-4,29 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-3, CH<sub>2</sub>-1) ppm.

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta_{\text{C}}$  = 53,03 (C-2); 65,50 (C-1); 67,31 (C-4); 68,84 (C-3); 154,56 (C-5, PcBC-PcBC-Diade); 154,80 (C-5, PcBC-PDGC-Diade); 155,05 (C-5, PDGC-PDGC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}}$  = 3.000,  $M_{\text{w}}$  = 4.500, D = 1,50

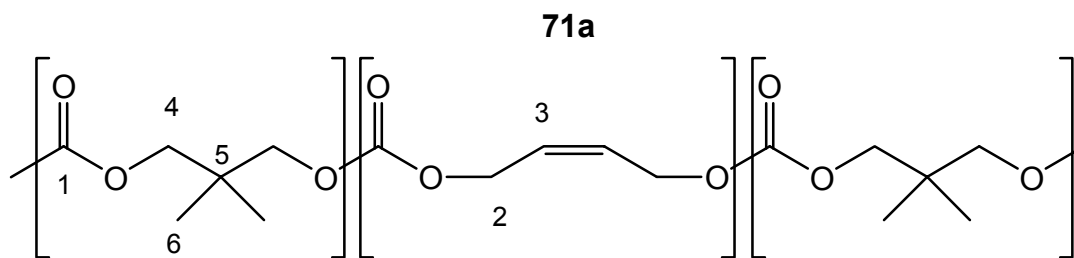
Epoxidierungsgrad: 73%

### 3.5 Darstellung der Copolymere auf cis-Butencarbonat und Dimethyltrimethylencarbonat-Basis

#### 3.5.1 Darstellung der Blockcopolymere aus Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-blöcken und Poly(2,2-dimethyltrimethylencarbonat)-blöcken.

Die Triblock-Copolymere ABA und BAB (A = cis-1,4-But-2-encarbonat und B = 2,2-Dimethyltrimethylencarbonat) werden hergestellt und charakterisiert.

##### 3.5.1.1 Darstellung des BAB-Blockcopolymeren (71a) durch ringöffnende Polymerisation von 2,2-Dimethyltrimethylencarbonat (DTC) mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-blöcken als Makroinitiator



In einem Schlenkkolben werden 0,50 g (4,39 mmol) Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und 0,57 g (4,39 mmol) DTC während 2,5 h bei 140°C gerührt. Nach einiger Zeit sublimiert DTC aus dem Reaktionsgemisch und kondensiert an der oberen Gefäßwand. Mit einem Heißluftgebläse wird das hochsublimierte DTC verflüssigt und so dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionskolben belüftet und über Nacht stehen gelassen. Das Rohprodukt ist ein klares, klebriges, sehr zähflüssiges Öl, das in 5 mL Dichlormethan gelöst wird und in 200 mL kaltem Methanol gefällt wird. Das Produkt setzt sich als Öl am Boden des Gefäßes ab, die überstehende Lösung wird vorsichtig abdekantiert. Das Produkt wird wieder in 5 mL Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 0,39 g (1.60 mmol) des Produktes.

Ausbeute: 0,39 g  $\hat{=}$  36,4% der Theorie

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{H}} = 1,00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-6); 3,97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

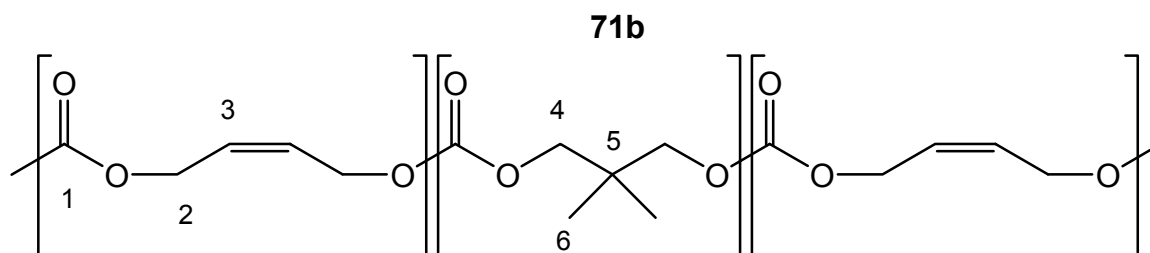
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{C}} = 21,39$  (C-6); 35,08 (C-5); 63,27 (C-2); 72,43 (C-4); 127,97 (C-3); 155,30 (C-1, PDTC-PDTC-Diade); 154,73 (C-1, PcBC-PcBC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 9.000$ ,  $M_{\text{w}} = 12.800$ ,  $D = 1,42$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = 7,9^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}1} = 46,5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}2} = 77,6^{\circ}\text{C}$

**3.5.1.2 Darstellung des BAB-Blockcopolymeren (71b) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol und Diphenylcarbonat mit Poly(2,2-dimethyltrimethylen- carbonat)-Makroinitiator.**



In der ersten Teilreaktion wird Poly(2,2-dimethyltrimethylencarbonat) hergestellt. Dazu werden 2 g (15,39 mmol) DTC und 0,081 g ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol) Sn(Octoat)<sub>2</sub> in einen Schlenkkolben gegeben. Die Reaktion findet während 1,5 h bei 120°C statt.

Dann werden 1,36 g (1,27mL; 15,385 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 3,22 g (15,04 mmol) Diphenylcarbonat unter Stickstoff zugegeben, und die Reaktion wird weitere 2 h bei 120°C fortgesetzt. Phenol wird vorsichtig bei  $10^{-2}$  mbar abdestilliert. Dann wird der Reaktionskolben belüftet, und man erhält nach dem Abkühlen einen weißen Feststoff, der in 10 mL Dichlormethan gelöst wird. Das Produkt wird in 250 mL kaltem Methanol gefällt. Man erhält eine trüb-weiße Lösung mit einem flockigen Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren erhält man 2,96 g (12,13 mmol) des weißen, festen Produktes.

Ausbeute: 2,96 g  $\hat{=}$  79% der Theorie

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{H}} = 1,00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-5); 3,97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-5); 4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

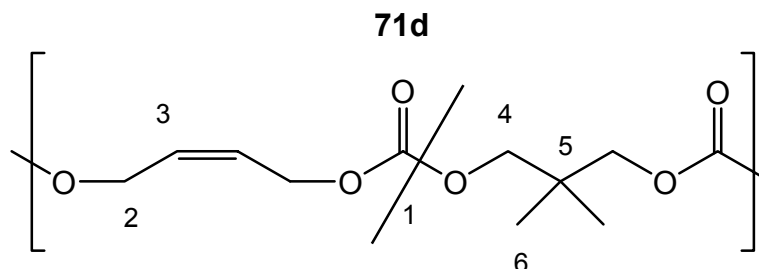
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{C}} = 21,38$  (C-6); 35,08 (C-5); 63,27 (C-2); 72,42 (C-4); 127,97 (C-3); 155,30 (C-1, PDTC-PDTC-Diade); 154,73 (C-1, PcBC-PcBC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 8.100$ ,  $M_{\text{w}} = 12.000$ ,  $D = 1,48$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = 7,4^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}1} = 49,2^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}2} = 78,4^{\circ}\text{C}$

3.5.2 Darstellung von Poly[(butencarbonat)-*stat*-(dimethyltrimethylen-carbonat)] (71d) durch Polykondensation von *cis*-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und 2,2-Dimethyltrimethylenecarbonat.



In einen Kondensationskolben werden 3,00 g (14,00 mmol) Diphenylcarbonat, 1,82 g (14,00 mmol) 2,2-Dimethyltrimethylenecarbonat und 1,23 g (1,15 mL; 14,00 mmol) *cis*-1,4-But-2-endiol gegeben. Die Reaktion läuft 2 h bei 120°C, und entstehendes Phenol wird vorsichtig bei 10<sup>-2</sup> mbar abdestilliert. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht erhält man eine klare, zähflüssige Substanz als Produkt, die in 20 mL Dichlormethan gelöst wird. Das Produkt wird in 250 mL kaltem Methanol ausgefällt, wobei die Lösung trüb weiß wird und sich am Boden des Gefäßes das Produkt wieder als zähflüssiges Öl abscheidet. Nachdem man die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert hat, wird das verbleibende Öl in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wird in einen Kolben überführt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhält ein zähflüssiges Öl.

Ausbeute: nicht bestimmt

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{H}} = 1,00$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -6); 3,97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -4); 4,76 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

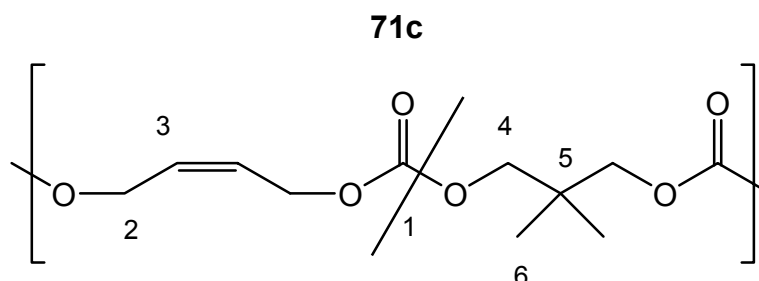
**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{C}} = 21,38$  (C-6); 35,07 (C-5); 63,27 (C-2); 72,42 (C-4); 127,97 (C-3); 154,74 (C-1, PcBC-PcBC-Diade); 154,93 (C-1, PDTC-PcBC-Diade); 155,29 (C-1, PDTC-PDTC-Diade) ppm.

GPC in THF:

$M_{\text{n}} = 8.700$ ,  $M_{\text{w}} = 12.300$ ,  $D = 1,41$

3.5.3 Darstellung von Poly[(butencarbonat)-*stat*-(dimethyltrimethylen-carbonat)] (71c) durch Polykondensation aus cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (Neopentylglykol).



In einen Polykondensationskolben werden 6,00 g (28,00 mmol) Diphenylcarbonat, 1,23 g (1,15 mL; 14,00 mmol) cis-1,4-But-2-endiol 1,46 g (14,00 mmol) Neopentylglykol und als Katalysator 0,13 g (0,11 mL;  $6,83 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  gegeben. Die Reaktion läuft 2 h bei  $120^\circ\text{C}$ , und das entstandene Phenol wird bei  $10^{-2}$  mbar abdestilliert. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht hat sich ein brauner Feststoff gebildet, der in 20 mL Dichlormethan gelöst wird und in 250 mL kaltem Methanol gefällt wird. Man erhält einen weißen flockigen Feststoff, der abfiltriert wird.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{H}} = 1,00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-6); 3,97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); 4,76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

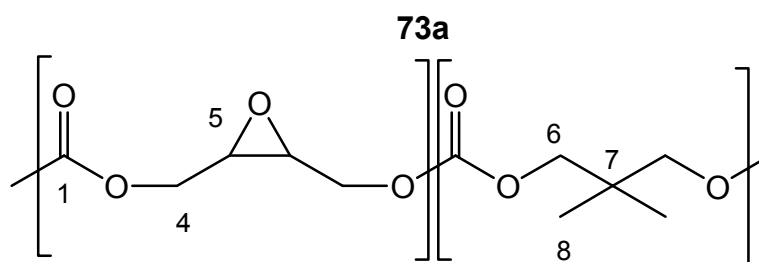
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{C}} = 21,38$  (C-6); 35,07 (C-5); 63,27 (C-2); 72,42 (C-4); 127,97 (C-3); 154,73 (C-1, PcBC-PcBC-Diade); 154,95 (C-1, PDTC-PcBC-Diade); 155,30 (C-1, PDTC-PDTC-Diade) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 5.800$ ,  $M_{\text{w}} = 8.000$ ,  $D = 1,38$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = 8,6^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}} = 86,7^{\circ}\text{C}$

**3.5.4 Darstellung von Poly(2,3-epoxybutan)-*block*-(dimethyltrimethylencarbonat) (73a)**



Es wird 1,00 g (4,88 mmol auf die Epoxideinheit berechnet) des BAB-Triblockcopolymers in Dichlormethan gelöst und mit 1,09 g (4,88 mmol) MCPBA (77%) umgesetzt. Die Lösung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand wird 3 mal mit 50 mL Methanol gerührt. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen weißen, leicht klebrigen Feststoff.

Ausbeute: 0,92 g (3,70 mmol)  $\hat{=}$  75,6% der Theorie das zu 28,7% epoxidiert ist.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{H}} = 1,00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>-8); 3,36 (m, 2H, CH-5); 3,99 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-6); 4,27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4); ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{C}} = 21,37$  (C-8);  $35,08$  (C-7);  $53,03$  (C-5);  $65,51$  (C-4);  $72,42$  (C-6);  $154,97$  (C-1) ppm.

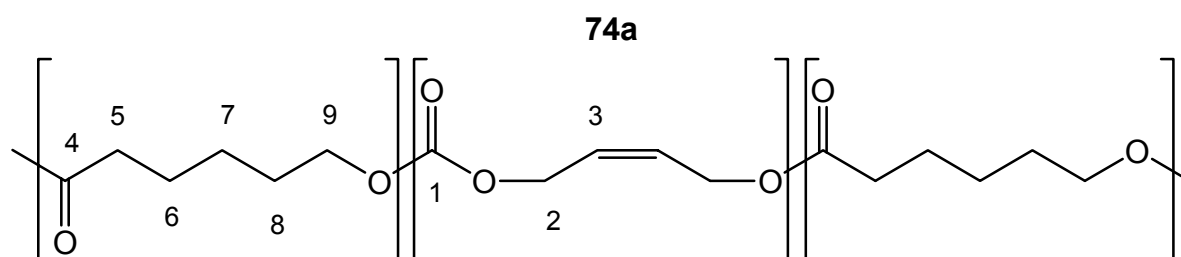
GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 7.700$ ,  $M_{\text{w}} = 13.500$ ,  $D = 1,75$

Epoxidierungsgrad: 29%

### 3.6 Darstellung der ABA und BAB Blockcopolymere aus Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat)-Blöcken und Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Blöcken.

Die Triblock-Copolymere ABA und BAB (A = Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und B = Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)) werden hergestellt und charakterisiert.

#### 3.6.1 Darstellung von Poly[( $\epsilon$ -caprolacton)]-*block*-poly (cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)] (74a) durch ringöffnende Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton mit Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) als Makroinitiator



In einem Schlenkkolben mit Septum werden 1,00 g (8,77 mmol) Poly(cis-1,4-but-2-encarbonat) und 0,99 g (0,96 mL; 8,77 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton während 3 h bei  $140^\circ\text{C}$  gerührt. Bei höhermolekularen Blöcken wird die Schmelze bereits nach ca. 2 h derart dickflüssig, daß weiteres Rühren unmöglich wird. Nach der Reaktion wird der Reaktionskolben belüftet und über Nacht stehen gelassen. Der weiße, feste Rückstand wird in 5 mL Dichlormethan gelöst (ergibt eine klare Lösung) und in 250 mL kaltem Methanol gefällt. Das Produkt fällt als flockiger weißer Feststoff an, der abfiltriert wird. Man erhält 1,7 g (7,46 mmol) des Produktes.

Ausbeute: 1,7 g  $\hat{=}$  85% der Theorie

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{H}} = 1,38$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -7); 1,64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -6+8); 2,31 (t,  $^3J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -5); 4,06 (t,  $^3J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -9); 4,74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

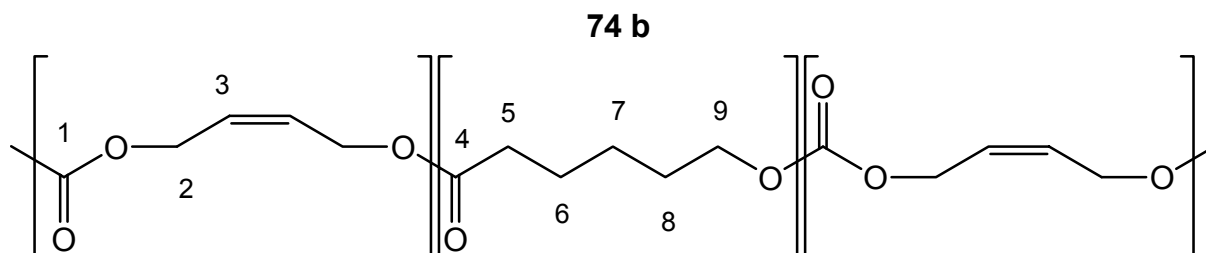
**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta_{\text{C}} = 24,67$  (C-6); 25,53 (C-7); 28,34 (C-8); 34,12 (C-5); 63,27 (C-2); 64,15 (C-9); 127,97 (C-3); 154,73 (C-1); 173,55 (C-4) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 21.400$ ,  $M_{\text{w}} = 34.500$ ,  $D = 1,62$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = -14,5^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}1} = 47,8^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}2} = 65,8^\circ\text{C}$

### 3.6.2 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)] (74b) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol mit Diphenylcarbonat an einen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Block



In der ersten Teilreaktion wird Poly( $\epsilon$ -caprolacton) hergestellt. Dazu werden 3 g (2,91 mL; 26,50 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton, 37,20 mg Ethylenglykol (33,40  $\mu$ L; 0,60 mmol) und 0,54 g (1,33 mmol)  $\text{Sn}(\text{Octoat})_2$  unter Schutzgas in einen Schlenkkolben gegeben. Die Reaktion findet während 3 h bei 120°C statt. Dann werden 2,34 g (2,18 mL; 26,50 mmol) cis-1,4-But-2-endiol und 5,42 g (25,30 mmol) Diphenylcarbonat unter Stickstoff zugegeben und die Reaktion weitere 24 h bei 120°C fortgesetzt. Nach dem Abdestillieren von Phenol wird der Reaktionskolben belüftet und man erhält nach dem Abkühlen einen weißen Feststoff, der in 20 mL Dichlormethan gelöst wird. Das Produkt wird in 450 mL kaltem Methanol gefällt und abfiltriert. Man erhält 5,60 g des weißen, festen Produktes.

Ausbeute: 5,60 g  $\hat{=}$  97,4% der Theorie

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

$\delta_{\text{H}} = 1,38$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -7); 1,67 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -6+8); 2,31 (t,  $^3J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -5); 4,06 (t,  $^3J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -9); 4,74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -2); 5,81 (m, 2H, CH-3) ppm.

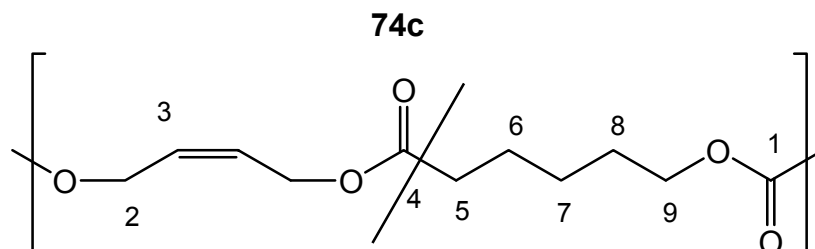
#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

$\delta_{\text{C}} = 24,57$  (C-6); 25,52 (C-7); 28,33 (C-8); 34,12 (C-5); 63,27 (C-2); 64,15 (C-9); 127,97 (C-3); 154,73 (C-1); 173,55 (C-4) ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}} = 5.200$ ,  $M_{\text{w}} = 8.500$ ,  $D = 1,63$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = -9,4^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}1} = 49,0^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{m}2} = 65,2^\circ\text{C}$

3.6.3 Darstellung von Poly[(cis-1,4-but-2-encarbonat)-*stat*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)] (74c) durch Polykondensation von cis-1,4-But-2-endiol, Diphenylcarbonat und  $\epsilon$ -Caprolacton.



In eine ausgeheizte Polykondensationsapparatur werden 4,00 g (35,35 mmol; 3,88 mL)  $\epsilon$ -Caprolacton, 24,80 mg (0,40 mmol; 22,30  $\mu$ L) Ethylenglykol, 0,73 g (1,79 mmol) Sn(octat)<sub>2</sub>, 3,12 g (35,35 mmol; 2,91 mL) cis-1,4-But-2-endiol und 7,40 g (34,55 mmol) Diphenylcarbonat gegeben und das Gemisch wird 26 h bei 120°C gerührt. Das entstandene Phenol wird vorsichtig bei 10<sup>-2</sup> mbar abdestilliert. Das Rohprodukt ist ein leicht gelbliches klares, stark viskoses Öl, das sich gut in 15 mL Dichlormethan löst. Zum Fällern wird diese Lösung in 250 mL kaltes Methanol gegeben, wobei die Lösung trüb-weiß wird und sich am Boden des Gefäßes das Produkt wieder absetzt. Man dekantiert vorsichtig ab, löst das Produkt in wenig Dichlormethan (5-10 mL) und rotiert die Lösung dann ein. Man erhält als Produkt 6,04 g eines klaren, zähflüssigen Öls.

Ausbeute: 6,04 g  $\hat{=}$  77% der Theorie

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta_{\text{H}} = 1,41$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>-7); 1,69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-6+8); 2,33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-5); 4,06 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-9); 4,74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-2); 5,81 (m, 2H, CH-3)ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

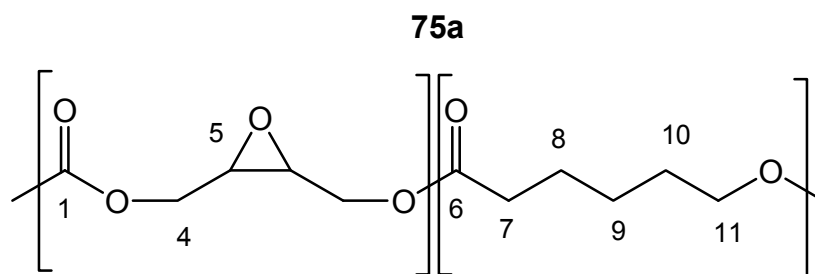
$\delta_{\text{C}} = 24,57$  (C-6); 25,52 (C-7); 28,33 (C-8); 34,12 (C-5); 63,31 (C-2); 64,12 (C-9); 127,97 (C-3); 154,75 (C-1); 173,54 (C-4) ppm.

GPC in THF:

$M_{\text{n}} = 7.300$ ,  $M_{\text{w}} = 10.700$ ,  $D = 1,47$

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}} = -18,8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{m}} = 60,9^{\circ}\text{C}$

### 3.6.4 Darstellung von Poly(2,3-epoxybutancarbonat)-*block*-( $\epsilon$ -caprolacton) (75a)



Es werden 2,00 g (8,77 mmol auf die Epoxideinheit bezogen) des Poly[( $\epsilon$ -caprolacton)]-*block*-poly (cis-1,4-but-2-encarbonat)-*block*-poly( $\epsilon$ -caprolacton)] (**74a**) in Dichlormethan gelöst und mit 1,97 g (8,77 mmol) MCPBA (77%) umgesetzt. Die Lösung wird 24 h bei 50°C unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand wird 3 mal mit 50 mL Methanol gerührt. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält einen weißen pulverförmigen Feststoff.

Ausbeute: 1,47 g (6,35 mmol)  $\hat{=}$  72,3% der Theorie

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta_{\text{H}}$  = 1,40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-9); 1,65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-8+10); 2,31 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-7); 3,35 (s, 2H, CH-5); 4,06 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-11); 4,35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-4) ppm.

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta_{\text{C}}$  = 24,57 (C-8); 25,51 (C-9); 28,34 (C-10); 34,11 (C-7); 53,01 (C-5); 64,53 (C-11); 65,80 (C-4); 154,72 (C-1); 173,57 (C-6); ppm.

GPC in THF:  $M_{\text{n}}$  = 11.700,  $M_{\text{w}}$  = 16.800, D = 1.44

**DSC-Daten** (1. Aufheizen):  $T_{\text{g}}$  = -8,6°C,  $T_{\text{m1}}$  = 46,2°C,  $T_{\text{m2}}$  = 68,9°C

## 4 Literatur

- [1] J. Alper, G. L. Nelson, *Polymeric Materials; American Chemical Society*; Washington DC **1989**; Chapter 1.
- [2] H. Grupp (Hrsg.), *Technologie am Beginn des 21. Jahrhunderts*, Physica-Verlag Heidelberg **1993**, S. 47.
- [3] a) W. D. Compton, N. A. Gjostein, *Spektrum der Wissenschaft* **1986**, 12, 66.  
b) H.-G. Wussow, *Kunststoffe* **1990**, 80, 1197.
- [4] a) G. Kämpf, D. Freitag, W. Witt, *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 183, 243.  
b) E. Baer, *Spektrum der Wissenschaft* **1986**, 12, 150.
- [5] a) H. Höcker, *Macromol. Symp.* **1995**, 100, 15.  
b) R. A. Fuller, J. J. Rosen, *Spektrum der Wissenschaft* **1986**, 12, 86.
- [6] D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, 27, 638.
- [7] a) A. M. Thayer, *Chemical and Engineering News* **1995**, 11, 15.  
b) A. Todo, N. Kashiwa, *Macromol. Symp.* **1996**, 101, 301.  
c) W. Roll, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 279.
- [8] H. Höcker, *Macromol. Symp.* **1996**, 101, 1.
- [9] J.M.G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Verlag **1991**, 28.
- [10] H. R. Kricheldorf, A. Stricker, D. Langanke, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2534.
- [11] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 7359.  
A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 689.
- [12] X.-L. Wang, R.-X. Zhuo, S.-W. Huang, L.-J. Liu, F. He, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 985.
- [13] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, 33, 702.
- [14] R. F. Storey, J.W. Sherman, *Macromolecules* **2002**, 35, 504.
- [15] P. Dubois, M. Krishnan, R. Narayan, *Polymer* **1999**, 40, 3091.
- [16] M. Sepulchre, M.-O. Sepulchre, M.-A. Dourges, M. Neblai, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1405.
- [17] H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, B. Weegen-Schulz, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1043.
- [18] Y. Shibasaki, H. Sanada, M. Yokoi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **2000**, 33, 4316.

- [19] H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 2303-2321.
- [20] S. Kühling, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1207.
- [21] H. Schnell, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 633.
- [22] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordheimer, *Makromolekulare Chemie*, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag **1996**, 124.
- [23] <http://www.makrolon.de> .
- [24] J.W. Hill, W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 5031.
- [25] W.H. Carothers, J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 5043.
- [26] E. W. Spanagel, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 929.
- [27] K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1977**, 15, 219.
- [28] S. Inou, *Chemtech* **1976**, 6, 588.
- [29] M. Raetzsch, W. Haubold, *Faserforsch. Textiltech., Z. Polymerforsch.* **1977**, 28, 15.
- [30] M. Penco, R. Donetti, R. Mendichi, P. Ferruti, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1737.
- [31] H. W. Yan, W. R. Cannon, D. J. Shanefield, *Ceram. Int.* **1998**, 24, 433.
- [32] K. R. Carter, R. Rhedrick, E. McGrath, D. Mecereyes, R. Jerome, *Polym. Prepr., ACS Div. Polym. Chem.* **1996**, 37(1), 607.
- [33] R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3735.
- [34] S. Sarel, L. A. Pohoryles, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4596.
- [35] L. A. Pohoryles, S. Sarel, *Compt. Rend* **1957**, 245, 2321.
- [36] S. Sarel, L. A. Pohoryles, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1873.
- [37] W. H. Carothers, F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 54, 314.
- [38] J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 97.
- [39] L. Vogdanis, W. Heitz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 543.
- [40] H.R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2453.
- [41] T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *Macromolecules*, **1997**, 30, 737.
- [42] W. Hovestadt, A. J. Müller, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, 11, 271.
- [43] H. Keul, F. Deisel, H. Höcker, E. Leitz, K.-H. Ott, H.-F. Buysch, N. Schön, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 133.
- [44] H. Keul, R. Bäcker, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2579.
- [45] S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 68/69, 35.
- [46] H. R. Kricheldorf, A. Mahler, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 2399.

- [47] M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1996**, 17, 865.
- [48] H. Keul, H. Höcker, E. Leitz, K.-H. Ott, L. Morbitzer, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 2303.
- [49] E. Gerhard-Abozari, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 2371.
- [50] Y. Hori, Y. Gonda, Y. Takahashi, T. Hagiwara, *Macromolecules* **1996**, 29, 804.
- [51] H. Keul, H. Höcker, E. Leitz, K.-H. Ott, L. Morbitzer, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1975.
- [52] P. Schmidt, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **1996**, 29, 3674.
- [53] J. Cai, K. J. Zhu, S. L. Yang, *Polymer* **1998**, 39(1), 260.
- [54] S. Kühling, H. Keul, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1611.
- [55] E.J. Vandenberg, Dong Tian, *Macromolecules* **1999**, 32, 3613.
- [56] Y. Shen, X. Chen, R. A. Gross, *Macromolecules* **1999**, 32, 2799.
- [57] J. Kamatani, F. Sanda, T. Endo, *Polym. Prepr., ACS Div. Polym. Chem.* **1998**, 39(1), 260.
- [58] J. Lukaszczyk, K. Jaszcz, W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Biosci.* **2001**, 1, 282.
- [59] V. Vincenzi, P. Ferruti, J. Ford, R. Duncan, *Macromol. Biosci.* **2001**, 1, 164.
- [60] Marktanalyse
- [61] Marktforschung
- [62] a) D. F. Williams (Hrsg.), „Definitions on Biomaterials“, in: *Progress in Biomedical Engineering*, Vol 4, Elsevier, Amsterdam **1987**.
- [63] R. A. Fuller, J. J. Rosen, *Spektrum der Wissenschaft* **1986**, 12, 86.
- [64] D. Klee, C. Mittermayer, H. Höcker, *Plastverarbeiter* **1987**, 38, 54.
- [65] T. Groth, GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie, Abteilung Biomaterial, Teltow, Vortrag.
- [66] J. W. Hodge, U. S. N. T. I. S., AD Rep.-742719 (1971); *Chem. Abstr.* **1972**, 77, 130563m.
- [67] J. W. Leenslang, A. J. Pennings, R. R. M. Bos, F. R. Rozema, G. Boering, *Biomaterials* **1987**, 8, 10.
- [68] S. Vainionpää, J. Kilpikani, J. Laiho, P. Helevirta, P. Rokkanen, P. Tomälä, *Biomaterials* **1987**, 8, 46.
- [69] C. P. Pathak, A. S. Sawhney, R. C. Dunn, J. A. Hubbell, *Fourth World Biomaterials Congress*, Berlin **1992**, 231.
- [70] D. J. Tenenbaum: Der Weg von Forschung zum Nutzen für die Menschheit, ein Projekt

- der Nationalen Akademie der Wissenschaften, Washington.
- [71] A. Williams, *Sustained Release Pharmaceuticals*, Noyes Development, Park Ridge, New York **1969**.
- [72] J. V. Swintosky, *Ind. Jour. Pharm.* **1963**, 25, 360.
- [73] R. Powell, *Controlled Release Fertilizers*, Noyes Development, Park Ridge, New York **1968**.
- [74] G. G. Allan, C. S. Chopra, J. F. Friedhoff, R. I. Gara, N. W. Maggi, A. N. Neogi, S. C. Roberts, R. M. Wilkins, *ChemTech* **1973**, 4, 171.
- [75] R. Langer, J. Folkman, *Nature* **1976**, 263, 797.
- [76] R. Langer, J. Folkman, *Sustained release of macromolecules from polymers. In Polymeric Delivery Systems*. R. J. Kostelnik, ed. (New York: Gordon and Breach) **1978**, 171.
- [77] Marktforschung Informa Pharmaceuticals/Jain PharmaBiotech
- [78] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1989**, 29, 685.
- [79] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1989**, 29, 873.
- [80] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1990**, 30, 10.
- [81] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1990**, 30, 107.
- [82] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1990**, 30, 871.
- [83] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1991**, 31, 2.
- [84] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1991**, 31, 98.
- [85] V.V. Ranade, *J. Clin. Pharmacol.* **1991**, 31, 401.
- [86] J. Folkman, D. Long, *Surg. Res.* **1964**, 4, 139.
- [87] S. Segal, *Am. J. Obstet. Gynecol.* **1987**, 157, 1090.
- [88] A. Hilton, P. Deasy, *J. Pharm. Sci.* **1993**, 82, 737.
- [89] R. Langer, *Accounts of Chemical Research* **1993**, 26, 537.
- [90] A. Göpferich, R. Greif, Y. Minamitake, L. Shieh, A. Alonso, Y. Tabata, R. Langer, *Formulation and Delivery of Proteins and Peptides*, J.L. Cleland and R. Langer, eds. (Washington D.C.: American Chemical Society) **1994**, 242-277.
- [91] W. Fries, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1998**, 45, 113.
- [92] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 276/277, 1.
- [93] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87.
- [94] Y. Ogawa, H. Okada, M. Yamamoto, T. Shimamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 2576.
- [95] H. Okada, Y. Inoue, T. Heya, H. Ueno, Y. Ogawa, H. Toguchi, *Pharm. Res.* **1991**, 8,

787.

- [96] C. Thies, *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **1982**, 8, 335.
- [97] D. A. Eppstein, M. A. Van Der Pass, B.B. Schryver, P. L. Felgner, C. A. Gloff, K.F. Soike, *Delivery Systems for Peptid Drugs*, S. S. Davis, L. Illum, E. Tomlinson, eds. (New York, Plenum Press) **1986**, 277-284.
- [98] H. R. Costantino, R. Langer, A. M. Klibanov, *J. Pharm. Sci.* **1994**, 83, 1662.
- [99] J. L. Cleland, A. Mac, B. Boyd, J. Yang, , E. T. Duenas, D. Yeung, D. Brooks, C. Hsu, H. Chu, V. Mukku, A. J. Jones, *Pharm. Res.* **1997**, 14, 420.
- [100] O. L. Johnson, W. Jaworowicz, J. L. Cleland, L. Bailey, M. Charnis, E. Duenas, C. Wu, D. Shepard, S. Magil, T. Last, A. J. Jones, S. D. Putney, *Pharm. Res.* **1997**, 14, 730.
- [101] T. Ariga, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 581.
- [102] I. C. Cotterill, M. C. Shelton, D. E. Machemer, D. P. Henderson, E. J. Toone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 1, 1335.
- [103] H. Ahrenberg, Diplomarbeit RWTH-Aachen **1999**.
- [104] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH **2000**, 358.
- [105] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, B. G. Teubner Stuttgart **1998**, 259.
- [106] R. D. Bach, C. Canepa, J. E. Winter, P. E. Blanchette, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5191.
- [107] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, B. G. Teubner Stuttgart **1998**, 24.
- [108] T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 630.
- [109] N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6198.
- [110] J. H. Golden, B. g. M. Chew, D. B. Zax, F. J. DiSalvo, J. M. J. Frechet, J. M. Tarascon, *Macromolecules* **1995**, 28, 3468.
- [111] N. Kihara, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* **1993**, 31, 2765.
- [112] D. C. Webster, *Polymer News* **1998**, 23, 187.
- [113] T. Sakai, N. Kihara, T. Endo, *Macromolecules* **1995**, 28, 4701.
- [114] N. Kihara, T. Endo, *Macromolecules* **1994**, 27, 6239.
- [115] N. Kihara, T. Endo, *Macromolecules* **1992**, 25, 4824.
- [116] A. I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis* **1974**, Wiley, New York.
- [117] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 231.
- [118] A. I. Meyers, A. Nabeya, H.W. Adickes, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 36.
- [119] G. Stork, J. E. McMurry, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5464.

- [120] D. Lednices, *Adv. Org. Chem.* **1972**, 8, 17.
- [121] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 913.
- [122] J. A. Frump, *Chem. Rev.* **1971**, 71, 483.
- [123] H. L. Wehrmeister, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4418.
- [124] J. E. Dubois, C. Lion, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3417.
- [125] A. I. Meyers, D. L. Temple, D. Haidukewych, E. D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2787.
- [126] S. Kobayashi, T. Saegusa, *Ring-Opening Polymerisation*, K. J. Ivin, T. Saegusa (Eds.), Vol.2, S.761-790, Elsevier Appl. Sci. Publ., London **1984**.
- [127] G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, *Comprehensive Polymer Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, S. 14.
- [128] M. J. Folkes, *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*, Elvier Applied Science Publishers, London and N.Y. **1985**.
- [129] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymere*, Vieweg **1991**, S.129.

Lebenslauf

Name: Holger Ahrenberg

Geburtsdatum: 04. August 1971

Geburtsort: Düren

Familienstand: verheiratet mit Danute Ahrenberg, geb. Laizane seit März 2004

Schul Ausbildung: 1978-1982 Grundschule St. Josef in Düren  
1982-1991 Burgau-Gymnasium in Düren

Schulabschluß: Abitur

Wehrdienst: 10/1991-01/1992 1. Sanitätsbatallion Hildesheim  
01/1992-10/1992 Sportfördergruppe der Bundeswehr  
Köln/Wahn

Studium: seit WS1992/1993 eingeschrieben an der RWTH  
Aachen für den Studiengang Chemie Diplom

Diplomarbeit: „Die geometrische Isometrie bei aliphatischen  
Polycarbonaten“ durchgeführt bei Prof. Dr. rer. nat.  
Hartwig Höcker am Lehrstuhl für Textilchemie und  
Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen von  
April 1999 bis Oktober 1999.

Diplomprüfung: 29. September 1999

Dissertation: „Synthese funktionalisierter Polycarbonate auf cis-1,4-  
But-2-endiol-Basis“ durchgeführt bei Prof. Dr. rer. nat.  
Hartwig Höcker am Lehrstuhl für Textilchemie und  
Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen; Beginn  
November 1999

Berufliche Laufbahn: seit Februar 2004 beschäftigt als Polymerchemiker bei  
der Basell Polyolefin GmbH in Bayreuth

Bayreuth, den 12.06.2005      Holger Ahrenberg