

**Synthese von
Cyclodextrin-Polyrotaxanen
mittels
Diels-Alder-Reaktionen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen-Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Diplom-Chemiker

Michael Hahn

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 24.03.2017

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerhard Wenz

Prof. Dr. Aránzazu del Campo Bécares

.....

Vorsitz: Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2010 bis Januar 2014 am Institut für Organische Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gerhard Wenz an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt eine neuartige Synthese zur Darstellung von Polyrotaxanen, die mittels *Diels-Alder-Reaktion* abgestoppt werden.

Die Polyrotaxane basieren auf modifiziertem Polyethylenglykol und α -Cyclodextrin. Das Polyethylenglykol wurde mit endständigen Cyclopentadien-Gruppen versehen, um bei der Abstoppreaktion des Pseudopolyrotaxans eine *Diels-Alder-Reaktion* zu ermöglichen.

Für die Abstoppreaktion wurden Cyclopentadien, das Pseudopolyrotaxan selbst sowie zwei verschiedene RAFT-Polymere eingesetzt. Als RAFT-Polymere wurden Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz bzw. *N,N*-Dimethylacrylamid eingesetzt, die in verschiedenen Polymerisationsgraden dargestellt wurden. Die RAFT-Polymere wurden mittels NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Viskosimetrie und Gel-Permeations-Chromatographie analysiert.

Alle drei Abstoppreaktionen wurden erfolgreich durchgeführt und führten zu verschiedenen Belegungsgraden an α -Cyclodextrin. Die Verwendung von monomerem Cyclopentadien erreicht den höchsten Belegungsgrad mit 35,0 %. Der Einsatz des Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalzes verringert den Belegungsgrad auf 18,0 %. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Reaktion von mehreren Pseudopolyrotaxanen untereinander zu einem längeren Polyrotaxan immer auch als Nebenreaktion auftritt und so teilweise sehr große Polyrotaxane mit bis zu 14 Polyethylenglykol-Einheiten pro Molekül gebildet wurden.

Summary

The present work deals with a novel synthesis for the preparation of polyrotaxanes, which are stopped by *Diels-Alder-reaction*.

The polyrotaxanes are based on modified polyethylene glycol and α -Cyclodextrin. Polyethylene glycol was modified with cyclopentadiene groups at both ends, to allow stopping of pseudopolyrotaxanes via *Diels-Alder-reaction*.

For this stopping reaction, cyclopentadiene, the pseudopolyrotaxane itself and two different RAFT polymers were used. As RAFT polymers styrene-4-sulfonic acid sodium salt or *N,N*-dimethylacrylamide were used, which have been synthesized in different degrees of polymerization. The RAFT-polymers were analyzed by NMR spectroscopy, UV/Vis spectroscopy, viscometry and gel permeation chromatography.

All three stopping reactions were successfully carried out and resulted in various degrees of coverage of α -Cyclodextrin. The use of monomeric cyclopentadiene achieved the highest coverage at 35.0 %. The use of the RAFT polymer poly(styrene-4-sulfonic acid sodium salt) reduced the coverage to 18.0 %. Furthermore, it was found that the intermolecular reaction of two or more pseudopolyrotaxanes always occurs to form a longer polyrotaxane as a side reaction and therefore partially very large polyrotaxanes are formed that have up to 14 polyethylene glycol units per molecule.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Cyclodextrine	1
1.2	Rotaxane und Polyrotaxane	2
1.3	Triblock-Polyrotaxane	6
1.4	Bestimmung des Belegungsgrades von Polyrotaxanen	7
1.5	RAFT-Polymerisation	10
1.6	Hetero- <i>Diels-Alder-Reaktion</i>	12
2	Zielsetzung	14
3	Diskussion der Ergebnisse	15
3.1	Kettenübertragungsreagenzien für die RAFT-Polymerisation	15
3.1.1	Cumyldithiobenzoat (CDB)	15
3.1.2	4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure (CTP)	16
3.2	RAFT-Polymerisation	18
3.2.1	Darstellung verschiedener Polymere	18
3.2.2	Bestimmung der Molmasse	21
3.2.2.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	21
3.2.2.2	UV/Vis-Spektroskopie	24
3.2.2.3	Viskosimetrie	31
3.2.2.4	Gel-Permeations-Chromatographie	35
3.2.2.5	Vergleich der analytischen Ergebnisse	37
3.3	Modifikation von Polyethylenglykol	41
3.3.1	Synthese von Bistosyl-Polyethylenglykol	42
3.3.2	Synthese von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol	44
3.4	Pseudopolyrotaxane	49
3.5	Polyrotaxane	51
3.5.1	<i>Diels-Alder-Reaktionen</i> zum Abstoppen der Polyrotaxane	51
3.5.2	Rotaxanbildung durch <i>Diels-Alder-Reaktion</i> zwischen Pseudopolyrotaxanen	51
3.5.3	Rotaxanbildung durch <i>Diels-Alder-Reaktion</i> mit monomerem Cyclopentadien	52

3.5.4	Rotaxanbildung durch Hetero- <i>Diels-Alder-Reaktion</i> mit RAFT-Polymeren	53
3.5.5	Bestimmung des Belegungsgrades	54
3.5.6	Bestimmung der molaren Masse	56
4	Zusammenfassung und Ausblick	60
5	Experimenteller Teil	61
5.1	Materialien	61
5.2	Methoden und Geräte	61
5.3	Synthesevorschriften	62
5.3.1	Dithiobenzoessäure	62
5.3.2	Cumyldithiobenzoat	63
5.3.3	Di(thiobenzoyl)disulfid	63
5.3.4	4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure	64
5.3.5	RAFT-Polymerisation von Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz	65
5.3.6	RAFT-Polymerisation von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid	66
5.3.7	Bistosyl-Polyethylenglykol (10.000) (PEG _{10.000} -Ts ₂)	67
5.3.8	Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350) (PEG _{3.350} -Ts ₂)	67
5.3.9	Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000) (PEG _{10.000} -Cp ₂)	68
5.3.10	Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350) (PEG _{3.350} -Cp ₂)	69
5.3.11	Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan	69
5.3.12	Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350)-Pseudopolyrotaxan	70
5.3.13	Rotaxanbildung ohne Stopper	70
5.3.14	Rotaxanbildung mit Cyclopentadien	71
5.3.15	Rotaxanbildung mit Poly-(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz)	72
5.3.16	Rotaxanbildung mit Poly-(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid)	73
	Abkürzungsverzeichnis	I
	Abbildungsverzeichnis	V
	Literaturverzeichnis	VII
	Danksagung	XI
	Lebenslauf	XII

1 Einleitung

1.1 Cyclodextrine

Cyclodextrine sind cyclische Oligomere der Glucose. Die einzelnen D-Glucopyranoseeinheiten sind stets α -1,4-glycosidisch verknüpft. Entsprechend der Anzahl an Wiederholeinheiten von sechs, sieben oder acht Glucosemolekülen werden sie als α -, β - bzw. γ -Cyclodextrin bezeichnet. Die Struktur der Cyclodextrine entspricht einem hohlen Kegelstumpf. Dieser ist unabhängig von der Größe des Cyclodextrins 8,0 Å hoch. Der Innendurchmesser an der primären Seite (Θ_1) und an der sekundären Seite (Θ_2) nimmt mit der Anzahl der Wiederholeinheiten zu (siehe Abbildung 1).^[1]

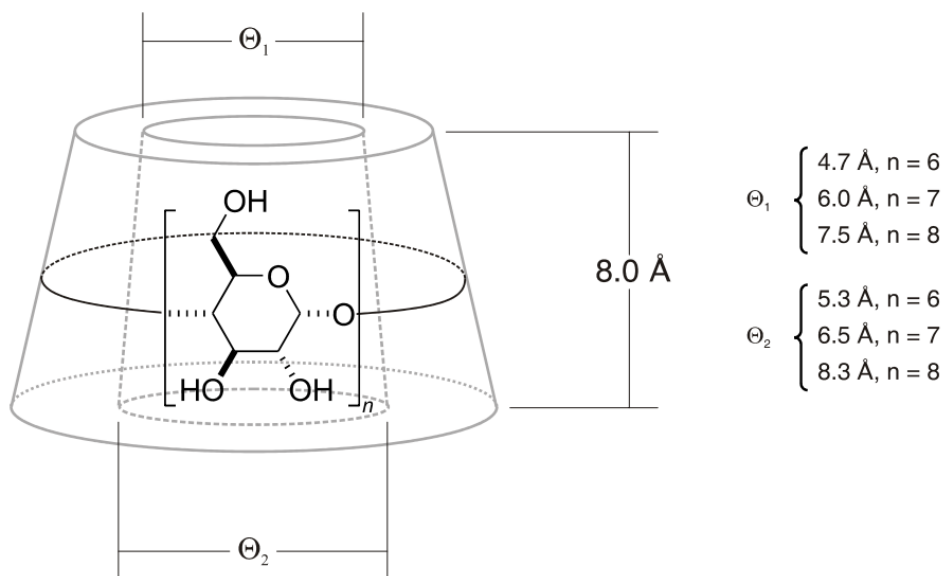


Abbildung 1: Schematische Darstellung von α -, β - und γ -Cyclodextrin.^[2]

Die primäre Seite erhält ihren Namen durch das Vorhandensein primärer OH-Gruppen (OH-Gruppe am C6 der Glucoseeinheit). Analog wird die sekundäre Seite nach den sekundären OH-Gruppen (OH-Gruppe an C2 und C3) benannt. Da alle Glucoseeinheiten in die gleiche Richtung zeigen, besitzt die sekundäre Seite doppelt so viele OH-Gruppen wie die primäre Seite. Daraus resultiert ein Dipolmoment von ca. 10 bis 20 D.^[3] Die OH-Gruppen der sekundären Seite zeigen teilweise in die Kavität des Cyclodextrins (OH-Gruppen am C3) und teilweise nach außen (OH-Gruppen am C2). Da die primären OH-Gruppen und die glycosidischen Sauerstoffatome ebenfalls außen liegen, ist die Kavität relativ hydrophob. Auf der Außenseite hingegen ist das Cyclodextrin hydrophil

und kann in Wasser gelöst werden.^[4]

Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass Cyclodextrine in ihrer Kavität hydrophobe Verbindungen einschließen können. Viele Substanzen können dadurch in Wasser gelöst werden. Diese Einschlussverbindungen basieren auf Wechselwirkungen zwischen Wirt (Cyclodextrin) und dem eingeschlossenen Gast. Sie sind meist hydrophober Natur. Außerdem sind van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich.^[5,6] Zudem können auch entropische Effekte den Einschluss fördern. Die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Kavität des Cyclodextrins und aus der Hydrathülle des Gastes führen zu einer Erhöhung der Entropie.^[7] Ausschlaggebend für eine Komplexierung zwischen Wirt und Gast ist vor allem deren Größe. Der Durchmesser des Gastes muss möglichst nah am Innendurchmesser des Cyclodextrins liegen, um einen stabilen Komplex bilden zu können. Ist der Durchmesser des Gastes zu groß, kann er nicht vom Cyclodextrin komplexiert werden. Ein zu kleiner Gast wechselwirkt nur schwach mit dem Cyclodextrin, da der Abstand zwischen Gast und Wirt in einigen Richtungen zu groß ist.

Für α -Cyclodextrin sind beispielsweise niedermolekulare oder polymere Gäste passend, die aus linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufgebaut sind.^[8] Manche größeren Moleküle wie z.B. Ferrocen können von α -Cyclodextrin in einem 2:1-Komplex eingeschlossen werden. Dabei zeigen die beiden sekundären Seiten des Cyclodextrins zueinander und komplexieren ein Ferrocen-Molekül.^[9] β -Cyclodextrin dagegen kann Ferrocen in einem 1:1-Komplex binden.^[10] Ebenso können kleinere Aromaten oder Adamantan-derivate komplexiert werden.^[11] γ -Cyclodextrin schließt die größten Gäste aller Cyclodextrine ein. Hier sind unter anderem Komplexe mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Pyren bekannt.^[12]

Setzt man anstelle eines niedermolekularen Gastes ein Polymer ein, so kann ein Gast von vielen Cyclodextrinen komplexiert werden. Man spricht dann von (Pseudo)-Polyrotaxanen, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

1.2 Rotaxane und Polyrotaxane

Das Wort Rotaxan setzt sich aus den lateinischen Wörtern "rota" (deutsch: Rad) und "axis" (deutsch: Achse) zusammen. Geprägt wurde dieser Begriff 1969 von *Schill*, der die Verbindungen als "synthetisierte Aggregate [...], bestehend aus einem Makrocyclus und

einer Kette mit sperrigen Endgruppen" beschreibt.^[13] Dabei darf keinerlei direkte kovalente Bindung zwischen Macrocyclus und Kette die Ursache für dieses Aggregat sein. Die Struktur ist dadurch stabil, dass der Macrocyclus sterisch daran gehindert wird, die Kette zu verlassen. Dazu bedarf es Endgruppen am Ende der Kette, die diesen sterischen Ansprüchen genügen. Sind die Endgruppen so klein, dass die Macrocyclus von der Kette abfädeln können, spricht man von einem Pseudorotaxan. Die Grenze zwischen Pseudorotaxan und "echtem" Rotaxan wird allgemein bei einer freien Aktivierungsenergie für die Dissoziation von $\Delta G_{diss}^\ddagger = 50 \cdot RT$ festgelegt.^[14]

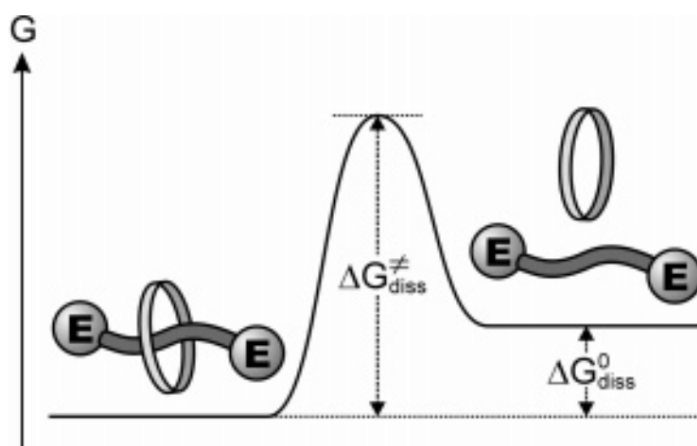


Abbildung 2: Energiediagramm für ein [2]-Rotaxan, E = Endgruppe.^[14]

Es gibt verschiedene Arten von Rotaxanen. Zunächst kann man Rotaxane nach der Anzahl der beteiligten Teilchen einteilen. Dazu wird die Anzahl der Ketten und Macrocyclusen zusammengezählt und in eckigen Klammern vor den Namen gestellt. Ein Rotaxan, das aus einer Achse und zwei Ringen besteht wird demzufolge als "[3]-Rotaxan" bezeichnet. Ist auf einem Faden eine große, nicht genau definierte Anzahl an Ringen aufgefädelt, spricht man von einem Polyrotaxan. Weiterführende Details zur Nomenklatur von Rotaxanen wurden von *Safarowsky* vorgestellt.^[15] Diese Arbeit beschränkt sich allerdings auf Hauptketten-Polyrotaxane (und die entsprechenden Pseudopolyrotaxane), weshalb hier nicht auf weitere Arten von Rotaxanen eingegangen wird.

Es gibt drei Wege, auf denen Rotaxane hergestellt werden können: *Clipping*, *Threading* und *Slippage* (siehe Abbildung 3).^[16] Beim Clipping wird zunächst die Hantel (= Kette mit Endgruppen) synthetisiert und anschließend der Macrocyclus um die Hantel herum geschlossen. Das Threading geht genau den anderen Weg. Der Macrocyclus ist geschlos-

sen und wird auf die Kette aufgefädelt. Anschließend werden die Kettenenden so substituiert, dass sterisch anspruchsvolle Endgruppen das Abfädeln verhindern. Die dritte Variante funktioniert nur bei relativ kleinen Endgruppen. Sowohl Hantel als auch Macrocyclus liegen bereits vor. Der Macrocyclus schlüpft dann bei erhöhter Temperatur über die Endgruppen. In allen Fällen muss eine Wechselwirkung zwischen Kette und Macrocyclus bestehen, um den Ring auf die Kette zu bewegen. Andernfalls würden nur zufällige Bewegungen der Moleküle zu Rotaxanen führen, was eine sehr schlechte Ausbeute nach sich ziehen würde.^[14]

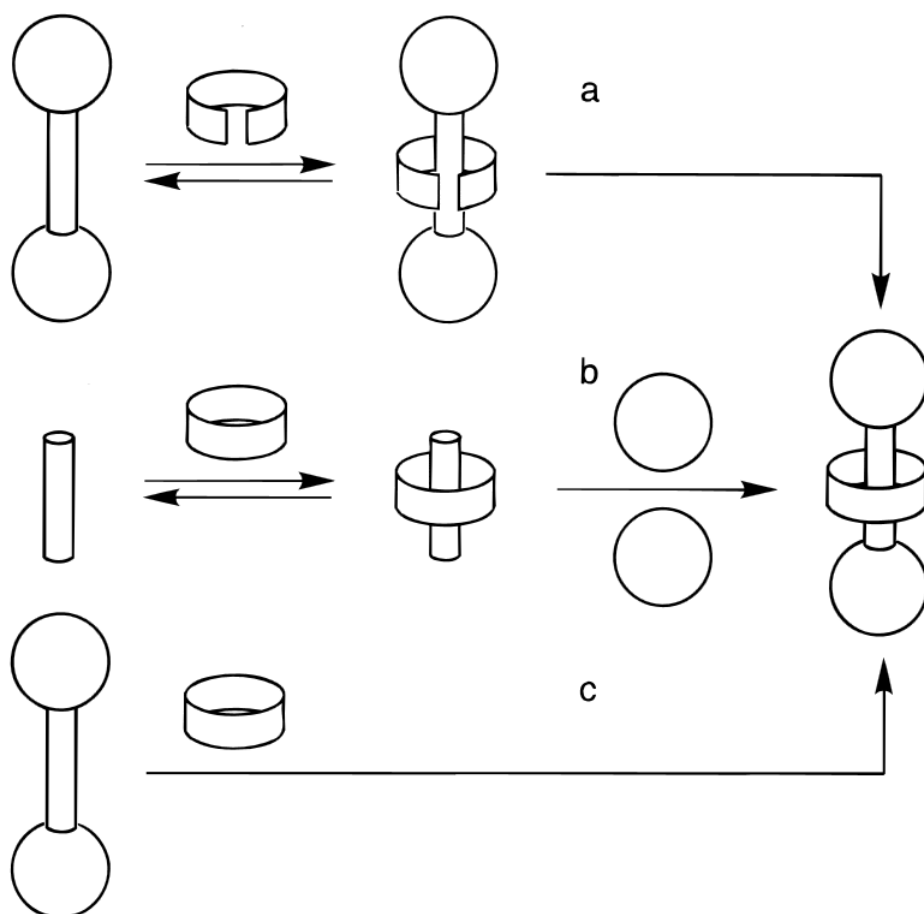


Abbildung 3: Drei verschiedene Wege zur Darstellung von Rotaxanen: (a) Clipping, (b) Threading, (c) Slippage.^[16]

Als ein sehr verbreitetes System haben sich Polyrotaxane mit α -Cyclodextrin als Macrocyclus durchgesetzt. Die ersten derartigen Rotaxane wurden 1992 von *Wenz*^[17] und *Harada*^[18] vorgestellt. Sie verwendeten verschiedene Polymere als Ketten. Während

Wenz Polyamine einsetzte, verwendete *Harada* Polyethylenglykol. Ein weiterer wichtiger Schritt in der umfangreichen Entwicklung der α -Cyclodextrin-Rotaxane war die Arbeit von *Beckham* 2003.^[19] *Beckham* setzte ebenfalls Polyethylenglykol als Kette ein. Im Gegensatz zu der früher üblichen Abstoppreaktion über Amine, setzte *Beckham* Tosylate ein. Diese Reaktion ist deutlich schneller und kann deshalb höhere Belegungsgrade liefern.

Eine andere Variante zum Abstoppen von Polyrotaxanen führte *Harada* 2004 ein. Aus zwei Pseudopolyrotaxanen, die einseitig mit einer Triphenylmethyl-Gruppe abgestoppt waren, wurde mittels Photodimerisierung einer 2-Anthracenyl-Gruppe am anderen Ende ein Polyrotaxan doppelter Länge dargestellt.^[20] Ein Schema dieser Reaktion ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

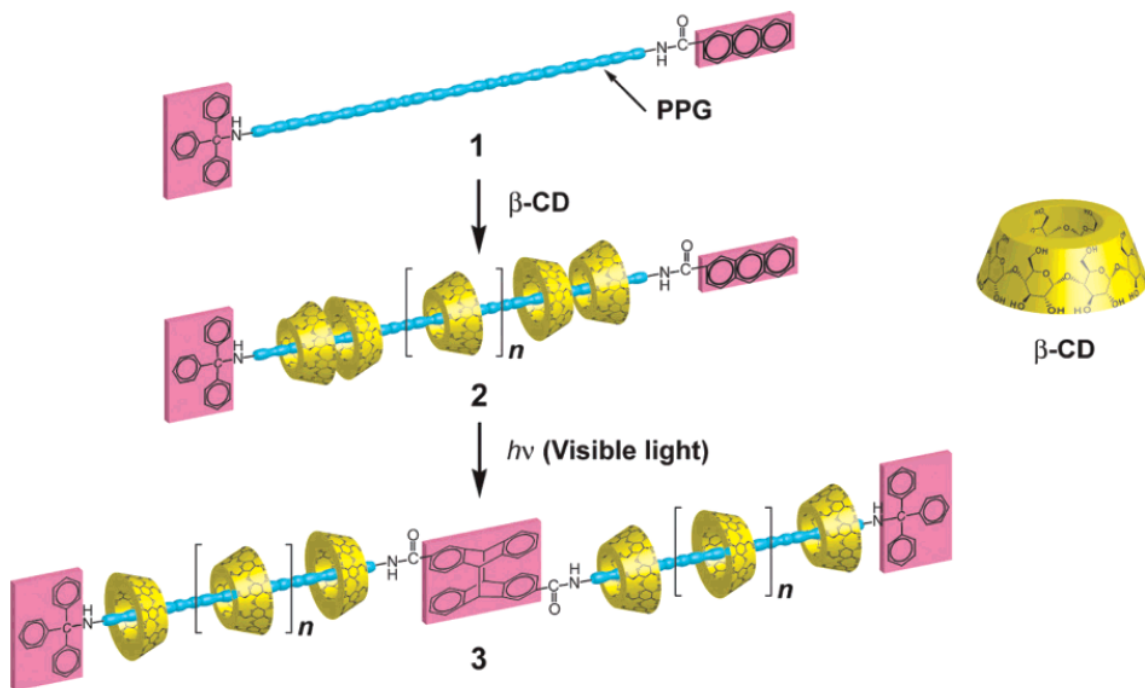


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Rotaxansynthese mittels Photodimerisierung nach *Harada*.^[20]

Alle diese Synthesen basieren auf der Threading-Methode. Dabei spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle. Cyclodextrine können sich in Lösung vororientieren, indem sie intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Dadurch bildet sich auch ohne Polymerfaden schon eine Art Röhre, die in einem Stück auf die Kette aufgezogen

werden kann und die Komplexbildung dadurch erheblich beschleunigt.^[21]

1.3 Triblock-Polyrotaxane

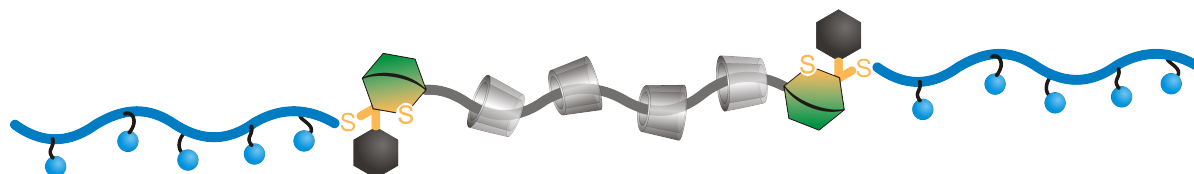


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Triblock-Polyrotaxans, abgestoppt via Hetero-Diels-Alder-Reaktion.

Eine Spezialform der Polyrotaxane bilden die Triblock-Polyrotaxane. Sie zeichnen sich durch polymere Endgruppen aus, das heißt, es handelt sich um Triblock-Copolymere, welche im mittleren Block rotaxanierter sind. Für die Synthese solcher Rotaxane gibt es prinzipiell zwei verschiedene Ansätze. Man bezeichnet sie als *grafting from* und *grafting to*. Beim *grafting from* wird der mittlere Block derart modifiziert, dass beide Enden des Pseudopolyrotaxans als Initiator für eine Polymerisation dienen können. Auf diese Weise wurden Polyrotaxane mit verschiedenen Polymerisationsmethoden hergestellt. Dazu gehören freie radikalische Polymerisation,^[22] UV-initiierte Polymerisation^[23] und ATRP.^[24,25] Die Synthese von Polyrotaxanen via *grafting to* ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. Es gibt aber zahlreiche Publikationen zur Verknüpfung von Polymeren, die sich zur Polyrotaxansynthese eignen können. Die Vorgehensweise bei Block-Copolymeren und Triblock-Polyrotaxanen unterscheidet sich nur dadurch, dass bei der Rotaxansynthese vor dem *grafting to*-Schritt der Macrocyclus aufgefädelt wird. Dazu müssen die Verknüpfungsstellen am mittleren Block so klein sein, dass ein Auf-fädeln weiterhin möglich ist. Es eignen sich zum Beispiel Verfahren wie die *Azid-Alkin-Cycloaddition*,^[26] die *Thiol-En-Reaktion*^[27] oder die Hetero-Diels-Alder-Reaktion.^[28]

Des Weiteren gibt es noch die Möglichkeit Triblock-Polyrotaxane mit der Slippage-Methode zu synthetisieren. Hierbei wird beispielsweise ein PPO-PEO-PPO Triblock-Copolymer eingesetzt.^[29] α -Cyclodextrin als Macrocyclus kann via Ultraschall über die äußeren Blöcke (Polypropylenoxid) schlüpfen. Es handelt sich also genau genommen um ein Pseudopolyrotaxan.

1.4 Bestimmung des Belegungsgrades von Polyrotaxanen

Der Belegungsgrad von Polyrotaxanen auf der Basis von Polyethylenglykol und α -Cyclodextrin kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden. In den entsprechenden Spektren kann man sehr deutlich eine Verbreiterung und Verschiebung der Signale des α -Cyclodextrins sehen, wenn es aufgefädelt vorliegt. Man kann dadurch gut zwischen aufgefädelt und freiem α -Cyclodextrin unterscheiden. Als Beispiel sind in Abbildung 6 ein Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eines Rotaxans mit PDMAA-Endgruppen (Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)) und im Vergleich dazu ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von freiem α -Cyclodextrin dargestellt.

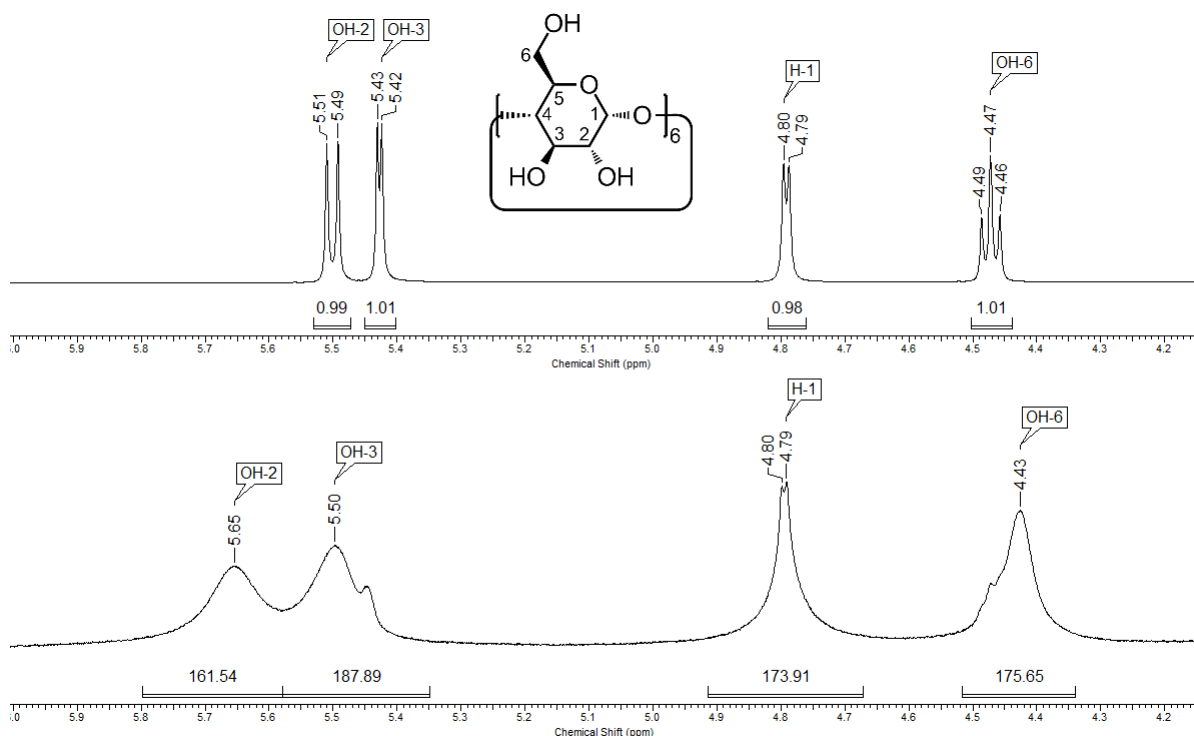


Abbildung 6: Vergleich zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von freiem (oben) und aufgefädelt (unten) α -Cyclodextrin. Lösemittel: $\text{DMSO-}d_6$.

Man erkennt bei den Signalen von OH-2 und OH-3 sehr deutlich die Verschiebung (5,50 nach 5,65 ppm bzw. 5,42 nach 5,50 ppm) und auch die Verbreiterung. H-1 wird nur wenig verbreitert und nicht verschoben, OH-6 hingegen erfährt wieder beide Effekte. Die Auswertung wird erst dadurch effektiv möglich, dass sich das Signal von OH-2 so weit verschiebt, dass es völlig isoliert vorliegt. Die Signale des freien α -Cyclodextrins von OH-2

und OH-3 fallen beide in den Bereich des aufgefädelten OH-3, weshalb hier eine kleine Schulter auf der rechten Seite zu erkennen ist. Hierdurch kann bestimmt werden, wie viel freies α -Cyclodextrin noch vorhanden ist. Dies geschieht durch Subtraktion der Integration der OH-2-Gruppe von der der OH-3-Gruppe und anschließender Division durch 2, da zwei Signale überlagern. Eine ähnliche Berechnung kann man auch bei H-1 und OH-6 anstellen. In diesem Beispiel entfallen auf $162/6 = 27,0$ aufgefädelt α -Cyclodextrine etwa $13/6 = 2,2$ freie. Das entspricht etwa 8 % freies α -Cyclodextrin bezogen auf das aufgefädelt α -Cyclodextrin. Zur Berechnung für das aufgefädelt α -Cyclodextrin wurde die Integration des OH-2-Signals gewählt. Für das freie α -Cyclodextrin wurde die Differenz der Integration der anderen drei Signale zur Integration des OH-2-Signals gemittelt (bei OH-3 noch durch 2 geteilt).

Nun wurde also die Anzahl aufgefädelter α -Cyclodextrine bestimmt. In diesem Ausschnitt in Abbildung 6 ist nicht zu sehen, dass das Spektrum auf das Signal des PEG-Rückgrates (von PEG_{10.000}) normiert ist. Die Integration ist dort auf 10.000 (molare Masse von PEG) / 44 (molare Masse der Wiederholeinheit) · 4 (Anzahl Protonen pro Wiederholeinheit) - 4 (äußere Protonen, die nicht unter dieses Signal fallen) = 905 gesetzt. In diesem Fall kann man also leicht ausrechnen, dass ca. $162/6 = 27,0$ α -Cyclodextrine pro PEG-Kette aufgefädelt wurden.

Der Belegungsgrad von Rotaxanen wird allerdings nicht als Anzahl der Ringe auf der Kette angegeben, sondern als Prozentsatz. Dabei wird die Zahl der tatsächlich vorhandenen Ringe durch die Zahl der theoretisch maximal möglichen Ringe geteilt:

$$\text{Belegungsgrad} = \frac{\text{Anzahl } \alpha\text{-CD pro Kette}}{\text{maximal mögliche Anzahl } \alpha\text{-CD pro Kette}} \quad (1)$$

Die (tatsächliche) Anzahl α -CD pro Kette wurde oben berechnet. Um die maximal mögliche Anzahl an α -Cyclodextrin-Ringen pro Polyethylenglykol-Kette zu bestimmen, muss zunächst ausgerechnet werden, wie viele Wiederholeinheiten des Polymers in einen Makrocyclus passen. Dazu wird die folgende Abbildung 7 zugrunde gelegt:

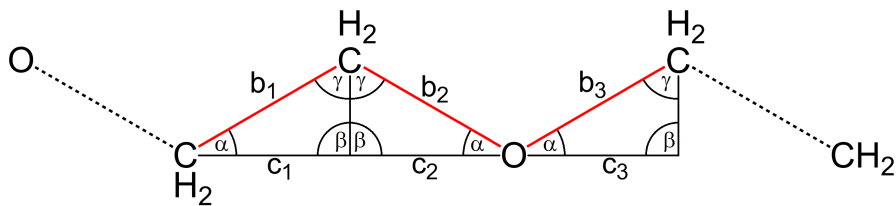


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Bindungen in Polyethylenglykol.

Bei dieser Darstellung wird vorausgesetzt, dass eine Winkelhalbierende im Winkel CCO senkrecht auf der gedachten Verbindungslinie zwischen C und O ($c_1 + c_2$) steht. Hierdurch wird die Rechnung auf Kosten eines vernachlässigbaren Fehlers erheblich vereinfacht. Für γ ergibt sich dann ein halber Tetraederwinkel von $54,74^\circ$. Da $\beta = 90^\circ$ ist, kann α aus der Summe der Innenwinkel zu $35,26^\circ$ berechnet werden.

Für die Berechnung von c_1 , c_2 und c_3 werden Bindungslängen $b_1 = 154$ pm (C-C-Bindung) bzw. $b_2 = b_3 = 143$ pm (C-O-Bindung) zugrunde gelegt. Mithilfe des Sinussatzes (Formel 2) können die entsprechenden Werte berechnet werden.

$$c = \sin(\gamma) \cdot \frac{b}{\sin(\beta)} = \sin(\gamma) \cdot b \quad (\text{für } \beta = 90^\circ) \quad (2)$$

Damit ergeben sich die folgenden Werte: $c_1 = 126$ pm und $c_2 = c_3 = 117$ pm. Eine Wiederholeinheit von Polyethylenglykol hat somit eine Länge von $c_1 + c_2 + c_3 = 360$ pm. Die Kavität von α -Cyclodextrin hat eine Höhe von 780 pm. Ein α -Cyclodextrin kann also maximal $780 / 360 = 2,17$ Wiederholeinheiten von Polyethylenglykol komplexieren. Oder umgekehrt: Auf eine Wiederholeinheit von Polyethylenglykol passen $360 / 780 = 0,46$ α -Cyclodextrine. PEG_{10.000} hat $10.000 / 44 = 227$ Wiederholeinheiten und kann somit maximal 105 α -Cyclodextrine auffädeln. Bei PEG_{3.350} sind es $3.350 / 44 = 76$ Wiederholeinheiten und höchstens 35 α -Cyclodextrine pro Kette. Dies sind höchst theoretische Werte. In der Praxis fällt das Pseudopolyrotaxan schon bei einer wesentlich geringeren Belegung aus und kann keine weiteren Makrocyclen aufnehmen. Dennoch wird diese Zahl als Grundlage zur Berechnung des Belegungsgrades verwendet (siehe Formel 1).

1.5 RAFT-Polymerisation

Die RAFT-Polymerisation (RAFT = *reversible addition-fragmentation chain transfer*) ist ebenso wie die NMP (= *nitroxide-mediated polymerisation*)^[30,31] und die ATRP (= *atom transfer radical polymerisation*)^[32–35] eine Art der lebenden radikalischen Polymerisation. Ihnen gemein ist die Reduzierung der Anzahl reaktiver Kettenenden während der Reaktion. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs reduziert und man erhält eine engere Molmassenverteilung. Während bei der herkömmlichen radikalischen Polymerisation die Ketten nacheinander gestartet werden, dann aber innerhalb kürzester Zeit bis zum Abbruch durchpolymerisieren, wachsen die Ketten bei der lebenden Polymerisation langsam und gleichmäßig.

Die RAFT-Polymerisation wurde 1998 von der *CISRO-Gruppe* vorgestellt.^[36] Sie stellt eine der vielseitigsten lebenden Polymerisationsmethoden dar, was die Reaktionsbedingungen und die möglichen Monomere betrifft und bietet außerdem Zugang zu einer kontrollierbaren Molmasse, geringer Polydispersität und komplexen Polymerstrukturen.^[37]

Das Herzstück der RAFT-Polymerisation ist das Kettenübertragungsreagenz (englisch: *chain-transfer-agent*, CTA). Es handelt sich hier zumeist um eine Verbindung, die über eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung sowie weitere Schwefelatome in direkter Nachbarschaft zum Thiocarbonyl-Kohlenstoff hat, wie z.B. Dithioester, Trithiocarbonate oder Dithiocarbamate. Eine große Auswahl an Kettenübertragungsreagenzien ist dem *Handbook of RAFT Polymerization*^[38] zu entnehmen. Einige davon sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

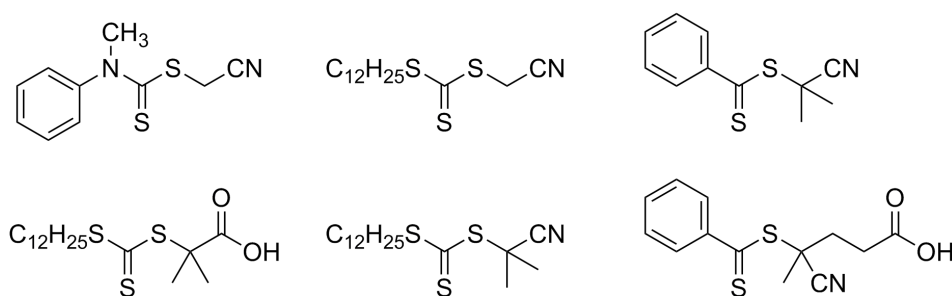


Abbildung 8: Beispiele für gängige Kettenübertragungsreagenzien in der RAFT-Polymerisation.

Das Kettenübertragungsreagenz hat die Aufgabe, freie Radikale an einer wachsenden Polymerkette abzufangen und zu deaktivieren. Auf diese Weise werden die meisten Radikale aus dem Reaktionsgleichgewicht gezogen und eine Rekombination von Polymerketten wird stark erschwert. Die deaktivierten (auch "schlafend" genannten) Radikale können wieder zu einer aktiven Spezies werden und dabei das Kettenübertragungsreagenz zurückbilden. Der Mechanismus soll im Folgenden anhand der Abbildung 9 genauer erklärt werden.

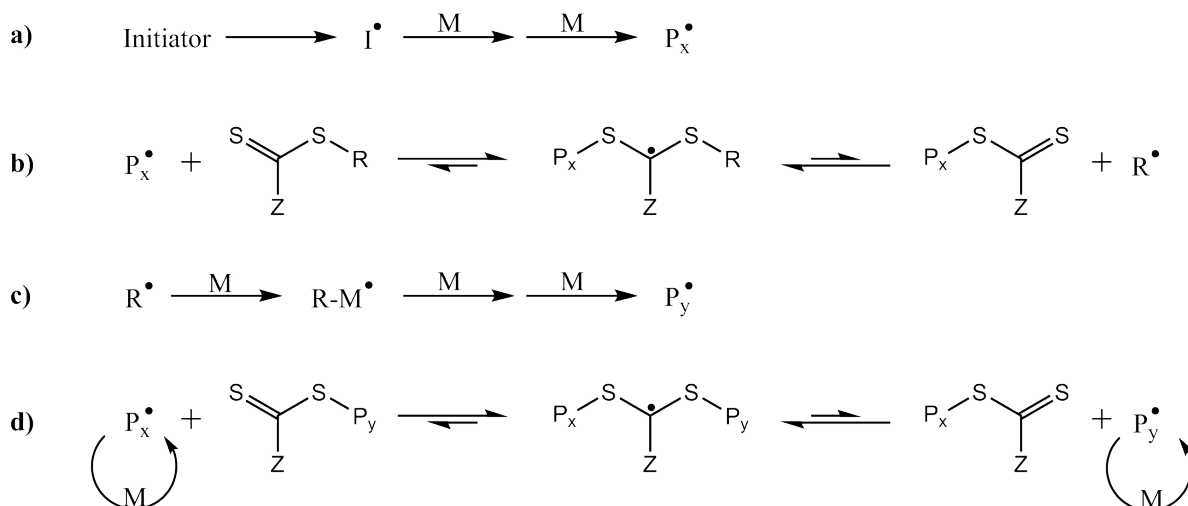


Abbildung 9: Mechanismus der RAFT-Polymerisation: a) Initiation, b) Reversible Kettenübertragung, c) Reinitiation, d) Polymerisationsgleichgewicht.

Im ersten Schritt erfolgt die Initiation. Sie verläuft analog zur freien radikalischen Polymerisation und kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Es gibt unter anderem thermische, redox aktive oder elektromagnetische Initiatoren. Ziel ist die Bereitstellung von Radikalen, die eine Polymerisationsreaktion starten können. Diese Initiatorradikale können mit Monomeren zu Polymerketten reagieren.

Im zweiten Schritt treffen diese kurzen Polymerketten oder direkt die Initiatorradikale auf ein Kettenübertragungsreagenz. Das Radikal greift die C-S-Doppelbindung an und es bildet sich ein mesomeriestabilisiertes Radikal. Die freien Elektronenpaare der Schwefelatome und die Z-Gruppe des CTAs tragen maßgeblich zur Stabilisierung bei. Es gibt eine Vielzahl verschiedener CTAs mit unterschiedlichsten Z-Gruppen. Diese stabilisierte Form wird auch schlafende Spezies genannt. Sie kann spontan fragmentieren und bildet dabei wieder die C-S-Doppelbindung aus. Außerdem wird dabei ein Radikal frei. Das

kann entweder das eben eingefangene Radikal (in der Abbildung als P_x bezeichnet) oder der Rest R sein.

Wird der Rest R als Radikal von der schlafenden Form abgespalten, kann er eine neue Polymerkette starten. Dieser Schritt wird als Reinitiation bezeichnet. Es bildet sich genau wie bei der Initiation im ersten Schritt eine wachsende Polymerkette (in der Abbildung als P_y bezeichnet).

Sowohl P_x als auch P_y können jederzeit auf ein CTA treffen und deaktiviert werden. Genauso werden sie wieder freigegeben, addieren evtl. Monomere und werden wieder eingefangen. Das Gleichgewicht liegt dabei deutlich auf der Seite der schlafenden Spezies. Dadurch wird gewährleistet, dass nur wenige freie Radikale in Lösung sind und die Wahrscheinlichkeit für Kettenabbrüche durch Rekombination sehr gering gehalten wird. Dies prägt den lebenden Charakter der RAFT-Polymerisation.

Die RAFT-Polymerisation birgt viele Vorteile. Sie kann, wie bereits erwähnt, viele verschiedene Monomere polymerisieren, in den verschiedensten Lösemitteln eingesetzt werden, kommt im Gegensatz zur ATRP ohne Schwermetalle aus und kann, wie die anderen lebenden Polymerisationen, eine gute Steuerung der Molmasse und eine niedrige Polydispersität garantieren. Ein weiterer Vorteil, weswegen in dieser Arbeit die RAFT-Polymerisation verwendet wurde, ist die Tatsache, dass die RAFT-Polymere zwei definierte, verschiedene Endgruppen an der Kette tragen. Diese können durch die Wahl des Kettenübertragungsreagenzes in einem gewissen Rahmen gewählt werden. Das eine Ende der Polymerkette trägt fast immer eine C-S-Doppelbindung, die gut für weitere Reaktionen genutzt werden kann. Sie bietet beispielsweise optimale Möglichkeiten zur Anbindung an Diene. Diese Reaktion wird als *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* bezeichnet.

1.6 Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Die *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* ist eine Abwandlung der *Diels-Alder-Reaktion*. Beide Reaktionen beschreiben eine [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Dien und einem Dienophil. Bei der klassischen *Diels-Alder-Reaktion* handelt es sich bei allen direkt beteiligten Atomen um Kohlenstoff. Bei der *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* können eines oder mehrere der Kohlenstoffatome durch Heteroatome wie zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel ersetzt sein.

In dieser Arbeit wurden als Dien ausschließlich Cyclopentadien bzw. seine Derivate und als Dienophil Dithioester eingesetzt. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

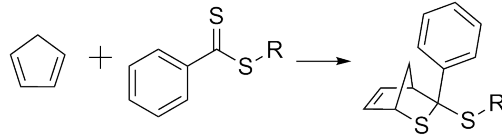


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Hetero-*Diels-Alder-Reaktion*.

Es gibt vier mögliche Reaktionsprodukte. Zum einen kann das Cyclopentadien "von oben" oder "von unten" an die C-S-Doppelbindung angreifen. Des Weiteren kann diese C-S-Doppelbindung in zwei verschiedenen Richtungen positioniert sein. Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit sind diese Unterscheidungen aber von untergeordnetem Interesse, weswegen hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll. In den folgenden Abbildungen wird eine der vier möglichen Anordnungen gewählt, ohne exakte Kenntnis, welche tatsächlich vorliegt.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer Polyrotaxane. Diese sollen auf der Basis von Polyethylenglykol und α -Cyclodextrin hergestellt werden. Als Endgruppe sollen wasserlösliche Polymere verwendet werden.

Um die Endgruppen an das Pseudopolyrotaxan zu binden, soll das Polyethylenglykol im Vorfeld an den beiden Enden mit Cyclopentadiengruppen funktionalisiert werden. Durch die abschließende Abstoppreaktion mittels *Diels-Alder-Reaktion* soll so ein Triblock-Copolymer hergestellt werden, das im mittleren Block rotaxaniert ist.

Zur Darstellung der Endgruppenpolymere soll die RAFT-Polymerisation eingesetzt werden, weil dabei am Kettenende eine C-S-Doppelbindung entsteht, die als Dienophil in einer *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* verwendet werden kann. Für die RAFT-Polymerisation müssen zuvor geeignete Kettenübertragungsreagenzien dargestellt werden.

Die folgende Abbildung zeigt die schematische Darstellung eines Polyrotaxans, das via *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* mit polymeren Endgruppen abgestoppt wurde:

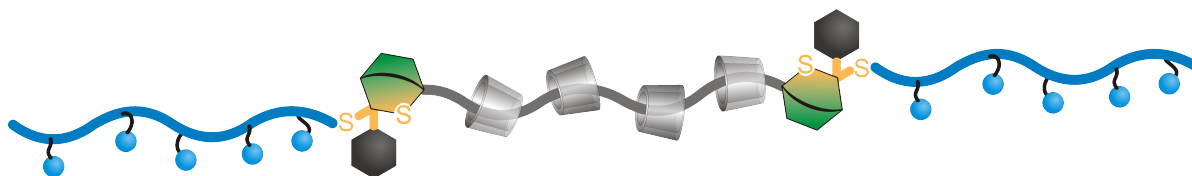


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Polyrotaxans mit polymeren Endgruppen.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Kettenübertragungsreagenzien für die RAFT-Polymerisation

Der wichtigste Baustein für die RAFT-Polymerisation ist das Kettenübertragungsreagenz (*engl.* chain-transfer-agent, *kurz:* CTA). Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene ausgewählt. Dies waren zum einen Cumyldithiobenzoat (CDB) und zum anderen 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure (CTP) bzw. ihr Natriumsalz. Beide CTAs sind in der RAFT-Chemie weit verbreitet. CTP ist in geringen Mengen wasserlöslich, CDB löst sich nicht in Wasser.

3.1.1 Cumyldithiobenzoat (CDB)

Bei den RAFT-Polymerisationen, die nicht in Wasser, sondern in DMSO durchgeführt wurden, kam überwiegend Cumyldithiobenzoat zum Einsatz. Es ist entsprechend der Veröffentlichung von *Guo et al.*^[39] aus Brombenzol zugänglich, das via *Grignard*-Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid zunächst zu Dithiobenzoessäure und dann weiter mit α -Methylstyrol zum Produkt umgesetzt wird. Der zweite Schritt erfolgt dabei regioselektiv. Zuerst reagiert ein Proton (entweder aus der Dithiobenzoessäure selbst oder aus dem zugegebenen Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure) mit der Doppelbindung und bildet das stabilere Carbeniumion. Dieses liegt vor, wenn die positive Ladung am α -Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Hier kann die Ladung durch das aromatische System in Nachbarschaft gut mesomeriestabilisiert werden. Das Carbeniumion reagiert anschließend unter Knüpfung einer C-S-Bindung mit der Dithiobenzoessäure und anschließender Abspaltung eines Protons zum Produkt. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 12 gezeigt.

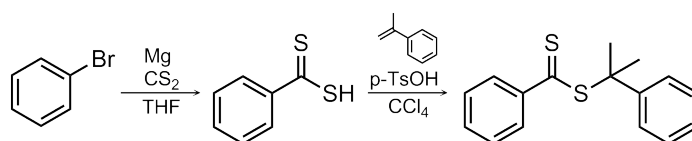


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Reaktion zu Cumyldithiobenzoat.

Nach zwei Schritten und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte eine Gesamtausbeute von 30,2 % erreicht werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von Cumyldithiobenzoat ist in Abbildung 13 gezeigt. Bei 1,97 ppm sind die Protonen der beiden Methylgruppen

zu sehen. Die aromatischen Wasserstoffatome verteilen sich auf den Bereich von 7,20 bis 7,81 ppm. Es sind so gut wie keine Verunreinigungen zu erkennen. Lediglich die Aromatensignale sind minimal zu groß. Das spricht für kleinste Überreste von Dithiobenzoessäure.

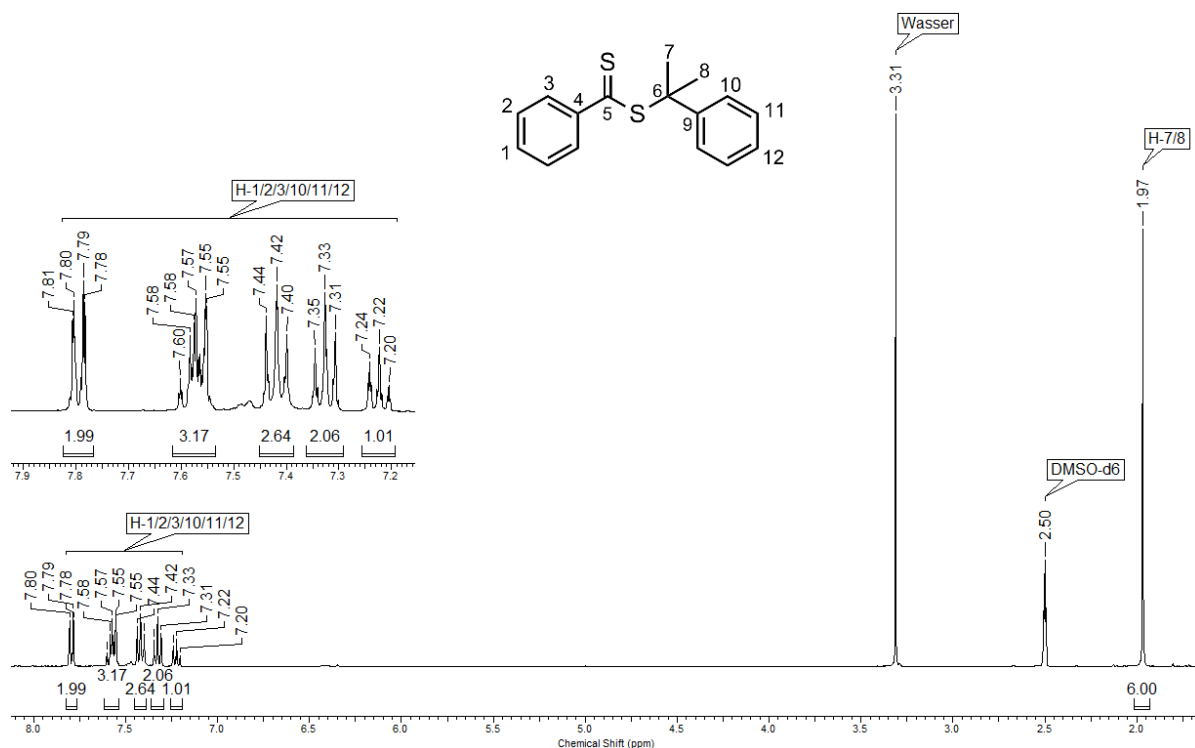


Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cumyldithiobenzoat. Lösemittel: DMSO- d_6 .

3.1.2 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure (CTP)

Für die RAFT-Polymerisationen in wässriger Lösung ist ein wasserlösliches CTA vonnöten. Dafür wurde die in der RAFT-Chemie gängige Verbindung 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure eingesetzt. Sie wurde entsprechend einer Publikation von *Rodriguez-Emmenegger et al.*^[40] dargestellt. Ebenfalls ausgehend von einer *Grignard*-Reaktion mit Brombenzol, Magnesium und Kohlenstoffdisulfid wurde das Natriumsalz der Dithiobenzoessäure gebildet. Diese wurde anschließend mit Kaliumhexacyanoferrat(III) zu Bis(thiobenzoyl)disulfid oxidiert, das wiederum mit 4,4'-Azobis(4-cyanpentansäure) umgesetzt wurde. Das Reaktionsschema ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

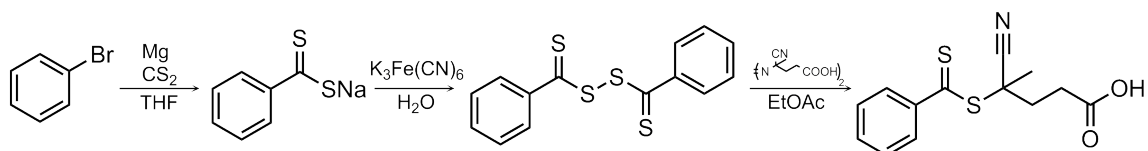


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Reaktion zu 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde eine Ausbeute von 57,0 % erreicht. Das Produkt bildet einen pinkfarbenen Feststoff, der nach $^1\text{H-NMR}$ -Analysen sauber ist (Abbildung 15). Lediglich leichte Reste von Essigsäureethylester zeugen von unzureichender Trocknung des Produkts (1,27, 2,06 bzw. 4,14 ppm). Die Produktsignale liegen bei 1,95 ppm (Methylgruppe), 2,42 bis 2,78 ppm (Methylengruppen) und 7,39 bis 7,93 ppm (aromatische Signale).

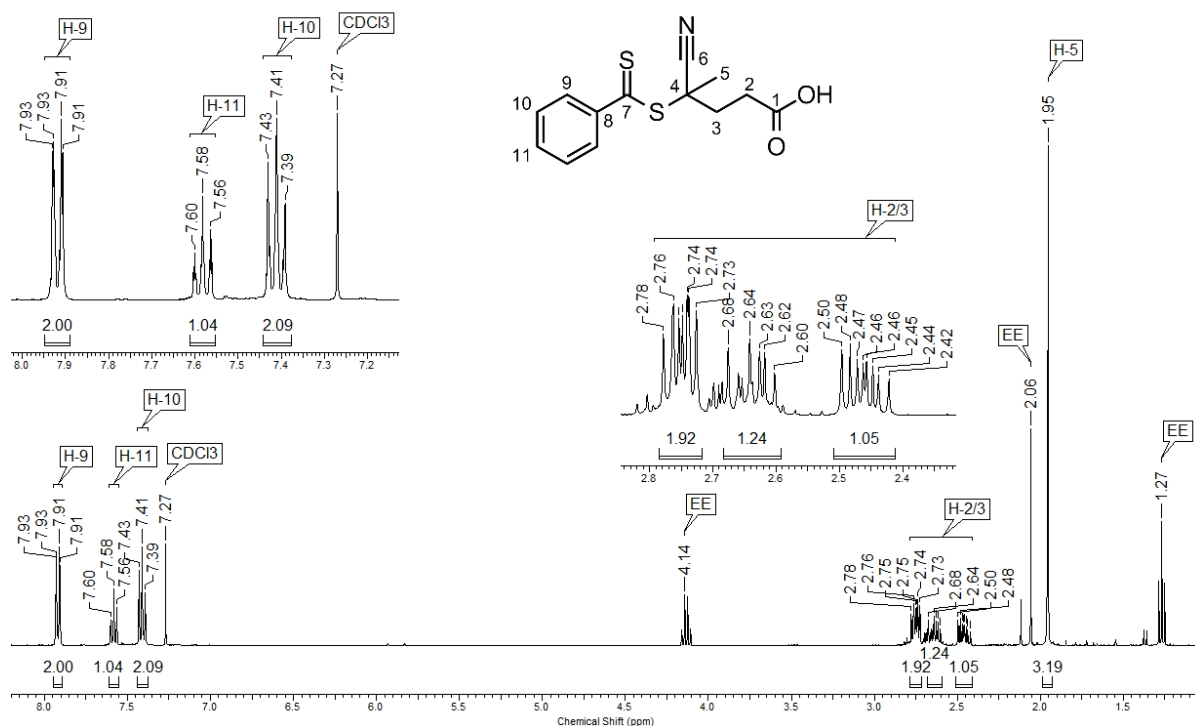


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure. Lösemittel: CDCl_3 .

3.2 RAFT-Polymerisation

Die RAFT-Polymerisation besticht durch viele Vorteile. Sie ist robust gegenüber Wasser und vielen Chemikalien, sie kann in den meisten Lösemitteln eingesetzt werden, kann eine Vielzahl an verschiedenen Monomeren polymerisieren und liefert als lebende Polymerisation eine enge Molmassenverteilung. In dieser Arbeit wurde die RAFT-Polymerisation aber hauptsächlich aus einem anderen Grund gewählt: Bei der Polymerisation verbleiben als Endgruppen am Polymer die zwei Fragmente des Kettenübertragungsreagenzes. Dies führt dazu, dass an einem Kettenende eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung zur Verfügung steht, die später als Dienophil in der *Hetero-Diels-Alder*-Reaktion dient. Die genaue Theorie wurde bereits in der Einleitung (Abschnitt 1.5) erläutert.

3.2.1 Darstellung verschiedener Polymere

Die Polymerisationen wurden nach bekannten Verfahren durchgeführt.^[38,40,41] Die Reaktionen wurden in Wasser (vereinzelt auch in DMSO) durchgeführt. Der Umsatz wurde via ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden Proben aus der Reaktionsmischung genommen und ohne weitere Aufarbeitung vermessen. Aus dem Verhältnis von umgesetzten und nicht umgesetzten Monomer wurde dann der Umsatz berechnet. Dazu wurden die Integrationen für das Polymerrückgrat bei ca. 1,0 bis 2,0 ppm (umgesetztes Monomer) bzw. für die Doppelbindungsprotonen bei ca. 5,3 bis 6,7 ppm (nicht umgesetztes Monomer) benutzt. Waren mehrere Signale vorhanden, wurde die Integration gemittelt. Die gemittelte Integration der Doppelbindungsprotonen wurde dann durch die Summe aus gemittelter Integration der Doppelbindungsprotonen und Integration der Rückgratprotonen geteilt, um den Umsatz zu erhalten.

Zusätzlich wurde gravimetrisch die Ausbeute bestimmt. Ausbeute und Umsatz sollten sehr nah beieinander liegen. Die Ausbeute bezieht neben der Zahl der Wiederholeinheiten auch die Endgruppen sowie Verunreinigungen von Lösemitteln und Nebenprodukten ein.

Die folgende Tabelle fasst Details zur Synthese verschiedener Ansätze von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz sowie den Umsatz und die Ausbeute bei den Reaktionen zusammen:

Tabelle 1: Übersicht über die Synthese von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz. Wenn nicht anders angegeben: Wasser als Lösemittel, CTP als CTA und ACP als Initiator.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Stoffmengenverhält. CTA / Initiator	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	50 / 1	5 / 1	24	51	72
2	100 / 1	5 / 1	48	89	66
3	150 / 1	5 / 1	18	99	95
4	^a 150 / 1	10 / 1	19	70	65
5	^{ab} 150 / 1	10 / 1	25	80	72

^a Lösemittel DMSO

^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

Im Verlauf der Reaktionen und auch im Vergleich zwischen den einzelnen Ansätzen konnte kein klarer Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsatz der verschiedenen Ansätze beobachtet werden. Es ist nicht nachweisbar, welche Faktoren in diesem Fall einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit gehabt haben könnten. Am wahrscheinlichsten ist die unterschiedliche Qualität des Entgasens. Zwar wurde das Entgasen immer nach dem gleichen Verfahren durchgeführt, dennoch kann daraus nicht auf eine einheitliche Konzentration an Sauerstoff in den verschiedenen Ansätzen geschlossen werden. Sauerstoff kann als Radikalfänger agieren und so die sich bildenden Radikale (vom Initiatormolekül oder vom wachsenden Polymer) deaktivieren. Da die Menge an zugegebenem Initiator sehr gering sein muss, um in einem handhabbaren Maßstab zu arbeiten, kann ein kleiner Unterschied in der Sauerstoffkonzentration einen großen Einfluss haben.

Die Ausbeute von Eintrag #1 ist größer als der Umsatz. Wenn man bedenkt, dass das Produkt fast ausschließlich aus dem Monomer gebildet wird und Initiator sowie CTA kaum ins Gewicht fallen, ist eine solche Konstellation nicht möglich. Die Ausbeute müsste, bedingt durch Verluste bei der Reinigung und beim Umfüllen, geringfügig kleiner sein als der Umsatz. Bei den anderen Proben ist dies auch gegeben. Für Ansatz #1 kommen nur zwei Möglichkeiten in Betracht: Fehler in der Messung bzw. Auswertung des NMR oder eine fehlerhafte Bestimmung der Ausbeute. Die NMR-Signale von Polymeren sind oft stark verbreitert, was ihre Auswertung erschwert (siehe auch Abschnitt 3.2.2.1). Die

Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt. Es ist denkbar, dass das Produkt noch Wasser enthielt. Da im NMR-Spektrum keine Fremdsignale zu erkennen waren, scheiden organische Verunreinigungen aus. Wasser ist in NMR-Spektren, die in DMSO aufgenommen wurden, aber fast immer zu sehen, da DMSO dazu neigt, Wasser aufzunehmen. Die Struktur von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz bietet sich gut zur Wasseraufnahme an. Die ionischen Gruppen können im Inneren des Polymers Wasser binden, das evtl. auch nicht durch übliche Methoden entfernt werden kann. Das Produkt wurde zuvor bereits im Hochvakuum getrocknet.

Im der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen von *N,N*-Dimethylacrylamid sowie der Umsatz und die Ausbeute dieser Ansätze zusammengefasst:

Tabelle 2: Übersicht über die Synthese von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid). Wasser als Lösemittel, CTP als CTA und ACP als Initiator.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Stoffmengenverhält. CTA / Initiator	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	50 / 1	5 / 1	24	64	54
2	100 / 1	5 / 1	18	64	65
3	100 / 1	5 / 1	20	63	61
4	^a 100 / 1	5 / 1	20	79	83
5	150 / 1	5 / 1	43	18	16
6	150 / 1	5 / 1	67	25	24

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

Im Fall von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) lassen sich einige interessante Details erkennen. Bei den kleineren Verhältnissen von 50/1 und 100/1 ist eine gute Reproduzierbarkeit zu sehen. Nach ähnlicher Reaktionsdauer zwischen 18 und 24 Stunden erreicht man einen Umsatz von 63-64 %. Eintrag #4 erreicht mit 79 % einen höheren Umsatz, allerdings wurde hier RAMEB zugesetzt. Ziel war es, die Löslichkeit des CTA zu verbessern. Offenbar führte dies zu einem höheren Umsatz. Ob das an der besseren Verfügbarkeit durch die höhere Löslichkeit liegt oder ob RAMEB katalytische Effekte zeigt, kann nicht genau festgestellt werden.

Der Umsatz der Ansätze #5 bzw #6 ist trotz längerer Reaktionsdauer geringer. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zum einen erhöht sich mit steigendem Polymerisationsgrad die Viskosität, was die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Bei einem Umsatz von 18 bzw. 25 % ist dieser Effekt aber unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass durch die geringere absolute Menge an Initiator-molekülen (alle Ansätze wurden mit der gleichen Einwaage an Monomer durchgeführt) die Verunreinigungen mit Sauerstoff so stark wiegen, dass die Reaktion nur noch geringe Umsätze erlaubt.

Die Ausbeute liegt zumeist knapp unterhalb des Umsatzes. Im Fall von Eintrag #2 kann davon ausgegangen werden, dass eine Ungenauigkeit in der NMR-Analyse oder kleine Reste an Wasser das Ergebnis verfälschen. Bei Ansatz #4 konnten leichte Verunreinigungen von RAMEB nicht beseitigt werden. Diese erhöhen folglich das Gewicht bei der Berechnung der Ausbeute und sorgen so für einen höheren Wert.

3.2.2 Bestimmung der Molmasse

Die wichtigste Kenngröße bei der Polymerisation ist die Molmasse des synthetisierten Polymers. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu ihrer Bestimmung verschiedene Methoden eingesetzt: ^1H -NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Viskosimetrie und Gel-Permeations-Chromatographie. Sie werden im Folgenden beschrieben, ausgewertet und verglichen.

3.2.2.1 ^1H -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie ist in der organischen Chemie eine Standardanalyse. Sie wird häufig eingesetzt, um Reaktionserfolg, Reinheit und eventuell vorhandene Nebenprodukte festzustellen. Mit ihrer Hilfe kann unter gewissen Umständen auch der Polymerisationsgrad bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, dass ein Signal, welches die Endgruppe des Polymers abbildet, isoliert angezeigt wird. Vergleicht man dessen Integration mit der von Signalen der Wiederholeinheit, kann man daraus das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades (P_n) bestimmen.

Diese Voraussetzung ist für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz nicht erfüllt. Die Signale der Endgruppe im aromatischen Bereich werden von einem aromatischen Signal

der Wiederholeinheit überlagert. Theoretisch könnte man die Differenz zwischen dem Integral des Signals bei ca. 7,40 ppm (welches die Signale der Endgruppe überlagert) und die Integration bei ca. 6,50 ppm (bei der keine Überlagerung stattfindet) bestimmen und daraus auf die Integration der Endgruppe schließen. Dieses Verfahren ist aber aufgrund der großen Intensitätsunterschiede zwischen Wiederholeinheit und Endgruppe nicht genau genug, um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen.

Anders ist die Situation für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid). Während die Signale der Wiederholeinheit bei ca. 1,30 bis 1,80 ppm (Methylengruppe), 2,40 bis 2,70 ppm (tertiäres Kohlenstoffatom) bzw. 2,85 bis 3,25 ppm (Methylgruppen am Stickstoff) zu sehen sind, liefert die aromatische Endgruppe Signale im Bereich von 7,50 bis 8,05 ppm. Normiert man die Integration auf ein Proton der Endgruppe, kann man aus der Integration der Wiederholeinheiten direkt den Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) ablesen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 16 beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) (Eintrag #3 aus den Tabellen 2 bzw. 3) abgebildet:

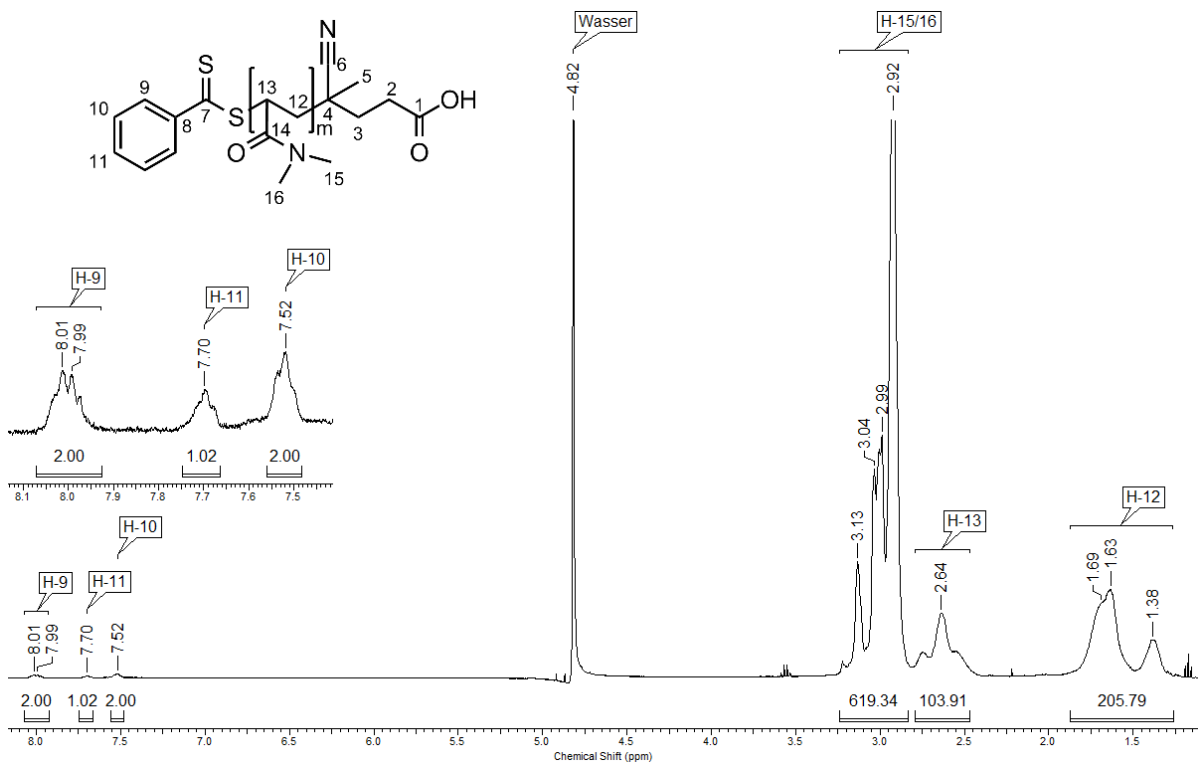


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid). Lösemittel: D_2O .

In diesem Beispiel ergibt sich somit ein Polymerisationsgrad P_n von 103. Die molare Masse des Monomers (und damit auch der Wiederholeinheit) beträgt 99,13 g/mol, die des Kettenübertragungsreagenzes 279,3 g/mol. Da das Kettenübertragungsreagenz, aufgesplittet in zwei Teile, die Endgruppen des Polymers bildet, ergibt sich das Zahlenmittel der Molmasse des Polymers zu

$$M_n = P_n \cdot M_{Wiederholeinheit} + M_{Endgruppen} \quad (3)$$

In diesem Beispiel ist die Molmasse des Polymers also 10.489 g/mol. Die gleiche Methode wurde auch für die anderen Proben von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst:

Tabelle 3: Bestimmung des Polymerisationsgrads von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) via ^1H -NMR-Spektroskopie.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	P_n (theoretisch)	P_n (NMR)	M_n (NMR)
1	50 / 1	64	32	43	4.542
2	100 / 1	64	64	100	10.192
3	100 / 1	63	63	103	10.489
4	^a 100 / 1	79	79	103	10.489
5	150 / 1	18	27	46	4.839
6	150 / 1	25	38	55	5.731

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

Die Ergebnisse der Einträge #1 bis #4 stehen im Einklang zueinander. Der Polymerisationsgrad stimmt in etwa mit dem Stoffmengenverhältnis zwischen Monomer und Kettenübertragungsreagenz überein. Zu berücksichtigen ist aber auch der Umsatz. Dieser liegt bei den Reaktionen #1 bis #4 im Bereich von 63 bis 79 %. Der Umsatz ergibt gemeinsam mit dem Stoffmengenverhältnis aus Monomer und CTA den theoretischen Polymerisationsgrad, der in der Tabelle angegeben ist. Der aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmte Polymerisationsgrad ist bei allen sechs Proben höher als der theoretische Wert.

Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass nicht alle CTA-Moleküle an der Reaktion beteiligt waren. Die Gründe hierfür sind nicht genau bekannt. Es wäre möglich, dass die mäßige Löslichkeit in Wasser einen Beitrag dazu liefert. An der Reaktion können naturgemäß nur die Moleküle teilnehmen, die sich in Lösung befinden. Das würde auch den höheren Umsatz bei der Zugabe von RAMEB erklären. Allerdings ist auch hier der Polymerisationsgrad höher als bei entsprechendem Umsatz zu erwarten wäre. Möglicherweise hat auch hier die nicht vollständige Abwesenheit von Sauerstoff eine Auswirkung auf die Reaktion. Dieses Phänomen wurde bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert (Abschnitt 3.2.1).

Die Polymerisationsgrade, die für Eintrag #5 und #6 bestimmt wurden, stimmen gut mit den anderen Werten überein, wenn man Stoffmengenverhältnis und Umsatz einkalkuliert. Beim Vergleich zwischen Eintrag #1 und #5 zum Beispiel wurde die dreifache Menge an Monomer eingesetzt, ein Umsatz von etwa einem Drittel erreicht und ein ähnlicher Polymerisationsgrad erhalten. Ähnliche Betrachtungen lassen auch Eintrag #6 vergleichbar erscheinen. Die Schwierigkeiten, die im letzten Abschnitt angesprochen wurden, gelten genauso für das Stoffmengenverhältnis von 150/1.

3.2.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode. Sie kann daher besser als die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden, um kleinste Spuren einer Substanz zu analysieren. Diese Eigenschaft kann man sich zunutze machen und die Endgruppen eines Polymers beobachten, wenn diese eine isolierte Absorptionsbande liefern, die nicht von der Wiederholeinheit überlagert wird. Dies ist bei den meisten RAFT-Polymeren gegeben. Das Kettenübertragungsreagenz ist in der Regel und auch im vorliegenden Fall kräftig violett. Wird es während der Polymerisation umgesetzt, bleibt die farbgebende Dithiobenzoat-Funktion erhalten. Durch die neue Verknüpfung mit dem Polymer verändert sie die Farbe in Richtung rot-orange. Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 490 nm. Außerdem absorbiert das eingesetzte CTA auch im UV-Bereich bei ca. 300 nm. Die Extinktion ist hier sogar um ein Vielfaches größer, was die Messbarkeit verbessert. Kann das Endgruppensignal isoliert ausgewertet werden, ist das Zahlenmittel der molaren Masse über die Einwaage des Polymers zu bestimmen. Das Prinzip wurde 2011 von *Laschewsky et al.* beschrieben.^[42]

Hierzu muss zunächst das Signal der Endgruppe kalibriert werden. Entweder kalibriert man mit dem freien Kettenübertragungsreagenz oder man verwendet ein Polymer, dessen Molmasse man mit einer anderen Methode bestimmt hat. In dieser Arbeit wurde die erste Methode gewählt. Diese hat den Nachteil, dass die Absorptionsmaxima von CTA (298 nm) und Polymer (303 nm bzw. 307 nm) leicht verschoben sind. Weiterhin ist die Umgebung der absorbierenden Funktionalität nicht mehr genau die gleiche (einmal CTA, einmal Endgruppe des Polymers). Durch diese beiden Faktoren finden Kalibrierung und Messung nicht mehr bei den exakt gleichen Bedingungen statt und es können systematische Fehler auftreten. Die alternative Methode ist ebenfalls fehlerbehaftet, da die Molmasse von einer anderen Methode nicht unbedingt als richtig angesehen werden kann. Standards mit bestimmter Molmasse sind von den entsprechenden Polymeren nicht käuflich zu erwerben.

Im Fall von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz ist die UV/Vis-Spektroskopie sogar auf zwei verschiedenen Wegen auswertbar. Zum einen kann, wie zuvor beschrieben, die Einwaage mit dem Endgruppensignal nach Kalibrierung verglichen werden. Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz absorbiert aber auch selbst im UV-Bereich (252 und 258 nm). Kalibriert man auch für dieses Signal die Absorption, kann man aus dem Verhältnis der Signalintensitäten ohne Beachtung der Einwaage den Polymerisationsgrad bestimmen. Das hat den Vorteil, dass evtl. vorhandene Verunreinigungen oder Wassereinschlüsse keinen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Zur oben erwähnten Kalibrierung wurde das Kettenübertragungsreagenz 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure eingesetzt. Es wurden je zwei UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Massenkonzentrationen (β) zwischen 0,01 und 0,05 mg/mL aufgenommen und aus jedem Spektrum die Extinktion (E_λ) beim Absorptionsmaximum von 298 nm bestimmt. Gemäß dem *Lambert-Beerschen Gesetz* (Formel 4) wurde die Extinktion gegen die Massenkonzentration aufgetragen und aus der Steigung der dekadische Extinktionskoeffizient (ε_λ) bestimmt, wozu die Steigung noch mit der molaren Masse von CTP von $M = 279,38$ g/mol multipliziert (Umrechnung der Massenkonzentration in die Stoffmengenkonzentration) und durch die Schichtdicke von $d = 1$ cm geteilt werden muss. Das Ergebnis ist 11.706 L/(mol·cm).

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (4)$$

In der Literatur ist der dekadische Extinktionskoeffizient (ε_{λ}) von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure in Wasser nicht beschrieben. *Laschewsky et al.*^[42] haben eine Vielzahl von RAFT-Kettenübertragungsreagenzien in verschiedenen Lösemitteln untersucht. Darunter ist auch das hier verwendete CTP, allerdings nicht in Wasser. Als Vergleichswert soll hier wegen der ähnlichen Polarität die Messung in Methanol herangezogen werden. Dort wird das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 301$ nm und der Extinktionskoeffizient mit $\varepsilon_{\lambda} = 13.200$ L/(mol·cm) angegeben. Die geringen Unterschiede können durch den Wechsel des Lösemittels erklärt werden. In Abbildung 17 sind die aufgenommenen Spektren sowie die Auftragung der Extinktion bei 298 nm gegen die Konzentration gezeigt.

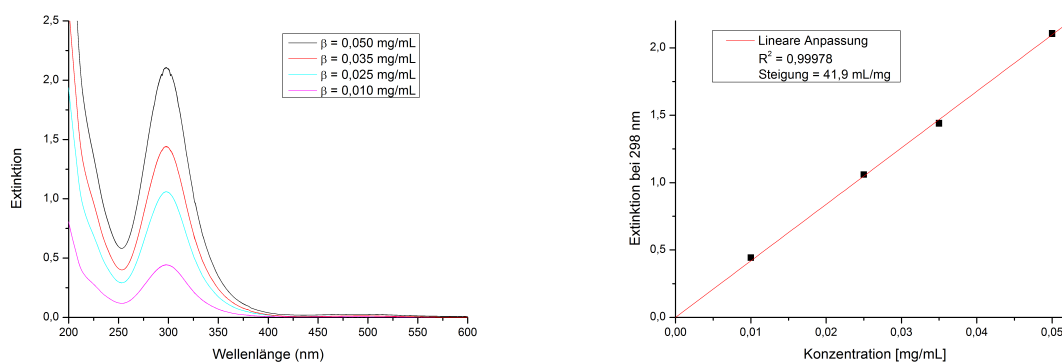


Abbildung 17: UV/Vis-Kalibrierung von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.

Für die Probe von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz, die mit Cumyldithiobenzoat anstelle von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure als Kettenübertragungsreagenz synthetisiert wurde, kam der gleiche dekadische Extinktionskoeffizient zum Einsatz, da die detektierte Endgruppe am Polymer (Dithiobenzoat) in beiden Fällen die gleiche ist.

Auf ähnliche Art und Weise wurde die Kalibrierung für das Signal von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz bei 252 bzw. 258 nm durchgeführt. Es wurde eine Lösung von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz mit einem Molekulargewicht von ungefähr

70.000 g/mol eingesetzt. Die genaue molare Masse ist eigentlich unerheblich, da der Extinktionskoeffizient pro mg angegeben wird. Eine Verlängerung der Kette erhöht in gleichem Maße die molare Masse wie auch die Absorption, da beides proportional zur Zahl der Wiederholeinheiten ist. Es wurde bei Massenkonzentrationen von 0,10 bis 1,00 mg/mL gemessen. Die aufgenommenen Spektren sowie die lineare Anpassung an die Extinktionsmaxima sind in Abbildung 18 gezeigt.

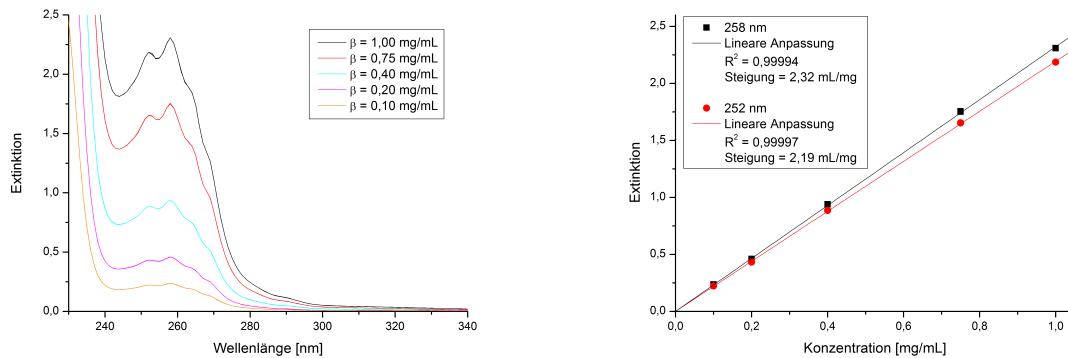


Abbildung 18: UV/Vis-Kalibrierung von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz.

Bevor die berechneten Werte gezeigt und diskutiert werden, soll der Rechenweg kurz erläutert werden. Grundlage für die Werte beider Methoden sind die UV/Vis-Spektren von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz bzw. Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) in einem Massenkonzentrationsbereich zwischen 0,125 und 2,50 mg/mL. Es wurden für jede Probe mindestens vier verschiedene Konzentrationen jeweils doppelt gemessen. Aus diesen acht Spektren wurde die Extinktion beim Absorptionsmaximum bestimmt. Das Maximum liegt für die Endgruppe von PSS bei einer Wellenlänge von 307 nm, für die Wiederholeinheit von PSS bei 252 und 258 nm und für die PDMAA-Endgruppe bei 303 nm. Beispielspektren für beide Polymere sind in Abbildung 19 dargestellt.

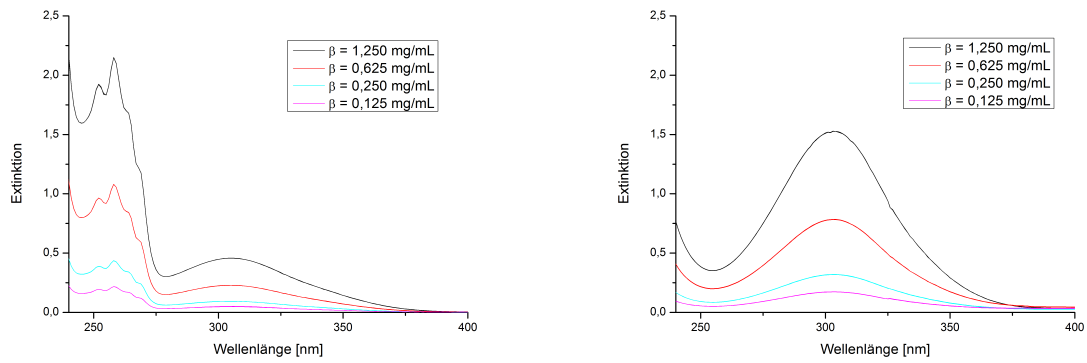


Abbildung 19: UV/Vis-Spektren der RAFT-Polymere Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz (links) und Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) (rechts).

Mithilfe des *Lambert-Beerschen Gesetzes* (siehe Formel 4) sowie der Beziehung zwischen Massenkonzentration, Stoffmengenkonzentration und molarer Masse wurde die gemessene Extinktion mittels Formel 5 in eine Stoffmengenkonzentration umgerechnet.

$$c = \frac{\beta}{M} = \frac{E_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot M} \quad (5)$$

Die Stoffmengenkonzentration c gibt nun an, wie viel Mol Endgruppe oder Wiederholeinheit pro mL Lösung vorliegt.

Beim Vergleich der beiden Signale für Endgruppe und Wiederholeinheit wird die Stoffmengenkonzentration der Wiederholeinheiten durch die Stoffmengenkonzentration der Endgruppe geteilt. Da man davon ausgehen kann, dass jede Polymerkette genau eine Endgruppe hat, erhält man so den Polymerisationsgrad P_n . Multipliziert man den Polymerisationsgrad P_n mit der molaren Masse der Wiederholeinheit (für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz ist das 206,19 g/mol) und addiert die Masse der Endgruppe (CTP: 279,38 g/mol, CDB: 272,43 g/mol), so erhält man das Zahlenmittel der molaren Masse des Polymers.

$$P_n = \frac{c_{\text{Wiederholeinheit}}}{c_{\text{Endgruppe}}} \quad (6)$$

$$M_n = P_n \cdot M_{\text{Wiederholeinheit}} + M_{\text{Endgruppe}} \quad (7)$$

Berechnet man die Molmasse über die Einwaage und das Endgruppensignal, geht man ebenfalls von der Stoffmengenkonzentration der Endgruppe aus. Es ist bekannt, wie viel Mol Endgruppe sich in der Probe befinden. Wird wieder vorausgesetzt, dass jede Polymerkette eine Endgruppe trägt, ist auch die Stoffmenge des Polymers in der Lösung bekannt. Aus der Einwaage kann die Massenkonzentration der Lösung berechnet werden. Teilt man diese durch die Stoffmengenkonzentration der Endgruppen, erhält man die molare Masse des Polymers. In diesem Fall muss Formel 7 umgestellt werden, um auch den Polymerisationsgrad P_n zu berechnen.

$$M_n = \frac{\beta_{\text{Polymerlösung}}}{c_{\text{Endgruppe}}} \quad (8)$$

$$P_n = \frac{M_n - M_{\text{Endgruppe}}}{M_{\text{Wiederholeinheit}}} \quad (9)$$

In der folgenden Tabelle sind die so ermittelten Werte von P_n und M_n für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz zusammengetragen:

Tabelle 4: Bestimmung des Polymerisationsgrads von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz via UV/Vis-Spektroskopie.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	P_n (theoretisch)	via Einwaage		via Polymersignal	
				P_n	M_n	P_n	M_n
1	50 / 1	51	26	45	9.529	40	8.621
2	100 / 1	89	89	133	27.743	112	23.439
3	150 / 1	99	149	160	33.301	121	25.010
4	^a 150 / 1	70	105	153	31.784	114	23.796
5	^{ab} 150 / 1	80	120	300	62.046	235	48.665

^a Lösemittel DMSO^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

Es bestehen signifikante Unterschiede zwischen dem erwarteten und dem ermittelten Polymerisationsgrad. Zunächst ist der bestimmte Polymerisationsgrad über die Einwaage deutlich höher als der, der über das Verhältnis der UV/Vis-Signale erhalten wurde. Dies kann zum großen Teil auf Wassereinschlüsse im Polymer zurückgeführt werden. Durch gravimetrische Bestimmung der Probe #3 nach Trocknung bei 100 °C im Vakuum wurde ein Wassergehalt von ca. 10 % bestimmt. Dies erklärt einen großen Teil der Differenz zwischen den beiden Methoden. Es können aber auch noch weitere Faktoren einen Einfluss darauf haben, wie beispielsweise die Kalibrierung des PSS-Signals. Eine weitere Abweichung rührt vermutlich von der Verschiebung des Absorptionsmaximums her. Dadurch ist nicht mehr gewährleistet, dass ε_λ für die Polymerendgruppe richtig ist. Es ist denkbar, dass deshalb alle Polymerisationsgrade, die in Tabelle 4 aufgeführt sind, größer sind als erwartet. Beispielsweise dürfte der P_n von #1 maximal 26 (Stoffmengenverhältnis multipliziert mit Umsatz) sein. Nur in Probe #3 ist der Polymerisationsgrad, der über die Differenz der Extinktionen bestimmt wurde, in einem akzeptablen Bereich. Man kann großteils von systematischen Fehlern ausgehen, da die berechneten Werte untereinander stimmig sind. Ausgenommen ist hierbei allerdings Eintrag #5. Polymerisationsgrad und Molmasse dieser Probe sind unabhängig von der Messmethode weit außerhalb des Erklärbaren.

In der nächsten Tabelle sind die entsprechenden Werte von P_n und M_n für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) zusammengestellt. Hier konnte, wie bereits erwähnt, nur eine Berechnungsmethode angewandt werden, da nur die Endgruppe und nicht die Wiederho-

leinheit von PDMAA im UV/Vis-Bereich absorbiert.

Tabelle 5: Bestimmung des Polymerisationsgrads von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) via UV/Vis-Spektroskopie.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	P_n (theoretisch)	via Einwaage	
				P_n	M_n
1	50 / 1	64	32	36	3.861
2	100 / 1	64	64	81	8.323
3	100 / 1	63	63	92	9.355
4	^a 100 / 1	79	79	93	9.482
5	150 / 1	18	27	35	3.715
6	150 / 1	25	38	56	5.837

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

Die gleichen Abweichungen wie bei Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz sind auch bei der UV/Vis-Analyse von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) zu sehen. Die Polymerisationsgrade sind durchweg größer als erwartet. Die Ergebnisse sind über die verschiedenen Proben gesehen konsistent. Größerer Umsatz und größeres Monomer-CTA-Verhältnis schlagen sich in größerem Polymerisationsgrad nieder. Keine Probe weicht stark von diesem Trend ab.

3.2.2.3 Viskosimetrie

Die Viskosimetrie ist eine weit verbreitete Methode in der Polymeranalytik, die ohne großen apparativen Aufwand auskommt. In dieser Arbeit wurde ein *Ubbelohde*-Kapillarviskosimeter verwendet. Der Messmethode liegt das *Gesetz von Hagen-Poiseuille* zugrunde (Gleichung 10 und 11).

$$\dot{V} = \frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (10)$$

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot V \cdot l} \cdot t = K \cdot t \quad (11)$$

Die Gerätekonstante K fasst die für eine Kapillare konstanten Werte π , r^4 (Kapillardurchmesser), Δp (Druckdifferenz), 8 , V (Volumen) und l (Kapillarlänge) zusammen. Gemessen wird die Zeit t , die das Volumen V der Polymerlösung braucht, um eine Kapillare bestimmter Länge l und bestimmten Durchmessers r zu durchfließen. Von der gemessenen Zeit muss die *Hagenbach-Couettesche Korrektur* y abgezogen werden. Sie kompensiert Störeffekte, wie z.B. die aufgewendete Arbeit am Kapillaranfang, um ein parabolisches Strömungsprofil auszubilden oder die Turbulenzen, die beim Austritt der Flüssigkeit aus der Kapillare entstehen. Die *Hagenbach-Couettesche Korrektur* ist tabellarisch für verschiedene Kapillardurchmesser und Durchflusszeiten angegeben.

Die Polymerlösung hat immer eine höhere Viskosität als das reine Lösemittel. Dies ist leicht verständlich, da die gelösten Polymerketten für die größere Viskosität verantwortlich sind. Für die weitere Berechnung wird nun die *spezifische Viskosität* wie folgt definiert:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (12)$$

Dabei ist η die Viskosität der Polymerlösung aus Gleichung 11 und η_0 die Viskosität des reinen Lösemittels, die auf gleichem Wege bestimmt wird. Die spezifische Viskosität η_{sp} ist theoretisch proportional zu der Massenkonzentration β . In der Praxis gilt dies aber nur für so stark verdünnte Lösungen, dass eine Messung nicht mehr sinnvoll durchführbar ist. Deshalb wird der *Staudinger-Index* (oder die Grenzviskosität) $[\eta]$ definiert:

$$[\eta] = \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{\beta} \quad (13)$$

Die Bestimmung von $[\eta]$ erfolgt grafisch nach der *Huggins-Gleichung* (Gleichung 14)

und ist beispielhaft für eine Probe von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz in Abbildung 20 gezeigt.

$$\frac{\eta_{sp}}{\beta} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot \beta \quad (14)$$

Es wird η_{sp}/β gegen β aufgetragen. Die *Huggins-Konstante* k_H sowie $[\eta]^2$ bilden die Steigung der linearen Anpassung und werden für die weitere Auswertung nicht benötigt. Der *Staudinger-Index* $[\eta]$ wird aus dem Y-Achsenabschnitt abgelesen.

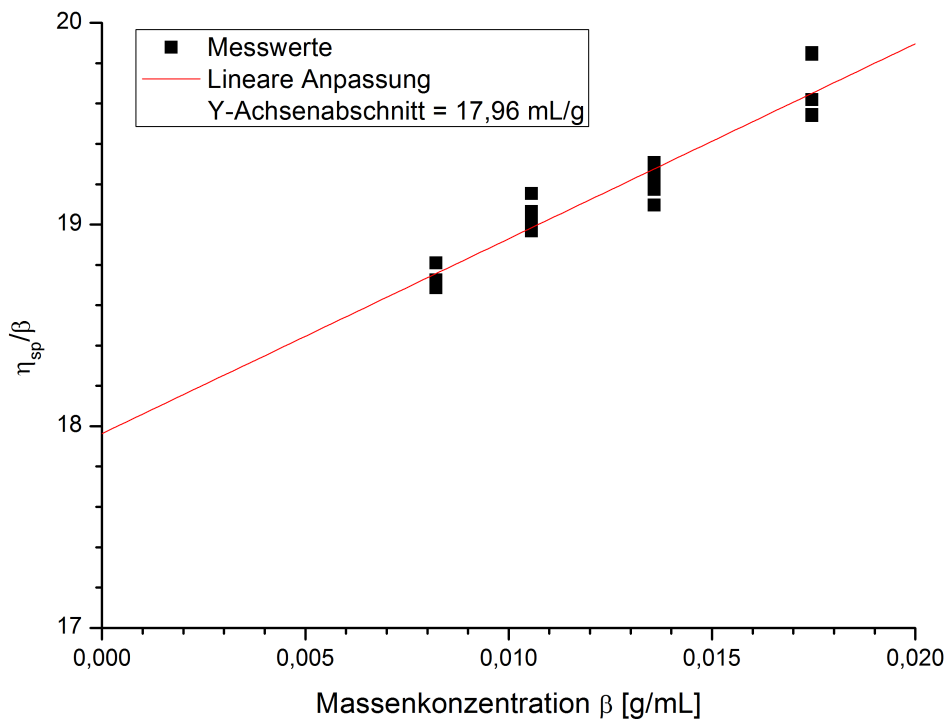


Abbildung 20: Extrapolation nach *Huggins* von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz.

Mithilfe des so bestimmten *Staudinger-Indexes* kann nun entsprechend der *Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung* das Viskositätsmittel M_η der Molmasse eines Polymers bestimmt werden.

$$[\eta] = K_\eta \cdot M_\eta^{\alpha_\eta} \quad (15)$$

$$M_\eta = \sqrt[\alpha_\eta]{\frac{[\eta]}{K_\eta}} \quad (16)$$

Die Variablen K_η und α_η müssen für jedes Polymer-Lösemittel-System experimentell bestimmt werden und sind für viele Kombinationen im *Handbook of Polymers*^[43] aufgelistet. Das hier berechnete Viskositätsmittel M_η entspricht für $\alpha_\eta = 1$ dem Gewichtsmittel. Für $\alpha_\eta < 1$ ist das Viskositätsmittel kleiner als das Gewichtsmittel.^[44] Das in dieser Arbeit eingesetzte α_η beträgt für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz 0,68^[45] und für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) 0,65.^[46] Es ist also ein Viskositätsmittel M_η zu erwarten, das zwischen Zahlenmittel M_n und Gewichtsmittel M_w liegt.

Im Verlauf der Viskosimetrie-Messungen dieser Arbeit wurden außerdem die folgenden Werte verwendet: Gerätekonstante $K = 0,004855 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (beide Polymere), $K_\eta = 0,0178$ (PSSNa in 0,1 M NaCl-Lösung, 25 °C)^[45], $K_\eta = 0,020$ (PDMAA in Wasser, 40 °C).^[46] Die ermittelten Werte sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst.

Tabelle 6: Bestimmung des *Staudinger-Indexes* und des Viskositätsmittels von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	$[\eta]$ [mL/g]	M_η [g/mol]
1	50 / 1	51	8,98	9.442
2	100 / 1	89	15,78	21.617
3	150 / 1	99	17,96	26.150
4	^a 150 / 1	70	11,68	13.885
5	^{ab} 150 / 1	80	21,04	33.013

^a Lösemittel DMSO

^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

Die ermittelten Viskositätsmittel der Molmassen von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz liegen in der erwarteten Größenordnung. Das berechnete Zahlenmittel für Probe #2 beispielsweise ist $100 \cdot 0,89 \cdot 206,19 = 18.351$ g/mol. Das Viskositätsmittel der Molmasse ist aber etwas größer, deshalb ist 21.617 g/mol ein plausibles Ergebnis. Die Proben #3 und #4 liefern zu kleine Viskositätsmittel der Molmassen. Sie sind sogar kleiner als das berechnete Zahlenmittel.

Tabelle 7: Bestimmung des *Staudinger-Indexes* und des Viskositätsmittels von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid).

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	$[\eta]$ [mL/g]	M_η [g/mol]
1	50 / 1	64	5,37	5.453
2	100 / 1	64	8,40	10.853
3	100 / 1	63	9,40	12.902
4	^a 100 / 1	79	10,72	15.811
5	150 / 1	18	4,98	4.861
6	150 / 1	25	— ^b	— ^b

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

^b nicht genug Substanz für Viskosimetrie

Die Ergebnisse für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) sind sehr konsistent. Alle bestimmten Viskositätsmittel sind etwas höher als die vermuteten Zahlenmittel. Es überrascht ein wenig, dass M_η von Eintrag #3 größer ist als von Eintrag #2. Dies lässt sich wohl auf Messfehler und Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Umsatzes zurückführen. Die Viskosimetrie benötigt bedingt durch den Aufbau recht viel Substanz. Von Probe #6 war aufgrund der geringen Ausbeute nicht genügend Substanz vorhanden, um die Viskosimetrie durchzuführen.

3.2.2.4 Gel-Permeations-Chromatographie

Im Gegensatz zu den meisten anderen Analysemethoden ist das Ergebnis der Gel-Permeations-Chromatographie kein einzelner Mittelwert, sondern eine Molmassenverteilung, aus der verschiedene Mittelwerte (wie z.B. Zahlenmittel und Gewichtsmittel)

ausgerechnet werden können. Dadurch erhält man auch Zugang zur sogenannten Dispersität \mathfrak{D}_M , die ein Maß für die Breite der Verteilung ist. Bei einer Dispersität von $\mathfrak{D}_M = 1$ liegt ein monodisperses Polymer vor, also ein Polymer, in dem jede Kette die gleiche Länge hat. Lebende Polymerisationsreaktionen können Dispersitäten von $1,02 < \mathfrak{D}_M < 1,5$ erreichen, während freie radikalische Polymerisationen normalerweise eine Dispersität von $\mathfrak{D}_M \approx 2$ ergeben.

Für die hier gemessenen Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz-Proben wurde eine Säule des Typs *PSS-MCX 10⁶ anion* eingesetzt. Als Lösemittel kam eine 10 mM Na₂HPO₄-Lösung bei einer Flussrate von 1,00 mL/min zur Anwendung. Kalibriert wurde mit einem Satz von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz mit sechs verschiedenen Molmassen zwischen 10.200 und 462.000 g/mol. Detektiert wurde über den Brechungsindex sowie die UV-Absorption bei 258 und 307 nm. Die ausgewerteten Mittelwerte M_n , M_w und die Dispersität \mathfrak{D}_M sind in der folgenden Tabelle 8 aufgelistet:

Tabelle 8: Bestimmung des Zahlen- und Gewichtsmittels sowie der Dispersität von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz via GPC.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\mathfrak{D}_M
1	50 / 1	51	5.086	8.969	1,76
2	100 / 1	89	13.466	21.972	1,63
3	150 / 1	99	19.467	32.059	1,65
4	^a 150 / 1	70	15.843	26.001	1,64
5	^{ab} 150 / 1	80	22.056	36.752	1,67

^a Lösemittel DMSO

^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

Das Zahlenmittel der Molmasse ist für alle fünf Proben etwas geringer als der zu erwartende Wert bei dem entsprechenden Monomer-CTA-Verhältnis und dem beobachteten Umsatz. Sie liegen also in einem plausiblen Bereich. Die Werte für das Gewichtsmittel sind erwartungsgemäß größer als die für das Zahlenmittel. Im Vergleich zwischen den einzelnen Proben sind die Daten auch gut nachvollziehbar. Die Dispersität ist bei allen Proben sehr ähnlich. Sie liegt für die Polymere #2 bis #5 im Bereich zwischen 1,63 und

1,67. Nur Probe #1 weicht davon mit 1,76 leicht ab. Insgesamt ist die Dispersität höher als es für eine lebende Polymerisation wie die RAFT-Polymerisation zu erwarten ist. Dies deutet auf einen nur bedingt lebenden Charakter hin. Mögliche Gründe dafür können vor allem die relativ niedrigen Temperaturen sein. Bei 70 °C dissoziiert der Starter nur teilweise bzw. nicht auf einmal. Für eine lebende Polymerisation wird aber vorausgesetzt, dass alle Ketten zum gleichen Zeitpunkt gestartet werden. Deshalb ist es notwendig, dass alle Initiator-moleküle möglichst schnell in die aktive Form überführt werden. Höhere Temperaturen können aber den Additionsschritt des RAFT-Mechanismus erschweren oder verhindern. In dieser Arbeit ist eine geringe Dispersität kein vorrangiges Ziel, weswegen die Proben dennoch gut für den weiteren Einsatz geeignet sind.

Die Ergebnisse der Gel-Permeations-Chromatographie für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) konnten nicht zufriedenstellend ausgewertet werden. Es wurde versucht, eine Kalibrierung mit Pullulan durchzuführen, die jedoch keine verwertbaren Messergebnisse ergab. Möglicherweise wäre eine Kalibrierung mit anderen Standards sinnvoll gewesen, welche aber zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht verfügbar waren. Zur Auswertung der Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)-Proben können daher nur die übrigen Analysemethoden herangezogen werden.

3.2.2.5 Vergleich der analytischen Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Analytik von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz und von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) via NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Viskosimetrie und Gel-Permeations-Chromatographie zusammengefasst, verglichen und diskutiert werden. In Tabelle 9 sind zunächst die Werte für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz dargestellt:

Tabelle 9: Analytische Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz.

#	Stoffmengen- verhältnis Monom./CTA	theo. P_n	UV/Vis		Visko. P_η	GPC	
			Einwaage P_n	Polymersig. P_n		P_n	P_w
1	50 / 1	26	45	40	44	23	42
2	100 / 1	89	133	112	103	64	105
3	150 / 1	149	160	121	125	93	154
4	^a 150 / 1	105	153	114	66	75	125
5	^{ab} 150 / 1	120	300	235	159	106	177

^a Lösemittel DMSO^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

Die über UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Werte sind durchweg sehr hoch. Dabei zeigt sich, dass die Methode über die Einwaage noch höhere Zahlenmittel liefert als der Weg über das Polymersignal. Dieser Unterschied kann durch Einschlüsse von Wasser oder anderen nicht-organischen Verunreinigungen oder systematische Fehler durch die Kalibrierung erklärt werden. Selbst der Wert, der über die Absorption der Wiederholeinheit bestimmt wurde, ist bei den meisten Proben größer als erwartet. Für die Proben #3 und #4 liegt er aber in einem guten Bereich. Die erhöhten Werte können dadurch zustande kommen, dass nicht alle Polymere die UV-aktive Endgruppe tragen. In diesem Fall ist ein zu großer Wert für Polymerisationsgrad und Molmasse zu erwarten.

Dieser via UV/Vis-Spektroskopie ermittelte Wert ist für alle Proben größer als das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades, welches die GPC liefert. Bei der GPC wurden Werte für P_n erhalten, die ungefähr den aus Stoffmengenverhältnis zwischen Monomer und CTA sowie Umsatz zu erwartenden Polymerisationsgraden entsprechen. Bei den Einträgen #2, #3 und #4 ist die Abweichung etwas größer als für die Proben #1 und #5, bei denen das erwartete und via GPC gemessene Zahlenmittel des Polymerisationsgrades fast übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Viskosimetrie stimmen gut mit denen der GPC überein. Zwar ist das Viskositätsmittel, welches normalerweise zwischen Zahlen- und Gewichtsmittel liegt, bei

Eintrag #1 leicht über und bei Eintrag #4 leicht unter diesem Bereich, bestätigt insgesamt aber die Werte.

Tabelle 10 zeigt die gesammelten Ergebnisse der Analytik für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid).

Tabelle 10: Analytische Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	theo.	NMR	UV/Vis	Viskosimetrie
		P_n	P_n	P_n	P_η
1	50 / 1	32	43	36	52
2	100 / 1	64	100	81	107
3	100 / 1	63	103	92	127
4	^a 100 / 1	79	103	93	157
5	150 / 1	27	46	35	46
6	150 / 1	38	55	56	— ^b

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

^b nicht genug Substanz für Viskosimetrie

Die Ergebnisse für Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) lassen eine klare Tendenz erkennen. Alle P_n , die via NMR-Spektroskopie ermittelt wurden, sind größer als die, die aus der UV/Vis-Spektroskopie resultieren. Das Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades P_η wiederum ist größer als die beiden Zahlenmittel des Polymerisationsgrades aus NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, was auch zu erwarten ist, da P_η grundsätzlich größer als P_n ist. Die vorhergesagten Werte für P_n sind geringer als die analytisch bestimmten Polymerisationsgrade. Diesen Effekt konnte man auch schon für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz beobachten.

Im Vergleich zwischen den einzelnen Proben ist zu bemerken, dass Eintrag #3 trotz eines minimal geringeren Umsatzes ein signifikant höheren Polymerisationsgrad als Substanz #2 hat. Das gilt für alle drei Messmethoden. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass entweder die Einwaage der Edukte ungenau war oder Fehler in der Bestimmung des Umsatzes aufgetreten sind. Letzteres ist möglich, da die Auswertung des Umsatzes

mittels NMR-Spektroskopie nicht sehr genau ist. Hier können große Unterschiede entstehen, wenn die Integrationsgrenzen leicht verändert werden. Es fällt außerdem auf, dass aus der Analytik von Probe #4 trotz größeren Umsatzes sowohl in der NMR- als auch in der UV/Vis-Spektroskopie nur minimal größere P_n als bei Probe #3 resultieren. Bei der Viskosimetrie ist das erwartete Verhältnis wieder sichtbar.

3.3 Modifikation von Polyethylenglykol

Um im späteren Verlauf das Pseudopolyrotaxan abzustoppen, ist es notwendig, die Enden des Polymerfadens zu modifizieren. In dieser Arbeit wurde als Faden ausschließlich Polyethylenglykol eingesetzt. Es wurden zwei verschiedene Kettenlängen verwendet: Zum einen Polyethylenglykol mit einer molaren Masse von 10.000 g/mol und zum anderen Polyethylenglykol mit einer molaren Masse von 3.350 g/mol. Die Chemie wird von der Kettenlänge nur in geringem Maße beeinflusst, jedoch ist z.B. die Löslichkeit in THF verschieden. Während sich PEG_{10.000} unter leichtem Erwärmen gut löst, ist PEG_{3.350} auch unter Rückfluss nicht löslich.

Die wichtigste Größe bei der Modifikation von Polyethylenglykol ist der Substitutionsgrad (DS, englisch: *degree of substitution*). Das chemische Verhalten von Polymeren wird hauptsächlich durch die Kette bestimmt. Die Endgruppen fallen (besonders bei langen Polymerketten) nicht ins Gewicht. Da sich Produkt und Edukt daher ähnlich verhalten, können sie bei der Aufreinigung nicht getrennt werden. Deshalb ist es sehr wichtig eine Reaktion zu wählen, die möglichst vollständig abläuft. Hinzu kommt, dass nur Polymerketten, die beidseitig modifiziert werden, zur Bildung eines Polyrotaxans geeignet sind. Findet die Reaktion nur an einer Seite der Kette statt, können später die Ringe an der nicht-modifizierten Seite abfädeln.

Zur Berechnung des Substitutionsgrades wird das ¹H-NMR-Spektrum zu Rate gezogen. Es wird auf das Signal des PEG-Rückgrates normiert und anschließend die Integration der Endgruppe betrachtet. Der DS berechnet sich dann wie folgt:

$$DS = \frac{\int \text{Endgruppe (Ist)}}{\int \text{Endgruppe (Soll)}} \quad (17)$$

Dabei ist \int Endgruppe (Soll) die zu erwartende Integration für ein Signal der Endgruppe bei vollständiger Substitution. \int Endgruppe (Ist) beschreibt hingegen die gemessene Integration des gleichen Signals.

Polyethylenglykol wurde zunächst tosyliert und anschließend mit Natriumcyclopentadienid zu Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol umgesetzt. Die Reaktionen sind schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

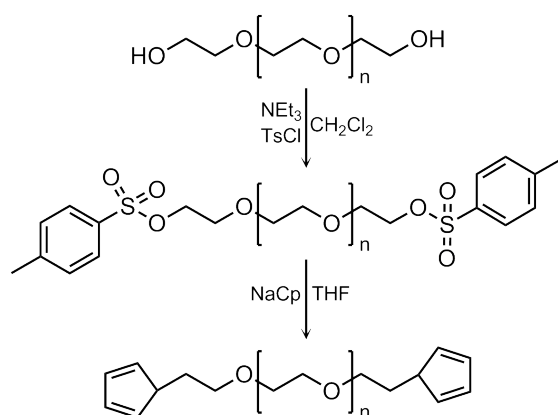


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Modifikation von Polyethylenglykol.

3.3.1 Synthese von Bistosyl-Polyethylenglykol

Polyethylenglykol hat am Kettenende freie OH-Gruppen, die für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Es ist sinnvoll, diese in reaktivere Gruppen zu überführen. Dazu wurden Tosylfunktionalitäten eingeführt. Die Reaktion von Polyethylenglykol mit Tosylchlorid wurde einer Publikation von *Beckham et al.*^[19] nachempfunden und leicht modifiziert. So wurde als Base Triethylamin anstelle von Pyridin eingesetzt, um eine Spaltung der PEG-Kette zu vermeiden.^[47]

Diese Reaktionen konnten sehr erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden Substitutionsgrade von 90 % (für PEG_{10.000}) bzw. 99 % (für PEG_{3.350}) erreicht. Diese wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Beispielhaft ist hier das ¹H-NMR-Spektrum von Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350 Da) abgebildet:

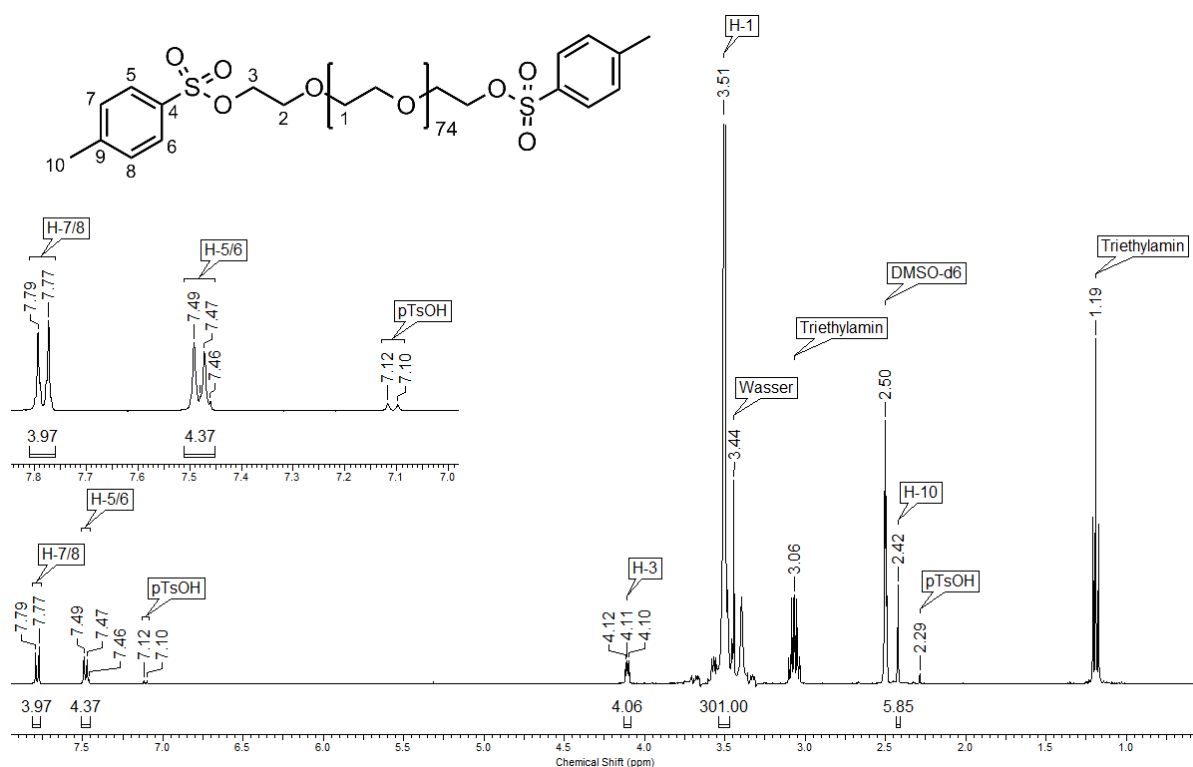


Abbildung 22: ¹H-NMR-Spektrum von Bistosyl-Polyethylen glykol (3.350 Da). Lösemitel: DMSO-*d*₆.

Das Spektrum zeigt die erfolgreiche Tosylierung an beiden Enden des Polyethylen glykols. Bei 3,51 ppm ist das Signal des Rückgrates von Polyethylen glykol zu sehen. Die Integration von 301 entspricht dabei der mittleren Protonenzahl im Rückgrat abzüglich der 4 Protonen, die bei 4,11 ppm zu sehen sind. Dabei handelt es sich um die Protonen, die den Tosylgruppen am nächsten sind. Bei 7,48 bzw. 7,78 ppm sind die aromatischen Protonen zu finden. Hier sind außerdem leichte Verunreinigungen von restlichem freien Tosylchlorid zu sehen. Sie haben chemische Verschiebungen von 7,11 bzw. 7,47 ppm, womit das eine Signal mit einem Peak des Produktes zusammenfällt. Die Methylgruppen des Tosylats erzeugen das Singulett bei 2,42 ppm. Bei 2,29 ppm liegt das Äquivalent des Tosylchlorids. Reste des Triethylamins sind bei 1,19 und 3,06 ppm zu erkennen.

Die Verunreinigungen von freiem Tosylchlorid bzw. Toluolsulfonsäure sowie von restlichem Triethylamin konnten nicht restlos entfernt werden. Das Produkt wurde zweimal in Diethylether gefällt und gewaschen. Weitere Aufreinigung wurde vermieden, weil mehrmaliges Fällern den Substitutionsgrad senkt. Dies zeigten Versuche, das Produkt vollständig von Verunreinigungen zu befreien. Des Weiteren haben die Verunreinigungen

auf die folgende Reaktion keinen Einfluss, sodass die Produkte ohne weitere Aufreinigung verwendet werden konnten.

Der Unterschied im Substitutionsgrad zwischen PEG_{10.000} (90 %) und PEG_{3.350} (99 %) kann durch zwei Theorien erklärt werden. Zum einen ist es denkbar, dass die beiden Ausgangsstoffe eine unterschiedlich große Anzahl an freien OH-Gruppen haben. Möglicherweise entstehen produktionsbedingt auch Polymerketten, die am Kettenende nicht mit einer OH-Gruppe versehen sind. So könnten diese natürlich auch nicht tosyliert werden. In der anderen Theorie spielt der Unterschied in der Kettenlänge eine wichtige Rolle. Die dreimal so lange Kette des PEG_{10.000} ist in Lösung wesentlich unbeweglicher. Zum einen hat sie einen höheren Diffusionskoeffizienten, zum anderen ist die Reaktionsmischung durch das längere Polymer deutlich viskoser. Beide Effekte verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit und können somit zu einem niedrigeren Substitutionsgrad führen. Trotz des geringeren Substitutionsgrades können in den nächsten Schritten noch gute Ergebnisse erzielt werden.

3.3.2 Synthese von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol

Die Synthese von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol wurde entsprechend einer Veröffentlichung von *Barner-Kowollik et al.*^[28] durchgeführt. Es wurde Bistosyl-Polyethylenglycol mit Natriumcyclopentadienid umgesetzt. Dabei wurde aber nicht wie in der Vorlage nur eine Seite des Polyethylenglykols funktionalisiert, sondern beide Enden der Kette. Dies ist zunächst nicht weiter problematisch, wenn die doppelte Menge an Reagenzien eingesetzt wird. Worauf *Barner-Kowollik et al.* allerdings nicht weiter eingehen, ist der Umstand, dass es zur Bildung verschiedener Produkte kommen kann. Prinzipiell sind drei verschiedene Produkte möglich: Bindung an der 1, 2 und 5 Position (siehe Abb. 23).

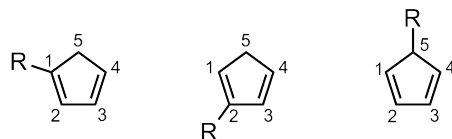


Abbildung 23: Mögliche Strukturen bei der Cyclopentadienisierung von PEG.

Es ist leicht verständlich, dass die Bindungsstellen 3 und 4 den Isomeren an den Stellen 2 bzw. 1 durch Drehung entsprechen. Durch den Mechanismus bedingt bildet sich zunächst

das kinetische Produkt, bei dem das Polyethylenglykol an die Position 5 gebunden ist. Dabei ist es unerheblich, ob die Reaktion nach einem "direkten" S_N2 -Mechanismus am C-5 abläuft oder über einen Angriff am C-2/C-3 (siehe Abb. 24). In letzterem Fall ist die Nummerierung nach der Reaktion neu vorzunehmen.

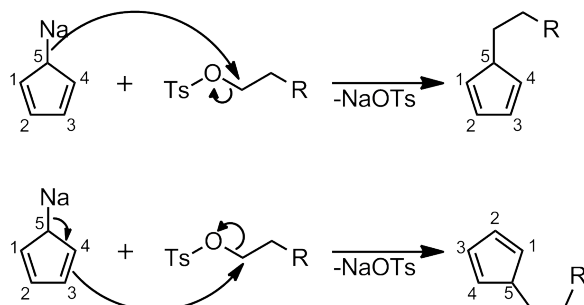


Abbildung 24: Mechanismus der S_N2 -Reaktion mit Natriumcyclopentadienid.

Ist das kinetische Produkt erst gebildet, kann sich durch [1,5]-sigmatrope Umlagerung mit Hydridshift eines der beiden anderen Produkte bilden (siehe Abb 25). Diese sind durch die Hyperkonjugation bei höhersubstituierten Doppelbindungen thermodynamisch stabiler.^[48]

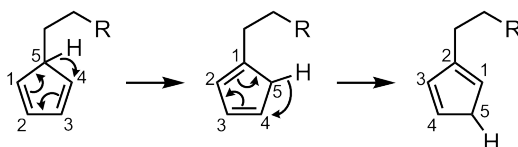


Abbildung 25: [1,5]-sigmatrope Umlagerung an cyclopentadienfunktionalisiertem Polyethylenglykol.

Es lässt sich anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnen, welcher Anteil an Cyclopentadien allylisch (Position 5) und welcher Anteil vinyllisch (Positionen 1 und 2) gebunden ist. Dazu werden einerseits die Signale der Doppelbindungsprotonen (6,0 - 6,5 ppm) und andererseits die Signale der Wasserstoffatome an der Brücke des Cyclopentadiens (2,90 ppm) herangezogen (vgl. Abb. 26 auf Seite 48). Wenn $\int[\delta = 2,9 \text{ ppm}]$ die Integration bei 2,9 ppm, $\int[\delta = 6,0 - 6,5 \text{ ppm}]$ die Integration im Bereich von 6,0 - 6,5 ppm, V der Anteil an vinyllisch gebundenem Cyclopentadien, A der Anteil an allylisch gebundenem Cyclopentadien und DS der gesamte Substitutionsgrad am Polyethylenglykol ist, ergeben sich folgende Formeln:

$$\frac{1}{2} \int [\delta = 2,9 \text{ ppm}] = 2V \cdot DS + 1A \cdot DS \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} \int [\delta = 6 - 6,5 \text{ ppm}] = 3V \cdot DS + 4A \cdot DS \quad (19)$$

Die Faktoren kommen durch die Anzahl der Wasserstoffatome am Cyclopentadien zustande, die in den verschiedenen Fällen variieren (vgl. Abb. 23). Ist PEG vinylichsch gebunden, verfügt Cyclopentadien nur noch über drei vinylichsche Wasserstoffatome und zwei allylichsche. Bei einer allylichschen Bindung des PEG an das Cyclopentadien kann man vier vinylichsche und nur ein allylichsches Proton beobachten. Der Faktor $\frac{1}{2}$ folgt aus der Tatsache, dass die Polyethylenglykolkette auf beiden Seiten substituiert wurde und das Integral dadurch doppelt so groß ist. Löst man diese Formeln nun nach A bzw. V auf, erhält man folgende Ausdrücke:

$$A = \frac{\int [\delta = 2,9 \text{ ppm}]}{2 \cdot DS} - 2V \quad (20)$$

$$V = \frac{\int [\delta = 6 - 6,5 \text{ ppm}]}{6 \cdot DS} - \frac{4}{3}A \quad (21)$$

Durch Einsetzen und Vereinfachen folgen schließlich diese Formeln:

$$A = \frac{2 \int [\delta = 6 - 6,5 \text{ ppm}] - 3 \int [\delta = 2,9 \text{ ppm}]}{10 \cdot DS} \quad (22)$$

$$V = \frac{4 \int [\delta = 2,9 \text{ ppm}] - \int [\delta = 6 - 6,5 \text{ ppm}]}{10 \cdot DS} \quad (23)$$

Zieht man nun das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglycol heran, kann man die dort bestimmten Integrale und den berechneten Substitutionsgrad in die Formeln 22 und 23 einsetzen. Der Substitutionsgrad wurde durch Zusammenfassen der Integrationen bei 6 - 6,5 ppm und bei 2,9 ppm berechnet, da bei den einzelnen Signalen nicht vorhersagbar ist, wie groß das Soll-Integral sein müsste. In der Summe entspricht das Soll-Integral zehn Protonen, unabhängig davon wie das Cyclopentadien an das Polyethylenglykol gebunden ist. Man erhält die in Tabelle 11 dargestellten Werte.

Tabelle 11: DS und Anteile an vinylich und allylich gebundenem PEG-Cp₂.

	$f[2, 9 \text{ ppm}]$	$f[6 - 6, 5 \text{ ppm}]$	DS [%]	Anteil allylich [%]	Anteil vinylich [%]
PEG _{3.350} -Cp ₂	2,56	7,10	96,6	67,5	32,5
PEG _{10.000} -Cp ₂	3,92	4,98	89,0	0,0	100,0 ^a

^a Das rechnerische Ergebnis ist sogar etwas höher als 100 %. Dafür können Messungenauigkeiten verantwortlich sein.

Während in diesen Versuchen PEG_{3.350} zu 2/3 das kinetische Produkt bildet, entsteht bei PEG_{10.000} ausschließlich das thermodynamische Produkt. Ein möglicher Grund hierfür ist das verwendete Lösemittel: Da sich PEG_{3.350} nicht in THF lösen lässt, wurde die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt. Das Lösemittel kann offenbar einen großen Einfluss auf die [1,5]-sigmatrope Umlagerung haben. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wodurch kleinere Schwankungen der Reaktionstemperatur möglich sind.

Für die weiteren Reaktionen ist es von untergeordnetem Interesse, wie die Zusammensetzung von allylich und vinylich gebundenem Cyclopentadien ist. Der +I-Effekt des Polyethylenglykols ist als gering einzustufen und somit sollte er keinen großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Cyclopentadiens haben. Die (*Hetero*)-*Diels-Alder-Reaktion* sollte also nicht davon beeinflusst werden. In dieser Arbeit wird zur einfacheren Handhabung in den folgenden Darstellungen die allyliche, an Position 5 gebundene Struktur verwendet auch wenn alle drei Positionen auftreten können.

Wichtiger ist auch hier wieder der Substitutionsgrad. Nur eine hochsubstituierte Polymerkette kann eine zufriedenstellende Ausbeute an Polyrotaxan liefern. Die in Tabelle 11 dargestellten Werte von 89,0 % (PEG_{10.000}-Cp₂) bzw. 96,6 % (PEG_{3.350}-Cp₂) sind als sehr gut anzusehen. Unter der Voraussetzung, dass beide Seiten unabhängig voneinander substituiert werden, liegt die Wahrscheinlichkeit für eine doppelt substituierte Kette bei 79,2 bzw. 93,3 %.

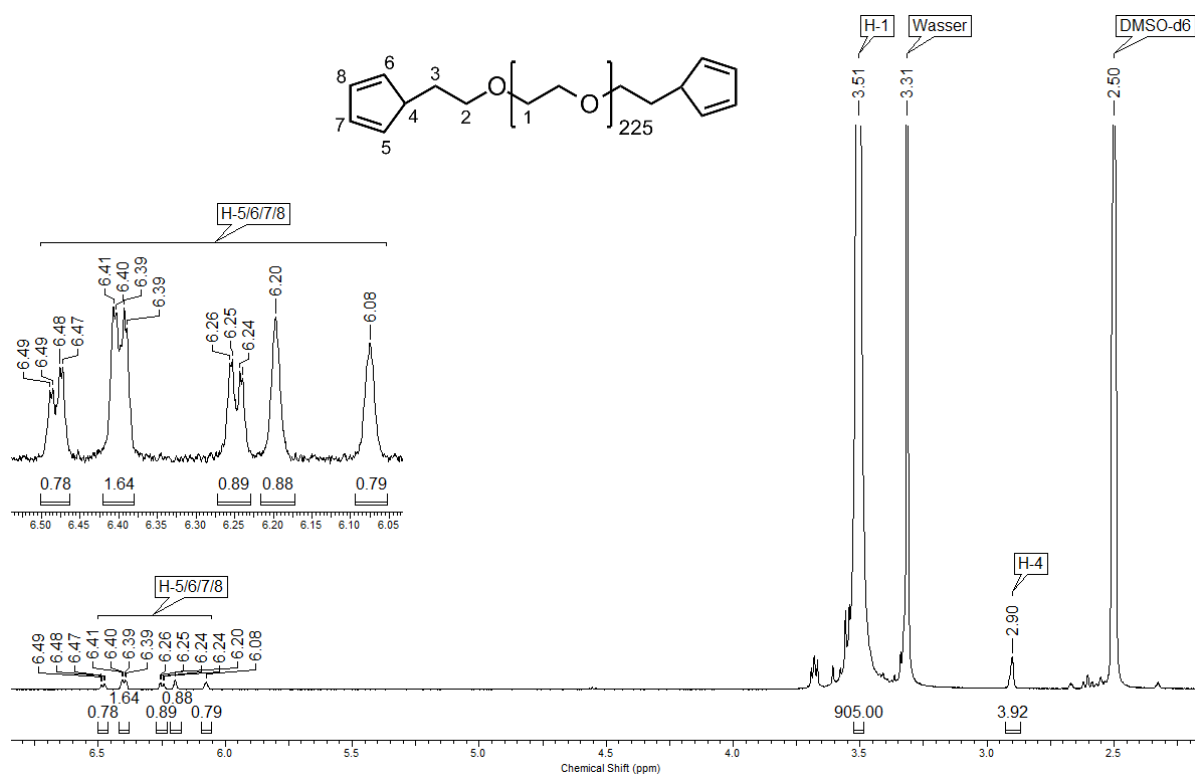


Abbildung 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (10 kDa). Lösemittel: $\text{DMSO-}d_6$.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{PEG}_{3.350}\text{-Cp}_2$ und $\text{PEG}_{10.000}\text{-Cp}_2$ (Abb. 26) zeigen kaum Verunreinigungen. Auch die Überreste von Toluolsulfonsäure und Triethylamin, die bei der Synthese von Bistosyl-Polyethylen glykol zurückblieben, wurden entfernt. Bei 3,51 ppm ist das Rückgrat des Polyethylen glykols zu erkennen. Wie vorher schon beschrieben, sieht man im Bereich zwischen 6,0 und 6,5 ppm die vinylichen Protonen und bei 2,90 ppm die allylichen Protonen der Cyclopentadien-Endgruppen.

3.4 Pseudopolyrotaxane

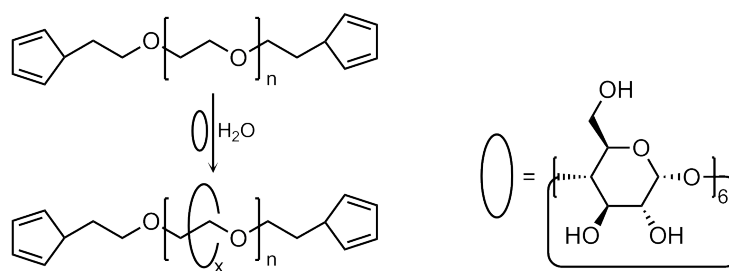


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Reaktion zum Pseudopolyrotaxan.

Das Auffädeln von modifiziertem Polyethylenglykol zum Pseudopolyrotaxan ist durch hydrophobe Wechselwirkungen möglich. Sie sorgen dafür, dass α -Cyclodextrin Polyethylenglykol komplexiert und dadurch auf die Polymerkette auffädelt. Die Darstellung wurde nach einer Publikation von *Beckham et al.*^[19] durchgeführt. Es wird dabei α -Cyclodextrin und das modifizierte Polyethylenglykol in Wasser gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, da die Pseudopolyrotaxan-Moleküle durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des aufgeädelteten α -Cyclodextrins Aggregate bilden.

Beim Auffädeln wird ein großer Überschuss an α -Cyclodextrin eingesetzt. Das freie, nicht aufgeädeltete α -Cyclodextrin wird nach dem Auffädeln aber nicht entfernt. Würde man das Pseudopolyrotaxan aufreinigen, würde sich der Belegungsgrad von α -Cyclodextrin auf der Polymerkette stark verringern. Das Auffädeln ist wie jede Komplexierung reversibel und abhängig von der Komplexbildungskonstante sowie der Konzentration der Edukte und Produkte. Deshalb ist es vorteilhaft bis zur späteren Abstoppreaktion zusätzliches freies α -Cyclodextrin in der Reaktionsmischung zu haben und es erst hinterher, wenn ein Abfädeln durch die Stoppergruppen sterisch nicht mehr möglich ist, zu entfernen.

Aufgrund der Tatsache, dass sich dieser Komplex nur in Wasser bilden kann, das Pseudopolyrotaxan aber in Wasser nicht löslich ist, wird die Analytik des Pseudopolyrotaxans sehr erschwert. In organischen Lösemitteln (z.B. DMSO) wäre das Pseudopolyrotaxan zwar löslich, α -Cyclodextrin würde aber wieder abfädeln. Die typischen Analysemethoden in Lösung sind deshalb nicht durchführbar. Da aber während der Reaktion anhand des Niederschlags deutlich zu erkennen ist, dass das α -Cyclodextrin auffädelt, wurde auf

Analytik in diesem Schritt verzichtet. Die Ergebnisse der Auffädelreaktion (in erster Linie der Belegungsgrad) können somit erst bestimmt werden, wenn die Abstoppreaktion (siehe Abschnitt 3.5) durchgeführt wurde.

3.5 Polyrotaxane

3.5.1 Diels-Alder-Reaktionen zum Abstoppen der Polyrotaxane

Um das Abfädeln von α -Cyclodextrin auch in organischen Lösemitteln zu verhindern, muss das Ende des Polymerfadens mit einer sterisch anspruchsvollen Gruppe versehen werden. Sterisch anspruchsvoll bedeutet in diesem Fall, dass die Endgruppe groß genug sein muss, um α -Cyclodextrin auf der Kette zu halten. Dazu sind die meisten Produkte von [4+2]-Cycloadditionen mit Cyclopentadien in der Lage. In dieser Arbeit werden drei Varianten diskutiert. Zum einen das Abstoppen durch die *Diels-Alder-Reaktion* zwischen zwei Cyclopentadienendgruppen des Pseudopolyrotaxans, zum zweiten das Abstoppen mit monomerem Cyclopentadien und drittens das Abstoppen mit RAFT-Polymeren via *Hetero-Diels-Alder-Reaktion*.

3.5.2 Rotaxanbildung durch *Diels-Alder-Reaktion* zwischen Pseudopolyrotaxanen

Dies ist der simpelste Ansatz, um das Pseudopolyrotaxan abzustoppen. Es wird in Wasser suspendiert und für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die endständig gebundenen Cyclopentadien-Einheiten können miteinander in einer *Diels-Alder-Reaktion* reagieren, ähnlich, wie es auch das monomere Cyclopentadien tut. Die Reaktion verläuft heterogen, was auch die hohe Reaktionsdauer erklärt. Es ist dabei natürlich möglich, dass sich eine ganze Reihe von Pseudopolyrotaxanen verbinden und so ein sehr großes Rotaxan gebildet wird. Des weiteren ist es gut vorstellbar, dass die endständigen PEG-Einheiten eines solchen großen Rotaxans nach außen hin nicht abgestoppt werden. Außer weiteren Pseudopolyrotaxaneinheiten sind keine anderen Moleküle in der Reaktionsmischung vorhanden, die das Pseudopolyrotaxan abstoppen könnten. Deshalb wird das Rotaxan voraussichtlich so aussehen, wie es in Abbildung 28 dargestellt ist.

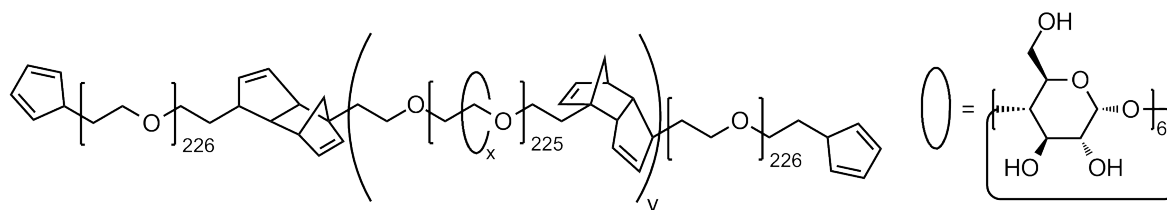


Abbildung 28: Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch *Diels-Alder-Reaktion* zwischen mehreren Pseudopolyrotaxanen.

Die innenliegenden PEG-Einheiten sind großteils mit α -Cyclodextrin komplexiert, während die beiden äußeren PEG-Einheiten frei von α -Cyclodextrin sind. Während der Reaktion sind die endständigen PEG-Einheiten sicherlich auch noch von α -Cyclodextrin eingeschlossen, die jedoch bei der Aufreinigung abfädeln. Da das Auffädeln eine komplexbildende reversible Reaktion ist, wird das Abfädeln begünstigt, wenn in der wässrigen Suspension kein α -Cyclodextrin mehr vorhanden ist. Die inneren PEG-Einheiten bleiben davon unberührt. Die Dicyclopentadien-Brücke zwischen zwei PEG-Einheiten ist sterisch ausreichend, um α -Cyclodextrin auf einem PEG-Abschnitt zu fixieren.

Möglich ist außerdem, dass sich eine verzweigte Spezies bildet. Die oben abgebildete Struktur verfügt in den Dicyclopentadien-Brücken noch über isolierte Doppelbindungen, die (wenn es die sterischen Verhältnisse zulassen) weiterhin als Dienophil für eine *Diels-Alder-Reaktion* zur Verfügung stehen. Der Unterschied zwischen linearer und verzweigter Form ist schwer zu analysieren. Theoretisch könnte man im NMR-Spektrum die Integration der Doppelbindungsprotonen heranziehen, jedoch ist sie im Vergleich zu den anderen Signalen so klein, dass sie nicht detektiert werden.

3.5.3 Rotaxanbildung durch *Diels-Alder-Reaktion* mit monomerem Cyclopentadien

Bei dieser Reaktion wird dem Reaktionsgemisch neben dem in Suspension vorliegenden Pseudopolyrotaxan noch monomeres Cyclopentadien zugesetzt. Dieses ist in Wasser nur wenig löslich, aber da es durch die Reaktion verbraucht wird, kann immer neues Cyclopentadien in Lösung gelangen. Es ist davon auszugehen, dass gelöstes monomeres Cyclopentadien schneller diffundiert als suspendiertes Pseudopolyrotaxan. Nichtsdestotrotz steht die Reaktion zwischen zwei Pseudopolyrotaxanen in Konkurrenz zu dieser Reaktion. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich eine Struktur bildet, wie sie in Abbildung 29 dargestellt ist. Voraussichtlich wird das Polyrotaxan kürzer sein als das, dass aus der Reaktion ohne monomeres Cyclopentadien entsteht.

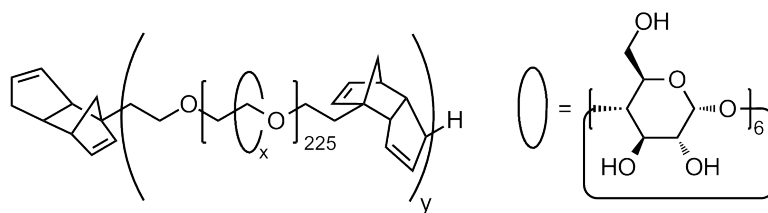


Abbildung 29: Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch *Diels-Alder-Reaktion* mit Cyclopentadien.

Auch in diesem Fall ist eine Verzweigung denkbar, wenngleich noch unwahrscheinlicher als bei der ersten Abstoppreaktion. Durch die schnellere Reaktion mit Cyclopentadien ist die Konzentration an Polyrotaxanen mit Dien-Endgruppe deutlich verringert und es liegen in der Reaktionsmischung viele Dienophile, aber kaum Diene vor. Auch ist die Rotaxanbildung mit dem Abstoppen durch Cyclopentadien nicht zwangsläufig beendet. Hierbei entstehen Endgruppen, die ebenfalls als Dienophil agieren können und somit im Nachhinein nochmal verlängert werden können. Allerdings ist auch hier die Konzentration an Dienen die kritische Größe.

3.5.4 Rotaxanbildung durch Hetero-*Diels-Alder-Reaktion* mit RAFT-Polymeren

Bei dieser Reaktion kommen die zuvor synthetisierten RAFT-Polymere zum Einsatz. Durch die Aufteilung des Kettenübertragungsreagenzes bei der RAFT-Polymerisation bleibt an einem Ende des Polymers eine C-S-Doppelbindung zurück. Diese kann nun per Hetero-*Diels-Alder-Reaktion* mit dem Dien am Pseudopolyrotaxan reagieren. Dabei bildet sich ein Triblock-Copolymer, wobei der mittlere Block als Polyrotaxan vorliegt. Durch die Nebenreaktion, die weiter oben besprochen wurde, kann es auch bei dieser Reaktion dazu kommen, dass mehrere PEG-Einheiten zunächst miteinander reagieren, bevor das RAFT-Polymer an beide Enden addiert wurde. In diesem Fall läge eine Struktur vor, wie sie in Abbildung 30 am Beispiel der Reaktion mit Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz gezeigt ist. Auch dieser Ansatz wurde jeweils fünf Tage bei Raumtemperatur in Wasser gerührt. Das RAFT-Polymer ist dabei in Lösung, das Pseudopolyrotaxan liegt suspendiert vor.

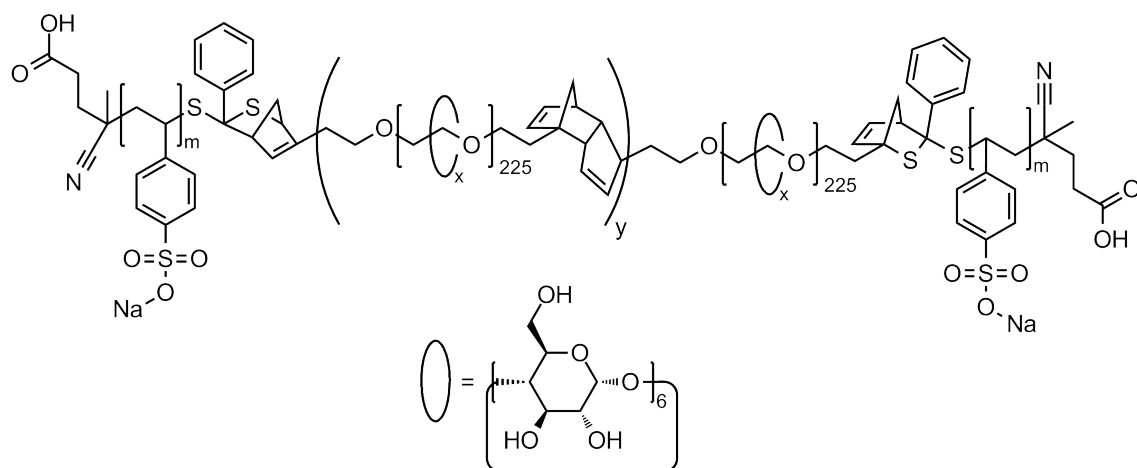


Abbildung 30: Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* mit RAFT-Polymeren (hier: Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz).

Für die Verzweigung gilt hier das gleiche Prinzip wie im letzten Abschnitt. Allerdings ist das RAFT-Polymer komplett gelöst. Die Konzentration an Dienophilen ist also wesentlich größer. Daher ist davon auszugehen, dass weniger Verzweigungen und Kettenverlängerungen auftreten.

3.5.5 Bestimmung des Belegungsgrades

In Abschnitt 1.4 wurde dargelegt, wie der Belegungsgrad von Polyrotaxanen bestimmt werden kann. In der folgenden Tabelle sind die Belegungsgrade der dargestellten Polyrotaxane angegeben:

Tabelle 12: Belegungsgrad verschiedener Rotaxane.

#	Stopper		Belegung mit α -CD	
	Name	M_n (ca.) [g/mol]	absolut	Belegungsgrad [%]
1	ohne	—	22,5	21,4
2	Cyclopentadien	66,10	36,8	35,0
3	PSSNa	17.000	18,9	18,0
4	PDMAA	4.000	30,0	28,5
5	PDMAA	10.000	30,6	29,1

Der Belegungsgrad der in dieser Arbeit hergestellten Rotaxane variiert zwischen 18,0 und 35,0 %. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Wert von 35,0 % für das mit Cyclopentadien abgestoppte Polymer nah an dem Belegungsgrad des Pseudopolyrotaxans liegt, also während der Abstoppreaktion und der Aufreinigung kaum α -Cyclodextrin abgefädelt wurde. Gängige Literaturwerte für vergleichbare Rotaxane liegen bei 32 %.^[19] Es ist anzunehmen, dass mit Cyclopentadien in Wasser gut abgestoppt werden kann, ohne α -Cyclodextrin abfädeln zu lassen.

Wird kein zusätzlicher Stopper eingesetzt, sondern über die Verknüpfung mehrerer PEG-Einheiten abgestoppt, ist der Belegungsgrad deutlich geringer. Dies wird vor allem dadurch verursacht, dass die endständigen Kettenabschnitte bei der Aufreinigung ungehindert abfädeln können. Die Endgruppen dieser endständigen Einheiten sind sterisch nicht anspruchsvoll genug, um α -Cyclodextrin auf der Kette zu halten. Dadurch ergibt sich eine Struktur, in der die mittleren PEG-Abschnitte einen höheren Belegungsgrad haben, die endständigen hingegen keine α -Cyclodextrine tragen. Im Mittel ist dieses Molekül dann mit 21,4 % des maximal möglichen α -Cyclodextrins belegt.

Wie zu erwarten, ist der Belegungsgrad für die beiden Varianten mit PDMAA sehr ähnlich. Die Reagenzien sind sehr ähnlich und somit ergibt sich auch eine ähnliche Reaktion mit ähnlichen Ergebnissen. Der Belegungsgrad ist deutlich höher als bei der Reaktion ohne Stopper. Dies ist leicht verständlich, da es hier keine endständigen PEG-Einheiten gibt, die nach der Reaktion noch abfädeln können. Dies wird durch die PDMAA-Stopper verhindert. Über die niedrigere Belegung im Vergleich zur Abstopfung mit Cyclopentadien kann nur spekuliert werden. Es ist denkbar, dass Teile der PDMAA-Moleküle selbst

von α -Cyclodextrin komplexiert werden und dadurch das Komplexbildegleichgewicht in Richtung der abgefädelteten Komponenten verschoben wird. Eine solche Komplexbildung könnte an der Seitenkette des Dimethylacrylamids stattfinden.

Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz erhöht die Salzkonzentration der Reaktionsmischung beträchtlich. Dies kann einen Einfluss auf den Belegungsgrad haben. Es sind Arbeiten bekannt, die durch Einstellung der Salzkonzentration bestimmter Ionen den Belegungsgrad in beiden Richtungen beeinflussen können.^[49,50] Hintergrund ist das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den α -Cyclodextrin-Molekülen. Bei einer geringen Konzentration von Calciumrhodanid werden beispielsweise zunächst die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den α -Cyclodextrinen verschiedener Rotaxane aufgebrochen. Dadurch wird die Aggregation minimiert und die Rotaxane bleiben bei gleicher Belegung länger in Lösung. Sie stehen so länger für die Auffädereaktion zur Verfügung. Bei einer höheren Konzentration an Calciumrhodanid werden auch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen α -Cyclodextrinen des gleichen Rotaxans aufgebrochen. Dadurch können nicht mehr so viele Makrocyclen aufgeädelt werden und der Belegungsgrad wird reduziert. Calciumrhodanid ist gut geeignet, um den Belegungsgrad zu erhöhen, da es die Wasserstoffbrücken erst zwischen den Rotaxanen angreift. Andere Ionen brechen die Wasserstoffbrückenbindungen unspezifischer auf. Dadurch kann durch eine hohe Salzkonzentration, wie sie bei der Rotaxanbildung mit PSSNa vorliegt, eine Verringerung des Belegungsgrades beobachtet werden. Dies ist deutlich zu erkennen, da sich der Belegungsgrad auf 18,0 % reduziert hat. Die ähnliche Reaktion mit PDMAA lieferte 28,5 bzw. 29,1 %.

3.5.6 Bestimmung der molaren Masse

Die Bestimmung der Molmasse stellte sich bei dieser Arbeit als schwierig heraus, da mit verschiedenen Methoden wie Gel-Permeations-Chromatographie oder dynamische Lichtstreuung keine brauchbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Eine Schwierigkeit ist die beschränkte Auswahl des Lösemittels. Alle Polyrotaxane aus dieser Arbeit sind nur in DMSO löslich. Es soll dennoch der Versuch unternommen werden, für einige Proben die Molmasse zu bestimmen. Dazu wird die NMR-Spektroskopie herangezogen.

Das Vorgehen wird zunächst am Beispiel eines Polyrotaxans, das mit Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz abgestoppt wurde, erläutert. Dazu ist das entsprechende ^1H -

NMR-Spektrum in der folgenden Abbildung 31 dargestellt:

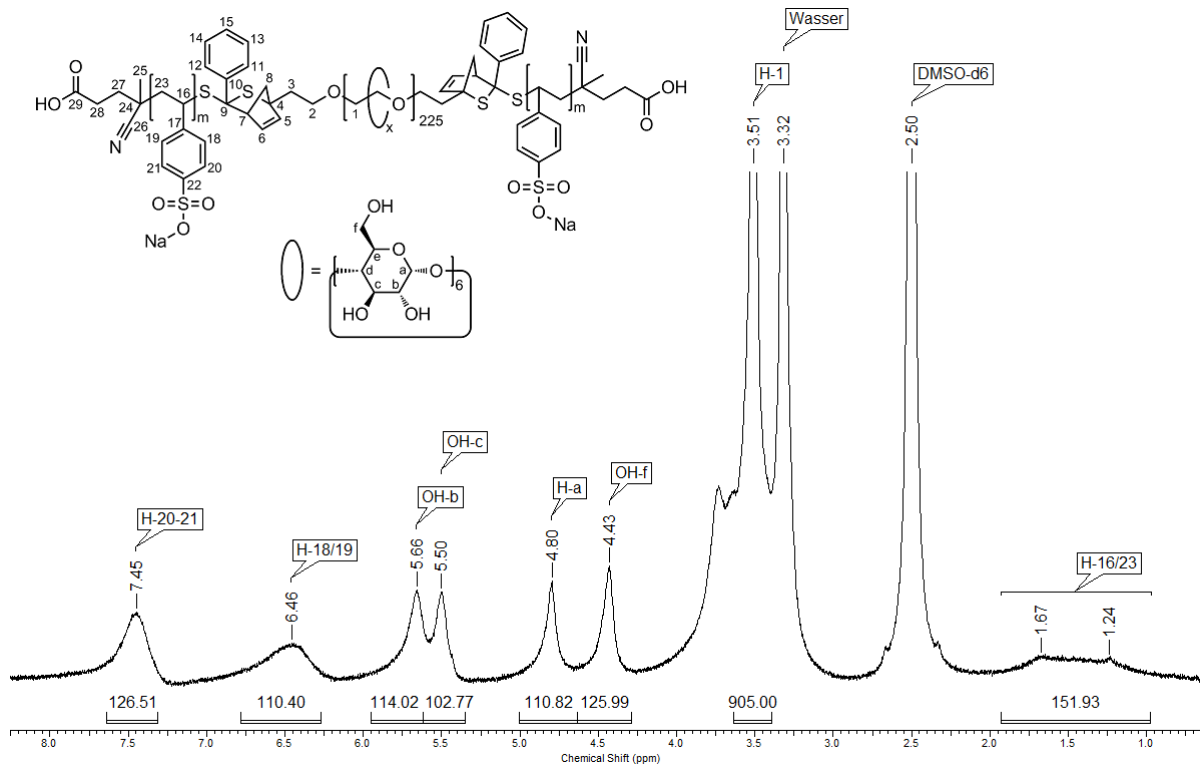


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum eines Polyrotaxans mit PSSNa-Endgruppen. Lösemittel: $\text{DMSO-}d_6$.

Die Integration im Spektrum ist auf das Polyethylenglykol-Rückgrat normiert. Wie zuvor bereits erklärt, entsprechen 905 Protonen der mittleren Zahl an Protonen in einer PEG-Kette. Die Signale bei 7,45 ppm (zwei Protonen), 6,46 ppm (zwei Protonen) und zwischen 1,0 bis 2,0 ppm (drei Protonen) stammen vom Endgruppenpolymer. Sie alle entstammen den Wiederholeinheiten des Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalzes. Daraus lässt sich nun die Zahl der Wiederholeinheiten pro PEG-Kette berechnen. Unter der Berücksichtigung, dass pro Polyrotaxan zwei Endgruppen vorhanden sind, ergibt sich somit ein theoretischer P_n für Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz von:

$$P_n \text{ (theo)} = \frac{\frac{126,51}{2} + \frac{110,40}{2} + \frac{151,93}{3}}{905} : 2 = 28,2 \quad (24)$$

Dieser Wert wurde unter der Annahme berechnet, dass nur eine PEG-Kette pro Polyrotaxan vorhanden ist. Wie aber in Abschnitt 3.5.1 beschrieben wurde, findet immer auch

die Nebenreaktion statt, bei der die Pseudopolyrotaxane untereinander reagieren. Mithilfe des tatsächlichen Polymerisationsgrades des Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz, der in Abschnitt 3.2.2 bestimmt wurde, kann nun das richtige Verhältnis zwischen Polyethylenglykol und Endgruppen bestimmt werden und daraus auch die Molmasse des Polyrotaxans berechnet werden:

$$N_{PEG} = \frac{P_n \text{ (echt)}}{P_n \text{ (theo)}} \quad (25)$$

Dabei bezeichnen die Variablen folgende Werte:

N_{PEG} : Anzahl PEG-Einheiten pro Rotaxan

P_n (echt): Tatsächlicher P_n , der in Abschnitt 3.2.2 bestimmt wurde

P_n (theo): Theoretischer P_n , der aus dem Spektrum des Polyrotaxans ausgelesen wurde

Als P_n (echt) wurden die P_n ausgewählt, die mittels GPC im Falle von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz und mittels NMR-Spektroskopie im Falle von Poly-(N,N-Dimethylacrylamid) bestimmt wurden. P_n (theo) wurde für alle drei Proben auf dem oben beschriebenen Weg bestimmt. Die Berechnung der Molmasse des Polyrotaxans folgt Gleichung 26:

$$M = (10.000 + \alpha CD/PEG \cdot 972,84) \cdot N_{PEG} + 2 \cdot P_n \text{ (echt)} \cdot M_{\text{Wiederholeinheit}} \quad (26)$$

Dabei ist 10.000 die Molmasse von Polyethylenglykol, $\alpha CD/PEG$ ist die absolute Anzahl an α -Cyclodextrin pro PEG-Kette, 972,84 ist die Molmasse von α -Cyclodextrin und $M_{\text{Wiederholeinheit}}$ ist die Molmasse der Wiederholeinheit des RAFT-Polymers (206,19 für PSSNa bzw. 99,13 für PDMAA). Alle Molmassen sind in g/mol angegeben. Die Resultate dieser Berechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengetragen:

Tabelle 13: Bestimmung der Molmasse der mit RAFT-Polymeren abgestoppten Polyrotaxane.

#	P_n (echt)	P_n (theo)	N_{PEG}	Belegungsgrad		$M_{\text{Polyrotaxan}}$ g/mol
				$\alpha\text{CD}/\text{PEG}$	[%]	
1	65	28,2	2,3	18,9	18,0	92.094
2	103	20,3	5,1	30,6	29,1	223.242
3	43	3,1	13,9	30,0	28,5	553.199

Das Verhältnis der Anzahl von Polyethylenglykol-Ketten zu den Endgruppen ist sehr unterschiedlich. Während das mit PSSNa abgestoppte Polyrotaxan nur 2,3 PEG-Ketten pro Rotaxan aufweist, kommen bei den Polyrotaxanen mit PDMAA 5,1 bis 13,9 PEG-Ketten auf ein Molekül. Daraus resultiert auch eine enorme Steigerung der Molmasse auf bis zu ca. 553.000 g/mol. Offenbar ist die Abstoppreaktion mit PDMAA langsamer als die mit PSSNa. Dadurch können mehr PEG-Ketten miteinander reagieren, bevor diese mit dem RAFT-Polymer abgestoppt werden. Dies erklärt allerdings nicht den Unterschied zwischen den beiden PDMAA-Endgruppen. Eine Möglichkeit wäre, dass die längere Endgruppe das Rotaxan besser abschirmt und dadurch weitere Angriffe von PEG, die zu Verzweigungen führen würden, unterbunden werden. Bei dem kürzeren PDMAA könnte ein solcher Abschirmungseffekt deutlich kleiner ausfallen und die weitere Verzweigung möglich machen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen, neuartige Polyrotaxane zu synthetisieren. Diese basieren auf einem Pseudopolyrotaxan bestehend aus cyclopentadienfunktionalisiertem Polyethylenglykol und α -Cyclodextrin, das via *Diels-Alder-Reaktion* mit verschiedenen Dienophilen abgestoppt wurde. Dadurch entstanden unter anderem Triblock-Copolymere, die im mittleren Block rotaxaniert sind.

Bei der Darstellung der Polyrotaxane wurde festgestellt, dass der Belegungsgrad je nach verwendeter Stoppergruppe variiert. So wurde bei der Abstoppreaktion mit monomere Cyclopentadien ein Belegungsgrad von 35,0 %, bei Verwendung von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz als Endgruppe ein Belegungsgrad von 18,0 % erreicht.

Bei der Bestimmung der Molmasse der Polyrotaxane wurde festgestellt, dass als Nebenreaktion immer auch eine *Diels-Alder-Reaktion* zwischen zwei oder mehreren Pseudopolyrotaxanen abläuft. Dadurch ergeben sich teilweise sehr große Strukturen mit bis zu 14 Polyethylenglykol-Einheiten pro Polyrotaxan.

Diese Nebenreaktionen zu verringern oder gar zu verhindern, stellt eine der zukünftigen Herausforderungen dar. Damit könnten definiertere Polyrotaxane dargestellt werden. Dadurch und durch eine Variation der Blocklängen des Polyrotaxans sowie durch die Verwendung weiterer wasserlöslicher Polymere könnte ein wasserlösliches Polyrotaxan auf α -Cyclodextrinbasis dargestellt werden. Dies hätte ein großes Potential beispielsweise als Wirkstofftransporter in einer medizinischen Anwendung.

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Polyethylenglykol wurde mit einer molaren Masse von 3.350 bzw. 10.000 g/mol von der Firma *Fluka* erhalten. Zur Entfernung von Wasser wurde Polyethylenglykol in Toluol gelöst und das Toluol-Wasser-Gemisch abdestilliert. *N,N*-Dimethylacrylamid (*Alfa Aesar*) wurde vor der Polymerisation destilliert. Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz (*Sigma-Aldrich*), Pyridin, Kohlenstoffdisulfid (*Sigma-Aldrich*), α -Cyclodextrin (*Wacker-Chemie*), α -Methylstyrol, AIBN (*Acros Organics*) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle anderen Chemikalien wurden über das *Zentrale Chemikalienlager der Universität des Saarlandes (ZChL der UdS)* bezogen. Dichlormethan und Tetrahydrofuran wurden vor der Benutzung mit gängigen Methoden absolutiert.

Natriumcyclopentadienid wurde wie folgt erhalten: Dicyclopentadien (*ZChL der UdS*) wurde bei 190 °C gecrackt. Cyclopentadien wurde abdestilliert (Siedepunkt 40 °C), im eisgekühlten Kolben aufgefangen und bei -18 °C maximal drei Tage gelagert. Natrium wurde unter Stickstoffatmosphäre in Tetrahydrofuran mit Cyclopentadien im Verhältnis 1:1 versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung von Natriumcyclopentadienid wurde nicht weiter aufgearbeitet.

5.2 Methoden und Geräte

¹H-NMR-Spektroskopie

Zur NMR-Spektroskopie wurde ein Spektrometer des Typs *Magnet System 400 MHz Ultra shield plus* (¹H: 400.00 MHz) der Firma *Bruker BioSpin* eingesetzt. Alle Spektren wurden in deuterierten Lösemitteln aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wurde in parts per million (ppm) in Relation zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Die Spektren wurden mithilfe der Software *ACDLABS 10.0* der Firma *Advanced Chemistry Development inc.* ausgewertet.

Gel-Permeations-Chromatographie

Zur Untersuchung der Molmassen der Polymere wurde die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) eingesetzt. Es wurde eine SDV Säule der Firma *PSS* mit einer Partikel-

größe von 10^5 \AA gewählt (Trennbereich: 1.000 bis 1.000.000 Da). Zur Detektion wurde ein RI-Detektor 2410 der Firma *Waters* verwendet. Der Fluss wurde mit einer HPLC-Pumpe vom Modell *1515 Isocratic HPLC Pump* der Firma *Waters* auf 1 mL/min geregelt. Die Molmassen wurden relativ zu Polystyrolstandards ($M_n = 1.620 \text{ Da}$ bis 1.090 kDa , $D_M = 1,04$ bis $1,06$) ermittelt. Als Laufmittel wurde Dimethylacetamid mit 5 % Lithiumbromid eingesetzt.

UV/Vis-Spektroskopie

Für die UV/Vis-Spektroskopie wurde ein Evolution 220 UV/vis Spectrophotometer der Marke Thermo Scientific verwendet.

Viskosimetrie

Die Untersuchungen der Viskosität wurden mit einem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter (Typ 53201/0a; App. Nr. 1013211, $K = 0,005176 \text{ mm}^2/\text{s}^2$), einem Thermostat CT 52 und einem Viskositätsmessgerät AVS 350 mit Messstativ Typ AVS/S von der Firma Schott durchgeführt.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Dithiobenzoessäure

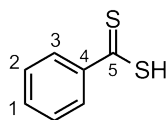


Abbildung 32: Struktur von Dithiobenzoessäure.

Unter Stickstoff werden zu 2,43 g (100 mmol) Magnesiumspähnen in 100 mL abs. Tetrahydrofuran 10,05 mL (100 mmol) Brombenzol langsam zugetropft. Es bildet sich eine dunkelbraune Lösung. Es wird 30 min bei Raumtemperatur und 30 min unter Rückfluss gerührt. Bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ werden 2,35 mL (100 mmol) Kohlenstoffdisulfid zugegeben. Es wird 3 Stunden bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 150 mL Eiswasser gegeben und mit Salzsäure angesäuert. Die pinkfarbene Lösung wird mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des organischen Lösemittels erhält man das Produkt als violettes Öl.

Ausbeute: 8,10 g (52,5 mmol, 53 %).

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 7,66 (dd, 1H, H-1); 7,47 (t, 2H, H-2); 7,43-7,33 (m, 2H, H-3).

5.3.2 Cumyldithiobenzoat

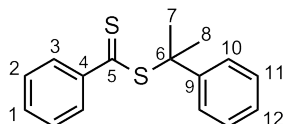


Abbildung 33: Struktur von Cumyldithiobenzoat.

0,9 g (5,8 mmol) Dithiobenzoessäure, 1,23 g (10,4 mmol) α -Methylstyrol und 0,02 g (0,1 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure werden unter Stickstoff in 1,2 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und fünf Stunden auf 70 °C erhitzt. Tetrachlorkohlenstoff und überschüssiges α -Methylstyrol werden bei 20 mbar und 40 °C abdestilliert. Man erhält das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, $R_f = 0,37$) als violettes Öl.

Ausbeute: 0,90 g (3,30 mmol, 57 %).

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 7,81-7,20 (m, 10H, Aromaten-H); 1,97 (s, 6H, H-7/8).

5.3.3 Di(thiobenzoyl)disulfid

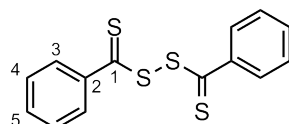


Abbildung 34: Struktur von Di(thiobenzoyl)disulfid.

0,880 g (36,2 mmol) Magnesiumspähne werden in 60 mL abs. THF mit einem Jodkristall versetzt. Dazu werden 4,77 g (30,4 mmol) Brombenzol in 10 mL abs. THF langsam zugetropft. Das Gemisch wird 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, auf 0 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 5,92 g (77,8 mmol) Kohlenstoffdisulfid in 30 mL abs. THF versetzt. Es wird 30 min bei 0 °C gerührt, 30 min zum Rückfluss erhitzt und anschließend HCl-Lösung (10 %) zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische

Phase mit Natronlauge (10 %) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Diethylether gewaschen und mit einer Lösung von 10,1 g (30,6 mmol) Kaliumhexacyanidoferrat(III) in 140 mL dest. Wasser versetzt. Der violette Niederschlag wird mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,66 g (15,2 mmol, 99 %).

¹H-NMR: δ /ppm (CDCl₃, 400 MHz) = 8,10 (d, 4H, H-3); 7,62 (t, 2H, H-5); 7,46 (t, 4H, H-4).

5.3.4 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure

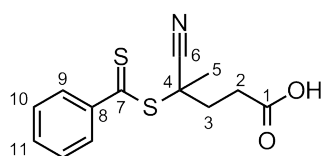


Abbildung 35: Struktur von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.

3,01 g (9,82 mmol) Di(thiobenzoyl)disulfid und 4,09 g (14,6 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyano-pentansäure) werden in 55 mL Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird mittels *freeze-pump-thaw*-Methode dreimal entgast und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird weitestgehend eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, *n*-Hexan/EE 3:2, $R_f = 0,42$). Man erhält einen pinkfarbenen Feststoff.

Ausbeute: 3,12 g (11,2 mmol, 57 %).

¹H-NMR: δ /ppm (CDCl₃, 400 MHz) = 7,92 (dd, 2H, H-9); 7,58 (t, 1H, H-11); 7,41 (t, 2H, H-10); 2,78-2,42 (m, 4H, H-2/3); 1,95 (s, 3H, H-5).

5.3.5 RAFT-Polymerisation von Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz

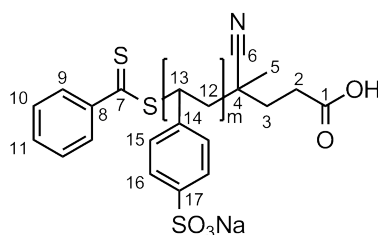


Abbildung 36: Struktur von Poly-(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz).

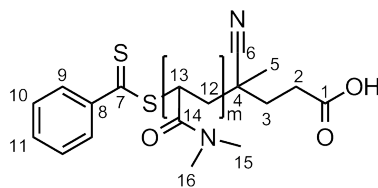
Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz, 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) werden in dest. Wasser (6 mL / g Monomer) gelöst. Die Lösung wird mittels *freeze-pump-thaw*-Methode dreimal entgast und dann schnell auf 70 °C erwärmt. Nach Ende der Reaktionsdauer wird das Reaktionsgemisch ultrafiltriert und lyophilisiert. Man erhält ein rosafarbenen watteartigen Feststoff.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Stoffmengenverhält. CTA / Initiator	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	50 / 1	5 / 1	24	51	72
2	100 / 1	5 / 1	48	89	66
3	150 / 1	5 / 1	18	99	95
4	^a 150 / 1	10 / 1	19	70	65
5	^{ab} 150 / 1	10 / 1	25	80	72

^a Lösemittel DMSO

^b Radikalstarter AIBN und CTA Cumyldithiobenzoat anstelle von ACP und CTP

¹H-NMR: δ /ppm (D₂O, 400 MHz) = 7,51 (m, 2H, H-16); 6,60 (m, 2H, H-15); 1,40 (m, 3H, H-12/13).

5.3.6 RAFT-Polymerisation von *N,N*-DimethylacrylamidAbbildung 37: Struktur von Poly-(*N,N*-Dimethylacrylamid).

N,N-Dimethylacrylamid, 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) werden in dest. Wasser (6 mL / g Monomer) gelöst. Die Lösung wird mittels *freeze-pump-thaw*-Methode dreimal entgast und dann schnell auf 70 °C erwärmt. Nach Ende der Reaktionsdauer wird das Reaktionsgemisch ultrafiltriert und lyophilisiert. Man erhält ein zähes bis glasartiges orange-rotes Granulat.

#	Stoffmengenverhält. Monomer / CTA	Stoffmengenverhält. CTA / Initiator	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	50 / 1	5 / 1	24	64	54
2	100 / 1	5 / 1	18	64	65
3	100 / 1	5 / 1	20	63	61
4	^a 100 / 1	5 / 1	20	79	83
5	150 / 1	5 / 1	43	18	16
6	150 / 1	5 / 1	67	25	24

^a Zugabe von 2 Äq RAMEB (bezogen auf CTA)

¹H-NMR: δ /ppm (D₂O, 400 MHz) = 7,97 (m, 2H, H-9); 7,67 (m, 1H, H-11); 7,50 (m, 2H, H-10); 3,20-2,80 (m, P_n·6H, H-15/16); 2,61 (m, P_n·1H, H-13); 1,80-1,30 (m, P_n·2H, H-12).

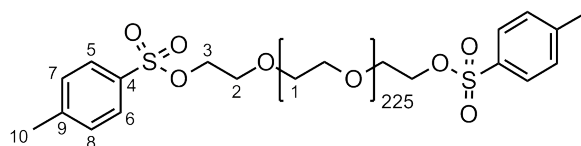
5.3.7 Bistosyl-Polyethylenglykol (10.000) (PEG_{10.000}-Ts₂)

Abbildung 38: Struktur von Bistosyl-Polyethylenglykol (10.000).

5,00 g (0,50 mmol) Polyethylenglykol (10 kDa) werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 15 mL abs. Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0,69 mL (5,00 mmol) Triethylamin versetzt. 1,53 mg (8,00 mmol) Tosylchlorid werden ebenfalls in 15 mL abs. Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Beide Lösungen werden vereinigt und über Nacht gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur steigt. Das Produkt wird aus Diethylether ausgefällt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 5,00 g (0,49 mmol, 99 %).

Substitutionsgrad: 90 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 7,78 (m, 4H, H-7/8); 7,48 (m, 4H, H-5/6); 4,11 (m, 4H, H-3); 3,51 (m, 905H, H-1); 2,42 (s, 6H, H-10).

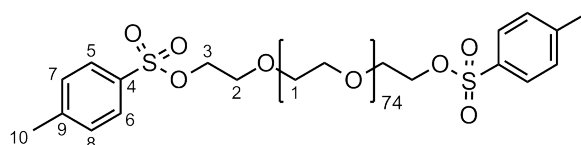
5.3.8 Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350) (PEG_{3.350}-Ts₂)

Abbildung 39: Struktur von Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350).

1,67 g (0,50 mmol) Polyethylenglykol (3.350 Da) werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 15 mL abs. Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0,69 mL (5,00 mmol) Triethylamin versetzt. 1,53 mg (8,00 mmol) Tosylchlorid werden ebenfalls in 15 mL abs. Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Beide Lösungen werden vereinigt und über

Nacht gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur steigt. Das Produkt wird aus Diethylether ausgefällt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1,67 g (0,49 mmol, 99 %).

Substitutionsgrad: 99 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 7,78 (m, 4H, H-7/8); 7,48 (m, 4H, H-5/6); 4,11 (m, 4H, H-3); 3,51 (m, 301H, H-1); 2,42 (s, 6H, H-10).

5.3.9 Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000) (PEG_{10.000}-Cp₂)

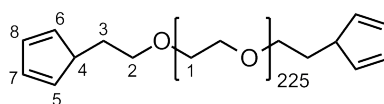


Abbildung 40: Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000).

5,00 g (0,50 mmol) Bistosyl-Polyethylenglykol (10 kDa) werden unter Stickstoff-Atmosphäre und leichtem Erwärmen in 60 mL abs. THF gelöst. Die abgekühlte Lösung wird mit 15 mL (12,5 mmol) Natriumcyclopentadienid-Lösung (0,83 mol/L in abs. THF) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird eingengt und in Diethylether getropft. Der Niederschlag wird filtriert, in Dichlormethan gelöst, erneut aus Diethylether ausgefällt und mit Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt als hellbraunes Pulver.

Ausbeute: 3,95 g (0,39 mmol, 78 %).

Substitutionsgrad: 85 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 6,49-6,08 (m, 6/8H, H-5/6/7/8); 3,51 (m, 905H, H-1); 2,90 (m, 2/4H, H-4).

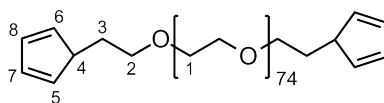
5.3.10 Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350) (PEG_{3.350}-Cp₂)

Abbildung 41: Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350).

0,80 g (0,25 mmol) Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350 Da) werden unter Stickstoff-Atmosphäre in 20 mL abs. Dichlormethan gelöst, mit 10 mL (12,5 mmol) Natriumcyclopentadienid-Lösung (1,25 mol/L in abs. THF) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 20 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird eingengt und in Diethylether getropft. Der Niederschlag wird filtriert, in Dichlormethan gelöst, erneut aus Diethylether ausgefällt und mit Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt als hellbraunes Pulver.

Ausbeute: 0,68 g (0,20 mmol, 79 %).

Substitutionsgrad: 98 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 6,49-5,97 (m, 6/8H, H-5/6/7/8); 3,50 (m, 301H, H-1); 2,90 (m, 2/4H, H-4).

5.3.11 Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan

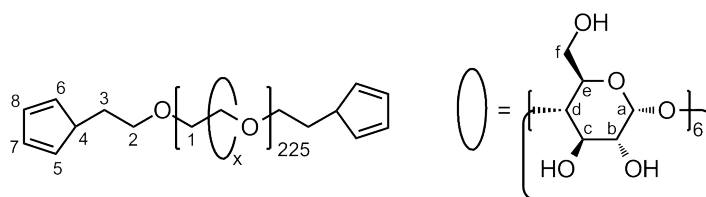


Abbildung 42: Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan.

3,68 g (0,37 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10 kDa) werden in 80 mL dest. Wasser gelöst. α -Cyclodextrin wird bei 50 °C in 290 mL dest. Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Beide Lösungen werden vereinigt, 10 min kräftig gerührt und über Nacht stehen gelassen. Es bildet sich eine feste Masse, die durch die

Zugabe von ca. 200 mL dest. Wasser und Rühren zu einem Brei verflüssigt und lyophilisiert wird. Man erhält eine voluminöse, weiße und watteartige Substanz.

Das überschüssige α -Cyclodextrin wird nicht abgetrennt, um einen möglichst hohen Belegungsgrad zu erhalten. Deshalb kann keine Ausbeute bestimmt und keine NMR-Auswertung vorgenommen werden.

5.3.12 Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350)-Pseudopolyrotaxan

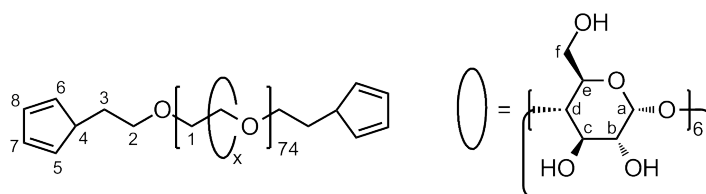


Abbildung 43: Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol(3350)-Pseudopolyrotaxan.

0,80 g (0,25 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (3.350 Da) werden in 20 mL dest. Wasser gelöst. α -Cyclodextrin wird bei 50 °C in 60 mL dest. Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Beide Lösungen werden vereinigt, 10 min kräftig gerührt und über Nacht stehen gelassen. Es bildet sich eine feste Masse, die durch die Zugabe von ca. 50 mL dest. Wasser und Rühren zu einem Brei verflüssigt und lyophilisiert wird. Man erhält eine voluminöse, weiße und watteartige Substanz.

Das überschüssige α -Cyclodextrin wird nicht abgetrennt, um einen möglichst hohen Belegungsgrad zu erhalten. Deshalb kann keine Ausbeute bestimmt und keine NMR-Auswertung vorgenommen werden.

5.3.13 Rotaxanbildung ohne Stopper

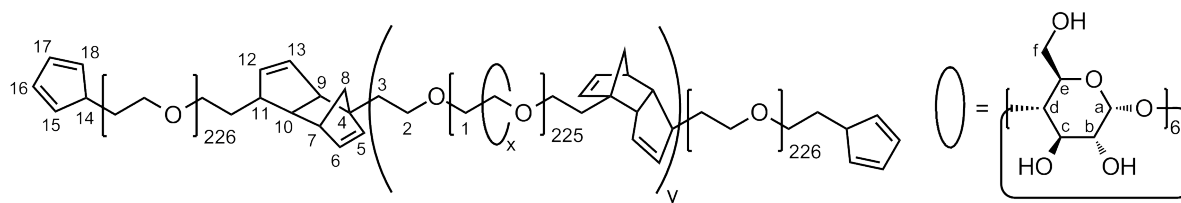


Abbildung 44: Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt ohne weitere Reagenzien.

1,20 g (0,01 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan (8,3 Gew%, Rest: α -Cyclodextrin) werden in 30 mL dest. Wasser für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges α -Cyclodextrin wird via Ultrafiltration (20 kDa) abgetrennt. Das Produkt wird durch Lyophilisieren als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,18 g (5,65 μ mol, 57 %). ^a

Belegungsgrad: 21 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 5,62 (bs, x·6H, OH-b); 5,49 (bs, x·6H, OH-c); 4,80 (d, x·6H, H-a); 4,43 (bs, x·6H, OH-f); 3,51 (s, 905H, H-1).

^a Bezogen auf PEG-Ketten.

5.3.14 Rotaxanbildung mit Cyclopentadien

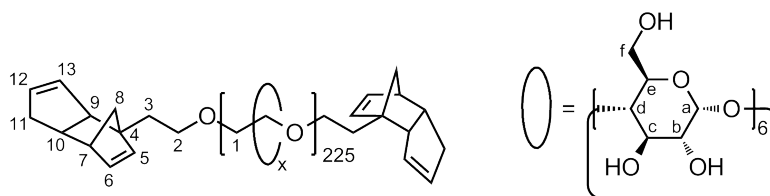


Abbildung 45: Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Cyclopentadien.

1,20 g (0,01 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan (8,3 Gew%, Rest: α -Cyclodextrin) und 1,00 mL (12,1 mmol) Cyclopentadien werden in 30 mL dest. Wasser für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges α -Cyclodextrin und Cyclopentadien werden via Ultrafiltration (20 kDa) abgetrennt. Das Produkt wird durch Lyophilisieren als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,17 g (3,71 μ mol, 37 %). ^a

Belegungsgrad: 35 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO-*d*₆, 400 MHz) = 5,64 (bs, x·6H, OH-b); 5,49 (bs, x·6H, OH-c); 4,80 (d, x·6H, H-a); 4,45 (bs, x·6H, OH-f); 3,51 (s, 905H, H-1).

^a Bezogen auf PEG-Ketten.

5.3.15 Rotaxanbildung mit Poly-(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz)

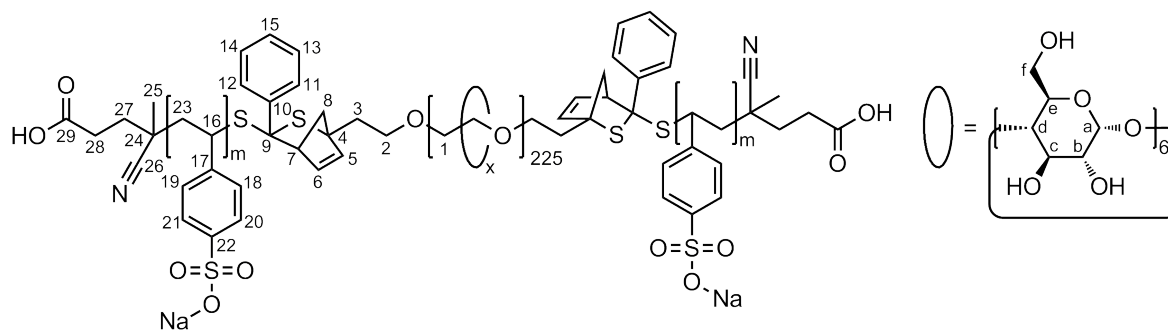


Abbildung 46: Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Poly-(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz).

1,20 g (0,01 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan (8,3 Gew%, Rest: α -Cyclodextrin) und 1,72 g (0,10 mmol) Poly-(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz) ($M_n \approx 17.200$ g/mol) werden in 30 mL dest. Wasser für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges α -Cyclodextrin und Polymer werden via Ultrafiltration (20 kDa) abgetrennt. Das Produkt wird durch Lyophilisieren als hell-rosa Pulver erhalten.

Ausbeute: 1,95 g (57,0 μ mol, 57 %).^a

Belegungsgrad: 18 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO- d_6 , 400 MHz) = 7,45 (bs, m·4H, H-20/21); 6,46 (bs, m·4H, H-18/19); 5,66 (bs, x·6H, OH-b); 5,50 (bs, x·6H, OH-c); 4,80 (bs, x·6H, H-a); 4,43 (bs, x·6H, OH-f); 3,51 (s, 905H, H-1); 1,90-1,00 (m, m·6H, H-16/23).

^a Bezogen auf PEG-Ketten.

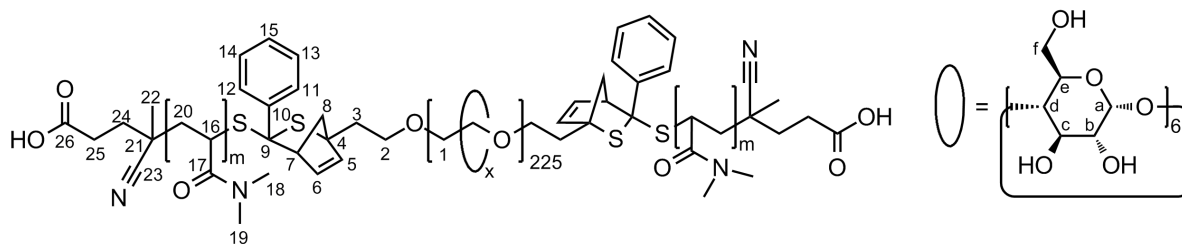
5.3.16 Rotaxanbildung mit Poly-(*N,N*-Dimethylacrylamid)

Abbildung 47: Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Poly-(*N,N*-Dimethylacrylamid).

1,20 g (0,01 mmol) Biscyclopentadienyl-Polyethylenglykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan (8,3 Gew%, Rest: α -Cyclodextrin) und 1,00 g (0,10 mmol) Poly-(*N,N*-Dimethylacrylamid) ($M_n \approx 10.000$ g/mol) werden in 30 mL dest. Wasser für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges α -Cyclodextrin und Polymer werden via Ultrafiltration (20 kDa) abgetrennt. Das Produkt wird durch Lyophilisieren als hell-rosa Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,62 g (14,8 μ mol, 15 %).^a

Belegungsgrad: 29 %.

¹H-NMR: δ /ppm (DMSO- d_6 , 400 MHz) = 5,65 (bs, x·6H, OH-b); 5,50 (bs, x·6H, OH-c); 4,80 (d, x·6H, H-a); 4,43 (bs, x·6H, OH-f); 3,51 (s, 905H, H-1); 2,80 (m, m·12H, H-18/19); 1,65-1,05 (m, m·6H, H-16/20).

^a Bezogen auf PEG-Ketten.

Abkürzungsverzeichnis

[η]	<i>Staudinger</i> -Index oder Grenzviskosität [mL/g]
°C	Grad Celsius (Einheit der Temperatur)
Å	Ångström (Einheit der Länge, 1 Å = 10^{-10} m)
abs.	absolutiert
ACP	4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure)
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Äq	Äquivalente
ATRP	atom transfer radical polymerization (engl. Atomtransfer-Radikal-Polymerisation)
β	Massenkonzentration [mg/mL]
bzw.	beziehungsweise
c	Stoffmengenkonzentration [mol/L]
ca.	circa (lat. ungefähr)
CD	Cyclodextrin
CDB	Cumyldithiobenzoat
cm	Zentimeter (Einheit der Länge, 1 cm = 0,01 m)
Cp	Cyclopentadienyl
CTA	chain transfer agent (engl. Kettenübertragungsreagenz)
CTP	4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure
D	Debye (Einheit des elektrischen Dipolmoments, 1 D = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ C · m)
d	Schichtdicke [cm]
Da	Dalton (Einheit der Molmasse, 1 Da = 1 g/mol)
δ	chemische Verschiebung in ppm [dimensionslos]
Δp	Druckdifferenz [Pa]
dest.	destilliert
D_M	Dispersität [dimensionslos]

DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS	degree of substitution (engl. Substitutionsgrad)
E_λ	Extinktion bei der Wellenlänge λ [dimensionslos]
engl.	englisch
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ [L/(mol · cm)]
η	dynamische Viskosität [Pa · s]
η_0	Viskosität des reinen Lösemittels [Pa · s]
η_{sp}	spezifische Viskosität [dimensionslos]
et al.	et alii, et aliae oder et alia (lat. und andere)
EtOAc	Essigsäureethylester
evtl.	eventuell
g	Gramm (Einheit der Masse, 1 g = 0,001 kg)
Gew%	Gewichtsprozent [dimensionslos]
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden (Einheit der Zeit, 1 h = 3600 s)
HDA	Hetero-Diels-Alder-Reaktion
J	Joule (Einheit der Energie, 1 J = 1 (kg · m ²)/s ²)
K	Kelvin (Einheit der Temperatur)
K	Gerätekonstante des <i>Ubbelohde</i> -Kapilar- viskosimeters [mm ² /s ²]
k_H	Huggins-Konstante [dimensionslos]
kDa	Kilodalton (Einheit der Molmasse, 1 kDa = 1 kg/mol)
kg	Kilogramm (Einheit der Masse)
L	Liter (Einheit des Volumens, 1 L = 0,001 m ³)
l	Länge [m]
λ	Wellenlänge [nm]
lat.	lateinisch
M	Molare Masse [g/mol]
m	Meter (Einheit der Länge)

m^3	Qubikmeter (Einheit des Volumens)
M_η	Viskositätsmittel der Molmasse [g/mol]
M_n	Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse [g/mol]
mbar	Millibar (Einheit des Drucks, $1 \text{ mbar} = 10 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2$)
mg	Milligramm (Einheit der Masse, $1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$)
MHz	Megahertz (Einheit der Frequenz, $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$)
min	Minute (Einheit der Zeit, $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$)
mL	Milliliter (Einheit des Volumens, $1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3$)
mmol	Millimol (Einheit der Stoffmenge, $1 \text{ mmol} = 0,001 \text{ mol}$)
mol	Mol (Einheit der Stoffmenge)
Monom.	Monomer
μmol	Mikromol (Einheit der Stoffmenge, $1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$)
N_{PEG}	Anzahl PEG-Einheiten pro Rotaxan
NaCp	Natriumcyclopentadienid
NEt_3	Triethylamin
nm	Nanometer (Einheit der Länge, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
NMP	nitroxide-mediated polymerisation (engl. Nitroxid-vermittelte Polymerisation)
NMR	nuclear magnetic resonance (engl. Kernspinresonanz)
P_η	Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades [dimensionslos]
P_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades [dimensionslos]
P_w	Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades [dimensionslos]
PDMAA	Poly(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid)
PEG = PEO	Polyethylenglykol oder Polyethylenoxid
π	Kreiszahl (3,1415...)
Polymersig.	Polymersignal
ppm	parts per million (engl. Teile von Millionen)
PPO	Polypropylenoxid
PSSNa	Poly(Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz)
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure

R	Gaskonstante 8,314 J/(mol · K)
r	Radius [m]
R_f	Retentionsfaktor [dimensionslos]
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer (engl. Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung)
RAMEB	randomly methylated- β -cyclodextrin (engl. zufällig methyliertes β -Cyclodextrin)
s	Sekunde (Einheit der Zeit)
T	Temperatur [°C] oder [K]
t	Zeit [s]
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Ts = Tosyl	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
UdS	Universität des Saarlandes
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett/visible (engl. Ultraviolett/sichtbar)
V	Volumen [m ³]
\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
Visko.	Viskosimetrie
z.B.	zum Beispiel
ZChL	Zentrales Chemikalien Lager

bei NMR-Daten:

s	Singulett
bs	breites Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung von α -, β - und γ -Cyclodextrin. ^[2]	1
2	Energiediagramm für ein [2]-Rotaxan, E = Endgruppe. ^[14]	3
3	Drei verschiedene Wege zur Darstellung von Rotaxanen: (a) Clipping, (b) Threading, (c) Slippage. ^[16]	4
4	Schematische Darstellung der Rotaxansynthese mittels Photodimerisierung nach <i>Harada</i> . ^[20]	5
5	Schematische Darstellung eines Triblock-Polyrotaxans, abgestoppt via Hetero- <i>Diels-Alder-Reaktion</i>	6
6	Vergleich zwischen den ¹ H-NMR-Spektren von freiem (oben) und aufgefädelt (unten) α -Cyclodextrin. Lösemittel: DMSO- <i>d</i> ₆	7
7	Schematische Darstellung der Bindungen in Polyethylenglykol.	9
8	Beispiele für gängige Kettenübertragungsreagenzien in der RAFT-Polymerisation.	10
9	Mechanismus der RAFT-Polymerisation: a) Initiation, b) Reversible Kettenübertragung, c) Reinitiation, d) Polymerisationsgleichgewicht.	11
10	Schematische Darstellung der Hetero- <i>Diels-Alder-Reaktion</i>	13
11	Schematische Darstellung eines Polyrotaxans mit polymeren Endgruppen.	14
12	Schematische Darstellung der Reaktion zu Cumyldithiobenzoat.	15
13	¹ H-NMR-Spektrum von Cumyldithiobenzoat. Lösemittel: DMSO- <i>d</i> ₆	16
14	Schematische Darstellung der Reaktion zu 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.	17
15	¹ H-NMR-Spektrum von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure. Lösemittel: CDCl ₃	17
16	¹ H-NMR-Spektrum von Poly(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid). Lösemittel: D ₂ O.	22
17	UV/Vis-Kalibrierung von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.	26
18	UV/Vis-Kalibrierung von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz.	27
19	UV/Vis-Spektren der RAFT-Polymere Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz (links) und Poly(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid) (rechts).	28
20	Extrapolation nach <i>Huggins</i> von Poly(Styrol-4-sulfonsäure)-Natriumsalz.	33
21	Schematische Darstellung der Modifikation von Polyethylenglykol.	42
22	¹ H-NMR-Spektrum von Bistosyl-Polyethylenglykol (3.350 Da). Lösemittel: DMSO- <i>d</i> ₆	43
23	Mögliche Strukturen bei der Cyclopentadienisierung von PEG.	44

24	Mechanismus der S_N2 -Reaktion mit Natriumcyclopentadienid.	45
25	[1,5]-sigmatrope Umlagerung an cyclopentadienfunktionalisiertem Polyethylen glykol.	45
26	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (10 kDa). Lösemittel: $\text{DMSO-}d_6$	48
27	Schematische Darstellung der Reaktion zum Pseudopolyrotaxan.	49
28	Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch <i>Diels-Alder-Reaktion</i> zwischen mehreren Pseudopolyrotaxanen.	51
29	Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch <i>Diels-Alder-Reaktion</i> mit Cyclopentadien.	53
30	Mögliche Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt durch <i>Hetero-Diels-Alder-Reaktion</i> mit RAFT-Polymeren (hier: Poly(<i>Styrol-4-sulfonsäure</i>)-Natriumsalz).	54
31	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Polyrotaxans mit PSSNa-Endgruppen. Lösemittel: $\text{DMSO-}d_6$	57
32	Struktur von Dithiobenzoessäure.	62
33	Struktur von Cumyldithiobenzoat.	63
34	Struktur von Di(thiobenzoyl)disulfid.	63
35	Struktur von 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentansäure.	64
36	Struktur von Poly-(<i>Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz</i>).	65
37	Struktur von Poly-(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid).	66
38	Struktur von Bistosyl-Polyethylen glykol (10.000).	67
39	Struktur von Bistosyl-Polyethylen glykol (3.350).	67
40	Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (10.000).	68
41	Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (3.350).	69
42	Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (10.000)-Pseudopolyrotaxan.	69
43	Struktur von Biscyclopentadienyl-Polyethylen glykol (3.350)-Pseudopolyrotaxan	70
44	Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt ohne weitere Reagenzien.	70
45	Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Cyclopentadien.	71
46	Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Poly-(<i>Styrol-4-sulfonsäure-Natriumsalz</i>).	72
47	Struktur eines Polyrotaxans, abgestoppt mit Poly-(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid).	73

Literaturverzeichnis

- [1] J. Szejtli, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1743–1754.
- [2] C. Straßnig, *Dissertation Universität des Saarlandes* **2007**.
- [3] M. Sakurai, M. Kitagawa, H. Hoshi, Y. Inoue, R. Chujo, *Carbohydrate Research* **1990**, *198*, 181–191.
- [4] K. Lindner, W. Saenger, *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, 738–740.
- [5] T. Steiner, W. Saenger, *Carbohydrate Research* **1994**, *259*, 1–12.
- [6] K. A. Connors, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1325–1357.
- [7] K. A. Connors, M. J. Mulski, A. Paulson, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 1794–1798.
- [8] E. Del Valle, *Process Biochemistry* **2004**, *39*, 1033–1046.
- [9] A. Harada, S. Takahashi, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1984**, 645–646.
- [10] S. McCormack, N. R. Russell, J. F. Cassidy, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 1939–1944.
- [11] R. I. Gelb, L. M. Schwartz, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1989**, *7*, 537–543.
- [12] L. A. Blyshak, I. M. Warner, *Analytica Chimica Acta* **1990**, *232*, 239–243.
- [13] G. Schill, H. Zollenkopf, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1969**, *721*, 53–74.
- [14] G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 782–817.
- [15] O. Safarowsky, B. Windisch, M. A., F. Vögtle, *Journal für praktische Chemie* **2000**, *342*, 437–444.
- [16] S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1959–1976.
- [17] G. Wenz, E. von der Bey, L. Schmidt, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 758–761.
- [18] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325–327.

- [19] T. Zhao, H. Beckham, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9859–9865.
- [20] M. Okada, A. Harada, *Organic Letters* **2004**, *6*, 361–364.
- [21] A. Becheri, P. Lo Nostro, B. W. Ninham, P. Baglioni, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3979–3987.
- [22] X. Tong, D. Hou, X. Zhang, L. Ye, A. Zhang, Z. Feng, *Chinese Journal of Polymer Science* **2008**, *26*, 723–732.
- [23] H. Yu, Z. Feng, A. Zhang, D. Hou, L. Sun, *Polymer* **2006**, *47*, 6066–6071.
- [24] L. Ren, F. Ke, Y. Chen, D. Liang, J. Huang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5295–5300.
- [25] V. San-Miguel, M. González, J. Pozuelo, J. Baselga, *Polymer* **2009**, *50*, 5884–5891.
- [26] J. A. Opsteen, R. P. Brinkhuis, R. L. M. Teeuwen, D. W. P. M. Löwik, J. C. M. van Hest, *Chemical Communications* **2007**, 3136–3138.
- [27] B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1–13.
- [28] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angewandte Chemie (International Edition)* **2009**, *48*, 2411–2414.
- [29] J. Li, X. Ni, Z. Zhou, K. W. Leong, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1788–1795.
- [30] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [31] C. Hawker, A. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [32] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [33] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [34] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2270–2299.
- [35] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4963–5050.

- [36] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [37] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. Mcleary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5809–5831.
- [38] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [39] T.-Y. Guo, P. Liu, J.-W. Zhu, M.-D. Song, B.-H. Zhang, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1196–1202.
- [40] C. Rodriguez-Emmenegger, B. V. K. J. Schmidt, Z. Sedlakova, V. Subr, A. B. Alles, E. Brynda, C. Barner-kowollik, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 958–965.
- [41] Y. Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248–2256.
- [42] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm, A. Laschewsky, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2074–2083.
- [43] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [44] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [45] A. Takahashi, T. Kato, M. Nagasawa, *Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 2001.
- [46] L. Trossarelli, M. Meirone, *Journal of Polymer Science* **1962**, *57*, 445.
- [47] J. M. Harris, E. C. Struck, M. G. Case, M. S. Paley, M. Yalpani, J. M. van Alstine, D. E. Brooks, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, *22*, 341–352.

- [48] G. Kresze, G. Schulz, H. Walz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, 666, 45–53.
- [49] B. Even, *Vertiefungsarbeit Universität des Saarlandes* **2012**.
- [50] J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, 2265–2270.

Danksagung

Auf der letzten Seite dieser Arbeit möchte ich allen, die mich direkt oder indirekt bei meinem Promotionsvorhaben unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

Zuerst sei Herrn Prof. Dr. Wenz gedankt, der mir ein interessantes und spannendes Thema überlassen hat. Sie haben mit ihrer steten Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie ihrer Geduld maßgeblichen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau Prof. Dr. del Campo Bécares danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich außerdem bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Wenz bedanken, die mich während meiner Zeit an diesem Lehrstuhl begleitet haben. Es war eine tolle Zeit, woran ihr einen maßgeblichen Anteil habt.

Vielen Dank auch den Studenten, die unter meiner Betreuung Bachelor- und Vertiefungsarbeiten angefertigt haben. Es hätte mich schlimmer treffen können ;-)

Ein großer Dank geht auch an die Korrekturleser. Vielen Dank für die vielen hilfreichen fachlichen und sprachlichen Verbesserungsvorschläge.

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen Freunden bedanken, die mich durch die Zeit des Studiums und der Promotion begleitet haben. Dieser Dank richtet sich in besonderem Maße an die ehemaligen Stammgäste im CT und die aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Volleyballmannschaften des TV Scheidt.

Besonderer Dank gebührt meiner langjährigen Freundin. Du hast mich fast während des gesamten Studiums und der Promotion bedingungslos unterstützt und an mich geglaubt. Ohne dich, deinen Rückhalt und deine Aufmunterungen hätte ich das alles nicht geschafft.

Zu guter Letzt danke ich von Herzen meinen Eltern, meinen Schwestern und Frau Meyer. Ihr habt mich durch mein ganzes (Universitäts-)Leben begleitet. Ohne euch wäre ich nicht der, der ich heute bin und ich bin froh euch zu haben. Ich könnte mir keine besseren vorstellen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Michael Hahn
Adresse: Bellingweg 2
70372 Stuttgart
Geburtsdatum: 18.10.1983
Geburtsort: Saarbrücken

Ausbildung und Studium:

09/2010 - 01/2014 Promotion im Arbeitskreis für Organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes
Thema der Dissertation: „Synthese von Cyclodextrin-Polyrotaxanen mittels Diels-Alder-Reaktionen“

04/2012 - 05/2012 Promotionspraktikum, BASF, Ludwigshafen
Synthese, Analytik und Anwendungstests von Polymeren

04/2004 - 08/2010 Diplomstudiengang Chemie, Universität des Saarlandes
Thema der Diplomarbeit: „Synthese von Polyrotaxanen aus cyclopentadienterminiertem Polyethylenglykol“
Abschluss: Diplom Chemiker (Note: 1,3)

08/1994 - 06/2003 Gesamtschule Saarbrücken - Rastbachtal
Abschluss: Abitur (Note: 1,8)

Konferenzen/Kongresse:

05/2013 „Frontiers in polymer science“, Sitges, Spanien
Posterpräsentation