

**Synthese  $\beta$ -Cyclodextrin-basierter Polyrotaxane  
zur Herstellung  
selbstheilender Beschichtungen**

**Dissertation**

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

von

**M. Sc. Chem.**  
**Harley David Eisenbarth**

**Saarbrücken**  
**2019**

**Tag des Kolloquiums:** 05. November 2019  
**Dekan:** Prof. Dr. Guido Kickelbick  
**Berichterstatter:** Prof. Dr. Gerhard Wenz  
Prof. Dr. Markus Gallei  
**Akad. Mitglied:** Dr. Andreas Rammo  
**Vorsitz:** Prof. Dr. Johann Jauch

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2015 bis Juli 2019 am Institut für Organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes unter Leitung von Prof. Dr. Gerhard Wenz angefertigt.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der erstmaligen Synthese von Polyrotaxanen mit nativem  $\beta$ -Cyclodextrin mittels der von *Wenz et al.* entwickelten *rotaxa*-Polymerisation sowie deren Modifikation und Weiterverarbeitung zu einem „slide-ring material“ (SRM). Während für die klassische Polyrotaxansynthese mindestens drei Reaktionsschritte notwendig sind, wurde diese hier in einer einstufigen Reaktion durchgeführt. Dabei erfolgten sowohl die Herstellung der Polymerkette als statistisches Copolymer mit Stopper als auch das Auffädeln der Makrozyklen im selben Reaktionsschritt.

So konnten erstmals binäre und ternäre Polyrotaxane mit nativem  $\beta$ -Cyclodextrin sowohl durch freie als auch durch kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt werden. Die Charakterisierung der Polyrotaxane erfolgte über ihre Zusammensetzung, wobei der Fokus auf dem Cyclodextrinanteil, der Molmasse und der Struktur der Polymerkette lag.

Für die Weiterverarbeitung der Polyrotaxane mussten die Hydroxylgruppen des nativen  $\beta$ -Cyclodextrins zusätzlich modifiziert werden. Hierzu wurden hauptsächlich Veresterungen mit Carbonsäureanhydriden und Vinylestern durchgeführt. Dabei konnten sowohl alle Hydroxylgruppen des aufgefädelten Cyclodextrins zugleich als auch nur einzelne Positionen umgesetzt werden.

Die anschließend durch Vernetzung mit Diisocyanat hergestellten Beschichtungen wurden systematisch mit Kratzern versehen, welche durch thermische Behandlung des Materials erfolgreich wieder geheilt werden konnten.

## Summary

This thesis discusses the first synthesis of polyrotaxanes based on native  $\beta$ -cyclodextrin as well as their modification and further processing to obtain slide-ring materials (SRM). The Synthesis was carried out with the new *rotaxa*-polymerisation developed by *Wenz et al.* Whereas the classical approach to synthesize polyrotaxanes involves at least a three-step reaction, the *rotaxa*-polymerisation is carried out in a one-step synthesis, where the polymerisation of the polymer chain as well as the threading of the macrocycles take place in the same reaction step.

For the first time, binary and ternary polyrotaxanes with threaded native  $\beta$ -cyclodextrin could be synthesized with free radical as well as controlled radical polymerisation. To characterize the polyrotaxanes, their composition was investigated regarding the amount of cyclodextrin, the molar mass and the structure of the polymer chain.

To further process the polyrotaxanes, the hydroxyl groups of the native  $\beta$ -cyclodextrin had to be modified. Therefore, mainly esters from carboxylic anhydrides and vinyl esters were synthesized. The substitution of all hydroxyl groups together as well as the modification of specific positions were carried out successfully.

The coatings subsequently prepared by crosslinking with a diisocyanate had been scratched systematically afterwards to investigate their self-healing behaviour. It was found out, that those scratches could be cured successfully by thermal treatment of the slide-ring material.

## Inhaltsverzeichnis

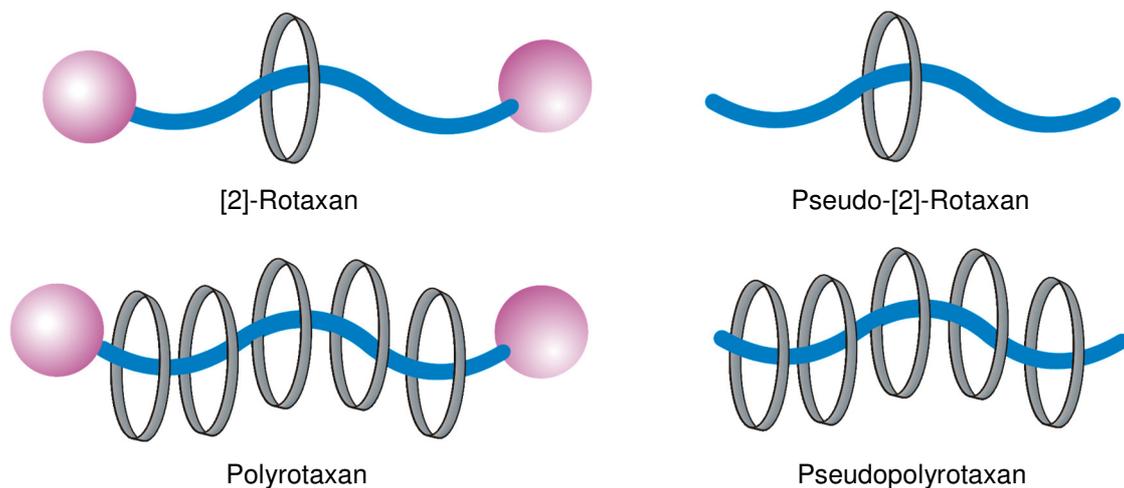
1	Einleitung .....	1
1.1	Definition und Synthese von Polyrotaxanen .....	1
1.2	Charakterisierung und Strukturnachweis von Polyrotaxanen .....	8
1.3	Derivatisierung von Polysacchariden und Polyrotaxanen .....	10
1.4	Selbstheilende Materialien (slide-ring materials) .....	12
2	Zielsetzung .....	15
3	Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin .....	17
3.1	Freie radikalische Polymerisation .....	17
3.1.1	Binäre Polyrotaxane .....	17
3.1.2	Ternäre Polyrotaxane .....	31
3.2	Einfluss von Kettenübertragungsmitteln .....	37
3.3	RAFT-Polymerisation .....	45
3.3.1	Binäre Polyrotaxane .....	45
3.3.2	Ternäre Polyrotaxane .....	54
3.4	Sequenzanalyse mit $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie .....	68
3.5	Diskussion des Mechanismus der <i>rotaxa</i> -Polymerisation .....	79
4	Derivatisierung der nativen Polyrotaxane .....	89
4.1	Synthese von Estern mit Carbonsäureanhydriden .....	90
4.2	Synthese von Estern mit Carbonsäurevinylestern .....	99
4.3	Synthese von Carbamaten mit Isocyanaten .....	105
5	Herstellung von Beschichtungen und Selbstheilungseffekt .....	107
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	114
7	Materialien, Methoden und Geräte .....	116
7.1	Materialien .....	116
7.2	Methoden und Geräte .....	116
7.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	116

7.2.2	Polarimetrie .....	117
7.2.3	IR-Spektroskopie .....	119
7.2.4	Bestimmung des Substitutionsgrads modifizierter $\beta$ -CDs (DS/AGU) ....	119
7.2.5	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	119
7.2.6	Pulverdiffraktometrie.....	120
7.2.7	Multikomponentenanalyse .....	120
7.2.8	Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_D^{25}$ für aufgefädertes $\beta$ -CD .....	122
8	Präparativer Teil.....	125
8.1	Freie radikalische Polymerisationen.....	125
8.2	RAFT-Polymerisationen .....	142
8.3	Derivatisierte Polyrotaxane .....	151
8.4	Weitere Substanzen .....	163
9	Abkürzungsverzeichnis .....	166
10	Abbildungsverzeichnis .....	169
11	Tabellenverzeichnis .....	172
12	Literaturverzeichnis .....	173

## 1 Einleitung

### 1.1 Definition und Synthese von Polyrotaxanen

Ein Polyrotaxan, auch makromolekulares Rotaxan genannt, ist eine supramolekulare Verbindung, welche sich durch auf eine Polymerkette aufgefädelt ringförmige Moleküle auszeichnet.<sup>[1,2]</sup> Die Triebkraft zum Auffädeln dieser Ringe ist dabei die starke intermolekulare Wechselwirkung mit dem Polymer. Sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Enden oder entlang der Polymerkette verhindern dabei die erneute Dissoziation des Polyrotaxans. Fehlen diese Stoppergruppen, so handelt es sich laut Definition um ein Pseudopolyrotaxan.<sup>[2,3]</sup> Die Polyrotaxane selbst lassen sich dabei in Hauptketten-<sup>[4-9]</sup> und Seitenkettenpolyrotaxane<sup>[10-12]</sup> unterteilen.

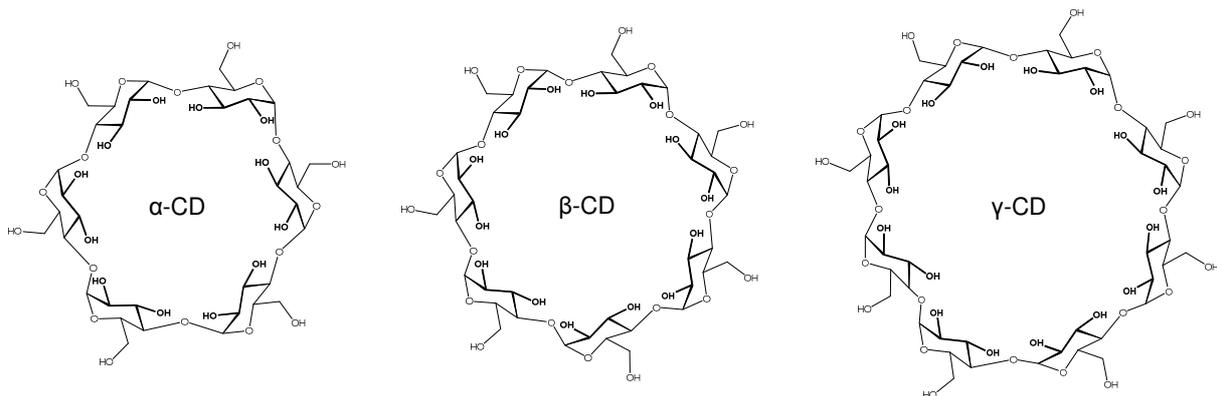


**Abb. 1: Grundlegender Aufbau von Rotaxanen und Polyrotaxanen.**

Die Überführung eines Polymers in ein Polyrotaxan stellt eine vielversprechende Methode zur Verbesserung von dessen mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie dessen Löslichkeit und Verarbeitbarkeit dar. Die Polymerkette selbst wird dabei chemisch nicht verändert.<sup>[2,13,14]</sup> Des Weiteren kann eine Vernetzung der Polyrotaxane über den aufgefädelten Makrozyklus durchgeführt werden, wobei die Polymerkette selbst nicht an der Vernetzungsreaktion teilnimmt. Dadurch sind die verknüpften Ringe in der Lage, sich frei auf der Polymerkette bewegen zu können. Aus dieser Vernetzungsreaktion resultieren die so genannten „slide-ring materials“ (SRM).<sup>[10,15-17]</sup> Die einzigartige Topologie der SRMs bietet im Vergleich zu

konventionellen Gelen ein erhöhtes Quellverhalten sowie eine erhöhte Bruchdehnung des Materials.<sup>[18]</sup>

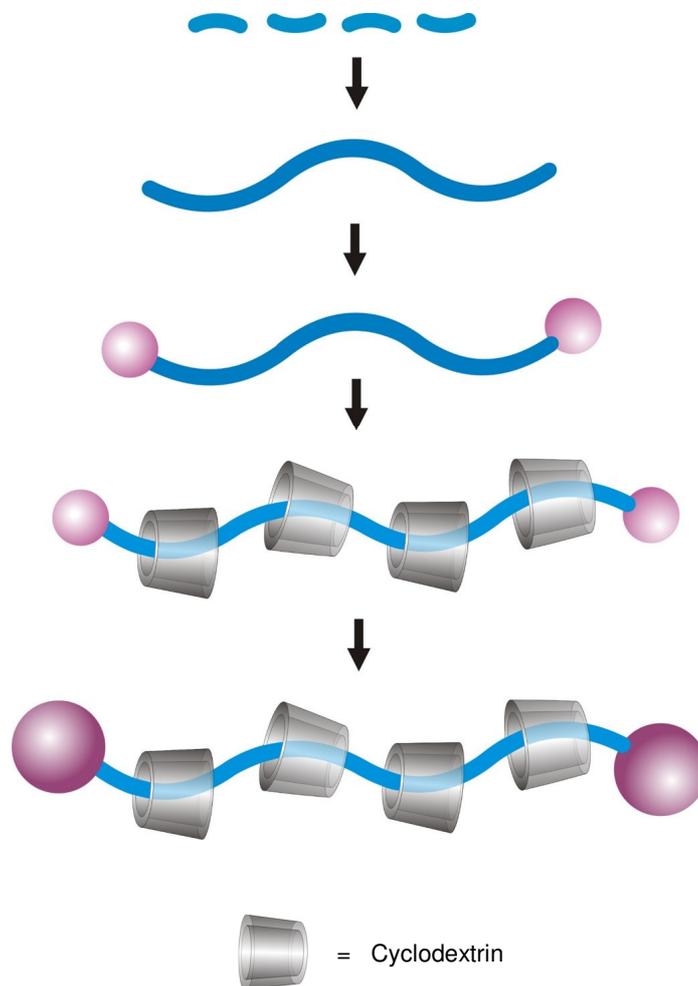
Zur Herstellung von Polyrotaxanen bietet sich eine Vielzahl von cyclischen Molekülen an, wie z. B. Kronenether,<sup>[14,19–21]</sup> Curcubit[*n*]urile,<sup>[22–24]</sup> Calixarene,<sup>[25,26]</sup> und Cyclodextrine<sup>[2,27,28]</sup>. Als Polymerkette wurden bisher in der Regel hydrophile Polymere wie Polyethylenglykol (PEG),<sup>[5,29]</sup> Polypropylenglykol (PPG),<sup>[30,31]</sup> Polyamine,<sup>[4]</sup> Polyamide<sup>[22,32]</sup> oder auch Polyphosphate<sup>[33]</sup> eingesetzt. Unter den oben genannten Makrozyklen wurde dabei den Cyclodextrinen (CD) bislang am meisten Beachtung geschenkt, da sie ungiftig, biologisch abbaubar und in großen Mengen verfügbar sind. CDs werden großtechnisch durch den enzymatischen Abbau von Mais- oder Kartoffelstärke durch die Cyclodextrin-Glycosyltransferase (CGT-ase) gewonnen.<sup>[34,35]</sup> Strukturell handelt es sich bei den CDs um cyclische,  $\alpha$ -(1,4)-glycosidisch verknüpfte Polysaccharide. Die bekanntesten Vertreter mit sechs bis acht Glucose-Einheiten werden als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -CD bezeichnet (Abb. 2).<sup>[36]</sup>



**Abb. 2: Strukturformeln von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin.**

Die klassische Variante zur Herstellung von Polyrotaxanen mit aufgefädelten Cyclodextrinen wird in einer mehrstufigen Synthese durchgeführt (Abb. 3). Ausgangspunkt ist hier ein bereits vorhandenes Polymer, auf welches das Cyclodextrin aufgefädelt werden soll. Die treibende Kraft ist hier die intermolekulare hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem Cyclodextrin und dem Polymer, wodurch die Komplexbildung auf ein wässriges Medium limitiert ist. Die Beschränkung auf die wässrige Lösung erfordert zudem ein wasserlösliches Polymer wie z. B. PEG oder PPG. Die im nächsten Reaktionsschritt erforderliche Knüpfung von Stoppermolekülen ist in der Regel nur in organischen Lösemitteln wie z. B. *N,N*-Dimethylformamid (DMF), gut durchführbar.<sup>[37]</sup> Zudem begünstigt die Reaktion in organischen Lösemitteln die

Dissoziation des Polyrotaxans, was sich wiederum negativ auf den Auffädelungsgrad auswirkt.



**Abb. 3:** Schematische Darstellung einer mehrstufigen Polyrotaxansynthese mit endständigen Stoppern.

Die ersten Polyrotaxane mit aufgefüdeltem  $\alpha$ -CD wurden 1992 von *Wenz et al.* hergestellt und publiziert.<sup>[4]</sup> Dabei wurde das  $\alpha$ -CD zunächst auf eine Polyaminkette aufgefüdelnt. Im zweiten Schritt wurde der Stopper Nicotinoylchlorid über eine Amidbindung angeknüpft. Dies hatte eine statistische Verteilung der Stoppergruppen über die gesamte Polymerkette zur Folge, was die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Polyrotaxans im Vergleich zur Knüpfung am Kettenende erhöhte. *Harada et al.* konnten ein Polyrotaxan synthetisieren, bei welchem das  $\alpha$ -CD auf eine PEG-Kette mit endständigen Aminogruppen aufgefüdelnt wurde.<sup>[5]</sup> Im Unterschied zu den Arbeiten von *Wenz et al.* wurde das Polyrotaxan hier über die endständigen Aminogruppen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol versehen. Neben dem aminierten PEG<sup>[5,38]</sup> kann die Reaktion auch mit endständigen Tosyl-<sup>[39]</sup> oder Carboxylatfunktionen<sup>[37,40]</sup> durchgeführt und mit

Stoppere wie z. B. disubstituierten Phenyl- oder Adamantangruppen versehen werden. Die hier dargestellten mehrstufigen Synthesen sind jedoch in der Regel sehr umfangreich und zeitintensiv, was eine großtechnische Herstellung dieser Polyrotaxane erschwert.

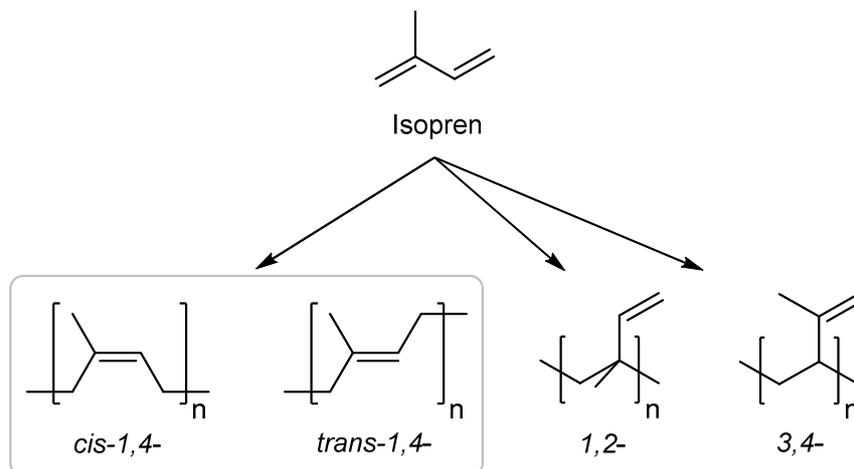
Zur Umgehung der für die mehrstufige Synthese genannten Nachteile wird das Konzept einer einstufigen Polyrotaxansynthese, der sogenannten „one-pot synthesis“, in Betracht gezogen. Bislang ist diese Methode zur Herstellung cyclodextrinbasierter Polyrotaxane jedoch sowohl in wässrigem<sup>[38,41–45]</sup> als auch in organischem Medium<sup>[46]</sup> noch weitestgehend unerforscht. Bei dieser Methode wird sowohl das Auffädeln der Cyclodextrine als auch der Einbau des Stoppermoleküls in derselben Reaktionslösung durchgeführt. Die Reaktion selbst wird hierbei mit bereits fertigen non- oder moderat hydrophoben Polymerketten, auf welche das Cyclodextrin aufgefädelt wird, unter heterogenen Bedingungen durchgeführt. In der Regel werden bei dieser Synthese wasserunlösliche Polyrotaxane erhalten. Einzig *Yu et al.* konnten ein wasserlösliches Polyrotaxan auf Basis eines  $\beta$ -CD-Bernsteinsäurederivats und einer PPG-Kette unter homogenen Bedingungen in einer einstufigen Synthese herstellen.<sup>[41]</sup>

Obwohl die Erforschung cyclodextrinbasierter Polyrotaxane seit den Anfängen von *Wenz* und *Harada* viele interessante Materialien wie z. B. die „slide-ring gels“ (SRG) hervorbrachte, liegt der Fokus seither hauptsächlich auf hydrophilen Polyglykolketten.<sup>[16,31,47–49]</sup> Hydrophobe Polymerketten wurden bisher kaum erforscht, da deren Komplexbildung mit Cyclodextrinen gerade in wässrigem Milieu nur sehr schwer durchzuführen ist. *Michishita et al.* versuchten in ihren Arbeiten mittels der klassischen Variante  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ -CD in wässriger Lösung auf das hydrophobe Polyisopren aufzufädeln.<sup>[43]</sup> Sie stellten dabei fest, dass ausschließlich  $\beta$ -, und  $\gamma$ -CD in sehr kleinen Mengen auf das Polyisopren auffädelten. Zudem ist dieser Prozess auf eine Masse von  $\leq 1$  kDa limitiert. *Przybylski et al.* ist es gelungen, durch Auffädeln von  $\gamma$ -CD auf Polyisobutylen mit  $M_w = 2,3$  kDa ein Polyrotaxan mit hydrophober Polymerkette herzustellen.<sup>[50]</sup> Dabei konnte ein Auffädungsgrad von ca. 80 Gew.-% (Gewichtsprozent) an  $\gamma$ -CD erreicht werden.

Polyisopren ist aufgrund seiner sehr niedrigen Glasübergangstemperatur, seines natürlichen Ursprungs und der daraus resultierenden guten Biokompatibilität ein durchaus interessantes Polymer zur Herstellung cyclodextrinbasierter Polyrotaxane. Das Monomer des Polyisoprens, 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren), ist der bekannteste Vertreter der Terpene, welche sich formal vom Isopren ableiten.<sup>[51]</sup> Dabei gibt es für

## 1 Einleitung

das Polyisopren drei unterschiedliche Strukturen, welche durch die 1,2-, 3,4- sowie die *cis*-1,4- und *trans*-1,4-Verknüpfung dargestellt werden (Abb. 4). In seiner polymerisierten Form ist Isopren zudem Hauptbestandteil des Naturkautschuks, welcher unter anderem aus dem brasilianischen Gummibaum (*Hevea Brasiliensis*) und der Guayule (*Parthenium Argentatum*) in unterschiedlicher Topologie gewonnen wird.<sup>[52]</sup>

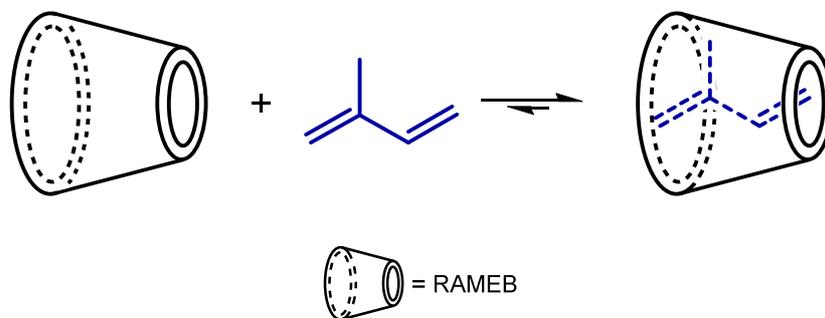


**Abb. 4: Strukturformeln des 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren) sowie der *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, 1,2- und 3,4-Verknüpfung des Polyisoprens.**

Aufgrund dieser einzigartigen Struktur (*1,4-cis*-Polyisopren > 99 %) wird Gummi aus Naturkautschuk aufgrund seiner Elastizität, Belastbarkeit, Abriebbeständigkeit und Schlagfestigkeit sowie der hervorragenden Wärmeverteilung im Material bevorzugt für Bauteile mit hoher Materialbeanspruchung verwendet. Synthetisch konnte Polyisopren bisher mit einem maximalen *1,4-cis*-Anteil von 97 % durch das Ziegler-Natta Verfahren hergestellt werden.<sup>[53]</sup>

Wie bereits erwähnt findet die Komplexbildung von Cyclodextrinen mit hydrophoben Polymeren wie z. B. Polyisopren, in wässriger Lösung kaum statt und ist zudem nur auf kleine Molmassen beschränkt. Während sich die klassische Syntheseroute zur Herstellung von Polyrotaxanen mit hydrophober Polymerachse als weitestgehend ungeeignet erweist, ist die Komplexbildung hydrophober Monomere durch Cyclodextrine in wässriger Lösung bekannt.<sup>[54,55]</sup> Das native  $\beta$ -CD stellt hierbei einen Sonderfall dar. Während  $\beta$ -CD-Derivate wie z. B. randomly methylated  $\beta$ -cyclodextrin (RAMEB) hydrophobe Moleküle in wässriger Lösung gut komplexieren, neigen die Komplexe des nativen  $\beta$ -CDs dazu auszufallen, wodurch sie der Reaktion entzogen werden.<sup>[56,57]</sup>

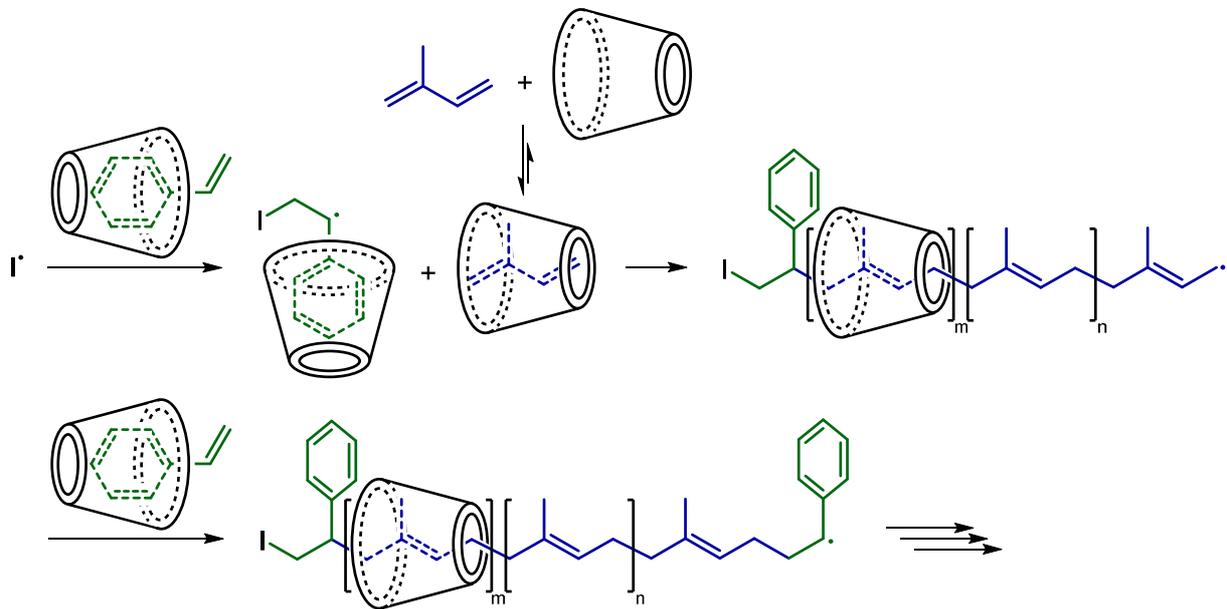
*Helmut Ritter* konnte in seinen Arbeiten durch freie radikalische Polymerisation (FRP) diverse hydrophobe Monomere wie z. B. Styrol, Methylmethacrylat oder auch Pyrrol in einem Komplex mit methyliertem  $\beta$ -CD (Me- $\beta$ -CD) in Wasser polymerisieren.<sup>[58–63]</sup> Aufgrund der hervorragenden Wasserlöslichkeit des Me- $\beta$ -CDs wurden jedoch keine echten Polyrotaxane erhalten, da das hergestellte Polymer ausfiel und das Me- $\beta$ -CD in Lösung zurücklies. *Ritter et al.* konnten auf diese Weise ebenfalls einen Me- $\beta$ -CD-Vinylferrocen-Komplex in wässriger Lösung sowohl als Homo- als auch als Copolymer mit *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) erfolgreich herstellen.<sup>[64]</sup> *Gibson et al.* führten die radikalische Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten mit Kronenethern in wässriger Lösung durch, wobei jedoch mit  $\leq 3,8$  Gew.-% nur ein sehr kleiner Anteil aufgefädelter Ringe nachgewiesen werden konnte.<sup>[65]</sup> Bereits 1996 konnten *Steinbrunn et al.* die Polykondensation eines  $\alpha$ -CD-11-Aminoundecansäure-Komplexes bei hohen Temperaturen im Feststoff realisieren.<sup>[32]</sup> Die erste einstufige Synthese eines Polyrotaxans durch FRP wurde von *Kali et al.* durchgeführt.<sup>[66]</sup> Bei dieser sogenannten *rotaxa*-Polymerisation wurde analog zu *Ritters* Arbeiten<sup>[58–61]</sup> das hydrophobe Isopren durch RAMEB solubilisiert (Abb. 5) und anschließend im Komplex polymerisiert.



**Abb. 5: Schematische Darstellung des Wirt-Gast-Komplexes von RAMEB mit Isopren in wässriger Lösung.**

Zudem wurde zur Reaktion eine kleine Menge des sperrigen Styrols hinzugefügt und statistisch mit dem Isopren copolymerisiert. Durch den Einbau des Styrols ist es dem aufgefädelten RAMEB somit nicht mehr möglich, von der Kette zu gleiten und erneut in Lösung zu gehen. Die Bildung des Polyrotaxans wird hierbei durch eine milchige Trübung der Reaktionslösung angezeigt und kann durch eine einfache Heißfiltration isoliert werden. Dabei wird durch die Hitze die Stabilität des Wirt-Gast-Komplexes verringert, was die Abtrennung des nicht abgestoppten RAMEBs begünstigt. *Kali et al.*

konnten mit dieser Methode ein Polyrotaxan mit 53 Gew.-% RAMEB, aufgefädelt auf ein Polyisopren-Styrol-Copolymer ( $M_w = 12$  kDa), isolieren.



**Abb. 6:** Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation von Polyisopren mit Styrol in der Kavität von RAMEB in wässriger Lösung nach *Kali et al.*

Wasserlösliche Polyrotaxane wurden von *Hilschmann et al.* ebenfalls in einer einstufigen Synthese hergestellt.<sup>[67]</sup> Analog zu *Kali et al.* wurde dabei ein Cyclodextrin-Isopren-Komplex durch FRP mit Poly(ethylenglykol)-monomethylether-methacrylat (PEG-MA) copolymerisiert. Die Synthese lieferte Auffädelungsgrade von bis zu 67 Gew.-% und Molekulargewichte der Polymerketten zwischen 6 und 31 kDa. Neben RAMEB wurden hier noch weitere gut wasserlösliche methylierte und kationische  $\beta$ -CD-Derivate eingesetzt. Ausschlaggebend für die Löslichkeit der hergestellten Polyrotaxane in Wasser ist dabei die Kombination aus der hydrophilen PEG-Seitenkette sowie den in wässrigem Milieu gut löslichen  $\beta$ -CD-Derivaten.

Neben der FRP können zur Herstellung von Polyrotaxanen auch die kontrollierte radikalische Polymerisationen (CRP)<sup>[68–70]</sup> wie z. B. die „atom transfer radical polymerisation“ (ATRP)<sup>[71–73]</sup> und die „reversible addition-fragmentation chain transfer“-Polymerisation (RAFT)<sup>[74–77]</sup> in Betracht gezogen werden. Die CRP bietet dabei eine breite Auswahl an einsetzbaren Monomeren und kann im Gegensatz zur lebenden anionischen Polymerisation<sup>[78]</sup> unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Das Prinzip basiert dabei auf der Verringerung der

Radikalkonzentration während der Polymerisation, was unerwünschte Kettenübertragungsreaktionen und irreversible Terminierungen minimiert. Die RAFT-Polymerisation zeichnet sich dabei durch die Zugabe eines Kettenübertragungsmittels (chain transfer agent, CTA) aus, welches die Radikalkonzentration niedrig hält, da es einen reversiblen Kettenabbruch ermöglicht. Als CTA kommen z. B. Di- bzw. Trithiocarbonate, Dithioester, Dithiocarbamate oder Xanthogenate zum Einsatz.<sup>[74,79]</sup> Dabei können die aktiven Polymerketten in eine schlafende Spezies überführt werden, und nach erneuter Aktivierung weiter an der Polymerisation teilnehmen. Dies führt zu sehr engen Molmassenverteilungen für die durch RAFT hergestellten Polymere. Während die FRP in der Regel nur statistische Copolymere mit breiter Molmassenverteilung liefert, können durch RAFT-Polymerisation Blockcopolymere *in situ* hergestellt werden. Diese Möglichkeit der Steuerung macht die RAFT-Polymerisation für die Polyrotaxansynthese sehr interessant.

*Hilschmann et al.* konnten die *rotaxa*-Polymerisation weiterentwickeln und Polyrotaxane durch RAFT herstellen.<sup>[80]</sup> Analog zu *Kali et al.* wurde ein RAMEB-Isopren-Komplex mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Stoppermolekül durch RAFT copolymerisiert. Dabei konnten sowohl statistische als auch ABA-Blockcopolymeryrotaxane mit bis zu 60 Gew.-% aufgefüdeltem RAMEB hergestellt werden. Wie von *Kali* und *Hilschmann* gezeigt, können einstufige Polyrotaxansynthesen sowohl mit FRP als auch mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation (RAFT) mit Ausbeuten bis zu 77 Gew.-% durchgeführt werden.

### 1.2 Charakterisierung und Strukturnachweis von Polyrotaxanen

Selbst wenn die Synthese der Polyrotaxane gut durchführbar ist, müssen zu deren Nachweis sowie zur Strukturaufklärung in der Regel jedoch mehrere analytische Methoden sinnvoll miteinander kombiniert werden. Kernpunkt ist dabei der Nachweis des aufgefüdelten Cyclodextrins. Da bei einem Polyrotaxan keine kovalente Bindung zwischen Ring und Kette vorliegt, ist es mit den meisten Methoden alleine nicht möglich, dessen Ausbildung eindeutig nachzuweisen. Spektroskopische Methoden liefern in der Regel ein Gesamtbild aller enthaltenen Komponenten des Materials, wobei es jedoch meist zur Überlappung ähnlicher Signale kommt. So stellten *Harada et al.* fest, dass es bei der Rotaxanbildung von methyliertem  $\alpha$ -CD mit Polypropylen im  $^1\text{H}$ -Kernresonanz-Spektrum (NMR) zur Überlappung der Methylgruppen beider

Verbindungen kommt.<sup>[81]</sup> Für das  $\gamma$ -CD-Polyisopren-Polyrotaxan konnte *Harada* im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zudem eine Überlappung des Protons der Polyisopren-Doppelbindung mit den Hydroxylgruppen des  $\gamma$ -CDs nachweisen.<sup>[43]</sup>

Eine weitere Hürde stellt die Verbreiterung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dar. Einerseits kann diese ein Nachweis für die Bildung eines Polyrotaxans sein, andererseits führen Verbreiterungen aber auch zur Überlappung von Signalen, was die Auswertung der Spektren wiederum erschwert. Die verbreiterten Signale resultieren dabei sowohl aus der reduzierten Mobilität der Cyclodextrine auf der Polymerkette als auch aus der Abschirmung der Polymerprotonen durch den Makrozyklus.<sup>[39]</sup> Hierdurch kommt es zu unterschiedlichen Relaxationszeiten für gleiche Protonen, wodurch deren Signale eine Verbreiterung erfahren. Mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie, speziell der „nuclear overhauser enhancement spectroscopy“ (NOESY) und der „rotating frame overhauser effect spectroscopy“ (ROESY), können jedoch trotz der breiten Signale Aussagen über die Bildung eines Polyrotaxans getroffen werden. Während bei „correlated spectroscopy“-Messungen (COSY) die Kopplung zweier Kerne über chemische Bindungen im Molekül erfolgt, wird beim NOESY/ROESY die Kopplung von Kerndipolen direkt über den Raum übertragen. Dadurch können auch Beziehungen zwischen Kernen gemessen werden, welche zu unterschiedlichen Molekülen gehören. So konnten *Kong et al.* mit Hilfe von 2D-NOESY-Spektren die Kopplung der  $\gamma$ -CD Protonen innerhalb der Kavität mit den Methyl- und Methylenprotonen ihrer Polymerkette nachweisen und so ihr Polyrotaxan bestätigen.<sup>[82]</sup> Ebenso wurde von *Renk* und *Chelli* über diese räumliche Kopplung im NOESY bzw. ROESY der Nachweis für ihre synthetisierten Polyrotaxane erbracht.<sup>[83,84]</sup>

Eine weitere spektroskopische Möglichkeit, die Polyrotaxanbildung qualitativ zu bestätigen, ist die „diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy“ (DOSY).<sup>[67,85,86]</sup> DOSY-Experimente wurden zur Analyse von Stoffgemischen entwickelt. Es handelt sich dabei um ein zweidimensionales Spektrum, wobei die x-Achse ein konventionelles  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die y-Achse ein Diffusionsspektrum darstellt. Der Diffusionskoeffizient ist hierbei von den Radien der Moleküle abhängig. Für die Analyse von Polyrotaxanen ist es damit möglich, das aufgefädelt vom nicht aufgefädelten Cyclodextrin durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Moleküle bzw. des Polyrotaxans zu unterscheiden.<sup>[80]</sup>

Liegt dabei nur ein einziger Diffusionskoeffizient für alle Komponenten vor, gehören diese zum selben Molekül und bestätigen die Bildung des Polyrotaxans.

Neben der NMR-Spektroskopie können Cyclodextrine aufgrund ihrer optischen Aktivität auch mit Hilfe der Polarimetrie identifiziert werden. Da der Winkel der Drehung um die Polarisationssebene abhängig von der Konzentration des optisch aktiven Stoffs ist, kann durch eine geeignete Kalibrierung die Menge an Cyclodextrin in einem Polyrotaxan ermittelt werden. *Wenz et al.* setzten 1992 sowohl zum Nachweis als auch zur Bestimmung der Konzentration an aufgefädelttem  $\alpha$ -CD für ihre Polyrotaxane die Polarimetrie ein.<sup>[4]</sup> Jedoch kann diese Methode nicht zwischen aufgefädelttem und freiem Cyclodextrin unterscheiden.

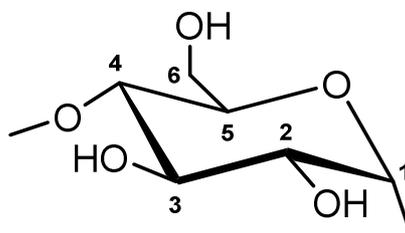
*Hiltschmann* und *Kali* nutzten zur Überprüfung ihrer Verbindungen auf freies RAMEB die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC).<sup>[66,67,80]</sup> Dieses Verfahren beruht dabei auf der Komplexbildung des nicht aufgefädelten Makrozyklus durch einen geeigneten Gast. Das Polyrotaxan wurde hierbei von *Hiltschmann* und *Kali* mit Adamantancarbonsäure titriert und das nicht aufgefädelte RAMEB über die durch die Komplexbildung freiwerdende Wärme bestimmt. Auch hier ist die Quantifizierung durch eine geeignete Kalibrierung möglich. Aus der Differenz der durch die Polarimetrie bestimmten Gesamtmenge und der durch ITC ermittelten freien Menge an Cyclodextrin konnten sowohl der Auffädelungsgrad ermittelt als auch der eindeutige Nachweis für die von *Hiltschmann* und *Kali* hergestellten Polyrotaxane erbracht werden.

Die molaren Massen der hergestellten Polyrotaxane bzw. Polymere können mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden. Während bei der klassischen Syntheseroute die Masse der Polymerkette in der Regel bekannt ist, kann diese für das durch die *rotaxa*-Polymerisation hergestellte Polyrotaxan nur nachträglich und für die gesamte Verbindung ermittelt werden. Eine Isolation der Polymerkette ist nur durch die Zersetzung des Cyclodextrins möglich. So entfernten *Kali et al.* zur chromatographischen Bestimmung der Masse ihrer Polymerkette das aufgefädelte RAMEB durch saure Hydrolyse und untersuchten nur die Polymerkette selbst.<sup>[66,67]</sup> *Hiltschmann et al.* hingegen berechneten den Polymerisationsgrad ihres Polymers aus den GPC- sowie den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ihrer Polyrotaxane.<sup>[80]</sup>

### 1.3 Derivatisierung von Polysacchariden und Polyrotaxanen

## 1 Einleitung

Ein weiteres Problem stellt die Löslichkeit der hergestellten Polyrotaxane dar.  $\alpha$ -CD-PEG-Polyrotaxane sind überwiegend in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder im basischen wässrigen Milieu löslich,<sup>[5,48]</sup> Polyrotaxane mit nativem  $\beta$ -CD hauptsächlich in DMSO.<sup>[31]</sup> Je nach Zusammensetzung lösen sich Polyrotaxane mit aufgefädeltm RAMEB auch in Wasser, Tetrahydrofuran (THF) und Chloroform.<sup>[66,67]</sup> Zur Verbesserung der Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln ist es jedoch notwendig, die Polyrotaxane zu hydrophobieren. Ein geeignetes Vorbild hierfür ist die Acetylierung des bekanntesten Vertreters der Polysaccharide, der Cellulose, mit Essigsäureanhydrid.<sup>[87–89]</sup> Durch die Modifikation der Cellulose war es erstmals möglich, diese zu lösen und somit weiterverarbeiten zu können. Neben der Veresterung wurden über die Jahre viele weitere Methoden zur Modifikation entwickelt. Hierzu zählen z. B. die Silylierung,<sup>[90,91]</sup> die Umsetzung mit Isocyanaten zu Carbamaten<sup>[92,93]</sup> oder die TEMPO-Oxidation.<sup>[94]</sup> Diese ermöglichen es, die Cellulose mit den für die jeweilige Anwendung benötigten Eigenschaften auszustatten.<sup>[95]</sup> Auch die Cyclodextrine können analog zur Cellulose modifiziert werden. Die bekanntesten und meist genutzten Vertreter modifizierter Cyclodextrine sind die methylierten<sup>[96,97]</sup> und hydroxypropylierten<sup>[98]</sup> CD-Derivate, welche sich durch ihre hervorragende Wasserlöslichkeit auszeichnen. Als weitere Vertreter sind zudem Carbonsäureester-,<sup>[99,100]</sup> Thiol- bzw. Thioester-,<sup>[101]</sup> Halogen-,<sup>[102]</sup> Tosyl-,<sup>[103]</sup> oder Azid-Derivate<sup>[104]</sup> zu erwähnen. Auch kationische sowie anionische Derivate wurden synthetisiert und einem breiten Anwendungsspektrum zugeführt.<sup>[34,54,105–107]</sup> Die Synthesemethoden sind dabei äußerst vielfältig. Je nach Methode und Reagenz ist es möglich, sowohl selektiv einzelne Hydroxylgruppen als auch gleichzeitig alle Hydroxylgruppen zu modifizieren.<sup>[36,99,108–111]</sup>



**Abb. 7: Anhydroglucoseeinheit (AGU) der Cyclodextrine.**

Dabei sind die unterschiedlichen Reaktivitäten der drei Hydroxylgruppen in der Anhydroglucoseeinheit (AGU) zu berücksichtigen. Für die Veresterung von

1,4-glycosidisch verknüpften Polysacchariden verläuft die relative Reaktivität der Hydroxylgruppen nach ihren Positionen in der AGU zu  $C-6 > C-2 > C-3$ . Die Hydroxylgruppe in Position C-6 reagiert dabei ca. zehnmal schneller als jene in C-2 und C-3, wobei die Position C-2 die höchste Acidität aufweist (Abb. 7).<sup>[112,113]</sup>

Wie *Dicke et al.* mit ihren Arbeiten zeigen konnten, ist es jedoch möglich, die acidere Hydroxylgruppe in C-2 Position durch geeignete Katalyse selektiv zu substituieren.<sup>[99]</sup>

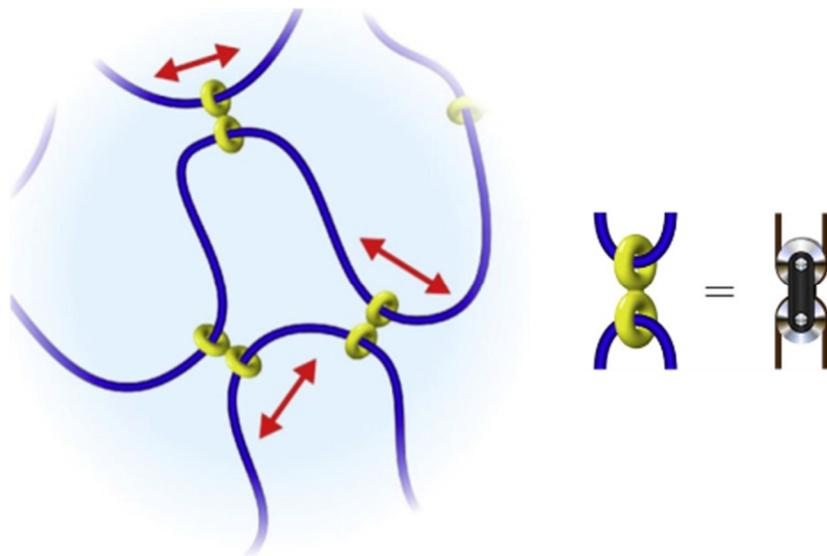
Neben der Einführung gesättigter Substituenten bietet sich auch die Modifikation mit ungesättigten Gruppen wie z. B. Vinylgruppen an.<sup>[114]</sup> Die Vinylgruppen ermöglichen dabei z. B. die Synthese eines Cyclodextrin-Polymers durch radikalische Polymerisation. Für die Herstellung von SRMs bieten sich Substituenten mit endständigen Doppelbindungen ebenfalls an, da die Verknüpfung der Cyclodextrine untereinander z. B. durch Radikalreaktionen über diese erfolgen kann.<sup>[18,115]</sup>

Neben Cellulose und den Cyclodextrinen selbst, kann auch der aufgefädelt Makrozyklus der Polyrotaxane mit geeigneten Substituenten umgesetzt werden. So konnten *Araki* und *Ito*  $\alpha$ -CD-PEG-Polyrotaxane zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösemitteln modifizieren.<sup>[116]</sup> Dabei wurden unterschiedliche funktionelle Gruppen (z. B. Methyl-, Hydroxypropyl-, Acetyl- und Tritylreste) eingeführt und die Löslichkeit der modifizierten Polyrotaxane untersucht. *Ito et al.* setzten zur Synthese von hydrophilen SRGs ihre  $\alpha$ -CD-PEG-Polyrotaxane nachträglich mit Methyljodid um.<sup>[117–119]</sup> Eine weitere interessante Modifikation wurde von *Araki et al.* ausgehend von den Hydroxylgruppen mittels einer Ringöffnungspolymerisation mit  $\epsilon$ -Caprolacton durchgeführt, was zu oligomeren Substituenten führte.<sup>[120]</sup> *Osaki et al.* führten eine ähnliche Reaktion mit  $\delta$ -Valerolacton durch.<sup>[121]</sup> *Hiltschmann et al.* acetylierten das aufgefädelt RAMEB zusätzlich, um dessen Löslichkeit zu verbessern und somit die Bestimmung der molaren Massen ihrer Polyrotaxane durch GPC zu ermöglichen.<sup>[80]</sup>

### 1.4 Selbstheilende Materialien (slide-ring materials)

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, liefert die Vernetzung von Polyrotaxanen zu SRMs Materialien mit interessanten Eigenschaften. Die freie Beweglichkeit der vernetzten Cyclodextrine auf der Polymerkette ist dabei der ausschlaggebende Faktor. Während klassische Elastomere durch ihre festen Vernetzungspunkte in ihrer Elastizität limitiert sind,<sup>[122]</sup> beschreiben *Ito et al.* für ihre SRMs ein System, welches sich bei Beanspruchung ähnlich wie ein Flaschenzug verhält (Abb. 8).<sup>[48,123,124]</sup> Dieses System

gewährleistet durch die beweglichen Vernetzungspunkte eine erhöhte Dehnbarkeit des Materials. Auch der Quellungsgrad der aus Polyrotaxan hergestellten SRGs ist durch diese verbesserte Elastizität wesentlich größer als jener konventioneller Hydrogele.<sup>[16,125,126]</sup> Die Vernetzung der Polyrotaxane geschieht in der Regel durch einen bifunktionellen Linker über die Hydroxylgruppen der Cyclodextrine. Hier kommen unter anderem Diisocyanate,<sup>[49,120]</sup> Glycidylether,<sup>[47]</sup> *N,N*-Carbonyldiimidazol,<sup>[47,127]</sup> Divinylsulfon<sup>[125,128]</sup> oder auch Cyanurchlorid<sup>[16]</sup> zum Einsatz.



**Abb. 8:** Schematische Darstellung eines SRM mit beweglich vernetzten CDs (Flaschenzug-Effekt).<sup>[124]</sup>

Neben der Anwendung als Hydrogel (SRG) können diese Materialien auch für selbstheilende Oberflächen verwendet werden.<sup>[17]</sup> Generell kann die Selbstheilung beschädigter Materialien auf chemischem oder physikalischem Wege erreicht werden.<sup>[129]</sup> Eine Variante der chemischen Selbstheilung baut dabei auf der Wiederherstellung zerstörter oder der Knüpfung neuer kovalenter Bindungen auf.<sup>[130,131]</sup> Eine weitere Methode ist der Einbau gefüllter Mikrokapseln oder mikrovaskulärer Systeme in ein Material.<sup>[132,133]</sup> Dabei wird durch die Beschädigung des Materials ein Monomer freigesetzt und der Schaden durch dessen Polymerisation wieder repariert. Physikalische Selbstheilung erfolgt in der Regel durch Reorganisation der beschädigten Mikrostrukturen. Als treibende Kraft wirken hier hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen.<sup>[134,135]</sup> Chemische sowie physikalische Selbstheilungsreaktionen benötigen vorwiegend eine Aktivierungsenergie und laufen meist erst bei hohen Temperaturen oder hohem Druck ab.<sup>[136,137]</sup>

Die Selbstheilung von SRMs basiert sowohl auf dem Prinzip von Translationsbewegungen als auch auf entropischen Effekten.<sup>[17,138]</sup> Durch die Mobilität der aufgefädelten Ringe ist das Material in der Lage, äußeren Kräften durch die interne Mobilität der Mikrostruktur entgegenzuwirken.<sup>[17]</sup> Eine anschließende thermische Behandlung begünstigt die Reorganisation des Materials, wodurch die Beschädigung wieder geheilt wird. Zudem ist das aufgefädelt Cyclodextrin in der Lage, bei der Durchtrennung der Polymerkette von diesem abzugleiten und die entstandene Lücke auszufüllen. Auf der Basis der  $\alpha$ -CD-PEG-SRMs wurden bereits einige selbstheilende Materialien mit hoher Elastizität hergestellt, welche unter anderem bis auf das Siebenfache ihrer ursprünglichen Länge gedehnt werden konnten.<sup>[17,115,139,140]</sup> *Nakahata et al.* stellten z. B. fest, dass ihr Hydrogel nach der Selbstheilung noch 83 % der maximalen Zuglänge des Ausgangsmaterials erreichte.<sup>[139]</sup> Soweit in der Literatur bekannt, konnten jedoch bisher keine selbstheilenden SRMs mit  $\beta$ -CD-basierten Polyrotaxanen hergestellt werden.

Die vorliegende Dissertation verfolgt das Ziel der Herstellung solcher  $\beta$ -CD-basierten SRMs. Analog zu *Kali* und *Hilschmann*<sup>[66,67,80]</sup> soll hierfür zunächst das eigentliche Polyrotaxan durch eine einstufige Polymerisation eines  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes sowohl als binäres als auch als ternäres Copolymer mit geeigneten Comonomeren in wässriger Lösung hergestellt werden. Die Polymerisation soll dabei durch FRP sowie kontrolliert mittels RAFT-Polymerisation erfolgen. Polyisopren ist dabei, im Gegensatz zu den polaren Polyglykolen, als hydrophobes Polymer ein geeigneter Gegenspieler des hydrophilen  $\beta$ -CDs. Zudem ist es als hydrophobes Polymer im Vergleich zu Polyglykolen wesentlich besser in organischen Lösemitteln verarbeitbar. Der Einsatz des nativen  $\beta$ -CDs bietet dabei die Möglichkeit, alle Hydroxylgruppen nach Wunsch funktionalisieren zu können. Während methylierte oder hydroxypropylierte  $\beta$ -CD-Derivate nur noch eingeschränkt modifizierbar sind, können beim nativen  $\beta$ -CD je nach Bedarf z. B. unterschiedliche Substituenten selektiv eingeführt oder das Cyclodextrin persubstituiert werden. Dies erweitert den Anwendungsspielraum ausgehend vom nativen Polyrotaxan enorm. So können  $\beta$ -CD basierte SRMs für ihre jeweilige Anwendung zielgerichtet entworfen und durch literaturbekannte Funktionalisierungsreaktionen maßgeschneidert modifiziert werden.

### 2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Polyrotaxanen aus nativem  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD) mit Isopren durch radikalische Polymerisation in einer Eintopfsynthese sowie deren weitere Verarbeitung zur Darstellung selbstheilender Beschichtungen. Hierbei soll das Polyrotaxan keinen freien Makrozyklus mehr enthalten und der Belegungsgrad an nativem  $\beta$ -CD durch die Synthese einstellbar sein. Ein zu hoher Belegungsgrad liefert dabei ein zu steifes Polyrotaxan, welches eine effektive Filmbildung auf der Oberfläche des Substrats erschwert. Im Gegensatz dazu führt ein zu niedriger Belegungsgrad zu vernachlässigbarem Einfluss des  $\beta$ -CDs auf die Materialeigenschaften des Polyrotaxans sowie zu einer schlechteren Vernetzbarkeit der Polyrotaxanmoleküle über die aufgefädelten Makrozyklen. Beides schränkt eine mögliche Anwendung des Polyrotaxans, z. B. als selbstheilendes Material, ein.

Des Weiteren sollen ausgewählte, sterisch anspruchsvolle Stoppermonomere ein Abfädeln des Makrozyklus verhindern. Zusätzlich müssen diese „Stopper“ in der wässrigen Reaktionslösung gut löslich sowie statistisch in die Polymerkette integrierbar sein. Dies setzt eine gute Copolymerisierbarkeit mit dem Hauptmonomer Isopren voraus. Zur Gewährleistung einer guten Löslichkeit der Polyrotaxane soll die molare Masse der Polyrotaxane durch die Synthesemethode bis ca. 100 kDa einstellbar sein. Zu deren Begrenzung sollen hierbei Kettenübertragungsmittel (CTA) zum Einsatz kommen.

Die Verwendung zusätzlicher hydrophiler Comonomere kann zur Einstellung des Belegungsgrads des  $\beta$ -CDs genutzt werden. Zudem können so auch die Materialeigenschaften des korrespondierenden Polymers in das Polyrotaxan mit einbezogen werden, was z. B. zur Verbesserung von dessen Löslichkeit oder zur Optimierung von Beschichtungen führen kann.

Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen der nativen  $\beta$ -CD-Moleküle untereinander, müssen zur Herstellung von Beschichtungen einige dieser Hydroxylgruppen modifiziert werden. Bewährte Reaktionen zur Umsetzung der Hydroxylgruppen stellen hierbei Veresterungen und die Urethanchemie dar. Zudem werden auch regioselektive Modifikationen an einzelnen Hydroxylgruppen des  $\beta$ -CDs mit Vinylestern in Betracht gezogen. Hierbei sollen sowohl die Auswahl der Substituenten als auch die gezielte Einstellung des Substitutionsgrads (DS) eine gute

## 2 Zielsetzung

---

Löslichkeit in organischen Lösemitteln, optimale mechanische und thermische Eigenschaften sowie eine optimale Haftung auf dem Substrat liefern.

Die Vernetzung über die aufgefädelten Cyclodextrine zur Herstellung selbstheilender Beschichtungen (SRM) kann dabei über verbliebene, nicht modifizierte Hydroxylgruppen ( $DS/AGU < 3,0$ ) durch Veresterung oder Urethanchemie mit bifunktionellen Linkern erfolgen. Des Weiteren ist eine Vernetzung über funktionelle Gruppen eingeführter Substituenten wie z. B. über Doppelbindungen mittels radikalischer Polymerisation möglich. Hydroxyl- bzw. Aminogruppen oder auch geschützte Isocyanate können mittels bifunktioneller Linker untereinander verknüpft werden.

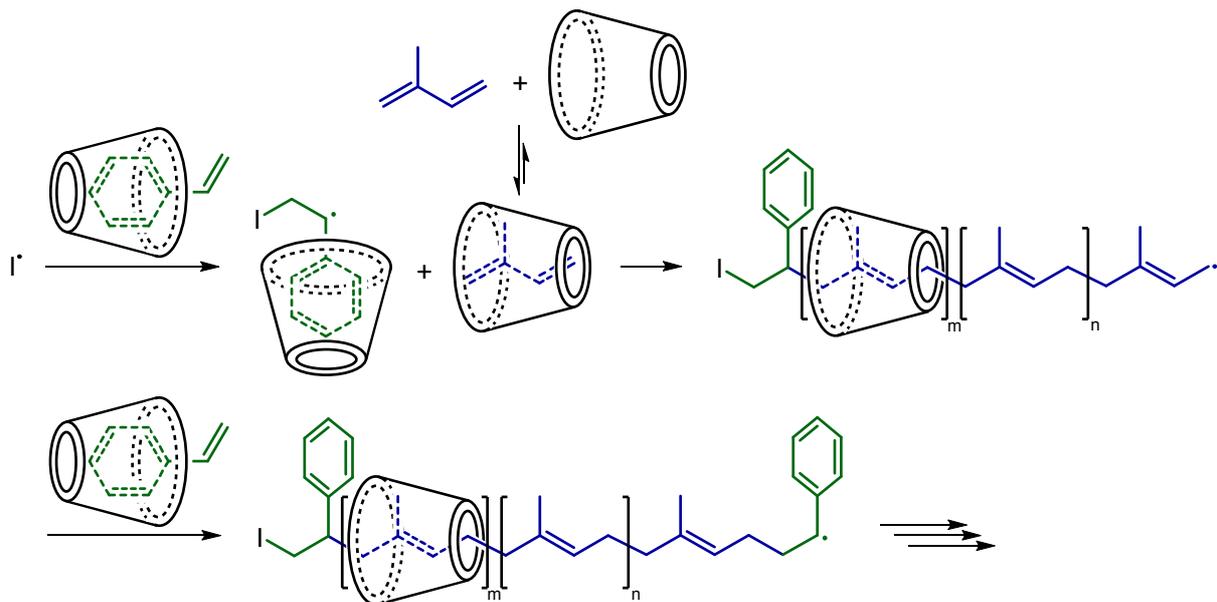
Zur Herstellung selbstheilender Schichten müssen alle Parameter von Synthese und Derivatisierung perfekt zusammenspielen, um sowohl eine gute Vernetzbarkeit und Haftung auf dem Substrat als auch die Haltbarkeit und Selbstheilung der Polyrotaxan-Beschichtungen zu gewährleisten.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

#### 3.1 Freie radikalische Polymerisation

##### 3.1.1 Binäre Polyrotaxane

Die radikalische Polymerisation von hydrophoben Vinylmonomeren in einem Me- $\beta$ -CD-Komplex in Wasser wurde bereits von *Helmut Ritter* erfolgreich durchgeführt.<sup>[58–63]</sup> Die Synthese der Polyrotaxane im Rahmen dieser Arbeit soll ebenfalls durch freie radikalische Polymerisation (FRP) in einer einstufigen Synthese mit nativem  $\beta$ -CD als aufgefädelten Makrozyklus analog zum von *Kali et al.* hergestellten System mit randomly methylated  $\beta$ -cyclodextrin (RAMEB) erfolgen.<sup>[66]</sup> Als Stoppermolekül wurde hier ebenfalls Styrol ausgewählt, da es sterisch anspruchsvoll genug ist, das  $\beta$ -CD am Abfädeln zu hindern.



**Abb. 9:** Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes mit Styrol.

Wie in Abb. 9 dargestellt, wurde für das Polyrotaxan **1** zunächst der Wirt-Gast-Komplex (1:1) zwischen Isopren und  $\beta$ -CD gebildet (20 Gew.-% Suspension in Wasser), wobei die Edukte im molaren Verhältnis 1:1 in der Reaktionslösung vorlagen. Zusätzlich wurde der Stopper Styrol im Verhältnis 0,1:1 zu  $\beta$ -CD bzw. Isopren zur Reaktionsmischung gegeben. Der Feed setzte sich somit aus  $\beta$ -CD, Isopren und Styrol

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

im molaren Verhältnis 1 : 1 : 0,1 zusammen. Zum Start der Reaktion wurde der wasserlösliche Azoinitiator 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044) eingesetzt (Abb. 10).

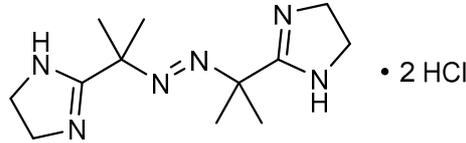


Abb. 10: 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044).

Die hydrophoben Monomere Isopren und Styrol bilden mit nativem  $\beta$ -CD in wässriger Lösung stabile Komplexe, sodass diese der Reaktion zur Verfügung stehen. Jedoch ist die Löslichkeit von  $\beta$ -CD in Wasser aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen limitiert (18,5 - 18,8 g/L), weshalb die Reaktion in einer Suspension durchgeführt wurde.<sup>[57,141,142]</sup> Die heterogene Mischung führte jedoch dazu, dass die Monomere nur mit dem gelösten  $\beta$ -CD einen Komplex bildeten und somit nur sehr wenig Polymer erhalten wurde (Abb. 11). Die Ausbeute, bezogen auf die Masse der Edukte, betrug 6,8 Gew.-%. Aufgrund der optischen Aktivität des Cyclodextrins wurde zu dessen Quantifizierung die Polarimetrie eingesetzt. Hierzu wurde der spezifische Drehwinkel  $[\alpha]_D^{25}$  des aufgefädelten  $\beta$ -CDs bestimmt (Kapitel 7.2.8). Mit Hilfe des spezifischen Drehwinkels konnte mit Formel (3.2) der Massenanteil  $w$  an  $\beta$ -CD in der Polyrotaxanprobe berechnet werden. Aus der polarimetrischen Untersuchung der Substanz **1** ging dabei hervor, dass diese zu 87,9 Gew.-% aus  $\beta$ -CD bestand.

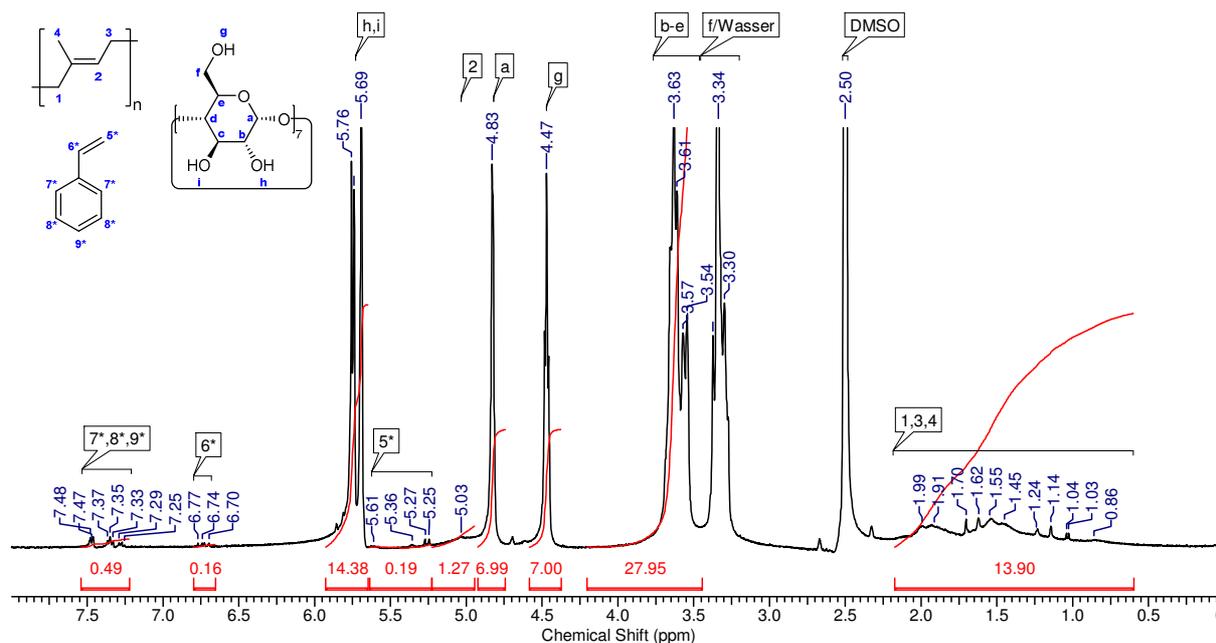
$$w_{\beta\text{-CD}} = \frac{\beta_{\beta\text{-CD}}}{\beta_{\text{gesamt}}} = \frac{\alpha}{\beta_{\text{gesamt}} \cdot [\alpha]_D^{25} \cdot d} \quad (3.1)$$

mit:  $\alpha$ : absoluter Drehwinkel [ $^\circ$ ]  
 $[\alpha]_D^{25}$ : spezifischer Drehwinkel [ $^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ]  
 $\beta$ : Massenkonzentration [g/ml]  
 $d$ : Küvettenlänge [dm]

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, dass die Signale des Polyisoprens bei  $\delta = 5.03$  ppm sowie im Bereich  $\delta = 2.0 - 0.5$  ppm (H-1 - H-4), im Vergleich zu den stark ausgeprägten  $\beta$ -CD Peaks im Bereich  $\delta = 5.0 - 3.0$  ppm (H-a - H-g), nur schwach vertreten sind. Zudem deuten die scharfen  $\beta$ -CD Signale auf viel freien Makrozyklus hin. Die

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

schwachen Signale des Styrols im Bereich von  $\delta = 7.48 - 7.25$  ppm (H-7\* - H-9\*) sind ebenfalls als scharfe Signale zu erkennen, was auf nicht polymerisiertes Styrol hindeutet. Dies wird durch die Signale der Doppelbindungsprotonen im Bereich von  $\delta = 6.77 - 6.70$  ppm sowie  $5.64 - 5.23$  ppm (H-5\*, H-6\*) untermauert. Dieses nicht polymerisierte Styrol lässt darauf schließen, dass auch kleinste Mengen des  $\beta$ -CD-Styrol-Komplexes in Wasser ausgefällt und so der Reaktion entzogen werden.<sup>[56,57]</sup>



**Abb. 11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pseudopolyrotaxans 1 ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und Styrol, hergestellt durch FRP in wässriger Suspension.

Um das gesamte  $\beta$ -CD für die Polymerisation in Lösung zu bringen, wurde eine 8 M wässrige Harnstofflösung (pH 8) erstellt. Im Gegensatz zu Wasser ist natives  $\beta$ -CD in einer 8 M wässrigen Harnstofflösung sehr gut löslich (ca. 250 g/L, 25 Gew.-%), da Harnstoff die Wasserstoffbrücken zwischen den Cyclodextrinmolekülen aufbricht.<sup>[143]</sup> Die Reaktion wurde anschließend in dieser wässrigen Harnstofflösung unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt (2). Während hierbei die Polymerisation von Isopren und somit die Ausbeute an Produkt, bezogen auf die Masse der Edukte, gesteigert werden konnte (26,2 Gew.-%), wurde das Styrol wiederum nicht in die Polymerkette eingebaut. Der Gesamtanteil an  $\beta$ -CD wurde mit Hilfe der Polarimetrie zu 72,1 Gew.-% bestimmt. Während durch den Harnstoff die Löslichkeit des  $\beta$ -CDs und damit einhergehend die Bildung des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes verbessert werden konnte, wurde das Styrol in Form des in Harnstofflösung ebenfalls unlöslichen  $\beta$ -CD-Styrol-Komplexes erneut der Reaktion entzogen.

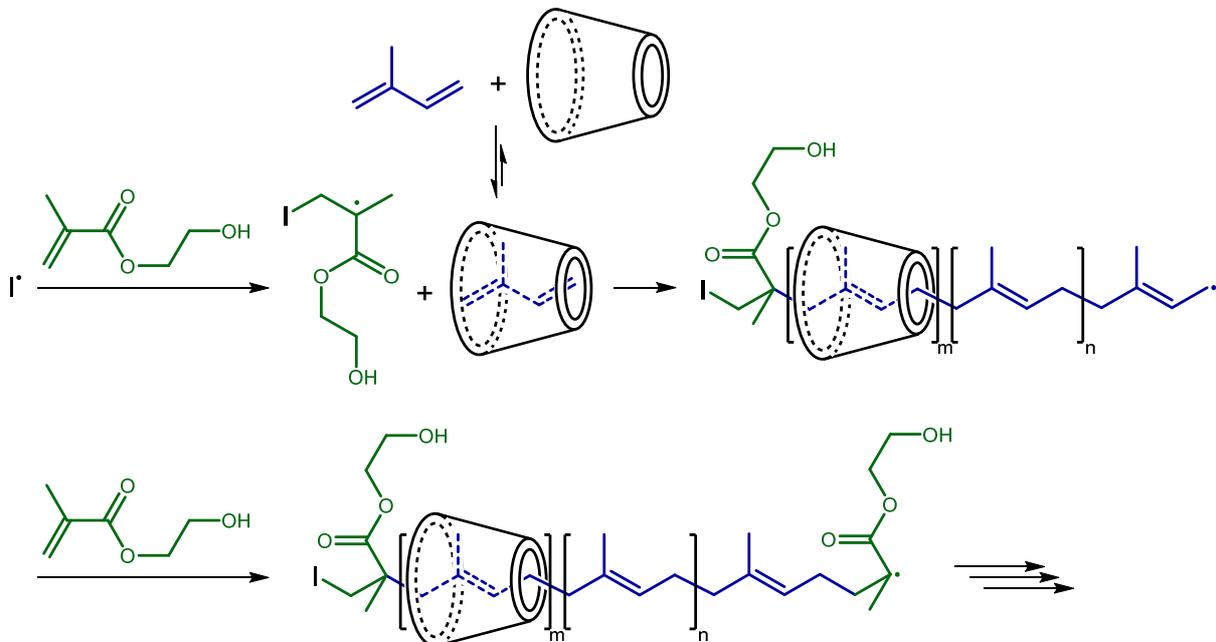


### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin



**Abb. 13: Die wasserlöslichen Monomere NIPAM und HEMA als Stoppergruppen.**

Die Untersuchung des Einflusses wässriger Harnstofflösungen auf Poly-NIPAM zeigt jedoch, dass beide Komponenten untereinander starke Wasserstoffbrücken ausbilden.<sup>[145,146]</sup> Es ist dadurch nicht auszuschließen, dass NIPAM in der 8 M Harnstofflösung ebensolche Wasserstoffbrücken ausbildet und somit das Monomer ebenfalls nicht polymerisiert. Aufgrund der bereits gewonnenen Erkenntnisse mit Styrol wurde somit für die Synthese von Polyrotaxan **3** das Monomer HEMA eingesetzt. Die Synthese wurde analog zum Pseudopolyrotaxan **2** mit HEMA als Stopper in 8 M Harnstofflösung durchgeführt. Die Konzentrationen sowie die molaren Verhältnisse des Feeds ( $\beta$ -CD : Isopren : HEMA = 1 : 1 : 0,1) wurden für Polyrotaxan **3** übernommen.



**Abb. 14. Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes mit HEMA.**

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Die Polymerisation mit HEMA liefert dabei eine ähnliche Ausbeute wie die Synthesen mit Styrol (21,9 Gew.-%). Auch der Gesamtanteil an  $\beta$ -CD ist hier mit 80,1 Gew.-% vergleichsweise hoch.

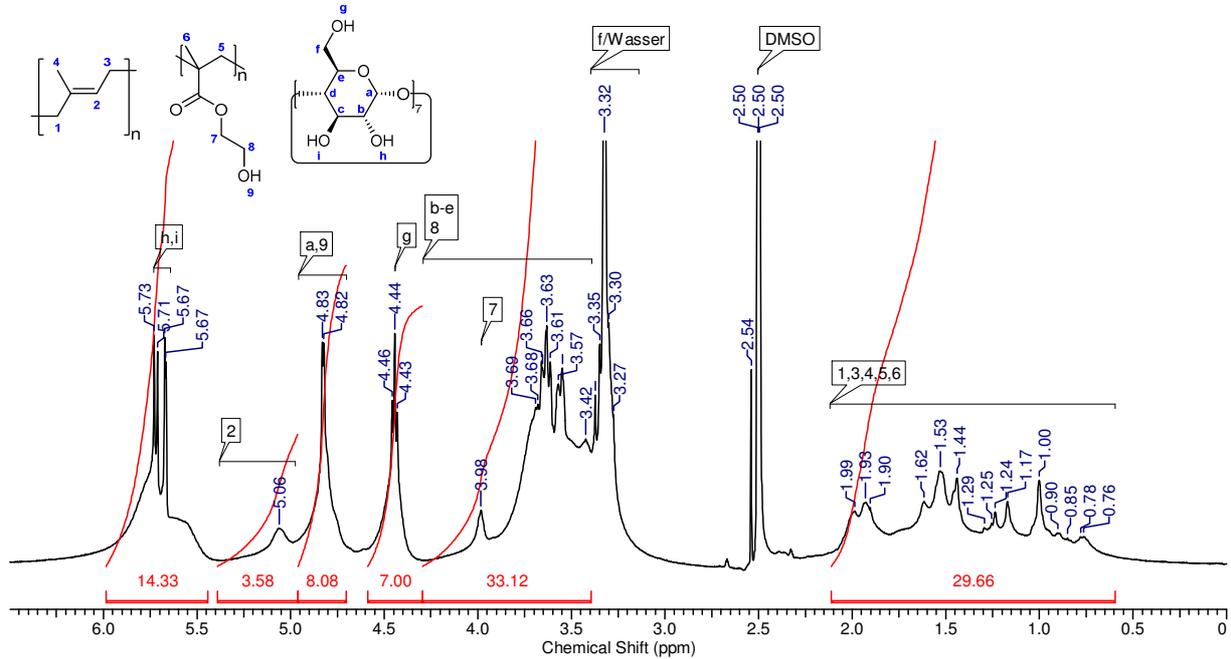


Abb. 15:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **3** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **3** zeigt, verglichen mit den Polyrotaxanen **1** und **2**, ein ähnliches Spektrum, welches durch die starken Signale des  $\beta$ -CDs dominiert wird (Abb. 15). Das breite Signal bei  $\delta = 3.98$  ppm (H-7) bestätigt zusätzlich den Einbau des Stoppers HEMA in die Polymerkette. Auch für das Polyrotaxan **3** sind hier die scharfen Signale des  $\beta$ -CDs zu erkennen, was wiederum auf freien Makrozyklus schließen lässt.

Zur Bestimmung des Anteils an nicht aufgefädeltm  $\beta$ -CD ist es notwendig, das Polyrotaxan vom freien Makrozyklus zu trennen. Da beide Komponenten in Dimethylsulfoxid (DMSO) gut lösbar sind, das Polyrotaxan jedoch in Wasser unlöslich ist, wurden beide Komponenten über eine Fällungsmethode getrennt. Hierzu wurde eine Probe mit bekannter Massenkonzentration  $\beta$  vollständig in DMSO gelöst und das Polyrotaxan anschließend aus 0,1 M Kochsalzlösung ausgefällt.<sup>[147]</sup> Dabei bleibt das freie  $\beta$ -CD in der wässrigen Lösung und kann nach Abtrennen des gefällten Polyrotaxans über einen Spritzfilter polarimetrisch bestimmt werden. Der Anteil an

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

aufgefädelt<sup>m</sup> Makrozyklus wird durch Subtraktion des freien Anteils von der Gesamtmenge an  $\beta$ -CD in Gew.-% ermittelt (Formel (3.2)).

$$w_{\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}} = w_{\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}} - w_{\beta\text{-CD}_{\text{frei}}} \quad (3.2)$$

mit:  $w$ : Massenanteil

Für Polyrotaxan **3** wurde polarimetrisch aus dem spezifischen Drehwinkel des nativen  $\beta$ -CDs ein Anteil an freiem Cyclodextrin von 13,3 Gew.-% bestimmt. Aus obenstehender Beziehung ergibt sich so ein Wert von 66,8 Gew.-% aufgefädelt<sup>m</sup>  $\beta$ -CD, wodurch die Ausbeute an reinem Polyrotaxan 19,0 Gew.-% beträgt. In Tabelle 1 sind die Edukte sowie die Zusammensetzung des Feeds für die bisher diskutierten Synthesen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1: Edukte und Zusammensetzung des Feeds zur Synthese der Polyrotaxane (PRX).

PRX	$\beta$ -CD [Äq.]	Isopren [Äq.]	Stopper [0,1 Äq.]	VA-044 [Mol-%]
<b>1</b>	1	1	Styrol	0,6
<b>2</b>	1	1	Styrol	0,6
<b>3</b>	1	1	HEMA	0,6

Tabelle 2 stellt die Ausbeuten der Polyrotaxane und den Massenanteil des  $\beta$ -CDs sowie dessen Unterteilung in freien und aufgefädelt<sup>m</sup> Makrozyklus zusammenfassend dar.

Tabelle 2: Ausbeuten und Zusammensetzung der synthetisierten Polyrotaxane.

PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		$w$ ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}$ ** [Gew.-%]
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgefädelt	
<b>1</b>	0,37	6,8	-	-	88,5	-	-	-
<b>2</b>	1,43	26,2	-	-	72,2	-	-	-
<b>3</b>	1,19	21,9	19,0	64,4	80,1	13,3	66,8	77,0

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädeltungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

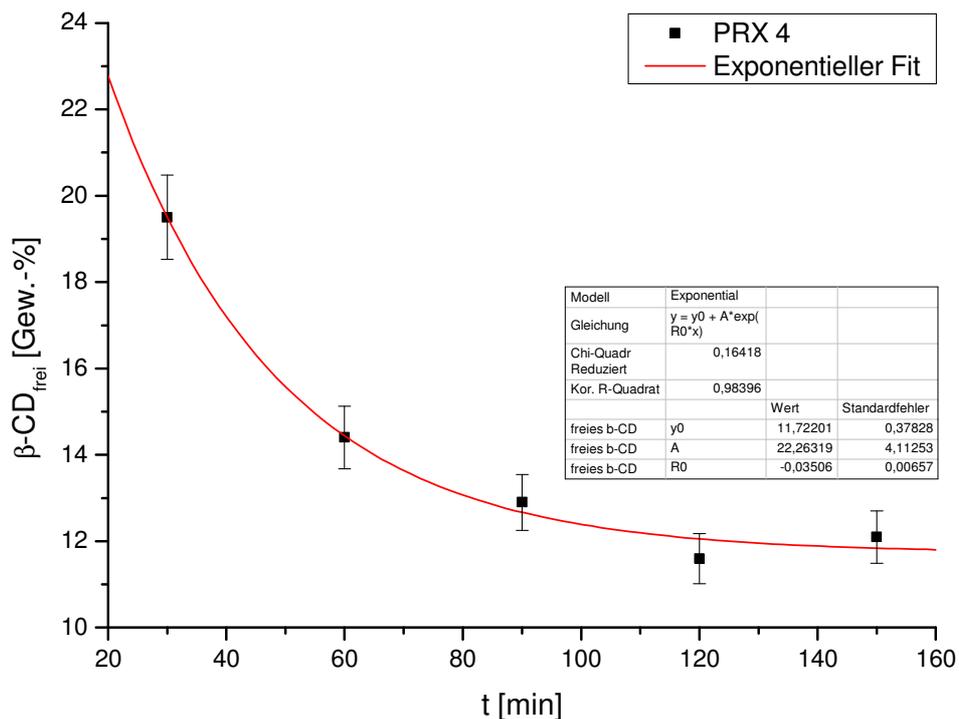
Zusätzlich ist der Auffädeltungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  für das reine Polyrotaxan ohne freies  $\beta$ -CD aufgeführt (Formel (3.3)), welcher im weiteren Verlauf dieser Arbeit hauptsächlich zur Diskussion herangezogen wird.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

$$\phi_{\beta-CD} = \frac{w_{\beta-CD_{aufgefädelt}}}{1 - w_{\beta-CD_{frei}}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

mit:  $\phi_{\beta-CD}$ : Auffädelungsgrad [Gew.-%]  
 $w$ : Massenanteil

Um den Anteil an freiem  $\beta$ -CD zu minimieren, wurde versucht, dieses durch Aufschlännen des Polyrotaxans mit Wasser zur Behandlung im Ultraschallbad bei 60 °C mit anschließender Heißfiltration abzutrennen. Aufgrund der rapide ansteigenden Löslichkeit des nativen  $\beta$ -CDs durch Erhöhung der Temperatur in Wasser, sollte so der verbliebene Makrozyklus aus der Probe herausgelöst werden können.<sup>[148]</sup> Hierzu wurde das Polyrotaxan **4** analog zu Polyrotaxan **3** hergestellt (Tabelle 1) und dahingehend untersucht. Die Ausbeute wurde hier nicht bestimmt, da das Polyrotaxan direkt nach der Synthese mit Wasser aufgeschlännt, für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend heiß abfiltriert wurde. Diese Prozedur wurde insgesamt fünfmal durchgeführt, wobei nach jeder Filtration eine Probe entnommen und auf freies  $\beta$ -CD untersucht wurde.

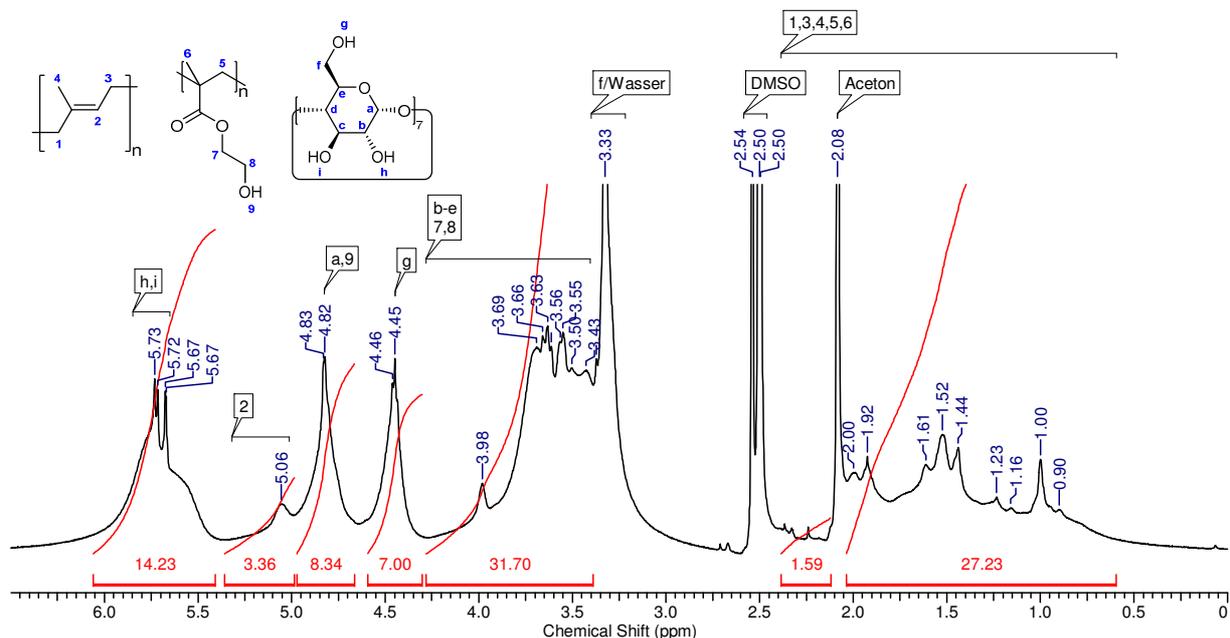


### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Abb. 16: Abnahme des freien  $\beta$ -CDs durch Behandlung mit Ultraschall bei 60 °C für Polyrotaxan 4.

Aus Abb. 16 geht hervor, dass die Abnahme des freien Makrozyklus während der letzten drei Reinigungsschritte bei ca. 12,0 Gew.-% stagniert. Die Auftragung des Massenanteils gegen die Zeit kann dabei durch eine exponentielle Abnahme dargestellt werden, deren Minimum gegen 11,7 Gew.-% läuft. Die Auftragung macht deutlich, dass überschüssiges  $\beta$ -CD in wässriger Suspension trotz großer Verdünnung nicht vollständig abgetrennt werden kann. Grund hierfür sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in wässriger Lösung nur sehr schwer aufgebrochen werden können.<sup>[96]</sup> Das aufgefädelt  $\beta$ -CD des Polyrotaxans funktioniert zusätzlich als Template, sodass sich die freien Moleküle an deren Struktur anordnen und so fester gebunden werden. Das wasserunlösliche Polyrotaxan macht es umso schwieriger, dieses gebundene  $\beta$ -CD wieder in Lösung zu bringen.

Analog der Methode zur Bestimmung des freien  $\beta$ -CDs wurde eine wässrige Emulsion des Polyrotaxans **4** nach 150 Minuten Ultraschall bei 60 °C abfiltriert, in DMSO gelöst und in 0,1 % Kochsalzlösung gefällt. Dabei konnte der Anteil an freiem Makrozyklus durch die Fällung auf 1,1 Gew.-% reduziert werden. Der Anteil an aufgefädelt  $\beta$ -CD belief sich für das Polyrotaxan dabei auf 78,3 Gew.-%. Bei einer statistischen Verteilung des Stoppers innerhalb der Kette kann so das  $\beta$ -CD, welches auf die Kettenenden aufgefädelt ist, ebenfalls mit abgetrennt werden, sodass ein echtes Polyrotaxan vorliegt. Die Kombination aus Ultraschall mit anschließendem Umfällen führte so zur fast vollständigen Abtrennung des überschüssigen  $\beta$ -CDs.



### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

**Abb. 17:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgereinigten Polyrotaxans **4** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung.

In Abb. 17 ist zu erkennen, dass die Cyclodextrinsignale deutlich breiter sind und kaum noch scharfe Spitzen enthalten. Auch der Einbau des Stoppers HEMA wird durch das Signal bei  $\delta = 3.98$  ppm (H-7) bestätigt.

Nach der erfolgreichen Synthese der Polyrotaxane **3** und **4** wurde der Maßstab der Reaktion um den Faktor zehn vergrößert. Die Synthese für das Polyrotaxan **5** wurde in einem 300 ml Autoklav durchgeführt und alle Edukte und Reagenzien auf das neue Reaktionsvolumen hochskaliert. Die molaren Verhältnisse der Edukte ( $\beta$ -CD : Isopren : HEMA = 1 : 1 : 0,1) wurden dabei analog zu Polyrotaxan **3** gewählt. Die Synthese lieferte dabei, basierend auf allen Edukten, eine Rohausbeute von 29,7 Gew.-% mit einem Gesamtanteil von 86,4 Gew.-%  $\beta$ -CD, welcher sich in 28,3 Gew.-% freies und 58,1 Gew.-% aufgefädelt Cyclodextrin unterteilen lässt. Der Auffädelungsgrad für das Polyrotaxan selbst betrug dabei 81,0 Gew.-%.

Zur Abtrennung des überschüssigen  $\beta$ -CDs wurde Polyrotaxan **5** wie schon Polyrotaxan **4** in DMSO gelöst und aus 0,1 M Kochsalzlösung ausgefällt. Die Gesamtausbeute wurde hier zu 19,6 Gew.-% (18,8 Gew.-% reines Polyrotaxan) bestimmt, welche gut mit der des Polyrotaxans **3** korreliert (21,9 Gew.-%). Für das aufgereinigte Polyrotaxan **5** konnte der Anteil an freiem Makrozyklus auf 4,0 Gew.-% reduziert werden. Der Gesamtanteil an  $\beta$ -CD war jedoch wie bei Polyrotaxan **4** mit 77,3 Gew.-% relativ hoch. Hieraus ergab sich für den Auffädelungsgrad ein Wert von 76,4 Gew.-%, welcher um ca. 5,0 Gew.-% niedriger war, als aus dem Rohprodukt berechnet. Dies hängt damit zusammen, dass während des Ausfällens nicht gestopptes  $\beta$ -CD vom Kettenende abrutschen kann und während dieses Vorgangs zusätzlich abgetrennt wird. Ausbeute und Zusammensetzung des Rohprodukts **5R** sowie des aufgereinigten Polyrotaxans **5** sind in Tabelle 3 dargestellt.

*Tabelle 3: Ausbeuten und Zusammensetzung des Polyrotaxans 5.*

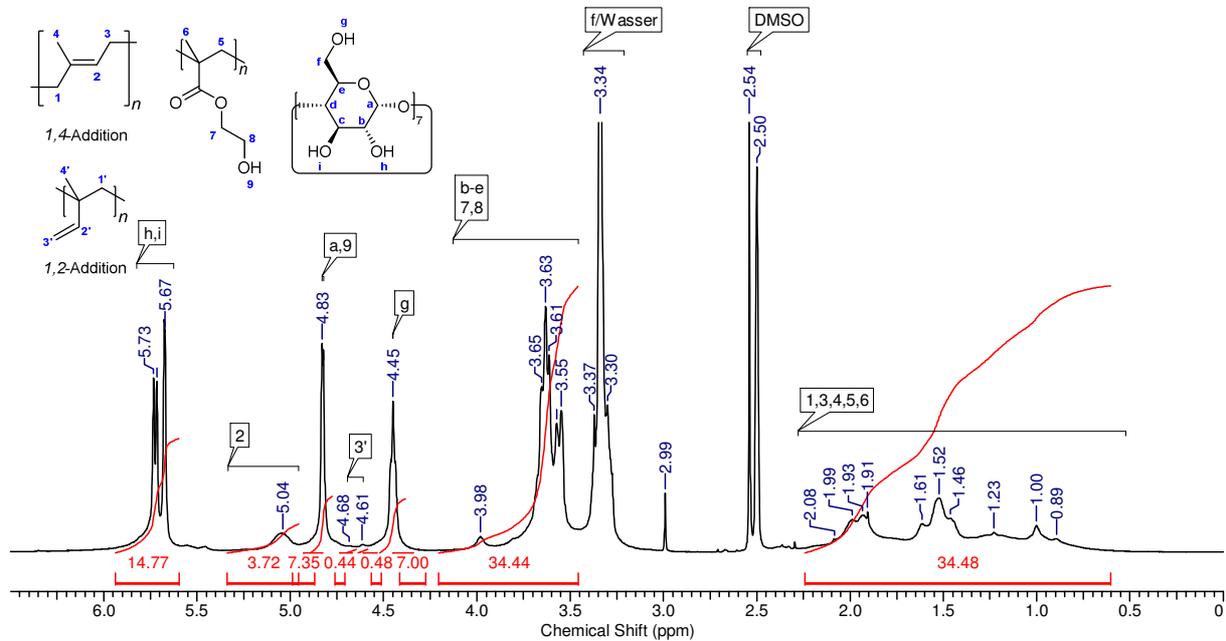
PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\varnothing_{\beta\text{-CD}}$ **
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgefädelt	
<b>5R</b>	16,22	29,7	21,3	60,3	86,4	28,3	58,1	81,0
<b>5</b>	10,71	19,6	18,8	66,6	77,3	4,0	73,3	76,4

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädelungsgrad  $\varnothing_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

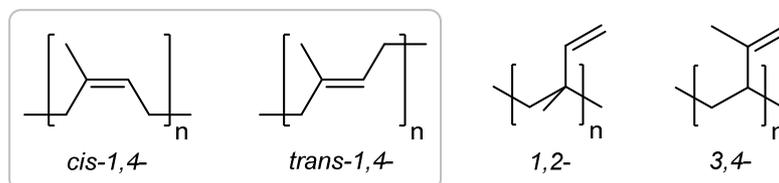
### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Im Vergleich zum  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan **4** (Abb. 17) wird im Spektrum von Polyrotaxan **5** (Abb. 18) deutlich, dass die Signale des  $\beta$ -CDs im direkten Vergleich schärfer sind. Dies ist wiederum auf den Rest an freiem  $\beta$ -CD (4,0 Gew.-%) zurückzuführen.



**Abb. 18:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgereinigten Polyrotaxans **5** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung.

Des Weiteren sind die Verhältnisse der Integrale für  $\beta$ -CD (H-g) und Isopren (H-2) nach  $J_{\text{H-g}}/J_{\text{H-2}}$  mit 2,1 für **4** sowie 1,9 für **5** vergleichbar, wobei die Intensität des Signals für den Stopper HEMA bei **5** kleiner ist. Neben der bisher beobachteten 1,4-Addition des Polyisoprens existieren noch zwei weitere Verknüpfungen, die 1,2- sowie die 3,4-Addition (Abb. 19).



**Abb. 19:** Verknüpfungsarten des Polyisoprens.

Für Polyrotaxan **5** ist in Abb. 19 eine 1,2-Verknüpfung des Polyisoprens zu beobachten ( $\delta = 4.68 - 4.61 \text{ ppm}$ ).<sup>[149]</sup> 1,2-verknüpftes Polyisopren weist dabei, im Vergleich zum vorherrschenden 1,4-verknüpften Polyisopren, unterschiedliche chemische und

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

physikalische Eigenschaften auf.<sup>[150,151]</sup> Zu diesen gehört unter anderem die freistehende Doppelbindung, welche zu unerwünschten Nebenreaktionen wie z. B. Verzweigungen oder Vernetzungsreaktionen führen kann.

In Bezug auf das aufgefädelt „native“  $\beta$ -CD, soll hier für die nach dieser Methode hergestellten Substanzen der Begriff „natives Polyrotaxan“ eingeführt werden. Grund hierfür ist, dass die nativen Polyrotaxane ausschließlich in DMSO löslich und somit für einige analytische Methoden nicht zugänglich sind. Um diese Methoden nutzen zu können, wurden die Hydroxylgruppen der aufgefädelten nativen Cyclodextrine mit geeigneten Substituenten umgesetzt und dementsprechende modifizierte Polyrotaxane hergestellt. Durch eine solche Umsetzung mit Acetanhydrid wurden Acetylgruppen in das Polyrotaxan **5** eingeführt (**18**), um dieses in gängigen polaren- bzw. nonpolaren organischen Lösemitteln lösbar zu machen (Kapitel 4.1).

Mit Hilfe dieser Methode konnte die molare Masse des Polyrotaxans mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden. Zur Berechnung der molaren Masse des nativen Polyrotaxans wurde die Masse der eingeführten Acetylgruppen von den GPC-Ergebnissen subtrahiert. Dies wurde mit Hilfe des Substitutionsgrads pro Anhydroglucoseeinheit (DS/AGU) durchgeführt, welcher durch Infrarotspektroskopie bestimmt wurde (Kapitel 7.2.3). Die molare Masse wurde nach Formel (3.4) berechnet.

$$M_w(\text{PRX}_{\text{nativ}}) = \frac{M_w(\text{PRX}_{\text{acetyliert}})}{1 + w_{\emptyset} \left[ \frac{DS_{\text{AGU}} \cdot n_{\text{AGU}} \cdot [M_{\text{Acetylrest}} - 1]}{M_{\beta\text{-CD}}} \right]} \quad (3.4)$$

mit:  $DS$ : Substitutionsgrad pro Anhydroglucoseeinheit (AGU)  
 $M$ : molare Masse [g/mol]  
 $M_w$ : molare Masse [kDa]  
 $n$ : Anzahl der Anhydroglucoseeinheiten im  $\beta$ -CD  
 $w_{\emptyset}$ : Auffädelungsgrad als Massenanteil

Der auf das native Polyrotaxan korrigierte Wert für Polyrotaxan **5** betrug 203 kDa (**18**: 308 kDa,  $D = 3,3$ ). Durch Subtraktion des Auffädelungsgrades (76,4 Gew.-%) von der Masse des Polyrotaxans nach Formel (3.5) ergab sich für die Polymerkette, bestehend aus Polyisopren-*co*-Poly-HEMA, eine molare Masse von 48 kDa.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

$$M_w(\text{Polymer}) = M_w(\text{PRX}) \cdot \frac{1 - w_{\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}}}{1 - w_{\beta\text{-CD}_{\text{frei}}}} = M_w(\text{PRX}) \cdot w_{\text{Polymer}} \quad (3.5)$$

mit:  $M_w$ : molare Masse [g/mol]  
 $w$ : Massenanteil

Mit Hilfe dieser Daten wurden daraufhin eine Wiederholeinheit pro Makrozyklus sowie der Polymerisationsgrad und die daraus resultierende Zusammensetzung bestimmt. Hierzu wurde mit Hilfe der polarimetrischen Ergebnisse, der NMR-Auswertung sowie der durch die GPC bestimmten molaren Masse eine Multikomponentenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertung für Polyrotaxan **5** sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 5.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	1,2-Isopren [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit/ $\beta$ -CD	1	3,6	0,5	0,6
$P$	137	486	62	81
$P_{\text{ges.}}$ (ohne $\beta$ -CD)			629	

Die Methodik dieser Multikomponentenanalyse ist in Kapitel 7.2.7 ausführlich erläutert. Zur Veranschaulichung der in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse der Multikomponentenanalyse ist die Wiederholeinheit des Polyrotaxans **5** in Abb. 20 schematisch dargestellt.

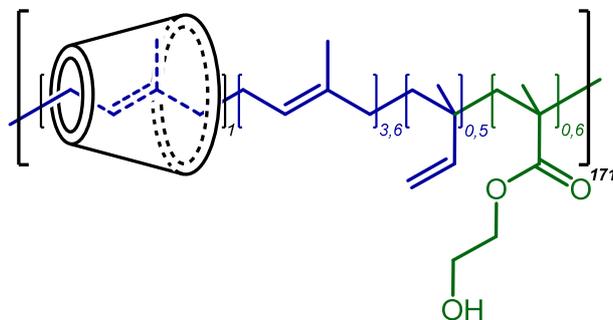


Abb. 20: Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans 5.

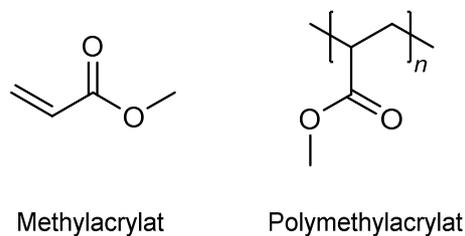
Dabei ist zu erwähnen, dass es sich hier um die Darstellung einer statistischen Verteilung der Komponenten im Polyrotaxansystem handelt. Über die Struktur und die

Anordnung der einzelnen Monomere innerhalb des Polyrotaxans kann hierbei keine Aussage getroffen werden.

Mit einer molaren Masse von 203 kDa für Polyrotaxan **5** ist diese doppelt so hoch wie die ursprünglich angestrebte Masse von ca. 100 kDa. Wenngleich das Polyrotaxan in DMSO löslich ist, konnte das acetylierte Polyrotaxan **18** nur mit Mühe in THF und Chloroform für die GPC- bzw. die NMR-Analyse gelöst werden. Diese Löslichkeitsprobleme sollen durch die Reduktion des aufgeädelteten Makrozyklus sowie einer Limitierung der molaren Massen behoben werden.

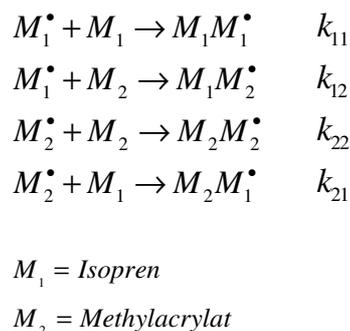
### 3.1.2 Ternäre Polyrotaxane

Die freie radikalische Polymerisation binärer Polyrotaxansysteme in Kapitel 3.1.1 liefert in der Regel Auffädelungsgrade  $> 60,0$  Gew.-%. Zur Reduzierung des Auffädelungsgrads wurde daher der Einsatz eines dritten hydrophilen Monomers zur Herstellung eines ternären Polyrotaxans durch FRP in Erwägung gezogen. Die Intention hierbei ist die Verlängerung der Polymerkette ohne zusätzliches Auffädern von  $\beta$ -CD. Das eingesetzte Monomer muss dabei ausreichend wasserlöslich und gut mit Isopren copolymerisierbar sein. Zudem sollen keine starken Wechselwirkungen mit dem  $\beta$ -CD-Isopren-Komplex auftreten.



**Abb. 21: Wasserlösliches Monomer Methylacrylat und dessen Polymer.**

Für die Herstellung ternärer Systeme wurde das Monomer Methylacrylat (MA) ausgewählt. Der Hauptanwendungsbereich von Polymethylacrylat (PMA) liegt in der Beschichtung und Veredlung von Oberflächen sowie der Imprägnierung von Leder und Textilien. PMA ist ein robustes, zähes und mäßig hartes Polymer. Zudem ist es sehr widerstandsfähig gegenüber umweltbedingter Zersetzung.<sup>[152]</sup> Diese Eigenschaften machen MA zu einem geeigneten Copolymer zur Herstellung von Polyrotaxanbeschichtungen. Zudem ist das Monomer ausreichend wasserlöslich (49,4 mg/L),<sup>[153]</sup> wohingegen PMA in Wasser beständig und nur in organischen Flüssigkeiten löslich ist.<sup>[154]</sup>



**Abb. 22: Geschwindigkeitskonstanten und Kettenwachstumsschritte der radikalischen Copolymerisation.**

Die radikalische Copolymerisation von MA mit Isopren kann mit Hilfe der zugehörigen Copolymerisationsparameter  $r$  beschrieben werden. Diese ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Homo- und Copolymerisation der jeweiligen Monomere (Abb. 22).<sup>[155]</sup> Aus den Geschwindigkeitskonstanten der dargestellten Kettenwachstumsschritte berechnet sich nach Formel (3.6) der Copolymerisationsparameter  $r$  für das jeweilige Monomer.

$$r = \frac{k_{\text{homopol.}}}{k_{\text{copol.}}} \quad (3.6)$$

mit:  $k$ : Geschwindigkeitskonstante

Liegt der Wert  $r$  bei 1,0, so sind beide Polymerisationsschritte gleichermaßen bevorzugt. Bei Werten  $> 1,0$  wird die Homopolymerisation begünstigt, Werte  $< 1,0$  führen hingegen zum Copolymer. Für die Polymerisation von Isopren mit MA wurde für den Copolymerisationsparameter ein Wert von  $r_1 = 0,75$  bestimmt. Folglich ist die Polymerisation mit MA gegenüber der Homopolymerisation leicht bevorzugt. Für die Reaktion von MA mit Isopren wiederum ist dieser Wert mit  $r_2 = 0,12$  angegeben. In diesem Fall bevorzugt das MA die Reaktion mit Isopren anstelle mit seinesgleichen. Aus den Werten der Copolymerisationsparameter<sup>[156,157]</sup> lässt sich ableiten, dass eine Reaktion beider Monomere ein statistisch verteiltes Polymer ohne größere Blockstrukturen zum Ergebnis hat. Dabei ist anzumerken, dass diese Parameter für die klassische radikalische Polymerisation gelten und nur bedingt auf die Polyrotaxansynthese anwendbar sind. Sie geben jedoch einen ersten Hinweis darauf, ob eine radikalische Polymerisation beider Monomere generell durchführbar ist.

Die Synthese des ternären Polyrotaxans **6** durch FRP wurde mit analogen Reaktionsbedingungen zu den Reaktionen in Kapitel 3.1.1 mit einem zusätzlichen Äquivalent MA durchgeführt. Für den Feed wurden  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA im molaren Verhältnis 1 : 1 : 1 : 0,1 mit 0,6 Mol-% des Initiators VA-044, bezogen auf ein Äquivalent, eingesetzt. Für Polyrotaxan **6** wurde eine Rohausbeute von 1,21 g (20,6 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten. Der Gesamtanteil an  $\beta$ -CD beträgt dabei 58,6 Gew.-%. Hervorzuheben ist hierbei, dass bereits durch die Heißfiltration der freie Anteil an  $\beta$ -CD auf 2,2 Gew.-% reduziert werden konnte, was bei den binären Systemen nur mit zusätzlicher Aufreinigung durch Umfällen zu erreichen war. Somit enthält die Probe 56,4 Gew.-% aufgefädelttes  $\beta$ -CD (Formel (3.2)), was einem Auffädelungsgrad von

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

57,7 Gew.-% entspricht. Im Vergleich zu den mit FRP hergestellten binären Polyrotaxanen ist der Auffädungsgrad um rund 20 Gew.-% kleiner (vgl. **5**: 76,4 Gew.-%, Tabelle 5).

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Polymerisationen 6 und 5.

PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}^{**}$ [Gew.-%]
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	auffädelt	
<b>6</b>	1,21	20,6	20,2	65,9	58,6	2,2	56,4	57,7
<b>5</b>	10,72	19,6	18,8	66,6	77,3	4,0	73,3	76,4

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Der Vergleich der Daten für Polyrotaxan **6** und **5** zeigt, dass die Gesamtausbeute an Polyrotaxan sowie die Ausbeuten für Polyrotaxan und Polymer nahezu konstant geblieben sind. Die Ausbeute an Polymer mit > 50 Gew.-% lässt zudem darauf schließen, dass das Methylacrylat in die Polymerkette eingebaut wurde.

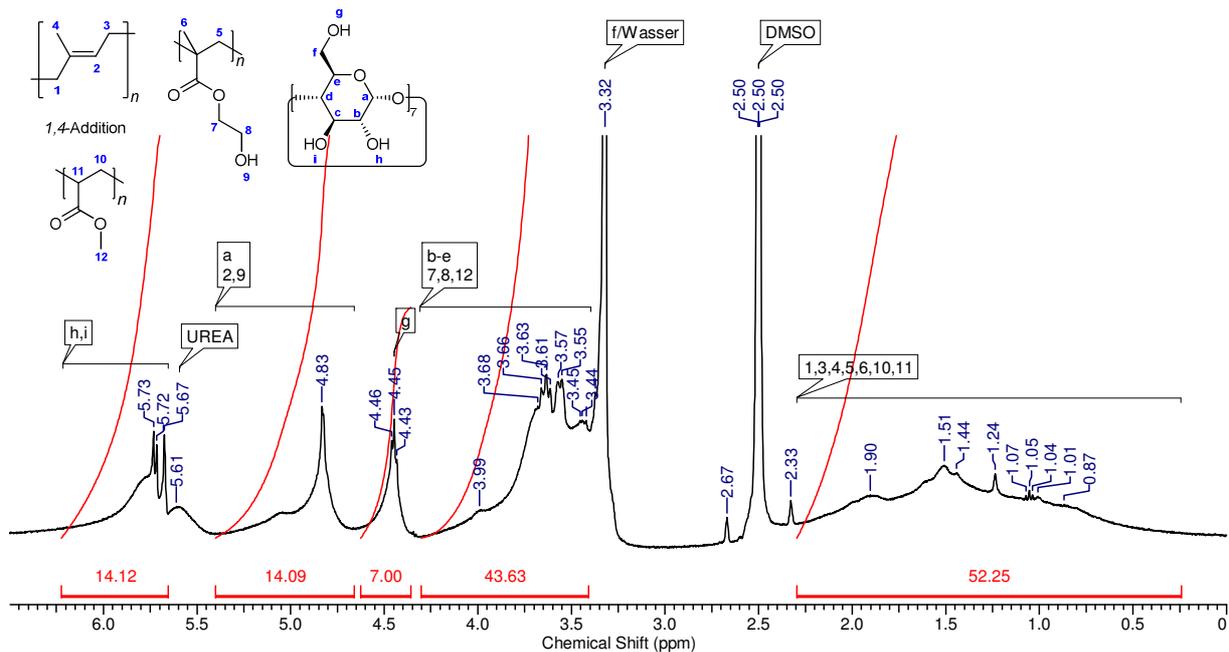
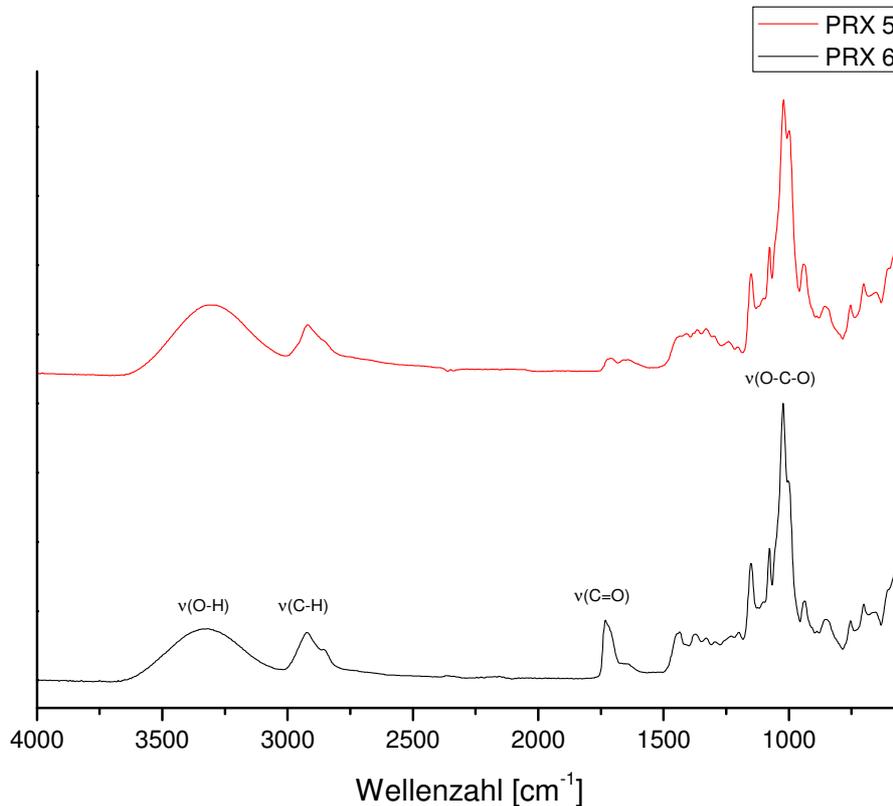


Abb. 23:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **6** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch FRP in 8 M Harnstofflösung.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 23) zeigt zunächst keine auffälligen Signale im Vergleich zu den binären Spektren. Die breiten Peaks, sowohl des  $\beta$ -CDs als auch des Polymers, bestätigen den niedrigen Gehalt an freiem  $\beta$ -CD von 2,2 Gew.-%. Es fällt jedoch auf, dass keine Signale von 1,2-verknüpftem Isopren zu erkennen sind ( $\delta = 4.70 - 4.55$  ppm). Da die Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methylacrylats (H-12) unter den

breiten Signalen der Gerüstprotonen des  $\beta$ -CDs im Bereich  $\delta = 3.90 - 3.20$  ppm liegen, sind diese im Spektrum nicht zu identifizieren. Ähnlich verhält es sich mit den Protonen H-10 und H-11, welche sich im Bereich von  $\delta = 2.30 - 0.25$  ppm befinden. Da die Anwesenheit des MAs aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurde von Polyrotaxan **6** ein Infrarotspektrum (IR) aufgenommen (Abb. 24).



**Abb. 24: IR-Spektren der Polyrotaxane 6 und 5.**

Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Carbonylschwingung im Bereich von  $1870 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  gelegt. Dieses Signal wird für **5** nur durch die Carboxylgruppe des eingebauten HEMAs bestimmt. Für **6** setzt sich dieses Signal aus den Carboxylgruppen von HEMA und MA zusammen, sodass hier diese Schwingung eine höhere Intensität liefert. Im IR-Spektrum (Abb. 24) ist zu erkennen, dass diese Carbonylschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei  $1729 \text{ cm}^{-1}$  für **6** erwartungsgemäß ein stärkeres Signal liefert als für **5**, was den Einbau des MAs direkt bestätigt.

Des Weiteren wurde untersucht, ob die molare Masse des Polyrotaxans **6** ähnlich groß ist wie jene der binären Systeme. Für Polyrotaxan **6** wurden analog zu den binären Polyrotaxanen die Hydroxylgruppen des  $\beta$ -CDs mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verestert und die molare Masse mittels GPC bestimmt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 6: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 6 und 5.

PRX	M <sub>w</sub> [kDa]			D <sub>acetyliert</sub>
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
<b>6</b>	287	214	91	2,1
<b>5</b>	308	203	48	3,3

Nach durchgeführter Korrektur (Formel (3.4)) ergab sich für die molare Masse des nativen Polyrotaxans **6** ein Wert von 214 kDa (**25**: 287 kDa,  $D = 2,1$ ). Für die Polymerkette selbst belief sich die molare Masse nach Formel (3.5) auf 91 kDa. Der Vergleich der molaren Massen in Tabelle 6 zeigt, dass die Masse der Polyrotaxane nahezu gleich geblieben ist, die Polymerkette für Polyrotaxan **6** jedoch fast die zweifache Masse der Kette von Polyrotaxan **5** besitzt. Zudem ist der Polydispersitätsindex  $D$  (PDI) für das acetylierte Polyrotaxan **25** mit 2,1 sehr nahe am Optimum der FRP von  $D = 2,0$ .

Für Polyrotaxan **6** wurde analog zu den vorangegangenen Polyrotaxanen eine Multikomponentenanalyse durchgeführt. Aus dieser geht hervor, dass ein Molverhältnis Isopren : MA = 4:3 im Polymer vorliegt. Dies bedeutet, dass MA in relevanten Mengen in das ternäre Polymer eingebaut wurde. Aufgrund des niedrigeren Belegungsgrads und der größeren Molmasse für die Polymerkette ist der Polymerisationsgrad für Polyrotaxan **6** mit  $P_{ges.} = 1090$  deutlich größer als für Polyrotaxan **5** ( $P_{ges.} = 629$ ). Die Ergebnisse der Multikomponentenanalyse sind in Tabelle 7 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 6.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	MA [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit / $\beta$ -CD	1	5,4	4,0	0,9
$P$	110	568	421	102
$P_{ges.}$ (ohne $\beta$ -CD)			1090	

Zur Veranschaulichung der in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse der Multikomponentenanalyse ist die Wiederholeinheit des Polyrotaxans **6** in Abb. 25 schematisch dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass das ternäre Polyrotaxan **6** trotz des erfolgreichen Einbaus von MA in die Polymerkette nicht in gängigen organischen Lösemitteln löslich ist. Einzig in DMSO konnte das Polyrotaxan vollständig gelöst

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

werden. Erst nach der Modifikation mit Acetanhydrid zum Ester konnte das Polyrotaxan **6** in THF gelöst und mittels GPC vermessen werden.

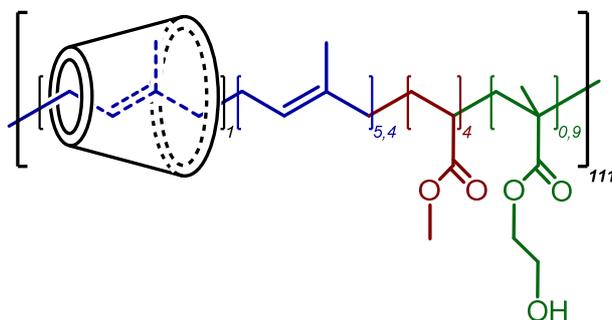


Abb. 25: Schematische Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans **6**.

Es bleibt schließlich festzuhalten, dass ternäre Polyrotaxane durch Zusatz von MA mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert werden können. Jedoch verbleiben ähnliche Probleme wie bei der Herstellung binärer Systeme durch FRP. Auch hier sticht das Problem der hohen molaren Masse für Polyrotaxan **6** heraus, welche durch die Zugabe des Comonomers MA nicht reduziert werden konnte. Dabei war zu erwarten, dass durch den Einbau des MAs kürzere Polyisoprensegmente mit weniger aufgeädeltm  $\beta$ -CD im Polyrotaxan vorhanden sind. Die Masse der Polymerkette selbst wurde zudem fast verdoppelt, was jedoch aufgrund der Zugabe des Comonomers zu erwarten war.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der in Kapitel 3.1 durch FRP hergestellten binären und ternären Polyrotaxane in Tabelle 8 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht über die durch FRP synthetisierten binären und ternären Polyrotaxane.

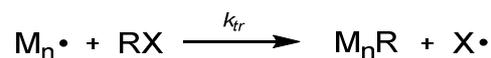
PRX	Ausbeute [Gew.-%]			$w(\beta\text{-CD})$ [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}^{**}$ [Gew.-%]	Monomer $\beta\text{-CD}$		$M_w$ [kDa]	
	gesamt	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgeädelt		IP	MA	PRX	Polymer
<b>1</b> binär	6,8	-	-	88,5	-	-	-	-	-	-	-
<b>2</b> binär	26,2	-	-	72,2	-	-	-	-	-	-	-
<b>3</b> binär	21,9	-	-	80,1	13,3	66,8	77,0	4,0	-	-	-
<b>4</b> binär	-	-	-	79,4	1,1	78,3	79,2	3,2	-	-	-
<b>5</b> binär	19,6	18,8	66,6	77,3	4,0	73,3	76,4	4,1	-	203	48
<b>6</b> ternär	20,6	20,2	65,9	58,6	2,2	56,4	57,7	5,4	4,0	214	91

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädlungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

### 3.2 Einfluss von Kettenübertragungsmitteln

Auf Basis der sehr hohen molaren Massen für die durch FRP synthetisierten Polyrotaxane (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2), wurde der Einsatz von sogenannten Kettenübertragungsmitteln (CTA), auch Regler genannt, in Betracht gezogen. Die Kettenübertragung (chain transfer) stellt eine Kettenabbruchsreaktion dar, welche in den meisten Systemen eine Reduktion der ursprünglich erwarteten molaren Masse des Polymers zur Folge hat. Gleichzeitig entsteht ein neues Radikal, mit welchem die kinetische Kette weitergeführt wird. Die Kettenübertragung kann z. B. durch die Übertragung eines Protons, durch eine Verunreinigung oder durch das Lösemittel stattfinden.<sup>[157,158]</sup> Die Übertragung zwischen Monomeren selbst ist eher unüblich. Sie tritt in der Regel nur dann auf, wenn die Grenze zur maximalen molaren Masse erreicht ist, unter der Annahme, dass keine anderen Transferreaktionen mehr möglich sind.<sup>[158]</sup>



**Abb. 26: Gleichung der Kettenübertragungsreaktion ( $k_{tr}$ : Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung).**

Wie weit die molare Masse reduziert werden kann, hängt von der Größenordnung der Reglerkonstanten  $C_{CTA}$  ab. Die Konstante ist definiert als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Kettentransferreaktion  $k_{tr,CTA}$  und der Kettenwachstumsreaktion  $k_p$ .<sup>[159]</sup>

$$C_{CTA} = \frac{k_{tr,CTA}}{k_p} \quad (3.7)$$

mit:  $C_{CTA}$ : Reglerkonstante  
 $k_{tr,CTA}$ : Geschwindigkeitskonstante der Kettentransferreaktion  
 $k_p$ : Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion

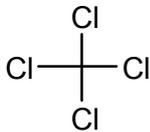
Die Reglerkonstante  $C_{CTA}$  kann mit Hilfe des Mayo-Plots für das jeweilige System ermittelt werden.<sup>[160]</sup> Dabei wird zunächst das Verhältnis von CTA zu Monomer gegen  $1/P_n$  aufgetragen. Der Schnittpunkt der resultierenden Geraden mit der Ordinate ergibt den Wert  $1/P_{n0}$ , dessen Kehrwert den Polymerisationsgrad ohne CTA darstellt. Nach Formel (3.8) entspricht die Steigung der Geraden der Reglerkonstante  $C_{CTA}$ .

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

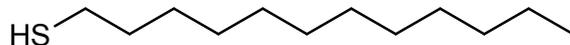
$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_{CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (3.8)$$

mit:  $P_n$ : Polymerisationsgrad  
 $P_{n0}$ : Polymerisationsgrad ohne Kettenübertragungsmittel  
 $C_{CTA}$ : Reglerkonstante

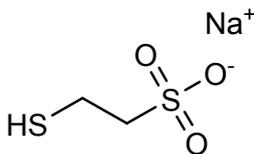
Darüber hinaus wird zwischen irreversiblen und reversiblen CTAs unterschieden. Bei irreversiblen CTAs führt die Kettenübertragungsreaktion dabei zum terminalen Abbruch der Polymerkette. Reversible CTAs wie z. B. jene der RAFT-Polymerisation unterbrechen durch die Kettenübertragung zwar die Polymerisation, überführen die Kette jedoch nur in eine inaktive Spezies, welche jederzeit wieder aktiviert werden kann.<sup>[74,79]</sup> Zur Reduktion der molaren Massen der binären Systeme aus Kapitel 3.1.1 wurden die irreversiblen CTAs Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ), 1-Dodecanthiol und Natrium-2-sulfanylethansulfonat (MESNA) ausgewählt. Als reversibler Vertreter wurde das wasserlösliche Trithiocarbonat *S,S'*-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) hergestellt und untersucht.<sup>[161]</sup>



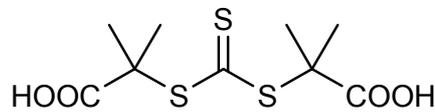
Tetrachlorkohlenstoff  
( $CCl_4$ )



1-Dodecanthiol



Natrium-2-sulfanylethansulfonat  
(MESNA)



*S,S'*-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat  
(BDAT)

Abb. 27: Ausgewählte CTAs zur Reduktion der molaren Masse binärer Polyrotaxane (FRP).

Tetrachlorkohlenstoff eignet sich mit seinen großen Übertragungskonstanten gut als CTA. Diese kommen durch die schwache Kohlenstoff-Halogenbindung zustande. Durch Abgabe eines Chlorradikals bildet es dabei ein stabiles

Trichlorkohlenstoffradikal, welches sehr gut resonanzstabilisiert ist.<sup>[158]</sup> Die Löslichkeit in Wasser ist allerdings sehr gering (1,16 g/L, 25 °C),<sup>[162]</sup> was die Anwendung in wässriger Lösung selbst mit kleinen Mengen an  $\text{CCl}_4$  schwierig gestaltet. Die Anwesenheit des  $\beta$ -CDs in der Reaktionslösung begünstigt jedoch den Lösungsvorgang, da die Löslichkeit von  $\text{CCl}_4$  durch Bildung eines Inklusionskomplexes stark erhöht wird.<sup>[163]</sup>

Thiole besitzen aufgrund der schwachen S-H-Bindung die höchsten bekannten Übertragungskonstanten.<sup>[158]</sup> 1-Dodecanthiol ist ein CTA, welches von *Glöckner et al.* als Regler zur Herstellung von Polymethylmethacrylat im RAMEB-Komplex in wässrigem Milieu eingesetzt und dabei selbst durch einen RAMEB-1-Dodecanthiol-Komplex in Lösung gebracht wurde.<sup>[164]</sup> MESNA stellt in dieser Auswahl ein gut wasserlösliches Thiol dar. Zur Untersuchung der Regulierung sowie zur Bestimmung der Reglerkonstanten  $C_{CTA}$  für die irreversiblen Regler wurden die Versuchsreihen analog zu den durch FRP hergestellten binären Polyrotaxanen erstellt ( $\beta$ -CD : Isopren : HEMA = 1 : 1 : 0,1). Als letzter Vertreter der Reihe wurde das reversible CTA BDAT untersucht. Hierfür wurden die bereits durch RAFT hergestellten Polyrotaxane **10**, **11** und **12** (s. Kapitel 3.2) sowie das durch FRP hergestellte Polyrotaxan **5** betrachtet. Pro Messreihe wurden jeweils fünf Polyrotaxane synthetisiert, wobei ein Polyrotaxan unreguliert blieb. Die restlichen Proben wurden mit steigendem Anteil des jeweiligen CTAs versehen. Das CTA-Monomer-Verhältnis sowie die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tabelle 9 zusammenfassend dargestellt.

Mit 1-Dodecanthiol konnte für dieses Polyrotaxansystem keine Reaktion durchgeführt werden, da sich direkt nach Zugabe des CTAs ein weißer Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag resultierte aus der Komplexbildung mit  $\beta$ -CD (1:2),<sup>[164]</sup> welche den  $\beta$ -CD-1-Dodecanthiol-Komplex, ähnlich dem  $\beta$ -CD-Styrol-Komplex, ausfällt und somit der Reaktion entzieht. Des Weiteren ist Tabelle 9 zu entnehmen, dass für BDAT sowie MESNA (pH 5) das Polyrotaxan mit dem höchsten CTA-Anteil fehlt. Für diese Proben konnte nach der Aufarbeitung kein Polymer isoliert werden. Es wird hierbei von einem sehr stark regulierenden Effekt ausgegangen, sodass nur oligomeres und nicht weiter verwendbares Material entsteht. Die für die Auswertung nicht berücksichtigten Polyrotaxane wurden in Tabelle 9 in grauer Schrift dargestellt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 9: Molare Massen und Ausbeuten der durch CTA regulierten Polyrotaxane.

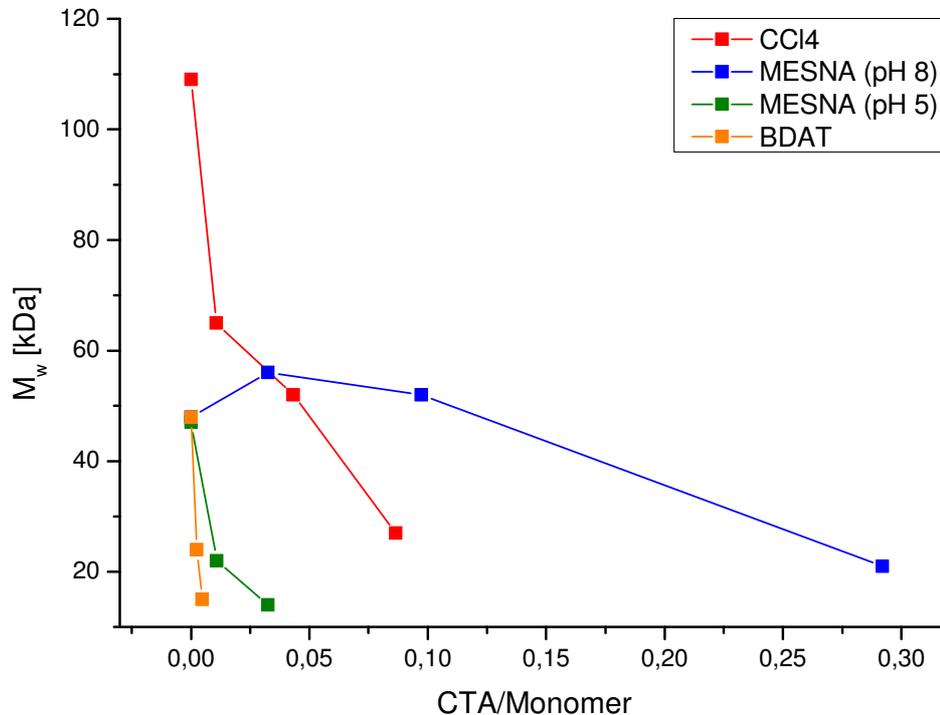
PRX	CTA	CTA/Monomer $\times 10^3$	$M_w(\text{PRX})$ [kDa]	$M_w(\text{Polymer})$ [kDa]	Ausb.PRX [Feed-%]	Ausb.Polymer [Feed-%]	$P_{\text{Polymer}}$
7 (1)	-	0,0	321	109	17,8	89,3	1455
7 (2)	CCl <sub>4</sub>	10,8	243	65	21,9	83,4	862
7 (3)	CCl <sub>4</sub>	21,6	172	40	15,3	53,2	467
7 (4)	CCl <sub>4</sub>	43,2	279	52	14,6	39,7	591
7 (5)	CCl <sub>4</sub>	86,5	165	27	17,9	43,5	335
8 (1)	-	0,0	317	48	16,8	37,8	798
8 (2)	MESNA (pH 8)	10,9	262	62	3,9	13,6	747
8 (3)	MESNA (pH 8)	32,5	278	56	15,3	45,6	727
8 (4)	MESNA (pH 8)	97,4	213	52	8,8	32,1	664
8 (5)	MESNA (pH 8)	292,0	97	21	8,6	27,6	421
9 (1)	-	0,0	173	47	23,0	92,5	617
9 (2)	MESNA (pH 5)	10,9	65	22	7,2	35,6	249
9 (3)	MESNA (pH 5)	32,5	34	14	1,2	7,1	147
9 (4)	MESNA (pH 5)	97,4	51	29	3,2	26,8	309
9 (5)	MESNA (pH 5)	292,0			-		
5	-	0,0	203	48	18,8	66,6	629
12	BDAT	2,5	66	24	12,8	35,6	291
11	BDAT	3,8	63	49	1	11,9	650
10	BDAT	4,8	29	15	4,2	31,9	215

Aus den Daten in Tabelle 9 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Regulierung die Ausbeute deutlich sinkt. Dabei wurde festgestellt, dass die Regler Tetrachlorkohlenstoff und MESNA nur schwach regulieren. Wird die Reaktion mit MESNA durch Ansäuern der leicht basischen Harnstofflösung (8 M, pH 8) mit Natriumhydrogensulfat bei pH 5 durchgeführt, fällt dieser Effekt viel stärker aus. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion der Thiolgruppe im leicht basischen Milieu gehemmt ist und somit eine deutlich schwächere Regulierung zur Folge hat.

Für BDAT fällt die Regulierung wie erwartet sehr stark aus. Hier genügen schon kleine Mengen an CTA, um einen starken Effekt zu erzielen. Zudem liefert BDAT für diesen Massenbereich die beste Ausbeute. Des Weiteren fällt auf, dass die Massen ohne Zugabe von CTA untereinander variieren, wobei die Reaktionsbedingungen eine wesentliche Rolle spielen. Da ein Vergleich der Polyrotaxane selbst für die

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Untersuchung des Regeleffektes keine Aussagekraft hat, sind in dem folgenden Diagramm nur die Massen der Polymerketten ohne Makrozyklus dargestellt (Abb. 28).



**Abb. 28: Molare Massen der Polymerketten als Funktion des CTA/Monomer-Verhältnisses.**

Die Betrachtung der Polymerketten zeigt, dass von MESNA (pH 5) und BDAT die stärkste Regulierung ausgeht. Auch hier sinken die Ausbeuten mit zunehmender CTA-Konzentration (s. Tabelle 9), wobei MESNA (pH 5) und BDAT den besten Kompromiss zwischen molarer Masse und Ausbeute, sowohl für das Polyrotaxan als auch für die Polymerkette selbst, liefern. Des Weiteren können aus den Daten für die Polymerfäden die Reglerkonstanten  $C_{CTA}$  aus dem bereits diskutierten Mayo-Plot bestimmt werden. Hierzu wurden die Messreihen zunächst analog zu den vorangegangenen Polyrotaxanen mit der Multikomponentenanalyse untersucht. In Kombination mit der aus der GPC ermittelten molaren Masse kann so der Polymerisationsgrad der einzelnen Proben bestimmt werden.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

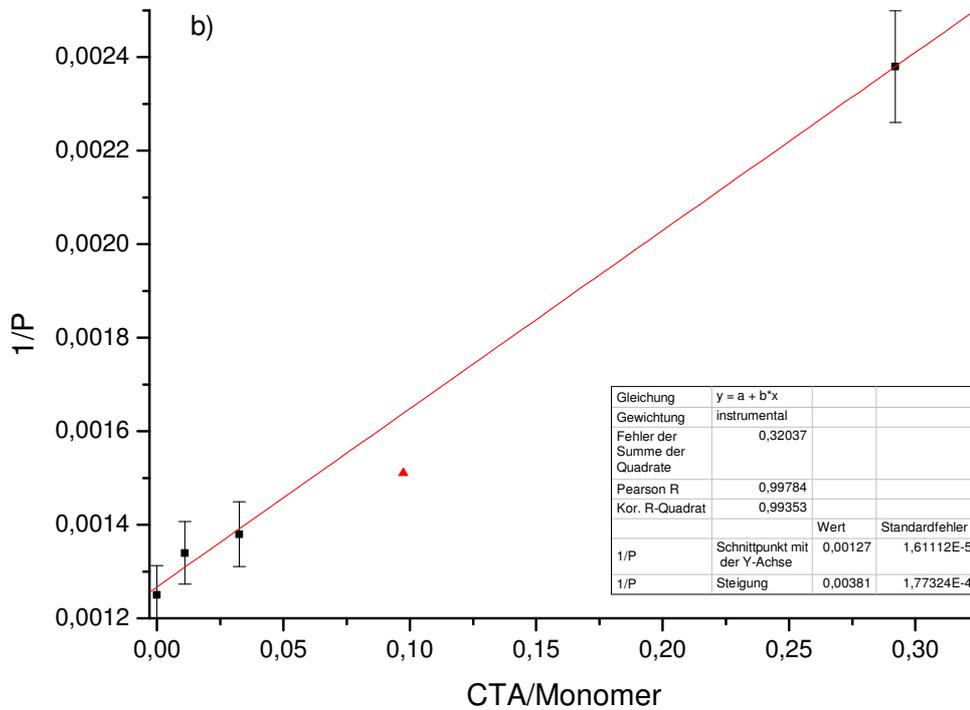
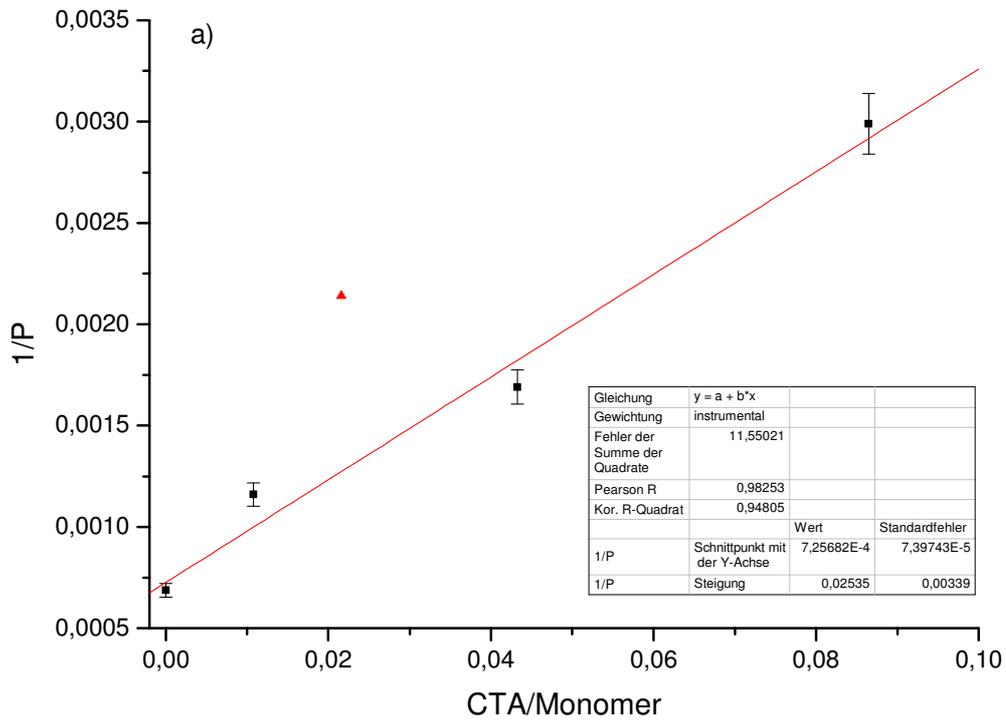


Abb. 29: Bestimmung von  $C_{CTA}$  (Mayo-Plot) für a)  $CCl_4$  und b) MESNA (pH 8).

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

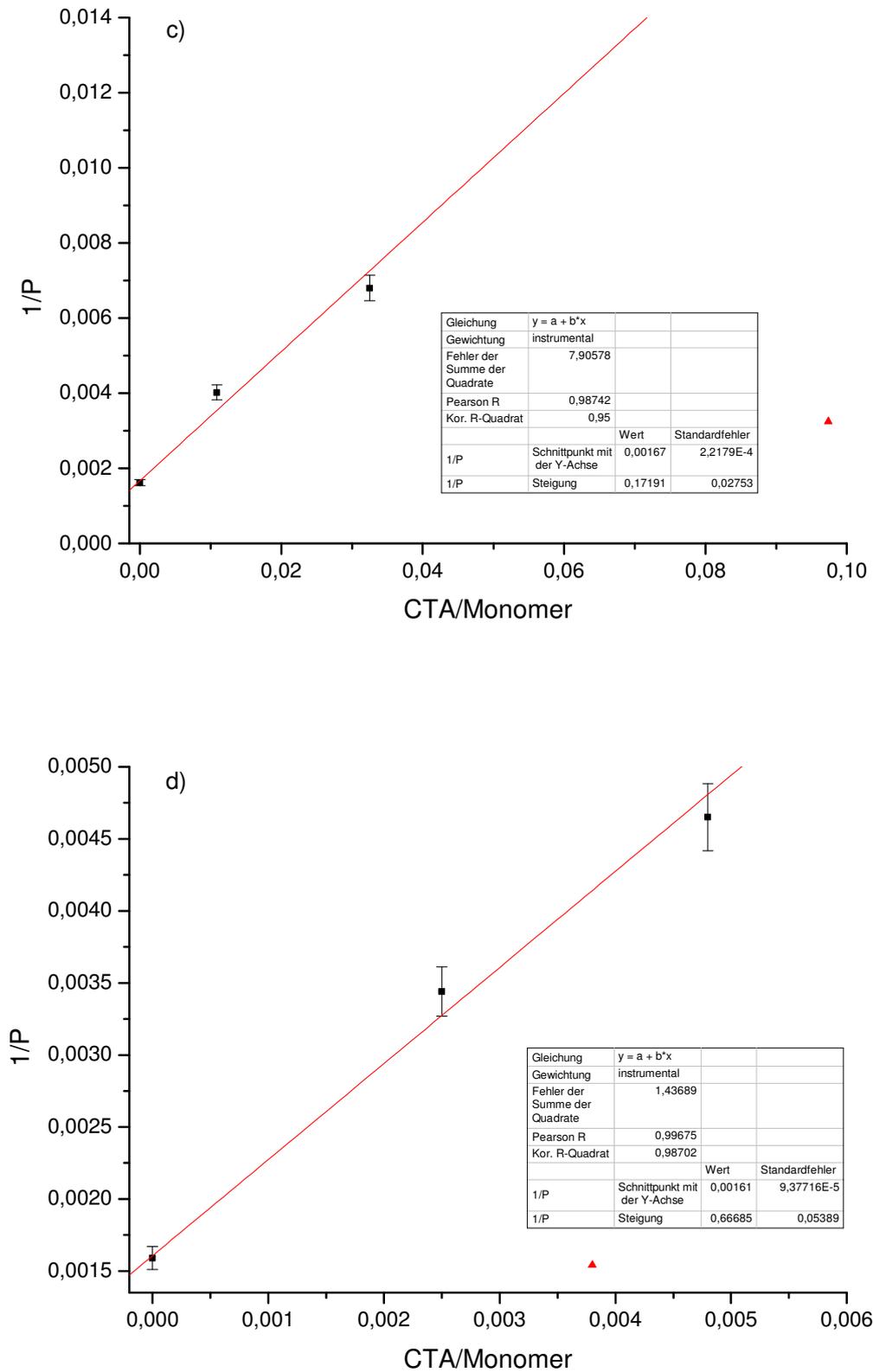


Abb. 30: Bestimmung von  $C_{CTA}$  (Mayo-Plot) für c) MESNA (pH 5) und d) BDAT.

Abb. 29 und Abb. 30 zeigen die lineare Beziehung zwischen dem CTA-Monomer-Verhältnis und dem Polymerisationsgrad (Formel (3.8)). Die Steigung stellt dabei die

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Konstante  $C_{CTA}$  dar. Die aus dem Mayo-Plot ermittelten Reglerkonstanten werden üblicherweise zur besseren Übersicht in der Regel als vierte Potenz angegeben ( $C_{CTA} \times 10^4$ ) und sind in Tabelle 10 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10: Übersicht der ermittelten Reglerkonstanten.

CTA	CCl <sub>4</sub>	MESNA (pH 8)	MESNA (pH 5)	BDAT
$C_{CTA} \times 10^4$	254	38	1719	6669

Für CCl<sub>4</sub> wurde als Vergleichswert die Konstante der Polymerisation von Styrol herangezogen. Der für die Polyrotaxansynthese ermittelte Wert liegt hier im niedrigen 10<sup>2</sup> Bereich. Dieser deckt sich sehr gut mit der Konstanten für ein CCl<sub>4</sub>-Styrol-System ( $C = 110$ ),<sup>[157,165]</sup> wobei für das Polyisopren-MA-System die molare Masse noch etwas stärker reguliert wurde.

Für MESNA ist zu beobachten, dass der regulierende Effekt auf die molare Masse stark pH-abhängig ist. Während die Substanz bei pH 8 mit  $C_{MESNA (pH 8)} = 38$  die kleinste Konstante im Bereich von 10<sup>1</sup> liefert, wird bei pH 5 mit  $C_{MESNA (pH 5)} = 1719$  ein Wert im Bereich 10<sup>3</sup> erhalten, womit dieser Wert näher an die literaturbekannten Konstanten für Mercaptane herankommt (10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup>).<sup>[157,166]</sup> Wie bereits in diesem Kapitel erwähnt, hängt die Differenz der Konstanten mit der Reaktivität der Thiolgruppe bei unterschiedlichen pH-Werten zusammen. In organischen Lösemitteln hingegen spielt diese Abhängigkeit eine untergeordnete Rolle, was zu einer stärkeren Regulierung und den damit verbundenen größeren Konstanten führt.

Für das Trithiocarbonat BDAT wurde die vergleichsweise größte Konstante mit  $C_{BDAT} = 6669$  erhalten. Der Vergleich mit Literaturwerten gestaltet sich hier jedoch schwierig. Zum einen hängt die Regulierung von den Substituenten des Trithiocarbonats ab, zum anderen werden die Polymerisationen vorwiegend in organischen Lösemitteln durchgeführt. So bewegen sich die Konstanten im Bereich von 10<sup>1</sup> - 10<sup>3</sup>.<sup>[167]</sup> Auf diesen Bereich bezogen, zeigt BDAT für das untersuchte Polyrotaxansystem die stärkste Regulierung.

Die Untersuchung des Einflusses von Kettentransferreagenzien zeigte, dass gerade das RAFT-CTA BDAT für die *rotaxa*-Polymerisation die beste Regulierung bietet. CCl<sub>4</sub> und MESNA können unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keinen wesentlichen Effekt erzielen. BDAT wurde durch diese Versuchsreihe als ein geeignetes Kettenübertragungsmittel für die in dieser Arbeit durchgeführten Polyrotaxansynthesen bestätigt.

### 3.3 RAFT-Polymerisation

#### 3.3.1 Binäre Polyrotaxane

Die „reversible addition-fragmentation chain transfer“-Polymerisation (RAFT)<sup>[74–76]</sup> gehört zu den kontrollierten radikalischen Polymerisationen (CRP),<sup>[68–70]</sup> welche sowohl in Substanz als auch in einem Lösemittel durchgeführt werden können.<sup>[168]</sup> Im Vergleich zur FRP werden bei der CRP die Kettenabbruchreaktionen so weit wie möglich reduziert, wodurch die Konzentration der aktiven Spezies auch bei höherem Umsatz nahezu gleichbleibt. Nachteilig ist jedoch die geringere Reaktionsrate, welche eine längere Reaktionszeit mit sich führt.

Der Vorteil der RAFT-Methode ist ihr breites Spektrum an einsetzbaren Monomeren und Reaktionsbedingungen sowie die gut reproduzierbaren Molmassen mit sehr engen Molmassenverteilungen. Die RAFT-Polymerisation wird in Anwesenheit eines reversiblen Kettenübertragungsmittels (CTA) durchgeführt. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt dabei auf der Seite der „schlafenden“ Kette, wodurch die Konzentration der aktiven Spezies reversibel reduziert wird. Als CTA kommen bei der RAFT-Polymerisation in der Regel Di- bzw. Trithiocarbonate, Dithioester, Dithiocarbamate oder Xanthogenate zum Einsatz.<sup>[74,79]</sup> Sie bestimmen die Hauptgleichgewichtsreaktion zwischen „aktiver“ und „schlafender“ Kette (Abb. 31).

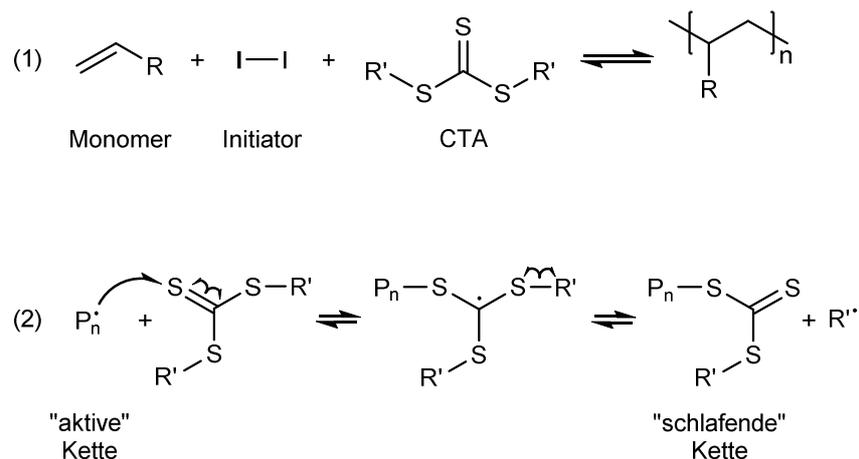
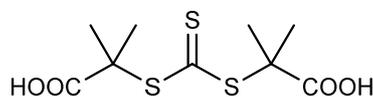


Abb. 31: Reaktionsgleichung der RAFT-Polymerisation (1) mit Hauptgleichgewichtsreaktion (2).

Um vernünftige Ausbeuten zu erhalten, wird im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation bei der RAFT-Polymerisation eine wesentlich längere

Reaktionszeit benötigt. Dies hängt damit zusammen, dass die Geschwindigkeiten der Ketteninitiierung sowie der reversiblen Terminierung wesentlich höher sind, als die der Kettenfortpflanzung. *Moad et al.* fanden heraus, dass grundsätzlich für jede RAFT-Reaktion ein optimales CTA entworfen und hergestellt werden kann.<sup>[75]</sup> Dabei ist es für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wichtig, dass das CTA vollständig in Wasser löslich ist und keine Interaktionen mit dem  $\beta$ -CD aufgrund hydrophober Wechselwirkungen forciert werden. Im ungünstigsten Falle könnte das Isopren so wieder aus dem  $\beta$ -CD-Komplex verdrängt werden. Aus den genannten Gründen wurde das in Kapitel 3.2 bereits untersuchte wasserlösliche Trithiocarbonat BDAT als CTA eingesetzt (Abb. 32).<sup>[161]</sup>



**Abb. 32:** RAFT-CTA S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT).

Zur Herstellung des Polyrotaxans **10** wurden die gleichen Reaktionsbedingungen und Konzentrationen wie für die Polyrotaxane in Kapitel 3.1.1 verwendet, lediglich die Reaktionszeit wurde von 72 Stunden auf 120 Stunden erhöht. Das Initiator-System wurde auf die RAFT-Polymerisation angepasst, wobei dessen Gesamtkonzentration von 0,6 Mol-%, bezogen auf ein Äquivalent, nicht verändert wurde. CTA und Initiator wurden im molaren Verhältnis 5:1 (BDAT:VA-044) zugegeben.  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA wurden wie in Kapitel 3.1.2 im molaren Verhältnis 1 : 1 : 1 : 0,1 eingesetzt.

Die Synthese lieferte nach der Aufreinigung eine Ausbeute von 4,5 Gew.-% mit einem Anteil von 52,5 Gew.-%  $\beta$ -CD. Der Anteil an aufgefädelttem Makrozyklus betrug dabei 44,0 Gew.-%. Bezogen auf das Polyrotaxan ergab sich ein Auffädelungsgrad von 48,1 Gew.-%. Wie erwartet fiel die Ausbeute für die RAFT-Polymerisation deutlich kleiner aus als für die FRP. Aufarbeitung und Analytik wurden analog zu den in Kapitel 3.1.1 hergestellten Polyrotaxanen durchgeführt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan **10** (Abb. 33) unterscheidet sich zunächst nicht grundlegend von denen der Polyrotaxane, welche durch FRP hergestellt wurden. Auffällig ist jedoch, dass die Polymersignale im Bereich von  $\delta = 5.03$  ppm sowie 2.25 - 0.60 ppm im Vergleich zu den durch FRP hergestellten Polyrotaxanen mehr Intensität besitzen. Dies korreliert mit dem geringeren Auffädelungsgrad, welcher hier von 76,4 Gew.-% (**5**) auf 44,0 Gew.-% reduziert werden konnte.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

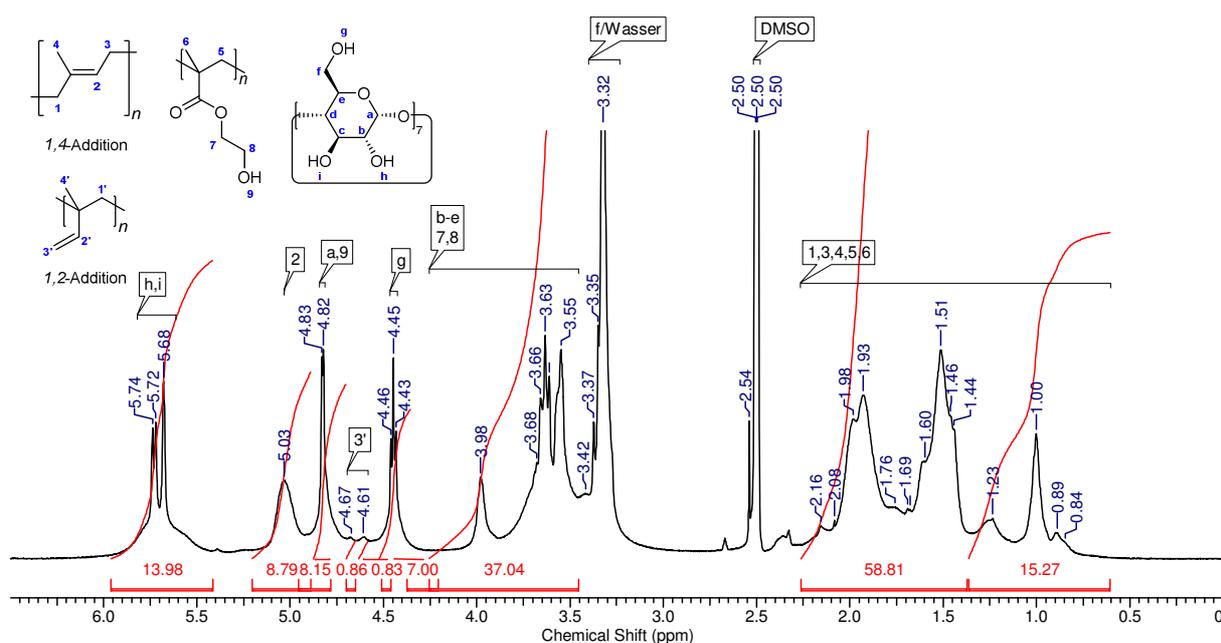


Abb. 33:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **10** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.

Die prozentuale Ausbeute an Polyrotaxan für **10** betrug ca. ein Viertel der Ausbeute für **5**. Die Ausbeute an Polymer selbst wurde halbiert. Trotz der Verringerung des Auffädelungsgrads konnte der Anteil an freiem  $\beta$ -CD nicht weiter reduziert werden. Dieser ist mit 8,5 Gew.-% sogar doppelt so groß wie jener von Polyrotaxan **5**. Die Ergebnisse beider Synthesen sind in Tabelle 11 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse von RAFT (Polyrotaxan **10**) und FRP (Polyrotaxan **5**).

PRX	Ausbeute (Gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		$w$ ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}$ **
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	auffädelt	
<b>10</b>	0,99	4,5	4,2	31,9	52,5	8,5	44,0	48,1
<b>5</b>	10,71	19,6	18,8	66,6	77,3	4,0	73,3	76,4

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädelungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Zur Bestimmung der molaren Masse wurde Polyrotaxan **10** analog zu Polyrotaxan **5** acetyliert (**26**, Kapitel. 4.1). Der auf das native Polyrotaxan korrigierte Wert für Polyrotaxan **10** (Formel (3.4)) betrug 29 kDa (**26**: 37 kDa,  $\mathcal{D} = 2,5$ ). Für die Polymerkette, bestehend aus Polyisopren-*co*-Poly-HEMA, ergab sich nach Formel (3.5) eine molare Masse von 15 kDa.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 12: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 10 und 5.

PRX	M <sub>w</sub> [kDa]			D <sub>acetyliert</sub>
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
<b>10</b>	37	29	15	2,5
<b>5</b>	308	203	49	3,3

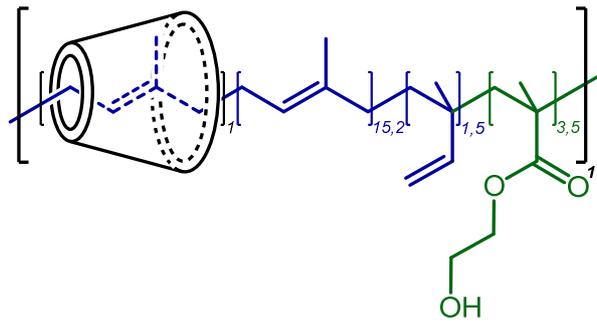
Die molare Masse des Polyrotaxans **10** konnte wie erwartet durch die RAFT-Polymerisation von 203 kDa auf 29 kDa verringert werden. Der PDI verbesserte sich ebenfalls von 3,3 auf 2,5. Es ist unwahrscheinlich, dass bei dieser Art der Synthese ein PDI von 1,5 oder kleiner erreicht werden könnte.

Einen weiteren Erfolg stellt die stark verbesserte Löslichkeit sowohl des nativen als auch des modifizierten Polyrotaxans aufgrund der reduzierten molaren Masse dar. Während das Polyrotaxan **5** nur durch intensives Schütteln (Vortexer) in DMSO gelöst werden konnte, kann **10** durch einfaches Schütteln mit der Hand direkt vollständig gelöst werden. Gleiches gilt für das modifizierte Polyrotaxan, welches sich in organischen Lösemitteln ebenfalls direkt vollständig löst. Wie bereits für Polyrotaxan **5** wurde auch für Polyrotaxan **10** eine Multikomponentenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 10.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	1,2-Isopren [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit/ $\beta$ -CD	1	15,2	1,5	3,5
<i>P</i>	11	162	16	37
<i>P</i> <sub>ges.</sub> (ohne $\beta$ -CD)			215	

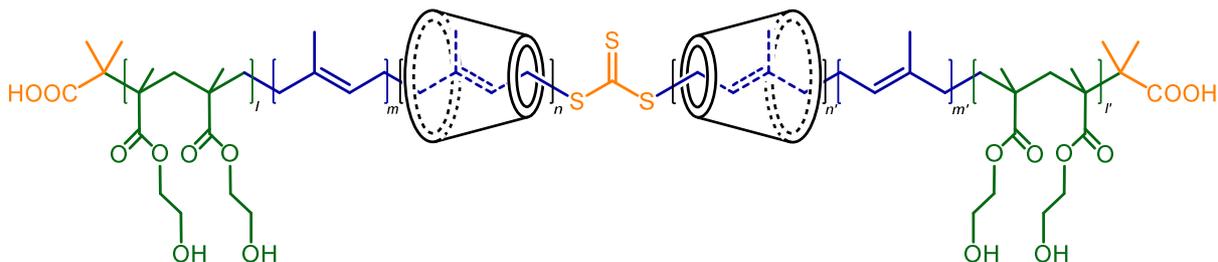
Es wird unmittelbar deutlich, dass der Polymerisationsgrad ohne Makrozyklus durch die RAFT-Polymerisation auf ca. ein Viertel im Vergleich zu Polyrotaxan **5** verkleinert wurde. Parallel dazu vervierfachten sich die Monomereinheiten pro Makrozyklus. Verglichen mit den Polyrotaxanen **5** und **6** blieb das Verhältnis zwischen HEMA und Isopren in der Polymerkette in etwa gleich (0,2 HEMA/Isopren), was auf eine reproduzierbare Zusammensetzung des Polymerrückgrats schließen lässt. Die schematische Wiederholeinheit für Polyrotaxan **10** ist in Abb. 34 dargestellt.



**Abb. 34: Schematische Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans 10.**

Aufgrund des „lebenden“ Charakters der RAFT-Polymerisation ist diese zur Herstellung von Blockcopolymeren geeignet.<sup>[169]</sup> Der Vorteil ist hier, ähnlich zur lebenden Polymerisation, dass nach Reaktionsende die Ketten nicht vollständig inaktiv sind, sondern als „schlafende“ Ketten vorliegen. Nach Zugabe eines weiteren Monomers startet somit die Polymerisation erneut.

Da die vorangegangenen Synthesen bislang nur eine statistische Verteilung des Stoppers HEMA lieferten, wurde zudem die Herstellung eines Blockcopolymeres in Betracht gezogen. Dabei sollte zunächst ein kleiner Stopperblock aus Poly-HEMA synthetisiert und diesem anschließend *in situ* durch Fortführung der Reaktion ein großer Block Polyisopren mit aufgefädeltm  $\beta$ -CD hinzugefügt werden.



**Abb. 35: Schematische Darstellung eines Polyrotaxans mit HEMA-Isopren-Blockcopolymer, hergestellt durch RAFT-Polymerisation.**

Wie in Abb. 35 dargestellt, sollen die Stoppermoleküle jeweils am Ende des Polyrotaxans als Block eingebaut sein, sodass sich der Makrozyklus, im Gegensatz zur statistischen Verteilung des Stoppers, frei auf der Kette bewegen kann. Die Synthese von Polyrotaxan **11** wurde analog zu Polyrotaxan **10** durchgeführt. Lediglich das Verhältnis BDAT:VA-044 wurde von 5:1 auf 4:2 geändert. Aufgrund der niedrigen molaren Masse sowie der geringen Ausbeute für Polyrotaxan **10**, wurde mit der

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Umstellung des CTA-Initiator-Verhältnisses eine größere molare Masse sowie eine Steigerung der Ausbeute erwartet.<sup>[168,170]</sup> Dies beruht darauf, dass bei kleinerer Konzentration an CTA die absolute Zahl an aktiver Spezies reduziert wird, was höhere molare Massen zur Folge hat. Die molaren Verhältnisse der Monomere sowie des  $\beta$ -CDs ( $\beta$ -CD : Isopren : HEMA = 1 : 1 : 0,1) wurden von den vorherigen Synthesen übernommen.

Zur Herstellung des ersten Blocks wurde zunächst der Stopper HEMA zur Reaktionslösung gegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde anschließend das Isopren hinzugefügt und die Polymerisation für weitere sieben Tage fortgeführt. Aufgereinigt wurde Polyrotaxan **11** durch Ausfällen aus 0,1 M Kochsalzlösung. Dabei konnte das freie  $\beta$ -CD bis auf 1,5 Gew.-% abgetrennt werden. Bei einem Gesamtanteil von 22,8 Gew.-% verblieben 21,3 Gew.-% auf der Polymerkette, was einem Auffädungsgrad von 21,6 Gew.-% entspricht. Die Ausbeute an Polyrotaxan lag bei 1,0 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Edukte. Für die Polymerkette ergab sich eine Ausbeute von 0,9 Gew.-%. Der direkte Vergleich mit Polyrotaxan **10** (Tabelle 14) ist aufgrund der unterschiedlichen Synthesen sowie Strukturen nur bedingt möglich. Anhand der Ausbeuten und molaren Massen können jedoch Rückschlüsse auf die gesetzten Ziele gezogen werden.

Tabelle 14: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen für die Polyrotaxane 10 und 11.

PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}$ **
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	auffädelt	
<b>11</b>	0,23	1,0	1,0	0,8	22,8	1,5	21,3	21,6
<b>10</b>	0,99	4,5	4,2	31,9	52,5	8,5	44,0	48,1

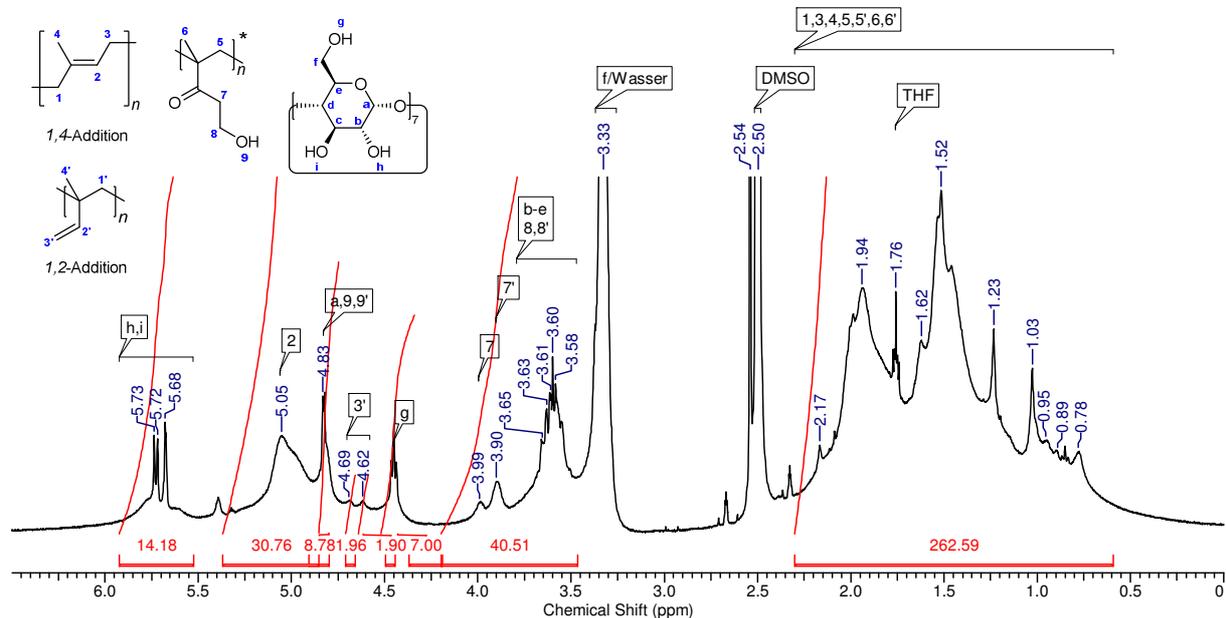
\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Das Ziel eines geringeren Auffädungsgrads konnte für Polyrotaxan **11** erreicht werden. Die Ausbeute selbst ist jedoch wesentlich niedriger als für **10**. Der geringere Auffädungsgrad im Vergleich zu Polyrotaxan **10** wird durch die starken Signale der Polymerprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 36) bestätigt ( $\delta = 5.05$  ppm sowie 2.30 - 0.60 ppm). Auffällig sind hier die zwei Signale für die Ethylgruppe des Poly-HEMA bei  $\delta = 3.99$  und 3.90 ppm mit unterschiedlicher Intensität. Der erste Eindruck legt nahe, dass es sich um die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ethylgruppe mit den Protonen H-7 und H-8 handelt. Ein Vergleich mit dem Protonenspektrum von **10** (Abb. 33) zeigt allerdings, dass das Signal bei  $\delta = 3.99$  ppm für die beiden Protonen H-7

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

übereinstimmt. Das zweite Signal bei  $\delta = 3.90$  ppm fehlt in den Spektren der vorangegangenen Synthesen jedoch ganz.



\*5', 6', 7', 8' & 9' sind dem Poly-HEMA-Block an den Kettenenden zugeordnet

**Abb. 36:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **11** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt als Blockcopolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *Wolf et al.* für den Poly-HEMA-Block in  $\text{DMSO-d}_6$  zeigt, dass die Protonen der zweiten  $\text{CH}_2$ -Gruppe (H-8) nicht bei  $\delta = 3.90$  ppm, sondern zu höherem Feld ( $\delta = 3.55$  ppm) verschoben sind.<sup>[171]</sup> Zudem ist die  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit den Protonen H-7 auf 3.90 ppm verschoben, was sich mit dem Signal H-7' in Abb. 36 deckt. Aufgrund der starken Cyclodextrinsignale im Bereich von  $\delta = 4.20 - 3.46$  ppm sind die Peaks für H-8 bzw. H-8' verdeckt. So ist zu vermuten, dass hier neben den erwarteten Poly-HEMA-Blöcken an den Enden der Polymerkette noch statistisch verteiltes HEMA innerhalb der Polymerkette eingebaut ist. Diese zusätzlichen statistisch verteilten Stopper sind dabei auf nicht vollständig abreagiertes HEMA in der Reaktionslösung zurückzuführen, welches durch Zugabe des Isoprens nach 24 Stunden mit selbigem copolymerisiert wurde. Die Übereinstimmung des Signals H-7 mit den vorangegangenen Polyrotaxanspektren für Polyrotaxan **5** und **10** sowie die unterschiedlichen Intensitäten der Signale H-7 und H-7' in Abb. 36 untermauern diesen statistischen Einbau.

Die molare Masse von Polyrotaxan **11** wurde analog zu Polyrotaxan **10** durch Acetylierung des Polyrotaxans mit Essigsäureanhydrid und anschließender Messung

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

mit Hilfe der GPC untersucht. Die korrigierte molare Masse (Formel (3.4)) des Polyrotaxans belief sich dabei auf 63 kDa (**27**: 73 kDa,  $\bar{D} = 3,5$ ). Für die Polymerkette, bestehend aus Polyisopren-co-Poly-HEMA, ergab sich nach Formel (3.5) eine molare Masse von 49 kDa.

Tabelle 15: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 11 und 10.

PRX	M <sub>w</sub> [kDa]			D <sub>acetyliert</sub>
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
<b>11</b>	73	63	49	3,5
<b>10</b>	37	29	15	2,5

Verglichen mit Polyrotaxan **10** wurde die molare Masse des Polyrotaxans **11** verdoppelt. Für die Polymerkette selbst ist sogar eine Verdreifachung zu beobachten. Allerdings ist der PDI ebenfalls angestiegen, was für eine eher unregelmäßige Belegung der Polymerketten mit  $\beta$ -CD spricht. Aufgrund der niedrigen Ausbeute von 1,0 Gew.-% ist jedoch die Herstellung größerer Mengen von Polyrotaxan **11** unrentabel.

Tabelle 16: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 11.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	1,2-Isopren [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit/ $\beta$ -CD	1	44,9	2,3	6,7
<i>P</i>	12	541	28	81
<i>P</i> <sub>ges.</sub> (ohne $\beta$ -CD)			650	

Aus der Multikomponentenanalyse (Tabelle 16) geht hervor, dass für Polyrotaxan **11** insgesamt 47 Isopreneinheiten pro Makrozyklus vorliegen. Verglichen mit Polyrotaxan **10** (18 Isopren/ $\beta$ -CD) entspricht dies dem zweieinhalbfachen Wert.

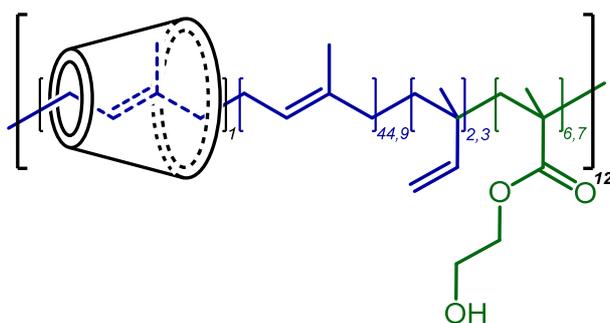


Abb. 37: Schematische Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans 11.

Die Anzahl an HEMA-Einheiten ist hier mit sieben Einheiten pro Makrozyklus doppelt so hoch wie für Polyrotaxan **10**. Dabei ist zu beachten, dass die meisten HEMA-Einheiten bei **11** am Ende der Kette liegen. Dadurch ergeben sich lange Isoprenblöcke ohne HEMA-Gruppe. Diese langen Isoprenblöcke erklären zudem den niedrigen Auffädelungsgrad. Während bei der statistischen Verteilung die im Verlauf der Reaktion aufgefüdelten Cyclodextrine durch den zwischenzeitlich eingebauten Stopper auf der Kette verbleiben, können diese von den langen Isoprenketten ohne Stopper wieder abfädeln. Dies führt dazu, dass am Ende der Polymerisation weniger  $\beta$ -CD aufgefüdeln wird, was somit in einem geringeren Auffädelungsgrad resultiert.

### 3.3.2 Ternäre Polyrotaxane

Nachdem im vorangegangenen Kapitel ein ternäres Polyrotaxan durch FRP hergestellt werden konnte, wurde ein solches System ebenfalls mit Hilfe der RAFT-Polymerisation synthetisiert. Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung des binären Polyrotaxans **10** (Kapitel 3.3.1) und wurde durch die Zugabe eines Äquivalents MA ergänzt.

Für den Feed wurden  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 0,1 eingesetzt. CTA und Initiator wurden bei einer Gesamtkonzentration von 0,6 Mol-%, bezogen auf ein Äquivalent, im molaren Verhältnis BDAT:VA-044 = 5:1 zugegeben.

Die Synthese lieferte nach der Aufreinigung durch Umfällen eine Ausbeute von 12,9 Gew.-% mit einem Anteil an  $\beta$ -CD von 64,6 Gew.-%. Der nicht aufgefädelt Anteil belief sich dabei auf < 1 Gew.-%, woraus sich ein Auffädungsgrad von 64,2 Gew.-% ergab. Die Ausbeute an reinem Polyrotaxan lag somit bei 12,8 Gew.-%, für die Polymerkette ergaben sich 35,6 Gew.-%.

Verglichen mit Polyrotaxan **10** konnte die Ausbeute an Polyrotaxan für **12** wider Erwarten verdreifacht werden (**10**: 4,2 Gew.-%). Die Ausbeute an Polymer selbst wurde dabei nur geringfügig gesteigert (**10**: 31,9 Gew.-%). Aufarbeitung und Analytik wurden für Polyrotaxan **12** analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln hergestellten Polyrotaxanen durchgeführt. Die Ergebnisse der Synthesen von Polyrotaxan **12** sowie **10** sind in Tabelle 17 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 17: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen von **12** und **10**.

PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}^{**}$ [Gew.-%]
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgefädelt	
<b>12</b>	3,02	12,9	12,8	35,6	64,6	< 1	63,6	64,2
<b>10</b>	0,99	4,5	4,2	31,9	52,5	8,5	44,0	48,1

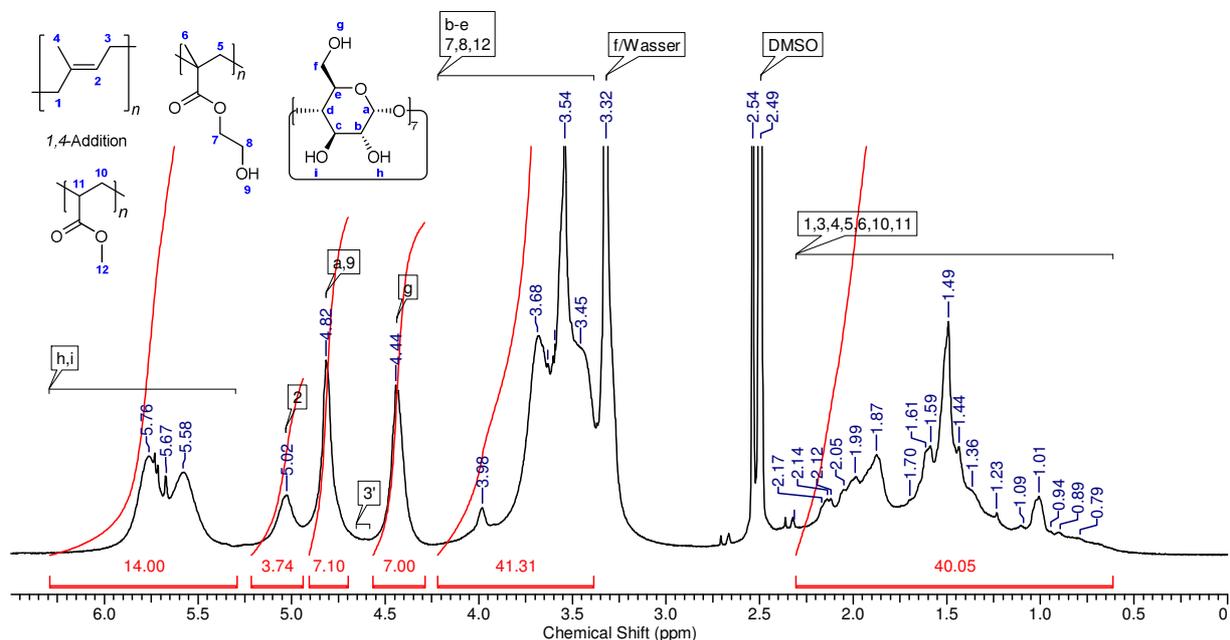
\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für Polyrotaxan **12** (Abb. 38) ist direkt zu erkennen, dass die Signale für das  $\beta$ -CD keine scharfen Peaks auf den Signalspitzen enthalten ( $\delta = 5.76, 5.58, 4.82, 4.44, 3.80 - 3.40$  ppm). Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Polarimetrie und bestätigt die Abwesenheit von freiem Makrozyklus. Des Weiteren fällt auf, dass auch hier wie bei Polyrotaxan **6** die Signale des 1,2-verknüpften Polyisoprens ( $\delta = 4.65 - 4.58$  ppm, H-3') nicht zu erkennen sind. Die Anwesenheit des MAs wird

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

durch die starken Signale bei  $\delta = 3.54$  ppm (H-12) sowie 1.49 ppm (H-10) bestätigt. Den Einbau des Stoppers HEMA belegt der Peak bei  $\delta = 3.98$  ppm.



**Abb. 38:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans **12** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.

Zur Bestimmung der molaren Masse wurde das Polyrotaxan **12** analog zu den vorangegangenen Polyrotaxanen acetyliert (**28**, Kapitel. 4.1). Der auf das native Polyrotaxan korrigierte Wert für **12** (Formel (3.4)) betrug 66 kDa (**28**: 95 kDa,  $\bar{D} = 2,6$ ). Für die Polymerkette, bestehend aus Polyisopren-co-Poly-MA-co-Poly-HEMA, ergab sich nach Formel (3.5) eine molare Masse von 24 kDa.

*Tabelle 18: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 12 und 10.*

PRX	$M_w$ [kDa]			$\bar{D}_{\text{acetyliert}}$
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
<b>12</b>	95	66	24	2,6
<b>10</b>	37	29	15	2,5

Der Vergleich der Polyrotaxane **12** und **10** zeigt eine deutliche Steigerung der molaren Massen für **12**. Während die Masse de Polyrotaxans für **12** verdoppelt werden konnte, wurde die Masse der Polymerkette selbst um 50 % erhöht. Der um ca. 16,0 Gew.-% höhere Auffädelungsgrad für **12** (vgl. **10**: 48,1 Gew.-%) ist durch das zusätzlich eingesetzte MA zu erklären. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die MA-Einheiten in der Polymerkette als Pseudostopper auf das  $\beta$ -CD wirken. Dieser

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

„Bremseffekt“ verhindert das schnelle Abfädeln während der Polymerisation, was den höheren Auffädelungsgrad im Vergleich zu Polyrotaxan **10** erklärt. Den Auffädelungsgrad betreffend bewegt sich **12** im Bereich der binären, durch FRP synthetisierten Polyrotaxane (Kapitel 3.1.1). Die molare Masse des Polyrotaxans beträgt jedoch nur ein Drittel der Masse von **5** (203 kDa), was für **12** und dessen Derivate eine verbesserte Löslichkeit und Verarbeitbarkeit mit sich bringt.

Für Polyrotaxan **12** wurde wie für die vorangegangenen Polyrotaxane eine Multikomponentenanalyse durchgeführt. Aus dieser ging hervor, dass wie für Polyrotaxan **6** das statistische Verhältnis zwischen Isopren und MA in der Polymerkette 4:3 beträgt. Somit wurde MA auch durch die RAFT-Polymerisation in relevanten Mengen in das Polyrotaxan eingebaut.

Tabelle 19: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 12.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	MA [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit/ $\beta$ -CD	1	4,0	3,1	0,7
<i>P</i>	37	150	116	26
<i>P</i> <sub>ges.</sub> (ohne $\beta$ -CD)			291	

Zur Veranschaulichung der in Tabelle 19 aufgeführten Ergebnisse der Multikomponentenanalyse ist die Wiederholeinheit des Polyrotaxans **12** in Abb. 39 schematisch dargestellt.

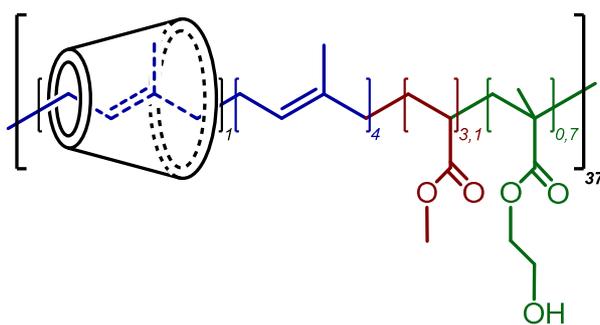


Abb. 39: Schematische Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans **12**.

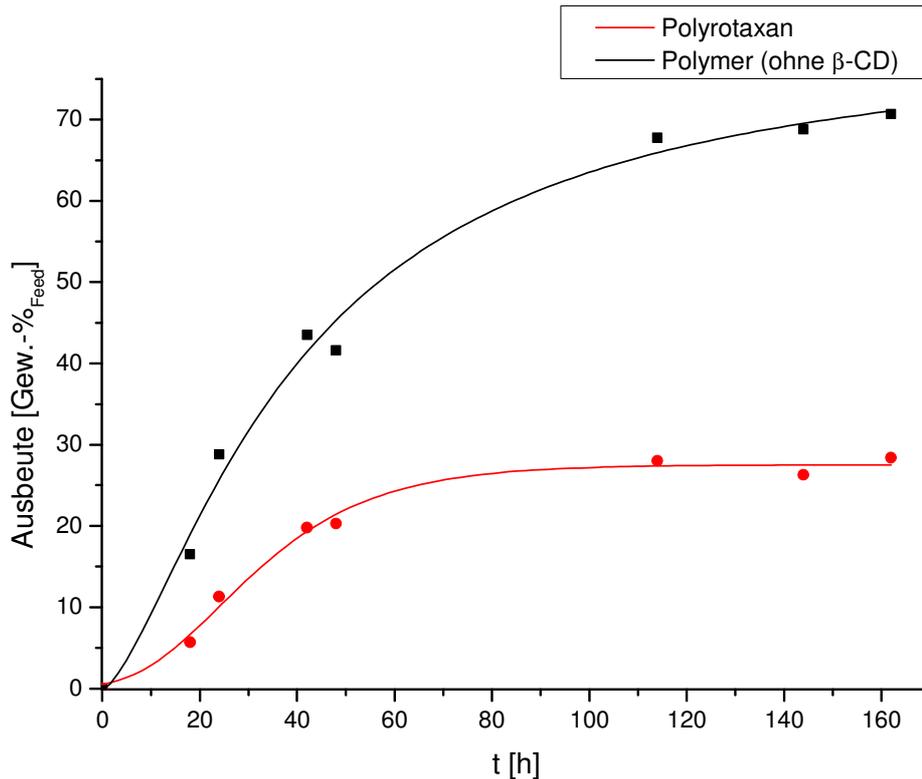
Sowohl die Ausbeuten als auch das aus der Multikomponentenanalyse bestimmte Monomerverhältnis zwischen Isopren und MA (4:3) für Polyrotaxan **6** und **12** bestätigen qualitativ die in Kapitel 3.1.2 betrachteten Copolymerisationsparameter *r* zur Bildung eines Copolymers. Für beide Polymerisationsmethoden, FRP und RAFT, konnten die gewünschten Polyrotaxane in vernünftiger Menge hergestellt werden.

Speziell für die RAFT-Polymerisation wurden dabei sowohl eine gute Ausbeute als auch eine sich im angestrebten Bereich bewegende molare Masse erhalten. Für Polyrotaxan **12** konnte somit ein guter Kompromiss zwischen der hergestellten Menge an Polyrotaxan, Auffädelungsgrad und Molmasse erzielt werden.

Auf der Grundlage der Synthese des Polyrotaxans **12** wurde zur Herstellung einer größeren Menge an Polyrotaxan dieser Ansatz von einem Reaktionsvolumen von ursprünglich 0,1 l auf ein Volumen von 1,3 l hochskaliert. Die Reaktion wurde dabei in einem doppelwandigen Reaktor mit einem Kühl-/Heizmantel und KPG-Rührer durchgeführt. Dabei sorgt die bessere Durchmischung der Edukte im Vergleich zum Schraubdeckelglas für eine homogenere Reaktion. Des Weiteren konnte mit Hilfe des Heizmantels die Reaktionstemperatur über ein Thermostat wesentlich besser eingestellt und kontrolliert werden. Die Bauweise des Reaktors erlaubte es dabei, während der Polymerisation den Reaktionsverlauf durch eine diskontinuierliche Probenahme zu verfolgen. Die Zusammensetzung des Feeds ( $\beta$ -CD : Isopren : MA : HEMA = 1 : 1 : 1 : 0,1) sowie des Initiatorsystems (BDAT:VA-044 = 5:1) wurden hier von Polyrotaxan **12** übernommen und auf das neue Reaktionsvolumen angepasst.

Die Synthese von Polyrotaxan **13** lieferte nach 162 Stunden Reaktionszeit (ca. sieben Tage) eine Rohausbeute von 34,7 Gew.-% mit einem Anteil von 74,1 Gew.-%  $\beta$ -CD. Dieser unterteilte sich dabei in 55,8 Gew.-% aufgefädelt sowie 18,3 Gew.-% freies  $\beta$ -CD und wurde analog zu den vorangegangenen Polyrotaxanen polarimetrisch bestimmt. Bezogen auf das reine Polyrotaxan betrug die Ausbeute 28,4 Gew.-% mit einem Auffädelungsgrad von 68,3 Gew.-%  $\beta$ -CD. Die Ausbeute an Polymer, bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne Makrozyklus, belief sich für das Rohprodukt auf 70,7 Gew.-%. Zur Reaktionsverfolgung wurden in plausiblen Zeitabständen aliquote Probenvolumina aus dem Reaktor entnommen und analog zum Rohprodukt **13R** auf deren Zusammensetzung hin untersucht. Die jeweiligen Ausbeuten für das reine Polyrotaxan sowie die Polymerkette zeigen dabei einen leichten sigmoidalen Kurvenverlauf, was auf eine Induktionsphase zu Beginn der Polymerisation hindeutet (Abb. 40).<sup>[172,173]</sup>

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin



**Abb. 40: Polyrotaxan- bzw. Polymerausbeute für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit.**

Die Ausbeuten sowie der Cyclodextrinanteil für die jeweiligen Proben der Reaktionsverfolgung sind in der folgenden Tabelle 20 zusammenfassend dargestellt.

*Tabelle 20: Ausbeuten zur Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R.*

Zeit [h]	Rohausb. [g]	Rohausb. [Gew.-%]	Ausb.PRX [Gew.-%]	Ausb.Polym. [Gew.-%]	$\beta$ -CD <sub>ges.</sub> [Gew.-%]	$\beta$ -CD <sub>frei</sub> [Gew.-%]	$\beta$ -CD <sub>aufgef.</sub> [Gew.-%]	$\emptyset_{\beta\text{-CD}}$ ** [Gew.-%]
18	25,40	8,4	5,7	16,5	74,9	31,8	43,1	63,2
24	46,35	15,3	11,3	28,8	76,0	26,0	49,9	67,5
42	89,12	29,3	19,8	43,5	81,1	32,6	48,5	72,0
48	92,45	30,4	20,3	41,6	82,6	33,3	49,3	73,9
114	106,83	35,2	28,0	67,8	75,5	20,4	55,1	69,2
144	92,56	30,5	26,3	68,8	71,2	13,7	57,6	66,7
162	105,53	34,7	28,4	70,7	74,1	18,3	55,8	68,3

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädelungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Aus Tabelle 20 sowie Abb. 40 geht hervor, dass die Reaktion wie erwartet zunächst langsam anlief. Nachdem die ersten Ketten gestartet wurden, stieg der Umsatz in den ersten 40 Stunden stark an. Im weiteren Verlauf wurde die Kurve für das Polyrotaxan

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

wieder flacher und der Umsatz pendelte sich nach etwa 80 Stunden bei ca. 28,0 Gew.-% ein. Der Umsatz an Polymer selbst hingegen stieg weiter kontinuierlich an. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt, analog zu den bisher hergestellten Polyrotaxanen, in DMSO gelöst und aus 0,1 M Kochsalzlösung ausgefällt. Die Ausbeute an Polyrotaxan selbst wurde dabei von 28,4 Gew.-% auf 24,4 Gew.-% reduziert, was auf die Verluste niedermolekularer Spezies durch das Umfällen zurückzuführen ist.

Tabelle 21: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen von Polyrotaxan 13 und 12.

PRX	Ausbeute (gesamt)		Ausbeute [Gew.-%]		w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}^{**}$ [Gew.-%]
	[g]	[Gew.-%]	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgefädelt	
<b>13</b>	74,65	24,6	24,4	69,3	64,1	< 1	63,1	63,7
<b>12</b>	3,02	12,9	12,8	35,6	64,6	< 1	63,6	64,2

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädelsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

Der Vergleich mit Polyrotaxan **12** zeigt, dass die Ausbeuten sowohl für das Polyrotaxan als auch für die Polymerkette nahezu verdoppelt werden konnten (Tabelle 21). Darüber hinaus konnte die Menge an aufgefädeltm  $\beta$ -CD reproduziert werden.

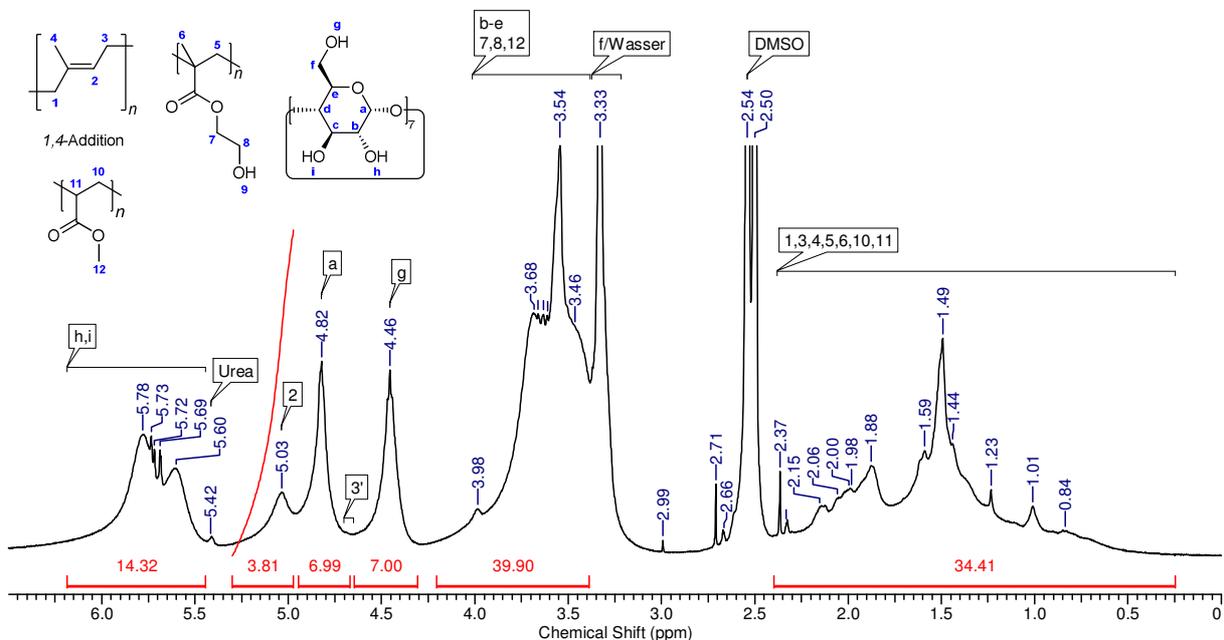


Abb. 41:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polyrotaxans **13** ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für Polyrotaxan **13** (Abb. 41) zeigt wie schon für Polyrotaxan **12** breite Cyclodextrinsignale, welche die Abwesenheit des freien  $\beta$ -CDs untermauern.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Der HEMA-Peak bei  $\delta = 3.98$  ppm fällt hier im Vergleich zu **12** etwas kleiner aus. Im Bereich von  $\delta = 4.70 - 4.65$  ppm ist wie bei **12** die 1,2-Verknüpfung des Isoprens nur zu erahnen. Quantitativ kann auch hier keine konkrete Aussage getroffen werden. Der Einbau des MAs wird dabei ebenfalls durch die starken Signale bei  $\delta = 3.54$  ppm (H-12) sowie 1.49 ppm (H-10) bestätigt.

Zusätzlich zum  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde von Polyrotaxan **13** ein DOSY-Spektrum aufgenommen. Aus dem DOSY-Spektrum geht hervor, dass alle Komponenten des Polyrotaxans den gleichen Diffusionskoeffizienten ( $D = 5,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) besitzen. Zudem konnte für den charakteristischen Diffusionskoeffizienten des freien  $\beta$ -CDs ( $D = 3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ )<sup>[174]</sup> kein Signal detektiert werden. Die Ergebnisse der DOSY-Analyse werden in Kapitel 3.5 ausführlich diskutiert.

Zur Bestimmung der molaren Masse wurde das Polyrotaxan **13** analog zu den vorangegangenen Polyrotaxanen acetyliert (Kapitel. 4.1). Der auf das native Polyrotaxan korrigierte Wert für **13** (Formel (3.4)) betrug 89 kDa (**29**: 126 kDa,  $\bar{D} = 2,2$ ). Für die Polymerkette, bestehend aus Polyisopren-co-Poly-MA-co-Poly-HEMA, ergab sich nach Formel (3.5) eine molare Masse von 32 kDa.

Tabelle 22: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 13 und 12.

PRX	$M_w$ [kDa]			$\bar{D}_{\text{acetyliert}}$
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
<b>13</b>	126	89	32	2,2
<b>12</b>	95	66	24	2,6

Der Vergleich mit Polyrotaxan **12** (Tabelle 22) zeigt, dass die molare Masse des Polyrotaxans **13** um ca. 50 % größer ausfällt. Die Masse der Polymerkette ist dabei um ca. 33 % größer. Für **13** konnte somit die angestrebte molare Masse von ca. 100 kDa erreicht werden.

Darüber hinaus wurde für Polyrotaxan **13** ebenfalls eine Multikomponentenanalyse durchgeführt. Wie schon für Polyrotaxan **6** und **12** konnte auch hier ein statistisches Monomerverhältnis zwischen Isopren und MA von 4:3 bestimmt werden. Die Anzahl der Monomere pro Makrozyklus blieb dabei nahezu gleich (vgl. Tabelle 19). Durch die höhere molare Masse wurde für die Polymerkette von **13** folglich ein höherer Polymerisationsgrad  $P_{\text{ges.}} = 401$  erhalten (**12**:  $P_{\text{ges.}} = 291$ ).

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 23: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 13.

	$\beta$ -CD [Äq.]	1,4-Isopren [Äq.]	MA [Äq.]	HEMA [Äq.]
Wdh.-Einheit/ $\beta$ -CD	1	4,2	3,3	0,6
<i>P</i>	50	208	165	27
$P_{ges.}$ (ohne $\beta$ -CD)			401	

Zur Veranschaulichung der in Tabelle 23 dargestellten Ergebnisse der Multikomponentenanalyse ist die Wiederholeinheit des Polyrotaxans **13** in Abb. 42 schematisch dargestellt.

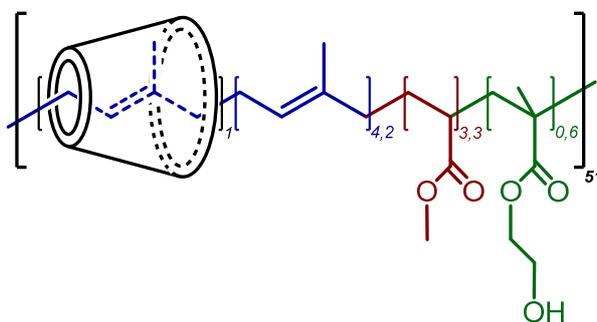


Abb. 42: Schematische Wiederholeinheit pro  $\beta$ -CD des Polyrotaxans 13.

Die Multikomponentenanalyse zeigt, dass die Zusammensetzung der Wiederholeinheit auch durch das Hochskalieren des Ansatzes reproduziert werden konnte. Die höhere molare Masse ist dabei auf die Steigerung des Umsatzes im Vergleich zu Polyrotaxan **12** zurückzuführen. Auch die apparative Optimierung durch einen Druckreaktor mit Kühl-/Heizmantel sowie die verbesserte Durchmischung mittels eines KPG-Rührers bei doppelter Geschwindigkeit (500 rpm) im Vergleich zur Reaktion im Schraubdeckelglas mit Magnetrührer (250 rpm) trugen zur Verbesserung der Ausbeute bei.

Die Proben des Rohproduktes **13R** zur Reaktionsverfolgung wurden ebenfalls mit der Multikomponentenanalyse untersucht. Dabei konnte zunächst der Monomer-Gesamtumsatz verfolgt werden. Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 20 wurde der Anteil an insgesamt umgesetztem Monomer in den jeweiligen Proben bestimmt und der Umsatz  $U_{\text{Polymer}}$  aus dem Massenbruch der Gesamtmenge an eingesetztem Monomer mit Formel (3.9) ermittelt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

$$U_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{Polymer}}(\text{PRX})}{\sum m_{\text{Monomer}}(\text{Feed})} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{Polymer}}(\text{PRX})}{m(\text{Isopren}) + m(\text{MA}) + m(\text{HEMA})} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

mit:  $m$ : Masse [g]  
 $U$ : Umsatz [Gew.-%]

Der Gesamtumsatz an Monomer sowie die einzelnen Umsätze der jeweiligen Monomere sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Gesamter Monomerumsatz sowie monomerspezifische Umsätze für Polyrotaxan 13R.

Zeit [h]	U <sub>ges.</sub> [Gew.-%]	U <sub>Isopren</sub> [Gew.-%]	U <sub>MA</sub> [Gew.-%]	U <sub>HEMA</sub> [Gew.-%]
18	16,5	16,9	15,1	20,8
24	28,8	33,0	23,0	40,9
42	43,5	44,5	39,8	55,3
48	41,6	48,3	33,1	57,4
114	67,8	73,3	58,3	90,8
144	68,8	73,6	59,7	93,8
162	70,7	75,9	61,8	93,1

Die berechneten Umsätze wurden anschließend gegen die Reaktionszeit  $t$  aufgetragen. Die RAFT-Polymerisation folgt dabei einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.<sup>[175–177]</sup> Aus dieser Kinetik ergibt sich für den Umsatz  $U$  die exponentielle Beziehung nach Formel (3.10), mit welcher die Anpassung der Kurve durchgeführt wurde.

$$U = U_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (3.10)$$

mit:  $U$ : Umsatz [Gew.-%]  
 $k$ : Geschwindigkeitskonstante [ $h^{-1}$ ]  
 $t$ : Reaktionszeit [h]

Mit Hilfe der Anpassung wurden die Halbwertszeiten  $T_{1/2}$  nach Formel (3.11) sowie die maximalen Umsätze  $U_{\text{max}}$  aller Komponenten aus dem exponentiellen Fit bestimmt (Abb. 43).

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3.11)$$

mit:  $T_{1/2}$ : Halbwertszeit [h]  
 $k$ : Geschwindigkeitskonstante [ $h^{-1}$ ]

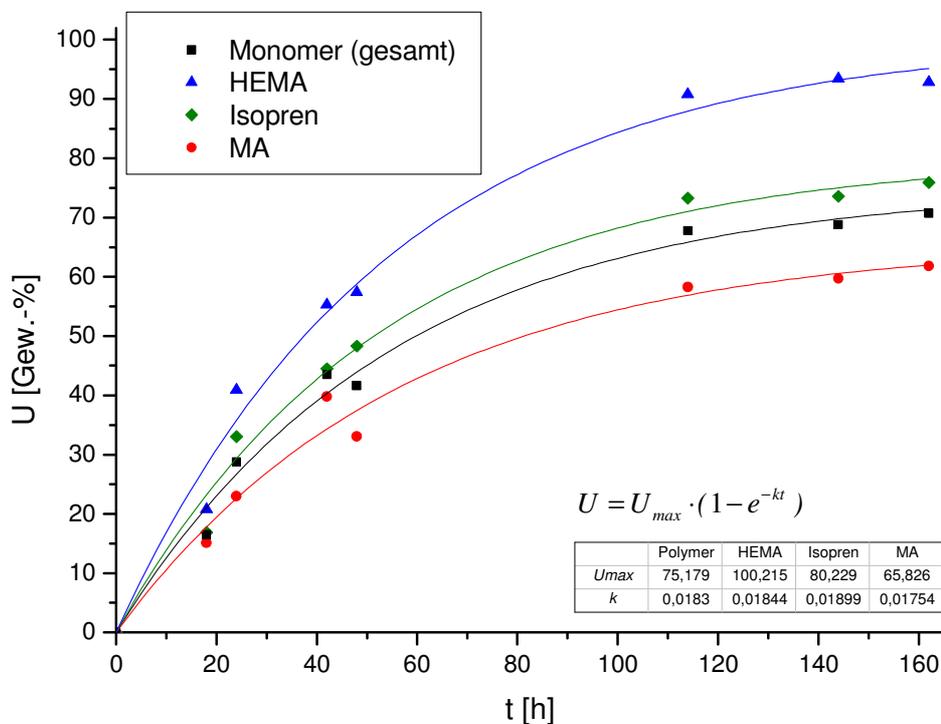
### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Zusätzlich wurden nach der gleichen Methode die Umsätze der einzelnen Monomere separat berechnet. Die Ausbeuten der jeweiligen Monomere wurden durch die Multikomponentenanalyse ermittelt und die Umsätze nach Formel (3.12) bestimmt.

$$U_{\text{Monomer}} = \frac{m_{\text{Monomer}}(\text{PRX})}{m_{\text{Monomer}}(\text{Feed})} \cdot 100 \quad (3.12)$$

mit:  $U$ : Umsatz [Gew.-%]  
 $m$ : Masse [g]

Der Gesamtumsatz an Monomer sowie die Umsatzkurven von Isopren, MA und HEMA sind in Abb. 43 dargestellt.



**Abb. 43: Gesamter Monomerumsatz sowie monomerspezifische Umsätze für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit ( $T_{1/2}$ : Monomer<sub>gesamt</sub> = 37,9 h, HEMA = 37,6 h, Isopren = 36,5 h, MA = 39,5 h).**

In Abb. 43 ist zu erkennen, dass HEMA innerhalb der Reaktionszeit nahezu vollständig umgesetzt wurde. Der Umsatz von Isopren betrug ca. 85 %, MA wurde zu 60 % umgesetzt. Aus den einzelnen Auftragungen wurden zudem die maximalen Umsätze sowie die Halbwertszeiten bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass HEMA einen maximalen Umsatz von 100 % erreichen kann. Für Isopren ergab sich ein maximaler Umsatz von 80 % und MA kann zu maximal 66 % umgesetzt werden. Besonders

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

hervorzuheben ist der hohe Umsatz an Isopren. Da sich das leicht flüchtige Monomer gerne in der Gasphase anreichert, wurde diese im Reaktor durch die maximal mögliche Füllhöhe auf ein Minimum reduziert und ein Stickstoffdruck von 2 bar eingestellt. Des Weiteren spielte hier, im Vergleich zur Reaktion im Schraubdeckelglas, die verbesserte Durchmischung eine Rolle, durch welche die Homogenität der Reaktionslösung gewährleistet wurde. Zudem untermauern die für die Monomere ermittelten Umsätze das für die ternären Systeme bestimmte Verhältnis zwischen Isopren und MA von 4:3.

Des Weiteren wurden die Halbwertszeiten für die Umsätze nach Formel (3.11) bestimmt. Danach ist für HEMA nach ca. 38 Stunden die Hälfte des Edukts verbraucht. Für Isopren ergab sich eine Halbwertszeit von 37 Stunden, für MA von 40 Stunden. Dies korreliert mit den Ergebnissen der molaren Massen, denn nach ca. 40 Stunden bleibt die molare Masse des Polyrotaxans bzw. der Polymerkette nahezu konstant. Daraus lässt sich schließen, dass ab diesem Zeitpunkt nur noch Umsatz generiert wurde.

Beim Vergleich der Kurven für die Polyrotaxanausbeute (Abb. 40) und der Kurve des Gesamtumsatzes an Polymer (Abb. 43) ist zu beobachten, dass die Rohausbeute stagniert, während der Umsatz kontinuierlich steigt. Das Abflachen der Kurve ist dabei auf den Verbrauch an Monomer und die damit verbundene Konzentrationsabnahme des Monomers zurückzuführen. Es ist somit schlüssig, dass der Auffädeltvorgang einen dynamischen Prozess darstellt und nicht linear mit dem Wachstum der Kette ansteigt. Aus dem Stagnieren der Rohausbeute folgt ein Abfädeln des  $\beta$ -CDs bei wachsender Polymerkette, was zu einer Verringerung des Betrags an aufgefädeltem  $\beta$ -CD führt. Dies wird durch den Vergleich dieser Beträge für die einzelnen Proben der Reaktionsverfolgung sichtbar (Tabelle 25).

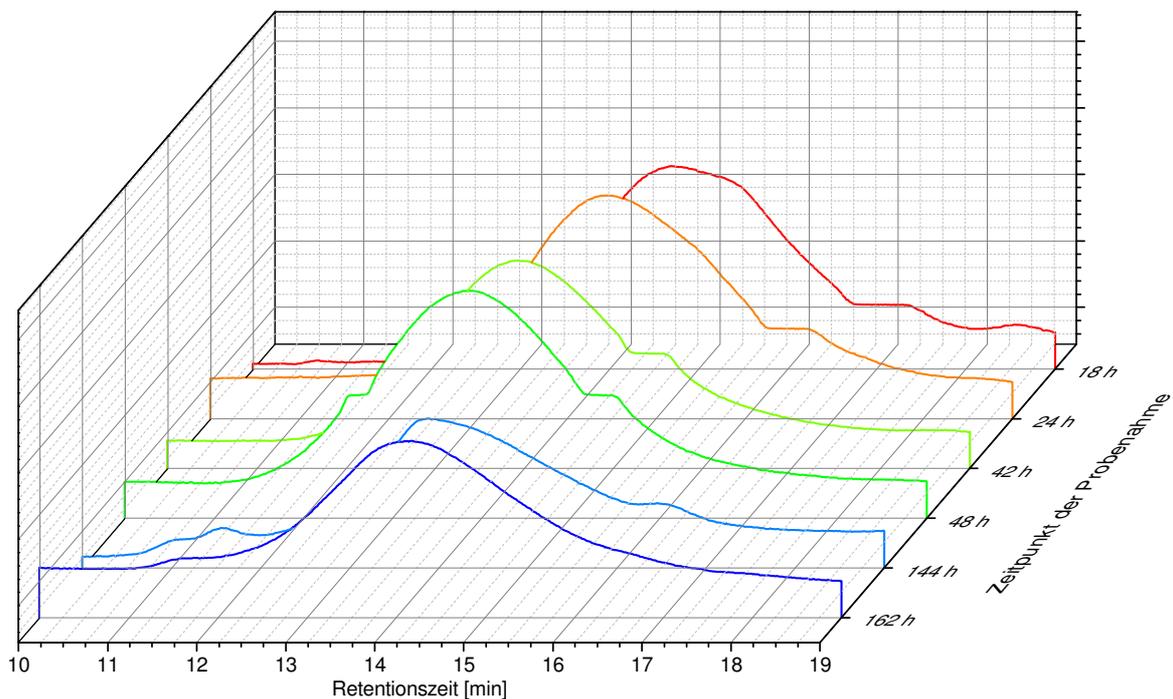
Tabelle 25: Auffädelungsgrad  $\bar{\phi}_{\beta\text{-CD}}$  des Polyrotaxans 13R mit der Reaktionszeit.

Zeit [h]	18	24	42	48	114	144	162
Auffädelungsgrad. [Gew. %]	63,2	67,4	71,9	73,7	69,2	66,7	68,3

Aus Tabelle 25 geht hervor, dass zum Zeitpunkt der Stagnation der Polyrotaxanausbeute der Betrag an aufgefädeltem  $\beta$ -CD mit ca. 74 Gew.-% am höchsten war. Danach sank die Menge mit der Reaktionsdauer wieder auf ca. 68 Gew.-%. Nach der Aufreinigung des Polyrotaxans wurde ein Auffädelungsgrad von ca. 63 Gew.-% erhalten, was einer Differenz von ca. 11 Gew.-% entspricht. Die

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Betrachtung der Polyrotaxanausbeute als Funktion der Reaktionszeit suggeriert zunächst ein Ende der Reaktion nach ca. 60-80 Stunden (Abb. 40). Es scheint, als würde nachfolgend kein nennenswerter Umsatz mehr generiert werden. Die Auswertung der Monomerumsätze zeigte jedoch, dass diese zwar abflachten, jedoch noch bis zum Abbruch der Reaktion weiterhin Umsatz generiert wurde (Abb. 43). Zusätzlich zu Ausbeute und Umsatz wurden von den zur Reaktionsverfolgung entnommenen Proben die molaren Massen ermittelt. Die Elutionskurven der gemessenen Polyrotaxane sind in Abb. 44 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Retentionszeit mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt und nach 48 Stunden Reaktionszeit schließlich bei 14 Minuten stagniert. Dabei ist zu beachten, dass die molare Masse der Polyrotaxane selbst stark von der Menge an aufgefädeltm  $\beta$ -CD abhängt. Dies führt zu nachvollziehbaren Schwankungen im Verlaufstrend der Retentionszeiten.



**Abb. 44: GPC-Elutionskurven zur Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R.**

Ein weiterer Faktor ist der DS/AGU für das acetylierte Polyrotaxan. Dieser wurde für alle vermessenen Proben zu 2,9/AGU bestimmt. Da diese Modifikation die Masse stark erhöht, führt dies schon bei geringen Schwankungen des Auffädelungsgrads zu

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

verzerrten Ergebnissen der Rohdaten. Diese Verzerrungen werden durch die Umrechnung zum nativen Polyrotaxan wieder weitestgehend relativiert.

Tabelle 26: Molare Massen als Funktion der Reaktionszeit für Polyrotaxan 13R.

Zeit [h]	$M_w$ [kDa]			$D_{\text{acetyliert}}$
	acetyliertes PRX	PRX	Polymer	
18	61	41	15	1,9
24	75	50	16	2,2
42	127	82	23	2,2
48	153	98	25	2,2
144	126	84	28	2,7
162	127	84	27	2,7

Die molaren Massen zur Reaktionsverfolgung von Polyrotaxan **13R** sind in Abb. 45 als Funktion der Reaktionszeit graphisch dargestellt.

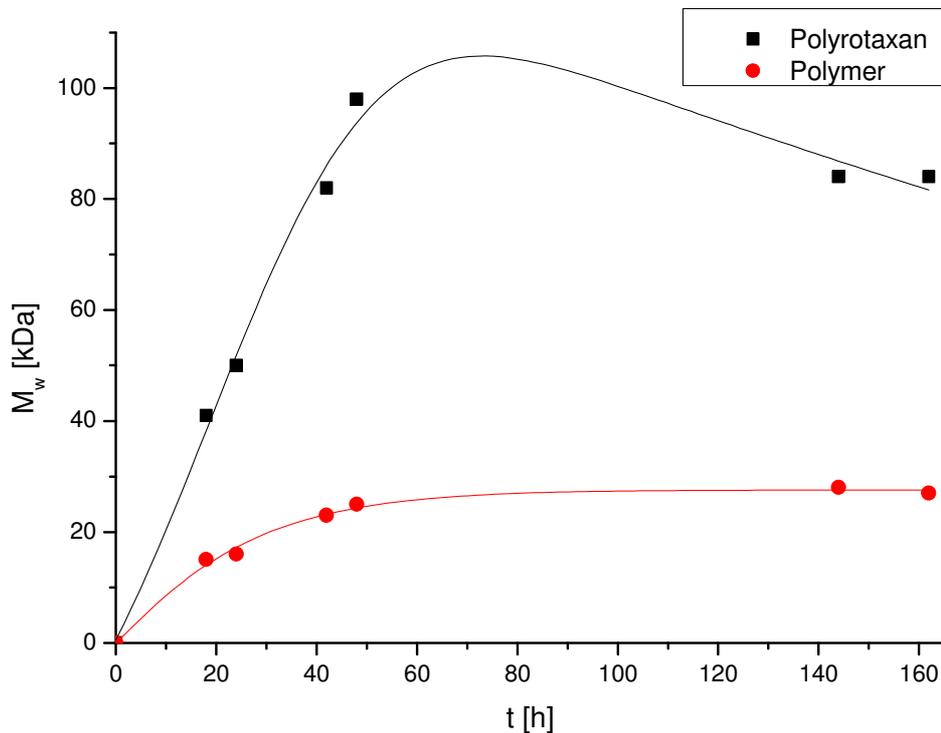


Abb. 45: Molare Massen der Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit.

Erwartungsgemäß ist ein Anstieg der molaren Masse im Verlauf der Polymerisation zu erkennen (Abb. 45). Die Masse des Polyrotaxans stieg dabei im Verlauf der ersten 50 Stunden der Polymerisation bis auf 98 kDa an. Im weiteren Reaktionsverlauf nahm

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

diese jedoch wieder ab und pendelte sich bei ca. 84 kDa ein. Die Masse der Polymerkette stieg dabei moderat an und blieb nach ca. 50 Stunden konstant bei ca. 27 kDa. Die konstante Molmasse der Polymerkette untermauert dabei den lebenden Charakter der RAFT-Polymerisation. Wie bereits diskutiert, wurde trotz stagnierender Polyrotaxanausbeute weiter Monomer umgesetzt (Abb. 40). Dabei ist anzunehmen, dass die Polymerketten ab einer bestimmten Masse nur noch träge reagieren, was durch die Steifigkeit des Polyrotaxans erklärt werden kann. Zudem nimmt die Löslichkeit dieser Polyrotaxanketten mit zunehmender Länge ab, wodurch diese weitestgehend der Reaktion entzogen werden. Somit können am CTA neue Polymerketten gestartet und dadurch neues Polyrotaxan hergestellt werden.

Die Abnahme der Masse des Polyrotaxans ist dabei auf das Abfädeln des  $\beta$ -CDs an den Enden der inaktiven Polyrotaxanketten zurückzuführen, da an den Enden selbst statistisch keine Stoppermoleküle vorhanden sind. Das Abfädeln des  $\beta$ -CDs von den inaktiven Ketten erklärt zudem den erhöhten PDI gegen Ende der Reaktion. Dieser bleibt zunächst für die ersten 50 Stunden bei 2,2, steigt dann für die beiden Proben bei 144 Stunden bzw. 162 Stunden jedoch auf 2,7. Da das Cyclodextrin nicht jeweils in gleicher Menge von den einzelnen Ketten abfädelt, führt der so entstehende unregelmäßige Auffädelungsgrad zum erhöhten PDI.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der in Kapitel 3.2 durch RAFT hergestellten binären und ternären Polyrotaxane in Tabelle 8 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 27: Übersicht über die durch RAFT synthetisierten binären und ternären Polyrotaxane.

PRX		Ausbeute [Gew.-%]			w ( $\beta$ -CD) [Gew.-%]			$\emptyset_{\beta\text{-CD}}^{**}$ [Gew.-%]	Monomer $\beta$ -CD		M <sub>w</sub> [kDa]	
		gesamt	PRX	Polymer*	gesamt	frei	aufgefädelt.		IP	MA	PRX	Polymer
10	binär	4,5	4,2	31,9	52,5	8,5	44,0	48,1	16,7	-	29	15
11	binär	1,0	1,0	0,8	22,8	1,5	21,3	21,6	47,2	-	63	49
12	ternär	12,9	12,8	35,6	64,6	< 1	63,6	64,2	4,0	3,1	66	24
13	ternär	26,6	24,4	69,3	64,1	< 1	63,1	63,7	4,2	3,3	89	32

\*bezogen auf die eingesetzten Monomere ohne  $\beta$ -CD.

\*\*Auffädelungsgrad  $\emptyset_{\beta\text{-CD}}$  bezogen auf das reine Polyrotaxan.

### 3.4 Sequenzanalyse mit $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Auswertung der in den vorangegangenen Kapiteln hergestellten Polyrotaxane gestaltet sich von daher schwierig, als dass vor allem die breiten Peaks des  $\beta$ -CDs viele Signale der Polymerkette überdecken. Zudem liefert die durch den Makrozyklus hervorgerufene Steifigkeit auch im Bereich der Rückgratprotonen ( $\delta = 2.00 - 0.50$  ppm) sehr breite Signale, welche in den meisten Fällen nicht eindeutig zugeordnet bzw. ausgewertet werden können. Zur strukturellen Untersuchung der Polymerkette durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurden daher aus Isopren und MA sowohl ein statistisches Copolymer durch FRP in Toluol (**14**) als auch ein Pseudopolyrotaxan mittels RAFT-Polymerisation (**15**) hergestellt. Das Polymer **14** konnte dabei mit einer Ausbeute von 4,3 Gew.-% hergestellt werden. Für Polymer **15** wurde nach der Abtrennung des  $\beta$ -CDs eine Ausbeute von 2,1 Gew.-% erhalten. Zur Strukturaufklärung wurden neben den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zusätzlich  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und DEPT 135-Spektren (distortionless enhancement by polarization transfer) aufgenommen. Der Vorteil der DEPT 135-Spektren liegt in der Unterscheidung von  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ , und  $>\text{CH}-$  Gruppen, wobei die  $-\text{CH}_2-$  Gruppen als negative Signale erscheinen. Zudem unterscheiden sich die  $-\text{CH}_3$  Gruppen von den  $>\text{CH}-$  Gruppen durch ein stärkeres Signal. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit, Blockstrukturen zu identifizieren, welche durch die Homodyaden ii ( $i = \text{Isopren}$ ) des Polyisoprens im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dargestellt werden.<sup>[178]</sup>

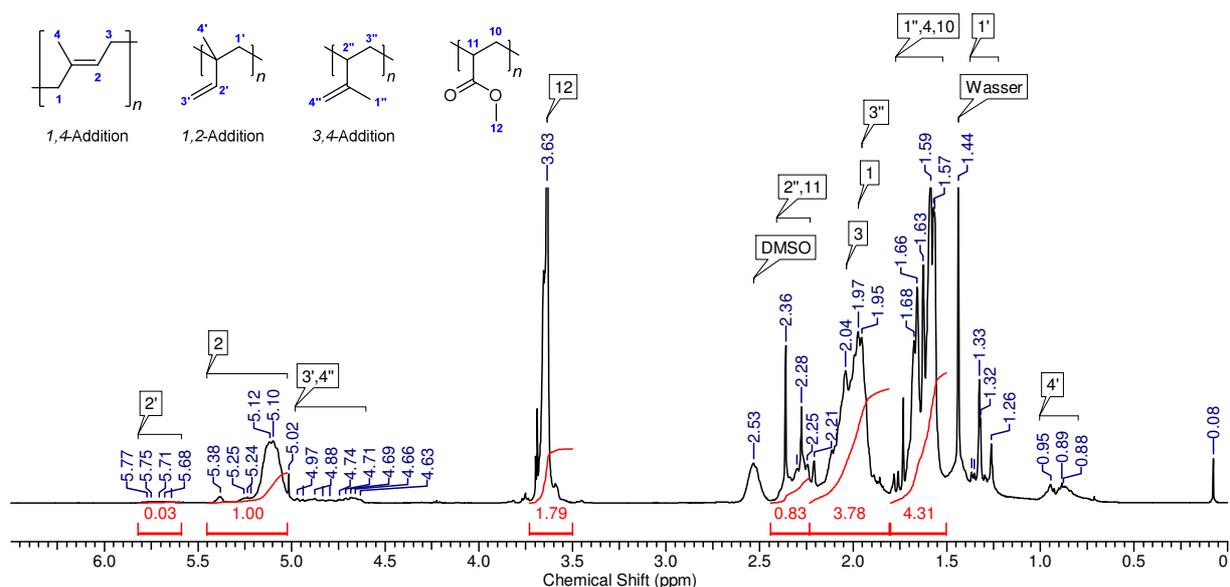
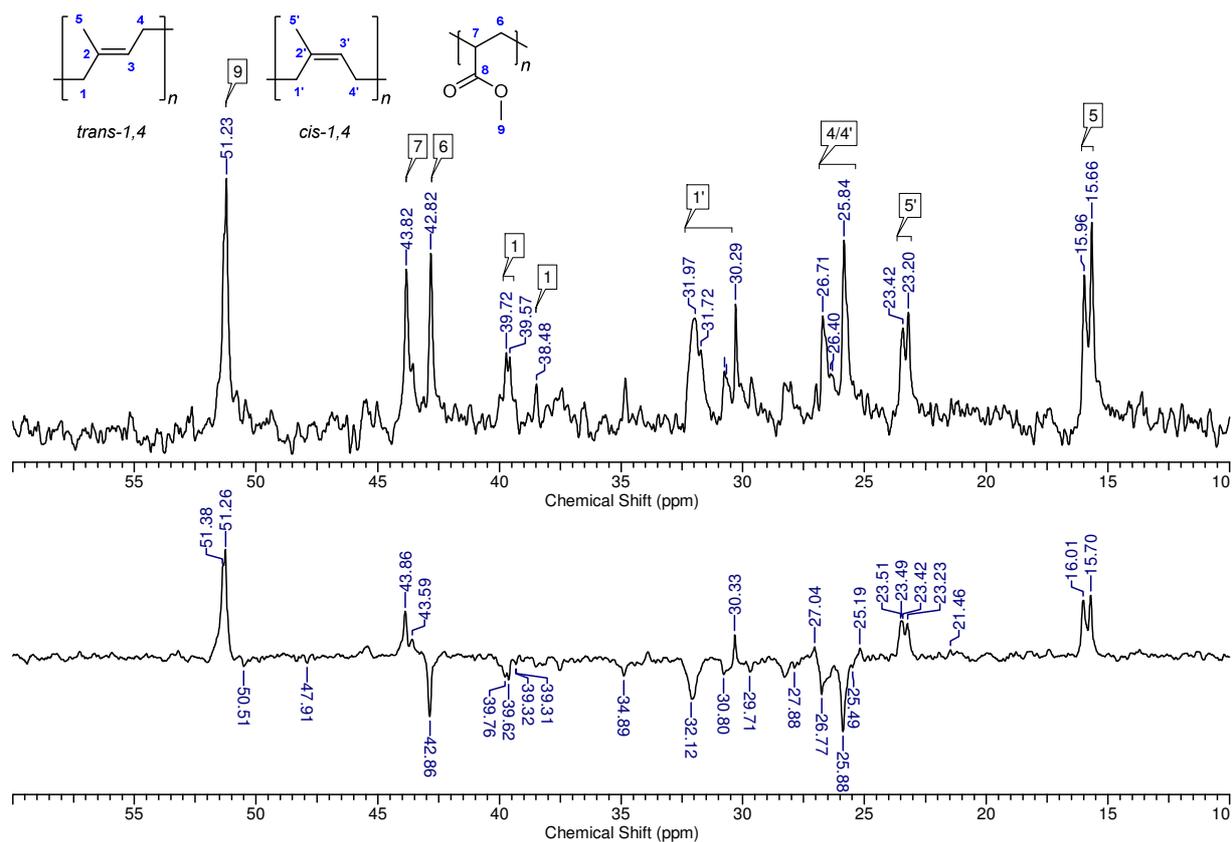


Abb. 46:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isopren-MA-Copolymers **14** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Zunächst wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymers **14** betrachtet (Abb. 46). Aus den Integralen des olefinischen Protons des Polyisoprens ( $\delta = 5.45 - 5.00$  ppm, H-2) sowie der Methylgruppe des PMA ( $\delta = 3.64$  ppm, H-12) ergibt sich ein molares Verhältnis zwischen Isopren und MA von 5:3, welches nahe bei dem für die ternären Polyrotaxane beobachteten Verhältnis von 4:3 liegt (s. Kapitel 3.1.2 und 3.3.2). Des Weiteren ist zu erkennen, dass für das Polyisopren hauptsächlich eine 1,4-Verknüpfung vorliegt.<sup>[149]</sup> Die 1,2-<sup>[179,180]</sup> sowie die 3,4-Addition<sup>[149,181]</sup> sind im Spektrum zwar ebenfalls beide zu erkennen, allerdings kann nur die 1,2-Addition sinnvoll über das Proton H-2' ( $\delta = 5.80 - 5.60$  ppm) integriert werden. Der Anteil an 1,2-verknüpftem Polyisopren beläuft sich dabei auf ca. 3 Mol-%. Die Art der Verknüpfung von Isopren und MA kann aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur bedingt ermittelt werden. In Abb. 46 sind für das olefinische Proton H-2 ( $\delta = 5.45 - 5.00$  ppm) weitere zu niedrigerem Feld verschobene Signale zu erkennen, welche auf eine „Kopf-Kopf“- bzw. „Schwanz-Schwanz“-Verknüpfung des 1,4-Polyisoprens hindeuten. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse sowie zur Überprüfung auf Blockstrukturen wurde anschließend die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie eingesetzt (Abb. 47).

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin



**Abb. 47:** Partielles  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie DEPT 135-Spektrum des Isopren-MA-Copolymers **14** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Die detaillierten strukturellen Zuordnungen der chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für **14** sind in Tabelle 28 zusammenfassend dargestellt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 47) bestätigt, dass es sich hier hauptsächlich um 1,4-verknüpftes Polyisopren handelt.<sup>[178,182–184]</sup> Dies wird durch die Signale für C-1/C-1', C4/C-4' und C-5/C-5' im Bereich von  $\delta = 40 - 15$  ppm belegt. Signale für die Anwesenheit einer 1,2- bzw. 3,4-Addition des Isoprens können in den Bereichen  $\delta = 150 - 140$  ppm sowie  $\delta = 120 - 110$  ppm nicht erkannt werden bzw. werden durch das Rauschen der Basislinie überdeckt (Abb. 48).<sup>[178,179]</sup>

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

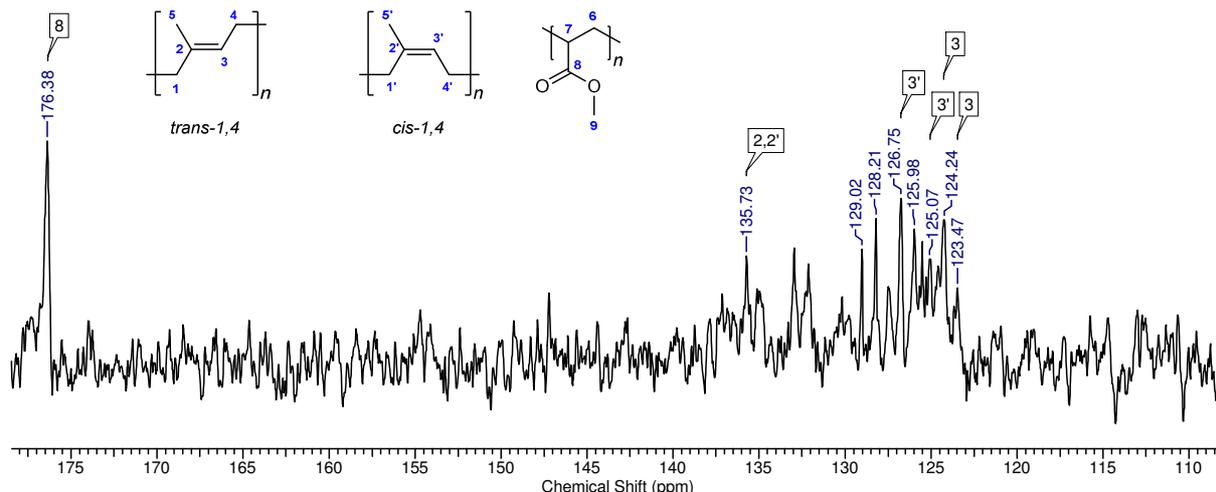


Abb. 48: Partielles  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Isopren-MA-Copolymers **14** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Ein Vergleich der Intensitäten der Methylsignale des Polyisoprens in Abb. 47 (C-5,  $\delta = 15.96 - 15.66$  ppm, *trans*; C-5',  $\delta = 23.42 - 23.20$  ppm, *cis*) zeigt für das statistische Copolymer ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Konfiguration mit leichter Präferenz zur *trans*-Konfiguration. Anhand der *trans*-Methylgruppe des Isoprens (C-5) ist zu erkennen, dass die Signalintensität der zu höherem Feld verschobenen Heterodyade i-MA ( $\delta = 15.66$  ppm), welche die Copolymerisation zum MA beschreibt, größer ist als die der Homodyade ii ( $\delta = 15.96$  ppm). Dies deutet auf eine zufällige Verteilung von Isopren und MA im Polymer hin.

Das Vorliegen von Blockstrukturen im Polyisopren wird in der Regel durch diese dyadischen Sequenzen angezeigt. Sie wurden von *Bin Maidunny et al.* in ihren Arbeiten zur Strukturänderung von Naturkautschuk näher untersucht.<sup>[178,183,184]</sup> Dabei wird das Signal aufgrund der *cis/trans*-Isomerie des Polyisoprens in mehrere Peaks aufgespalten. Besonders für die Kohlenstoffatome C-1/C-1' und C-4/C-4' sind diese Dyaden in der Regel deutlich sichtbar. In Abb. 47 sind solche Homodyaden jedoch nur für C-1 ( $\delta = 39.72 - 39.57$  ppm) und C-1' ( $\delta = 31.97 - 31.72$  ppm) zu erkennen. Für C-4/C-4' ( $\delta = 26.84 - 25.71$  ppm) liegen diese andeutungsweise in den Schultern der Peaks. Dies belegt, dass es sich bei **14** mehrheitlich um ein statistisch verteiltes Copolymer ohne größere Blockstrukturen handelt.

Tabelle 28: Zuordnung der Signale der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Copolymer **14** (Abb. 47).

$\delta/\text{ppm}$	C-Atom Typ	Zuordnung	Dyade	Konfiguration
15.66	$-\text{CH}_3$	5	i-MA	<i>trans</i> -MA
15.96	$-\text{CH}_3$	5	ii	<i>trans</i>
23.20	$-\text{CH}_3$	5'	i-MA	<i>cis</i> -MA

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

23.42	$-\text{CH}_3$	5'	ii	<i>cis</i>
25.84	$-\text{CH}_2-$	4,4'	i-MA	<i>cis,trans/trans-MA, cis-MA</i>
26.33	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>cis-cis</i>
26.40	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>cis-trans</i>
26.60	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>trans-cis</i>
26.71	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>trans-trans</i>
30.75	$-\text{CH}_2-$	1'	ii/i-MA	<i>cis/cis-MA</i>
31.72	$-\text{CH}_2-$	1'	ii	<i>cis-trans</i>
31.97	$-\text{CH}_2-$	1'	ii	<i>cis-cis</i>
38.48	$-\text{CH}_2-$	1	ii/i-MA	<i>trans/trans-MA</i>
39.57	$-\text{CH}_2-$	1	ii	<i>trans-trans</i>
39.72	$-\text{CH}_2-$	1	ii	<i>trans-cis</i>
42.82	$-\text{CH}_2-$	6	-	-
43.82	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	7	-	-
51.23	$-\text{CH}_3$	9	-	-
123.47	$=\text{CH}-$	3	ii	<i>trans</i>
124.24	$=\text{CH}-$	3	i-MA	<i>trans-MA</i>
125.07	$=\text{CH}-$	3'	ii	<i>cis</i>
126.75	$=\text{CH}-$	3'	i-MA	<i>cis-MA</i>
135.73	$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}- \end{array}$	2,2'	ii	<i>cis,trans</i>
173.38	$\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$	8	-	-

\*i = Isopren

Nachfolgend wird nun das Pseudopolyrotaxan **15** betrachtet, welches durch Copolymerisation (RAFT) von Isopren mit MA in Anwesenheit von  $\beta$ -CD ohne den Stopper HEMA analog zum Polyrotaxan **12** hergestellt wurde. Ziel der Synthese war es dabei, eine untersuchbare Polymerkette nach der gleichen Methode wie die bereits synthetisierten Polyrotaxane herzustellen. Zur Untersuchung des Polymers wurde das  $\beta$ -CD der Kette durch mehrmaliges Umfällen aus DMSO wieder entfernt, was durch das Fehlen der Gerüstprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 49) im Bereich  $\delta = 3.0 - 4.0$  ppm sowie des anomeren Protons ( $\delta = 4.8$  ppm) und der Protonen der Hydroxylgruppe ( $\delta = 5.9 - 5.5$  ppm und 4.5 ppm) bestätigt wurde.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

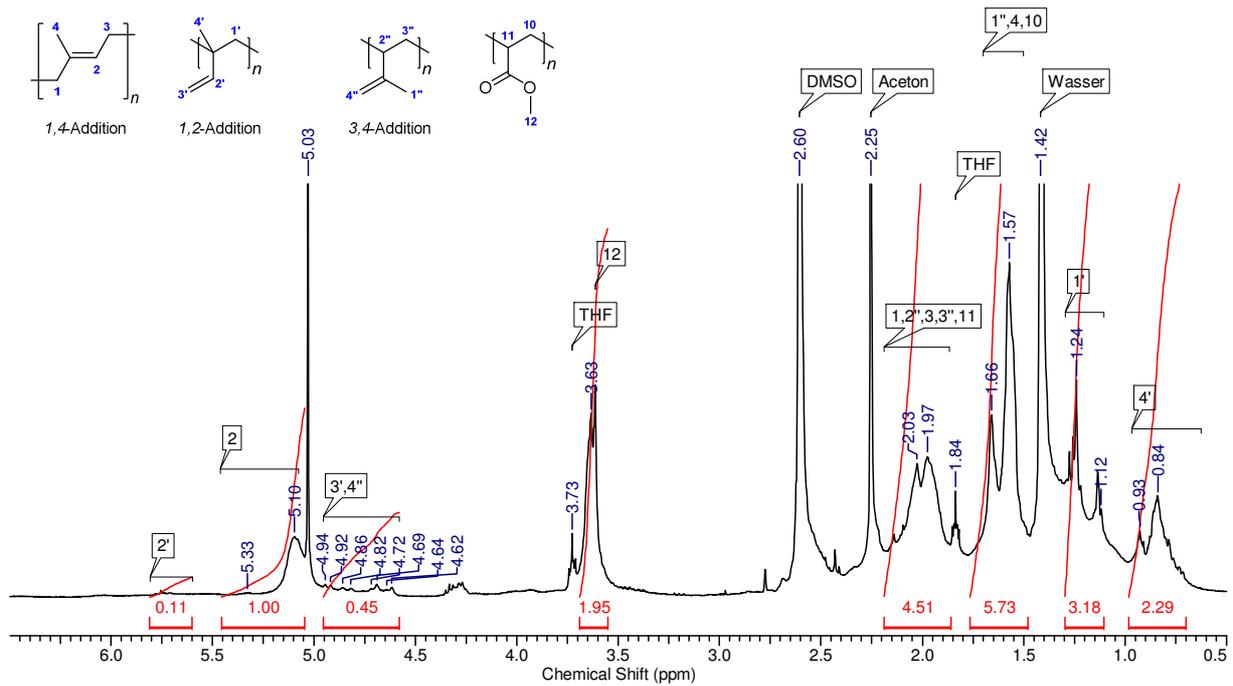
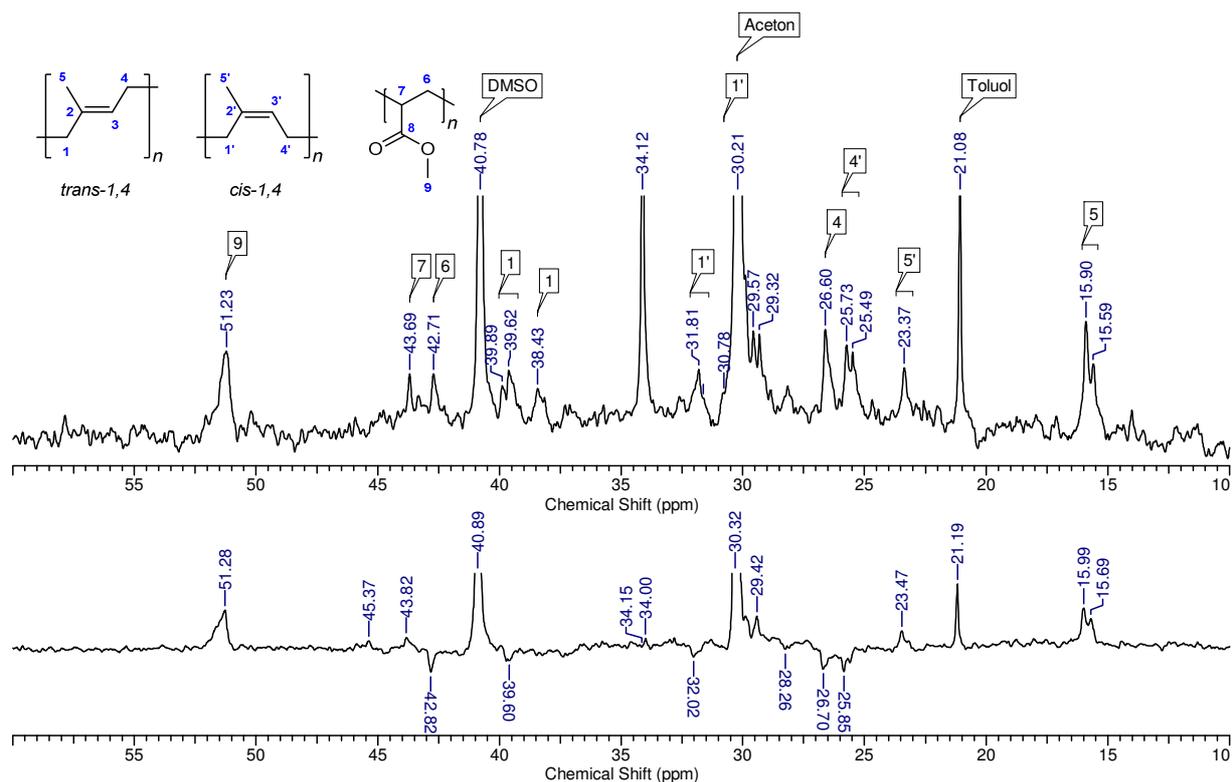


Abb. 49:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isopren-MA-Copolymers **15** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Wie schon beim Copolymer **14** liegt hier ebenfalls hauptsächlich die 1,4-Verknüpfung des Polyisoprens vor. Die Signale für die 1,2- sowie die 3,4-Addition sind zwar auch für **15** wieder erkennbar, allerdings kann wie bereits für **14** (Abb. 46), nur die 1,2-Addition sinnvoll über das olefinische Proton H-2' ( $\delta = 5.80 - 5.60$  ppm) integriert werden. Der Anteil an 1,2-verknüpftem Polyisopren ist hier mit ca. 10 Mol-% etwas höher. Analog zu **14** kann aus dem olefinischen Proton des Polyisoprens ( $\delta = 5.45 - 5.00$  ppm, 1H, H-2) sowie der Methylgruppe des PMA ( $\delta = 3.64$  ppm, 3H, H-12) ein molares Verhältnis zwischen Isopren und MA von 4:3 bestimmt werden, was mit den für die ternären Polyrotaxane ermittelten Verhältnissen übereinstimmt. Wie schon für **14** wurden zur genaueren Untersuchung der Verknüpfungsart des Polyisoprens ein  $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie ein DEPT 135-Spektrum hinzugezogen (Abb. 50). Die strukturellen Zuordnungen der chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für **15** sind in Tabelle 29 zusammenfassend dargestellt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin



\*Das Polymer wurde zur weiteren Reinigung in Toluol aufgenommen und aus Diethylether gefällt (siehe präparativer Teil).

**Abb. 50: Partielles  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie DEPT 135-Spektrum des Copolymers 15 ( $\text{CDCl}_3$ ).**

Bei der Betrachtung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Polymere **14** (Abb. 47) und **15** (Abb. 50) kann im direkten Vergleich zunächst kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Auch hier sind für die 1,2- bzw. 3,4-Addition des Isoprens in den Bereichen  $\delta = 150 - 140$  ppm sowie  $\delta = 120 - 110$  ppm keine Signale vorhanden. Bei genauerer Betrachtung der Methylgruppe des Polyisoprens in Abb. 50 (C-5,  $\delta = 15.90 - 15.59$  ppm, *trans*; C-5',  $\delta = 23.37 - 23.15$  ppm, *cis*) sind die Intensitäten für die Copolymerisation zwischen Isopren und MA für Polymer **15** jedoch deutlich kleiner. Dies deutet auf durch das  $\beta$ -CD induzierte, längere Blöcke an Polyisopren hin. Der Vergleich der Intensitäten für die Methylgruppen des Polyisoprens (C-5, C5') zeigt für Polymer **15** eine Präferenz zur *trans*-Konfiguration. Die deutliche Ausprägung der Homodyaden für C-1/C-1' und C4/C-4' spricht ebenfalls für längere Blockstrukturen und untermauert die kleineren, zu höherem Feld verschobenen Heterodyaden für die Methylgruppen C-5/C-5'. Es kann somit bestätigt werden, dass durch die Synthese ternärer Polyrotaxane ein Isopren-MA-Copolymer entsteht, welches längere Sequenzen gleicher Monomereinheiten besitzt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 29: Zuordnung der Signale der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Copolymer 15 (Abb. 50).

$\delta/\text{ppm}$	C-Atom Typ	Zuordnung	Dyade*	Konfiguration
15.59	$-\text{CH}_3$	5	i-MA	<i>trans</i> -MA
15.90	$-\text{CH}_3$	5	ii	<i>trans</i>
23.15	$-\text{CH}_3$	5'	ii/i-MA	<i>cis/cis</i> -MA
23.37	$-\text{CH}_3$	5'	ii	<i>cis</i>
25.49	$-\text{CH}_2 -$	4'	i-MA	<i>cis</i> -MA
25.73	$-\text{CH}_2 -$	4'	ii	<i>cis</i> .
26.60	$-\text{CH}_2 -$	4	ii/i-MA	<i>trans/trans</i> -MA
30.78	$-\text{CH}_2 -$	1'	ii/i-MA	<i>cis/cis</i> -MA
31.62	$-\text{CH}_2 -$	1'	ii	<i>cis-trans</i>
31.81	$-\text{CH}_2 -$	1'	ii	<i>cis-cis</i>
38.43	$-\text{CH}_2 -$	1	ii/i-MA	<i>trans/trans</i> -MA
39.62	$-\text{CH}_2 -$	1	ii	<i>trans-trans</i>
39.89	$-\text{CH}_2 -$	1	ii	<i>trans-cis</i>
42.71	$-\text{CH}_2 -$	6	-	-
43.69	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	7	-	-
51.23	$-\text{CH}_3$	9	-	-
124.24	$=\text{CH} -$	3	ii	<i>trans</i>
125.03	$=\text{CH} -$	3'	ii	<i>cis</i>
135.73	$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}- \end{array}$	2,2'	ii	<i>cis,trans</i>
176.21	$\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$	8	-	-

\*i = Isopren

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde abschließend das ternäre Polyrotaxan **13** betrachtet und mit den Spektren der Polymere **14** und **15** verglichen. Hierbei wurde untersucht, ob sich die Polymerstruktur bei aufgefädelttem und mit HEMA abgestoppten  $\beta$ -CD signifikant von den anderen Polymeren unterscheidet. Wie schon in Kapitel 3.3.2 diskutiert, sind die Signale der Polymerkette im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 41) stark verbreitert, was keine eindeutige Zuordnung und Integration der einzelnen Peaks zulässt. Lediglich das starke Signal des Protons H-2 ( $\delta = 5.03$  ppm) lässt auf eine überwiegende 1,4-Addition schließen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie das DEPT 135-Spektrum für Polyrotaxan **13** sind in Abb. 51 dargestellt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

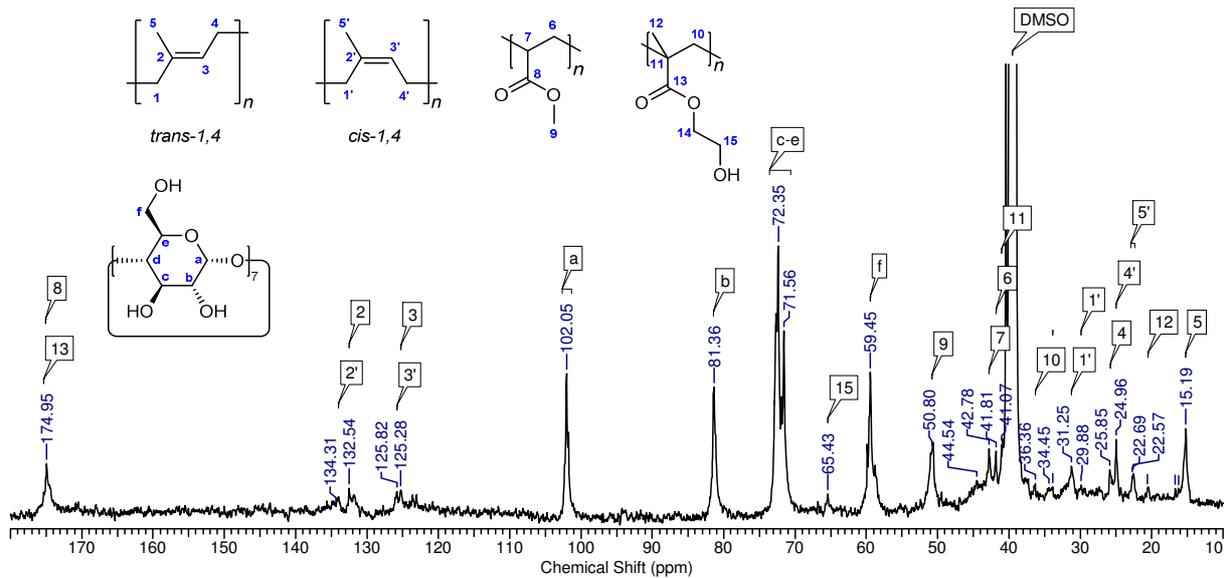


Abb. 51:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Polyrotaxan 13 (60 °C;  $\text{DMSO-d}_6$ ).

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Bereiche des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Polyrotaxan 13 in Abb. 52 vergrößert gezeigt.

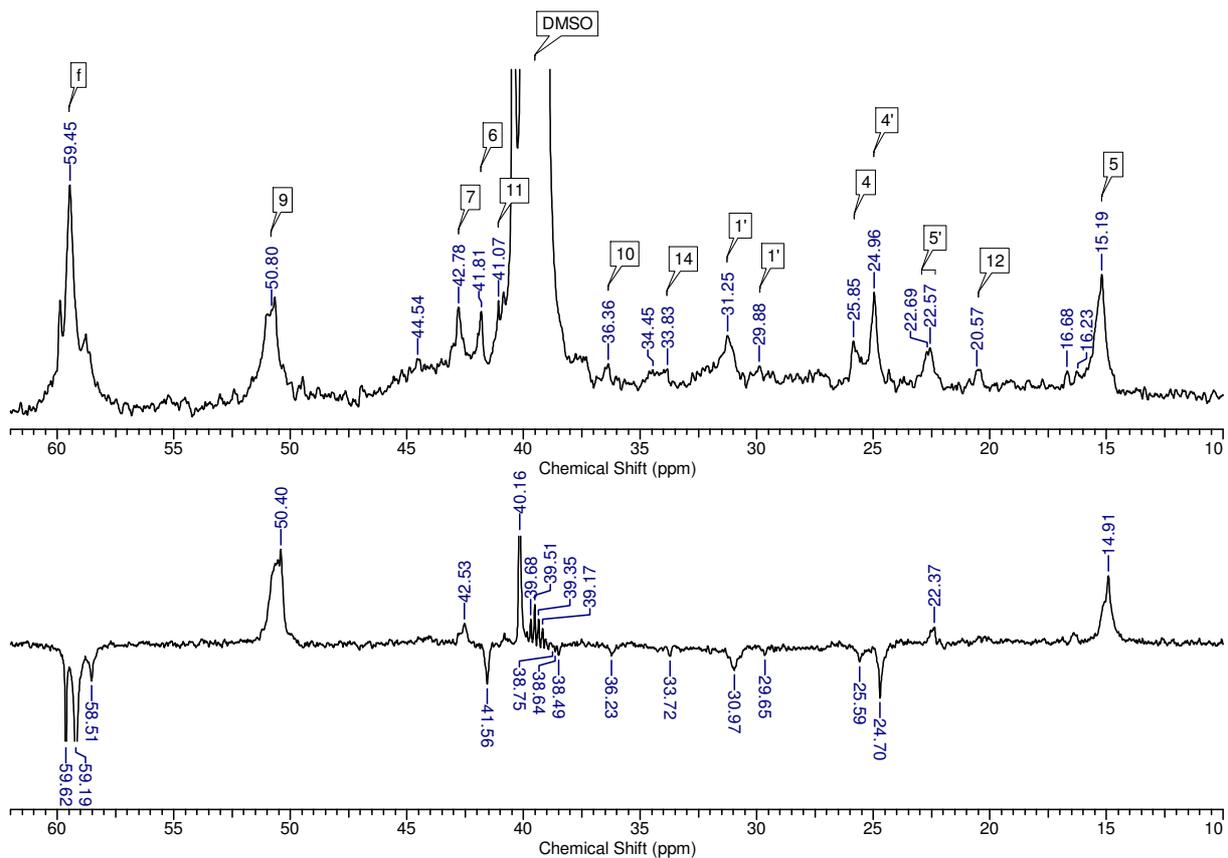


Abb. 52: Vergrößertes  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie DEPT 135-Spektrum von Polyrotaxan 13 (60 °C;  $\text{DMSO-d}_6$ ).

Im Gegensatz zu den Spektren der Polymere 14 (Abb. 47) und 15 (Abb. 50) ist das Signal C-5 der Methylgruppe des *trans*-1,4-Polyisoprens ( $\delta = 15.19$  ppm) nicht

gesplittet bzw. zeigt nur einen breiten Peak. Dies ist auf die Abschirmung der Polymerkette durch das aufgefädelt  $\beta$ -CD zurückzuführen, welche die Signale stark verbreitert. Gleiches ist für den Peak C-4' ( $\delta = 24.96$  ppm) zu beobachten. Während bei **15** (Abb. 50) eine Dyade zu erkennen ist, liegt bei **13** nur ein starkes Signal vor. Zur Bestätigung der Überlagerung wurden die Signale C-4 und C-4' sowie C-5 und C-5' für **13** und **15** integriert und die jeweiligen Verhältnisse miteinander verglichen. Für beide Substanzen konnte ein Verhältnis für C-4 : C-4' von 2:1 bestimmt werden. Für C-5 : C-5' konnte dieses Verhältnis ebenfalls nachgewiesen werden, was die Überlagerung der Signale bestätigt. Des Weiteren wurde für **13** und **15** gezeigt, dass Polyisopren zu zwei Drittel in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Aufgrund der breiten Signale sowie der Überlagerungen kann jedoch durch die Heterodyaden, speziell für C-5, keine direkte Aussage über vorliegende Blockstrukturen gemacht werden.

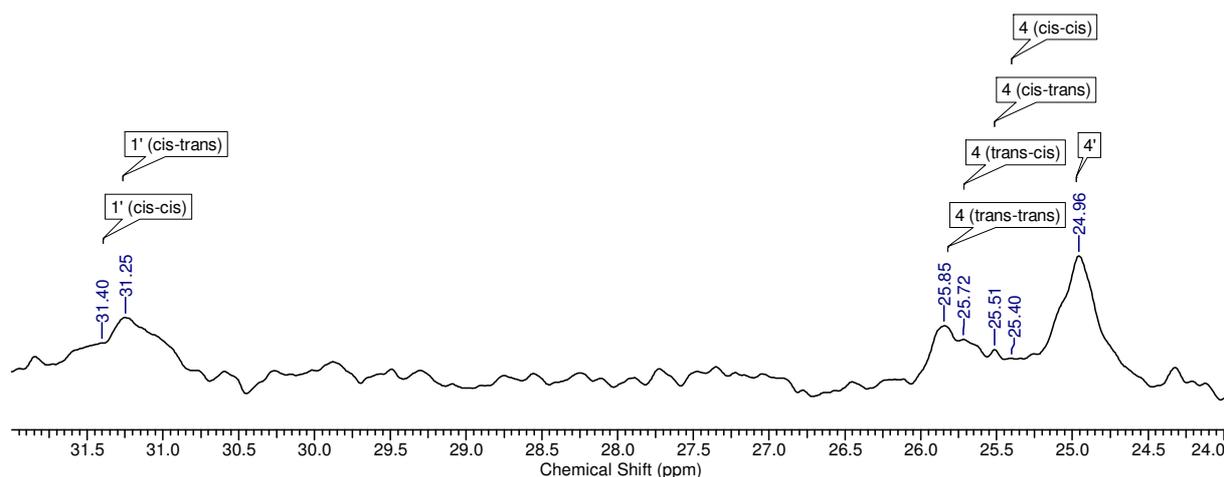


Abb. 53:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Polyrotaxan **13** mit Homodyaden für C-1' und C-4 ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

Bei genauerer Betrachtung der Dyaden für C-1' ( $\delta = 31.25$  ppm) und C-4 ( $\delta = 25.85$  ppm) fällt auf, dass die *trans*-Homodyade für beide Signale stark ausgeprägt ist.<sup>[183]</sup> Die *cis*-Dyaden hingegen sind weniger intensiv, was zum einen das ermittelte *cis/trans*-Verhältnis untermauert und zum anderen die Homopolymerisation des Isoprens bestätigt (Abb. 53). Eine Heterodyade würde wie bei den Polymeren **14** und **15** hingegen eine chemische Verschiebung zu höherem Feld aufweisen. Die Homodyaden sowie die Ergebnisse des Pseudopolyrotaxans **15** bestätigen die Anwesenheit von Blockstrukturen für das Polyrotaxan **13**. Somit ist es möglich, auch durch radikalische Polymerisation wie z. B. der einstufigen *rotaxa*-Polymerisation längere Blockstrukturen nachweisbar herzustellen. Die strukturellen Zuordnungen für Polyrotaxan **13** sind in Tabelle 30 zusammenfassend dargestellt.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Tabelle 30: Zuordnung der Signale der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Polyrotaxan 13 (Abb. 51).

$\delta/\text{ppm}$	C-Atom Typ	Zuordnung	Dyade*	Konfiguration
15.19	$-\text{CH}_3$	5	ii/i-MA	<i>trans/trans</i> -MA
22.57	$-\text{CH}_3$	5'	i-MA	<i>cis</i> -MA
22.69	$-\text{CH}_3$	5'	ii	<i>cis</i>
24.96	$-\text{CH}_2-$	4'	i-MA	<i>cis/cis</i> -MA
25.40	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>cis-cis</i>
25.51	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>cis-trans</i>
25.63	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>trans-cis</i>
25.72	$-\text{CH}_2-$	4,4'	ii	<i>trans-trans</i>
25.85	$-\text{CH}_2-$	4	ii/i-MA	<i>trans/trans</i> -MA
29.88	$-\text{CH}_2-$	1'	ii/i-MA	<i>cis,trans/cis</i> -MA, <i>trans</i> -MA
31.25	$-\text{CH}_2-$	1'	ii	<i>cis</i>
33.83	$-\text{CH}_2-$	14		-
36.36	$-\text{CH}_2-$	10		-
37.31	$-\text{CH}_2-$	1	ii/i-MA	<i>trans/trans</i> -MA
38.49	$-\text{CH}_2-$	1	ii	<i>trans-trans</i>
38.64	$-\text{CH}_2-$	1	ii	<i>trans-cis</i>
41.07	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \end{array}$	11	-	-
41.81	$-\text{CH}_2-$	6	-	-
42.78	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	7	-	-
50.66 - 51.01	$-\text{CH}_3$	9	-	-
59.45	$-\text{CH}_2-$	f	-	-
65.43	$-\text{CH}_2-$	15	-	-
71.56 - 72.89	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	b,c,e	-	-
81.36	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	d	-	-
102.05	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \end{array}$	a	-	-
123.06	$=\text{CH}-$	3	ii	<i>trans</i>
123.62	$=\text{CH}-$	3	i-MA	<i>trans</i> -MA
125.28	$=\text{CH}-$	3'	ii	<i>cis</i>
125.82	$=\text{CH}-$	3'	i-MA	<i>cis</i> -MA
132.54	$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}- \end{array}$	2	ii	<i>trans</i>
134.31	$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}- \end{array}$	2'	ii	<i>cis</i>
174.95	$\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$	8,13	-	-

\*i = Isopren; Zur Vereinfachung werden die Comonomere MA & HEMA als MA dargestellt.

### 3.5 Diskussion des Mechanismus der *rotaxa*-Polymerisation

Der Beweis, dass es sich bei den hergestellten Substanzen um echte Polyrotaxane handelt, konnte mit Hilfe der DOSY-NMR-Spektroskopie erbracht werden. Hierbei wurde ein zweidimensionales Spektrum gemessen, auf dessen x-Achse zunächst ein klassisches Protonenspektrum abgebildet ist. Die y-Achse stellt ein Diffusionsspektrum dar, in welchem die Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Protonen aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgebildet werden. Für ein Substanzgemisch ergeben sich so für alle Komponenten unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten, wobei die kleinsten Moleküle in der Regel die größten Diffusionskoeffizienten aufweisen. Liegt für alle Komponenten der gleiche Koeffizient vor, so handelt es sich um eine makromolekulare Einheit.

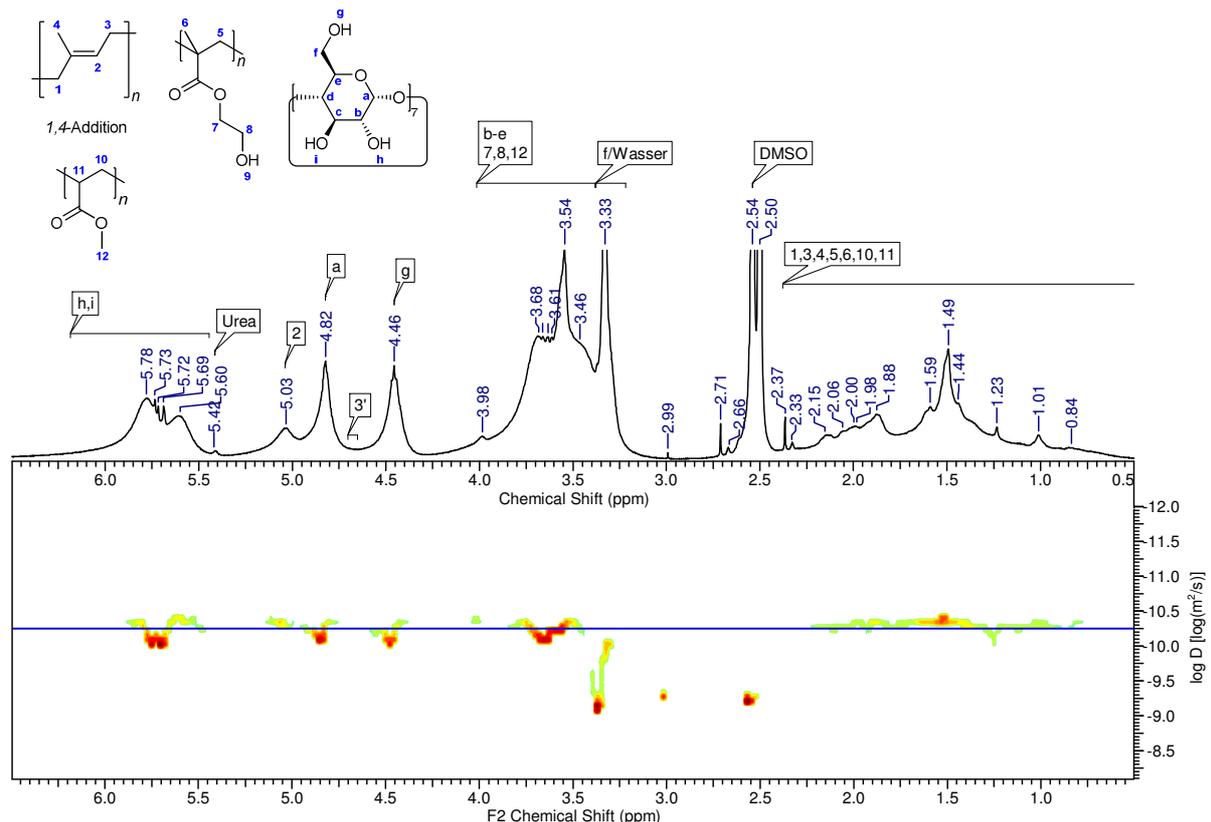


Abb. 54: DOSY-Spektrum von Polyrotaxan 13 in DMSO.

Aus dem DOSY-Spektrum (Abb. 54) geht hervor, dass die dem Polyrotaxan zugehörigen Komponenten  $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA den gleichen Diffusionskoeffizienten  $D = 5,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  aufweisen. Dieser ist in Abb. 54 als horizontale Linie dargestellt. Es sei angemerkt, dass natives  $\beta$ -CD selbst einen

höheren Diffusionskoeffizienten von  $D = 3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  besitzt.<sup>[174,185]</sup> Durch das Fehlen dieser Signale in Abb. 54 wird bestätigt, dass es sich hierbei um aufgefädelt Cyclodextrin handelt. Somit liefert das DOSY-Spektrum aufgrund des gleichen Diffusionskoeffizienten für alle Komponenten den Beweis, dass es sich bei Substanz **13** um ein echtes Polyrotaxan handelt und dieses radikalisch in einer Eintopfsynthese hergestellt werden konnte.

Auf Basis der mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Blockstrukturen für Polyrotaxan **13** liegt die Vermutung nahe, dass bei der *rotaxa*-Polymerisation eine „Polymerisation im Kanal“ stattfindet. Aufgrund der starken Wasserstoffbrücken zwischen den  $\beta$ -CD Molekülen wird angenommen, dass sich die Isopren- $\beta$ -CD-Komplexe aneinanderreihen und die Reaktion durch den so gebildeten Kanal läuft. Während der Reaktion kann es dabei auch zum Abfädeln von Cyclodextrinen kommen, bis schließlich am Ende des Kanals die Kette mit den in der wässrigen Phase gelösten Comonomeren weitergeführt bzw. im Falle von HEMA ein Stoppermolekül eingeführt wird. In Anwesenheit des wasserlöslichen MAs entstehen so die jeweiligen Polyisopren- und Poly-MA-Blöcke.

Eine solche Kanalpolymerisation in der Kavität eines Cyclodextrins wurde bereits von *Uyar et al.* mit Styrol im  $\gamma$ -CD-Kanal durchgeführt.<sup>[186]</sup> Sie stellten dabei fest, dass im Vergleich zur Polymerisation in organischer Lösung die molare Masse der im Kanal hergestellten Polymere signifikant größer ist (ca. Faktor 10). Des Weiteren wies deren Polystyrol einen PDI von  $\mathcal{D} = 5,4$  auf, welcher durch die ungleiche Länge der  $\gamma$ -CD-Kanäle zustande kam. Die Ergebnisse von *Uyar et al.* erklären somit den hohen Auffädelungsgrad von Polyrotaxan **5** (76,4 Gew.-%) und die daraus resultierende hohe Molmasse ( $M_w = 203 \text{ kDa}$ ) sowie den hohen PDI von  $\mathcal{D} = 3,3$  des acetylierten Polyrotaxans (**18**).

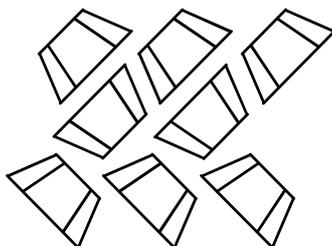


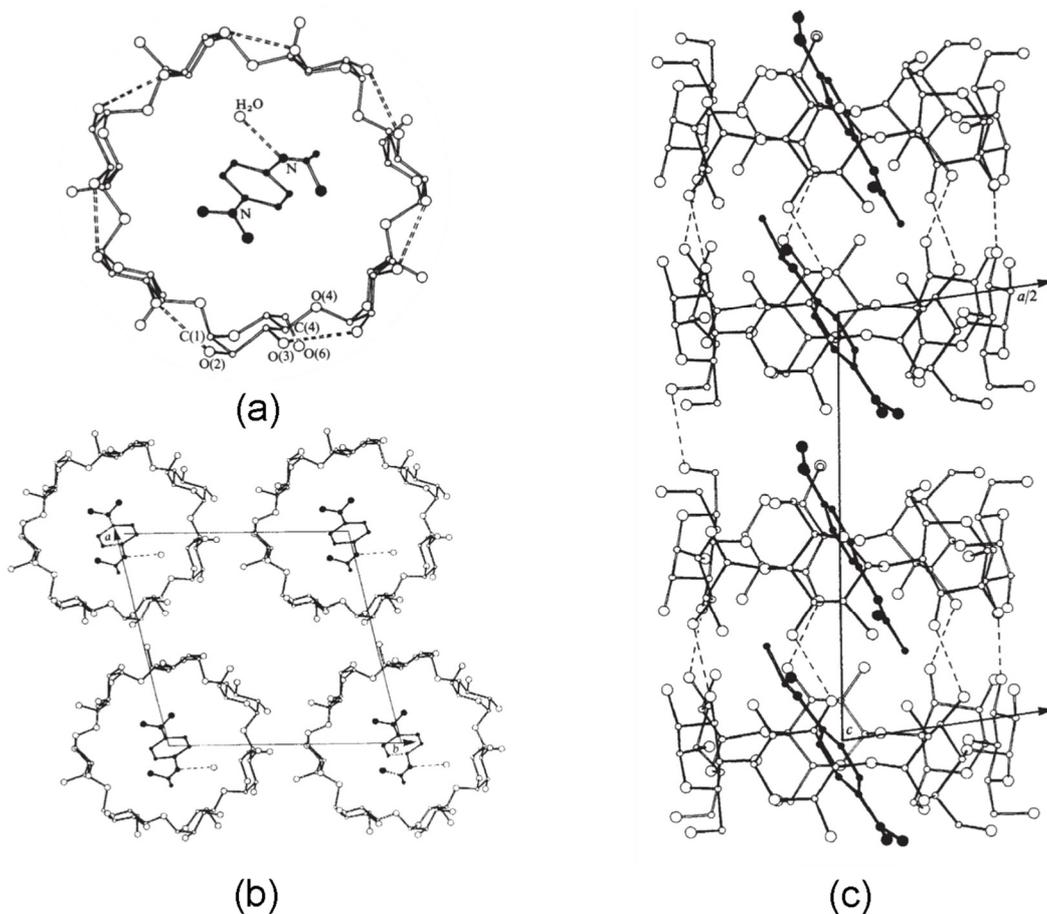
Abb. 55: „herringbone-structure“ des nativen  $\beta$ -CDs.<sup>[187]</sup>

Zur Überprüfung dieser Theorie der Kanalpolymerisation wurde der  $\beta$ -CD-Isopren-Komplex kristallografisch untersucht. Natives  $\beta$ -CD kristallisiert ohne Gast in der Regel

### 3 Synthese von Polyoxytaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ , einer sogenannten „Fischgrätstruktur“ („herringbone-structure“, HB).<sup>[187–189]</sup>

*Harada et al.* wiesen in ihren Arbeiten die Kanalstruktur des  $\beta$ -CD-PPG-Komplexes nach.<sup>[30]</sup> Sie verglichen hierbei die Kristallstruktur ihres Inklusionskomplexes mit der triklinen Struktur des  $\beta$ -CD-*p*-Nitroacetanilid-Komplexes (1:1) im Kristall ( $P1$ ,  $Z=2$ ).<sup>[190]</sup> Dabei stehen sich jeweils die primären sowie die sekundären Seiten der Cyclodextrinmoleküle in einer „head-to-head“-Orientierung gegenüber (Abb. 56).



**Abb. 56:** Darstellung des  $\beta$ -CD-*p*-Nitroacetanilid-Komplexes (a) sowie Projektion der *c*-Achse (b) und der *b*-Achse (c) der triklinen Kristallstruktur.<sup>[190]</sup>

Die Arbeiten von *Caira et al.* bestätigten, dass vor allem dimere Wirt-Gast-Komplexe in einer Kanalstruktur kristallisieren.<sup>[191]</sup> Dabei kommen für die in Abb. 56 dargestellte Struktur des „channel type“ (CH) sowohl Kristalle der triklinen Raumgruppe  $P1$  als auch der monoklinen Raumgruppe  $C2$  in Frage. Des Weiteren können sich Kristalle der Raumgruppe  $P1$  in einer zweiten Kanalstruktur, der „intermediate structure“ (IM), anordnen (Abb. 57).

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

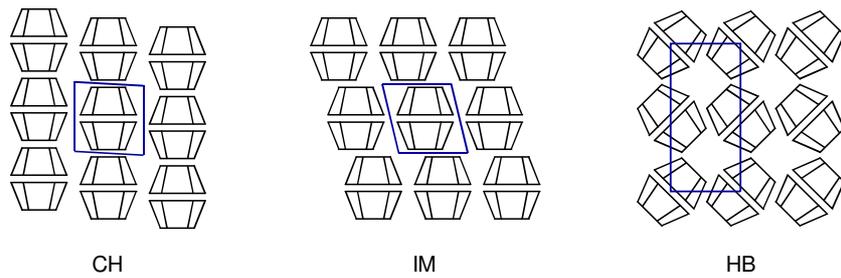


Abb. 57: Kristallstrukturen des dimeren  $\beta$ -CDs und dessen Wirt-Gast-Komplexen.<sup>[191]</sup>

*Makedonopoulou et al.* konnten die triklinische Kanalstruktur des 2:1 Komplexes von  $\beta$ -CD mit Tridecansäure nachweisen.<sup>[192]</sup> Auch hier stehen sich die primären und sekundären Seiten jeweils in einer „head-to-head“-Anordnung gegenüber (Abb. 58).

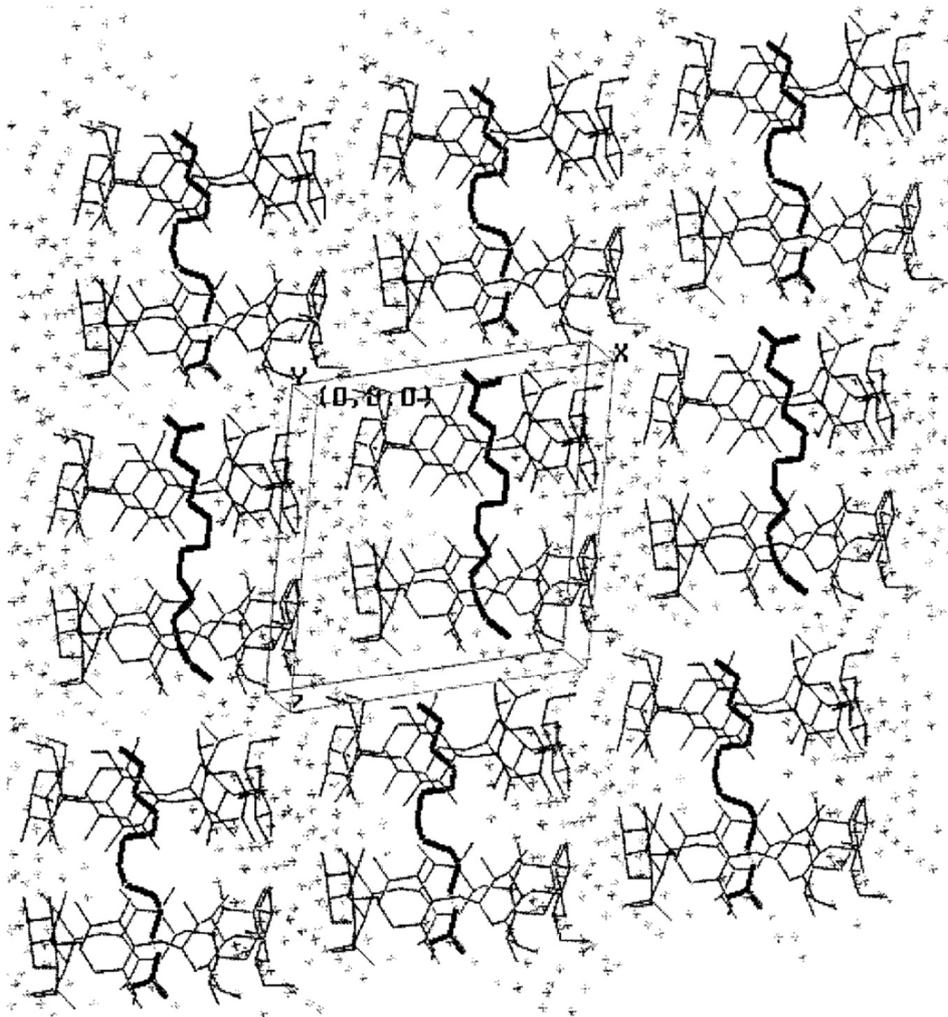


Abb. 58:  $\beta$ -CD-Tridecansäure-Komplex (2:1) in der „CH“ Kanalstruktur, umgeben von Wassermolekülen.<sup>[192]</sup>

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

Um zu klären, ob die Polymerisationsreaktion für die hergestellten Polyrotaxane tatsächlich in einem Kanal stattfindet, wurde zunächst der  $\beta$ -CD-Isopren-Komplex mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Aus dem Diffraktogramm des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes geht hervor, dass im festen Kristall zunächst keine Kanalstruktur vorliegt. Der Komplex kristallisiert in der gewohnten „herringbone-structure“ des nativen  $\beta$ -CDs (Abb. 59). Es ist davon auszugehen, dass das flüchtige Isopren sich in wässriger Lösung zwar in der Kavität aufhält, jedoch während der Kristallisation aus dieser wieder entweicht. Dies deutet darauf hin, dass Isopren und  $\beta$ -CD in wässriger Lösung einen 1:1 Komplex bilden.

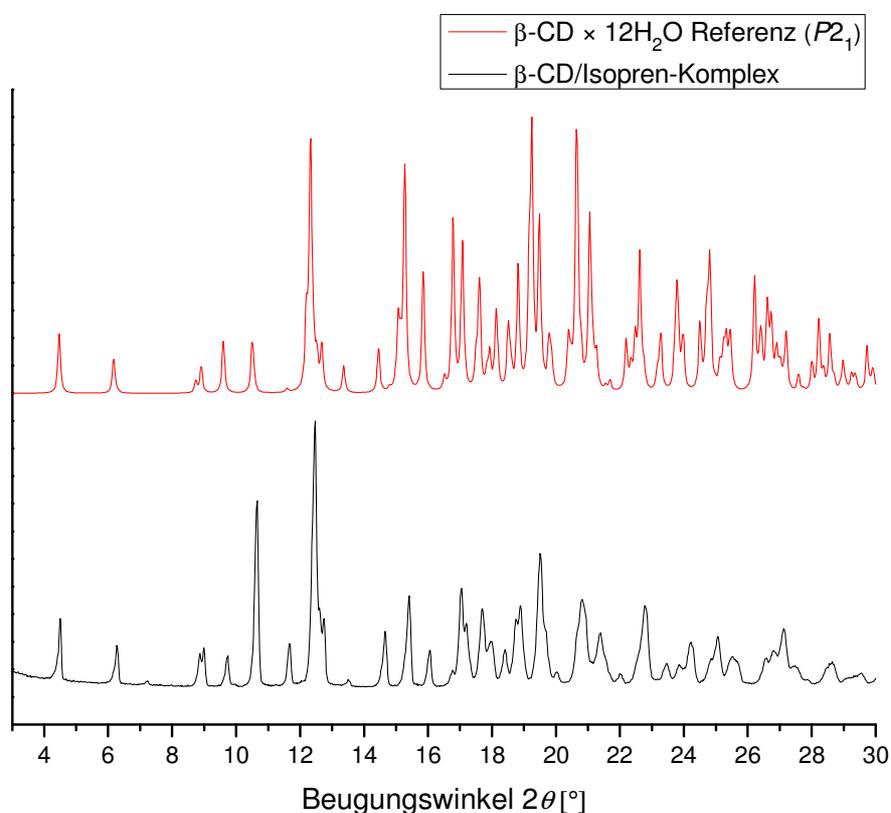


Abb. 59: Diffraktogramme des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes sowie des nativen  $\beta$ -CDs  $\times$  12H<sub>2</sub>O (CSD-Ref. BCDEXD05).

Des Weiteren wurde das binäre Polyrotaxan **16**, basierend auf  $\beta$ -CD : Isopren : Styrol im molaren Verhältnis 1 : 1 : 0,1 kristallografisch untersucht. Das freie  $\beta$ -CD wurde bei dieser Probe nicht komplett abgetrennt, sondern das Rohprodukt nach Abbruch der Reaktion lediglich mit warmem Wasser nachgewaschen. Die kristallografische Untersuchung dieses Polyrotaxans lieferte eine triklinen  $P\bar{1}$  Struktur.

### 3 Synthese von Polyrotaxanen aus nativem $\beta$ -Cyclodextrin

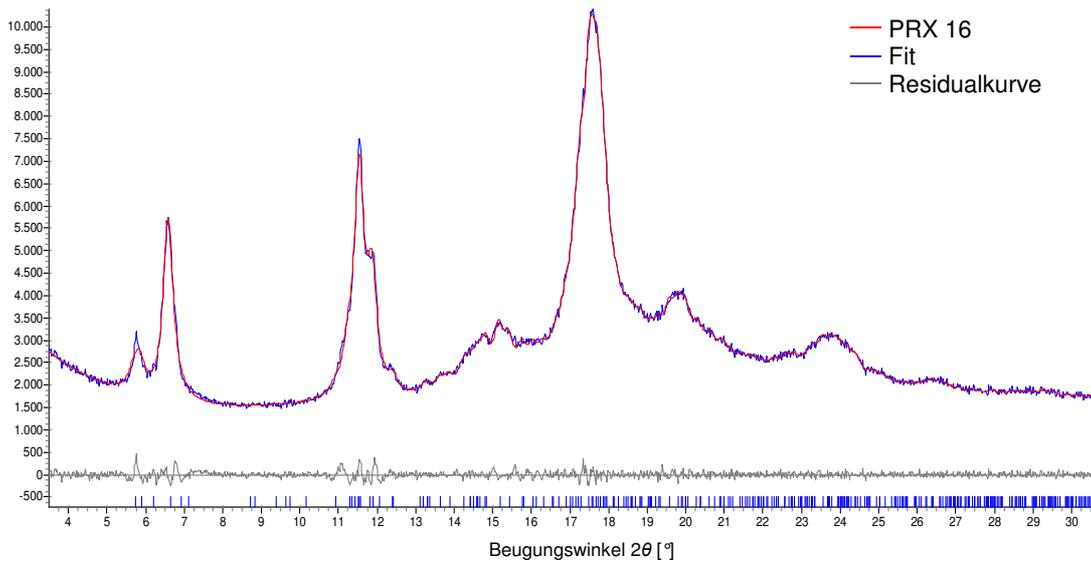


Abb. 60: Diffraktogramm mit Fit und Residualkurve der Struktur  $P\bar{1}$  von Polyrotaxan 16.

Verglichen mit den Diffraktogrammen des  $\beta$ -CD-*p*-Nitroacetanilid- sowie des  $\beta$ -CD-PPG-Komplexes zeigt das Diffraktogramm von Polyrotaxan **16** in Abb. 61 lediglich Unterschiede in den Intensitäten, jedoch nicht in der Position der Reflexe auf (vgl. *Harada et al.*<sup>[30]</sup>). Beim Vergleich mit dem Diffraktogramm des  $\beta$ -CD-Tridecansäure-Komplexes fehlt für Polyrotaxan **16** der Reflex bei ca. 9,5 °2θ (Abb. 61).

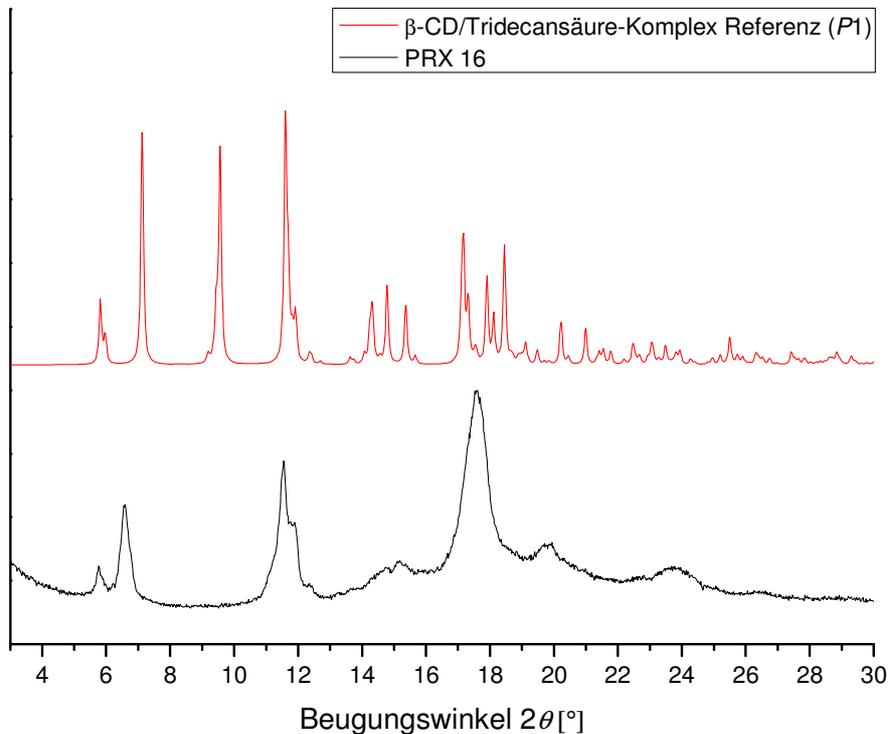


Abb. 61: Diffraktogramme des Polyrotaxans 16 sowie des  $\beta$ -CD-Tridecansäure-Komplexes (CSD-Ref. SOBHUM).

Dieser Reflex ist wahrscheinlich auf die Hydrathülle dieses Komplexes zurückzuführen.<sup>[192]</sup> Im Diffraktogramm des nativen  $\beta$ -CDs ist der Reflex bei ca.  $9,5^\circ 2\theta$  nur schwach vorhanden. Diese geringe Intensität kann ebenfalls bei den Komplexen in den Arbeiten von *Harada et al.* beobachtet werden.<sup>[30]</sup> Das gefriergetrocknete Polyrotaxan **16** enthält somit kein im Diffraktogramm sichtbares Wasser, was das Fehlen dieses Reflexes erklärt.

Die XRD-Analysen zeigen, dass das aufgefädeltelte  $\beta$ -CD der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären Polyrotaxane eine trikline Kanalstruktur der Raumgruppe  $P\bar{1}$  einnimmt. Der Komplex mit Isopren hingegen kristallisiert in der Struktur des nativen  $\beta$ -CDs. Die Ausbildung der Kanalstrukturen muss somit in Lösung erfolgen, da der eher labile Wirt-Gast-Komplex zwischen  $\beta$ -CD und Isopren während der Kristallisation wieder zerstört wird. Des Weiteren erklären diese Kanalstrukturen den hohen Belegungsgrad für die hergestellten Polyrotaxane. Vergleichbare Arbeiten mit modifizierten  $\beta$ -CDs (z. B. RAMEB)<sup>[66,67,80]</sup> weisen durchaus geringere Auffädelungsgrade auf (38 - 53 Gew.-%), da RAMEB aufgrund der durch die Methylierung gestörten Wasserstoffbrücken nicht zur Ausbildung von Kanalstrukturen neigt. Zudem ist die Tendenz des RAMEBs wieder abzufädeln aufgrund der hervorragenden Wasserlöslichkeit deutlich größer.

Basierend auf den Kanalstrukturen des  $\beta$ -CDs ist die Annahme begründet, dass für die Isopren- $\beta$ -CD-Einheit eine theoretisch maximale Belegung der Polymerkette von zwei Isopren pro  $\beta$ -CD möglich ist. Grundlage hierfür ist die Länge der Kavität des  $\beta$ -CDs mit ca. 8,0 Å. Eine Polyisopreneinheit hingegen misst ca. 4,5 Å. Folglich füllen im Polyrotaxan zwei Polyisopreneinheiten die Kavität des Cyclodextrins aus. Der theoretische Wert von 2,0 wurde jedoch für keines der Polyrotaxane erreicht. Bei den binären Systemen konnte für Polyrotaxan **4** ein Wert von 3,2 erreicht werden. Für das ternäre System **12** wurde ein Wert von 4,0 ermittelt. Hierbei spielen zwei wesentliche Faktoren eine Rolle. Zum einen resultieren diese Werte aus einer statistischen Auswertung und stellen somit eine gleichmäßige Verteilung des  $\beta$ -CDs auf der Polymerkette dar. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Sequenzen mit einer hohen Cyclodextrindichte in der Mitte des Polyrotaxans vorhanden sind, während an den Kettenenden das  $\beta$ -CD wieder abfädeln kann. Zum anderen spielt das Abfädeln auch während der Reaktion eine wichtige Rolle. Wie schon erwähnt, ist eine Isopreneinheit nur halb so lang wie die Länge der Kavität des  $\beta$ -CDs. Somit müssen die Makrozyklen am reaktiven Ende der Polymerkette dieses zwangsläufig wieder verlassen, da sonst

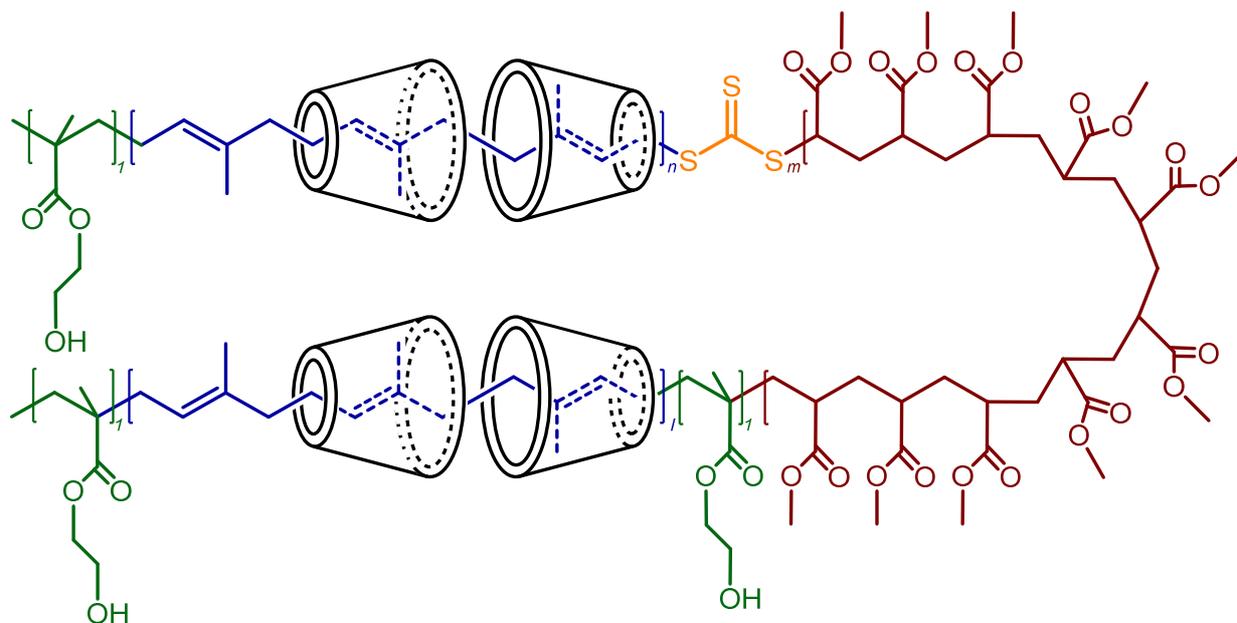
kein weiteres Monomer umgesetzt werden kann. Dabei ist es aufgrund der starken Wasserstoffbrücken zwischen den  $\beta$ -CD-Molekülen sehr wahrscheinlich, dass zusätzliche bereits aufgefädelt Ringe von der Polymerkette wieder mit abfädeln können. Dies kann z. B. durch die Störung des Cyclodextrinkanals aufgrund eines Stoppermoleküls geschehen, sodass die folgende  $\beta$ -CD-Sequenz als Ganzes wieder abfädeln kann. Es ist zudem möglich, dass durch die weitere Polymerisation des  $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes wieder Ringe auf dieselbe Kette aufgefädelt werden. Somit stellt die Auffädeltung einen sehr dynamischen Prozess dar, welcher während der Polymerisation kaum kontrollierbar ist. Aus diesen Gründen ist es umso bemerkenswerter, dass sich während der radikalischen *rotaxa*-Polymerisation solche Kanalstrukturen ausbilden können.

Zudem wurde mit Hilfe der durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Blockstrukturen für das ternäre Polyrotaxan **13** sowie für das Pseudopolyrotaxan **15** die „Polymerisation im  $\beta$ -CD-Kanal“ untermauert. Somit ist es gelungen, Blockcopolymere durch die *rotaxa*-Polymerisation in einer einstufigen radikalischen Reaktion herzustellen. Da diese Kanäle sich jedoch nur durch den gelösten  $\beta$ -CD-Isopren-Komplex ausbilden, ist eine Störung der Kanäle durch den Einbau eines wasserlöslichen Comonomers wie z. B. MA oder HEMA leicht möglich. Somit entstehen Blöcke unterschiedlicher Größe, welche keine wohldefinierte Struktur besitzen wie sie z. B. durch eine lebend/kontrollierte Polymerisation erreicht werden kann.<sup>[68,69]</sup>

Die einstufige Synthese von Blockcopolymeren konnte ebenfalls von *Grune et al.* durch lebende anionische Polymerisation mit Isopren und 4-Methylstyrol erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[193]</sup> Für die Polymerisation machten sie sich hierbei einen auf den unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere Isopren und 4-Methylstyrol basierenden Polymerisationsgradienten zunutze. Die Struktur des Copolymers wies dabei einen fließenden Übergang zwischen den beiden Polymerblöcken auf.

Polyrotaxane mit einer Blockstruktur wurden von *Uenuma et al.* über die klassische mehrstufige Syntheseroute hergestellt. Dabei wurde  $\beta$ -CD auf ein Poly(ethylenglykol)-*block*-poly(propylenglykol)-*block*-poly(ethylenglykol)-Triblockcopolymer (Pluronic F68) aufgefädelt und mit sterisch anspruchsvollen Endgruppen versehen.<sup>[31]</sup> Der Makrozyklus orientierte sich dabei zum hydrophoberen Mittelblock, sodass die äußeren hydrophileren Blöcke unbesetzt blieben. Aus dem resultierenden Polyrotaxan konnten gefaltete Strukturen nachgewiesen werden, bei welchen sich die

Cyclodextrine kanalartig aneinanderlagerten. Darüber hinaus wurde von *Takahashi et al.* festgestellt, dass  $\alpha$ -CD-PEG-Polyrotaxane ebenfalls zu solchen gefalteten Strukturen neigen können. Diese Kanalstrukturen sind dabei über Polymerschlaufen miteinander verbunden.<sup>[194]</sup> In Abb. 62 ist eine mögliche Makrostruktur des Polyrotaxans **13** schematisch dargestellt.



**Abb. 62:** Schematische Darstellung einer möglichen Makrostruktur des Polyrotaxans **13**.

Obwohl der eindeutige Beweis für die Synthese von Polyrotaxanen erbracht werden konnte, wurde nach ca. einem halben Jahr abgedunkelter Lagerung für die hergestellten Polyrotaxane nach erneutem Lösen in DMSO ein Abfädeln von Cyclodextrin beobachtet. Bei den binären Systemen ergaben polarimetrische Messungen, dass für Polyrotaxan **5** der Wert des freien  $\beta$ -CDs bei konstanter Gesamtmenge von 4,0 auf 42,9 Gew.-% anstieg. Für Polyrotaxan **10** wurde ein Anstieg von 8,5 auf 26,5 Gew.-% gemessen. Bei den ternären Systemen wurde für Polyrotaxan **13** eine Änderung von ursprünglich 0,4 Gew.-% auf 16,5 Gew.-% beobachtet. Dies kann einerseits durch von den Kettenenden abfädelndes  $\beta$ -CD erklärt werden, da diese bei der statistischen Synthese in der Regel nicht endständig mit einem Stopper versehen sind. Zum anderen liegt die Vermutung nahe, dass HEMA kein richtiges Stoppermolekül darstellt. Dagegen spricht allerdings, dass die aufgefädelten Ringe in DMSO selbst durch Ultraschall die Kette nicht verlassen.

Würde HEMA das native  $\beta$ -CD in einer DMSO-Lösung nicht auf der Kette halten, so würde dieses wie bei Pseudopolyrotaxan **15** wieder vollständig abfädeln.

Eine Hypothese stellt die Annahme einer Solvathülle um die Hydroxylgruppe des HEMAs dar.<sup>[195]</sup> Diese ist dabei so sperrig, dass ein Herabgleiten der Ringe nicht möglich ist. Wird die Substanz jedoch getrocknet, so wird auch diese Solvathülle abgetrennt. Wird das Polyrotaxan anschließend erneut in DMSO gelöst, gleitet das  $\beta$ -CD über die flexible Hydroxyethylkette des HEMAs hinweg zurück in Lösung. Das Herabgleiten gilt dabei zunächst nur für die Makrozyklen, welche sich in direkter Nähe zur HEMA-Gruppe befinden. Es ist anzunehmen, dass durch die erneute Solvatisierung der Hydroxylgruppe des HEMAs durch das Lösemittel (DMSO) die Hydroxyethylkette erneut so sperrig wird, dass diese wieder als Stopper agieren kann und das verbleibende aufgefädelt Cyclodextrin auf der Polymerkette hält.

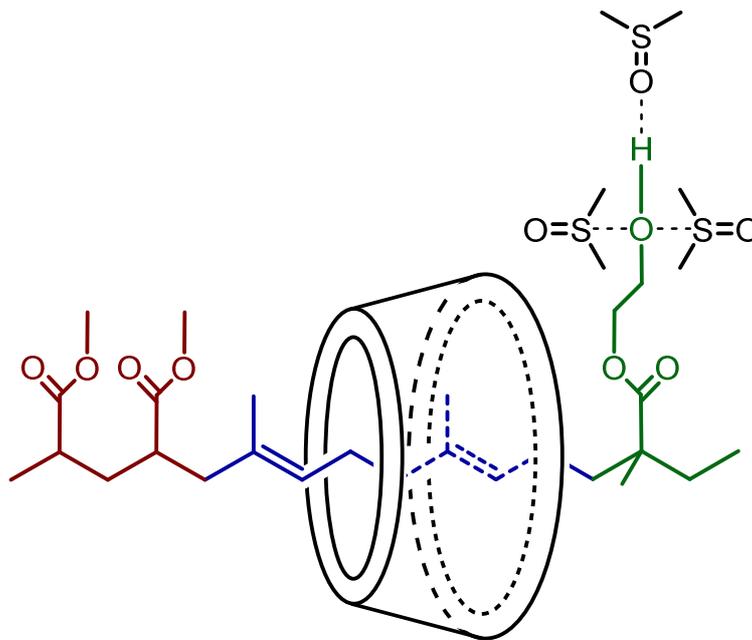


Abb. 63. Schematische Darstellung einer DMSO Solvathülle am HEMA.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass nicht die lange Lagerzeit, sondern das erneute Lösen des Polyrotaxans für den Verlust an aufgefädelttem  $\beta$ -CD verantwortlich ist. Hier wäre es sinnvoll, ein Molekül einzusetzen, welches nicht erst durch äußere Einflüsse wie z. B. eine Solvathülle einen Stopper darstellt. Die Auswahl eines geeigneten Kandidaten gestaltet sich jedoch von daher schwierig, als dass dieses Molekül ähnlich wie MA und HEMA gut wasserlöslich und gut mit Isopren copolymerisierbar sein muss.

### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Wie schon in Kapitel 3 diskutiert, sind die „nativen“ Polyrotaxane ausschließlich in DMSO löslich. Dies erschwert die Weiterverarbeitung der Substanzen und schränkt den Zugang zu den analytischen Methoden stark ein. Der Vergleich des nativen  $\beta$ -CDs und dessen Derivat RAMEB im Hinblick auf die Löslichkeit in Wasser zeigt, dass ca. 25 mal mehr RAMEB (500 g/L) als natives  $\beta$ -CD (18,8 g/L) in Wasser gelöst werden können.<sup>[57]</sup> Des Weiteren ist RAMEB in chlorierten und polaren organischen Lösemitteln wie z. B. Chloroform oder THF gut löslich. Triacetyl- $\beta$ -Cyclodextrin (TA- $\beta$ -CD) als nonpolares Derivat besitzt zwar eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, ist jedoch in Wasser kaum lösbar.<sup>[196]</sup>

Neben der vollständigen Umsetzung aller Hydroxylgruppen können auch regioselektive partielle Umsetzungen durchgeführt werden. Vorteil ist dabei der Verbleib von weiterhin nutzbaren Hydroxylgruppen, z. B. zur Einführung weiterer funktioneller Gruppen. Auch zur Herstellung von SRMs sind diese nicht modifizierten Hydroxylgruppen nutzbar.<sup>[120]</sup> *Sutyagin et al.* führten am  $\beta$ -CD regioselektive Acetylierungen sowohl an primären als auch an sekundären Hydroxylgruppen basenkatalysiert mit Acetylchlorid in DMF erfolgreich durch.<sup>[100]</sup> Die regioselektive Substitution von nativen Cyclodextrinen und Stärke in C-2-Position konnte von *Dicke et al.* durch eine heterogen katalysierte Reaktion mit Vinylestern in DMSO erreicht werden.<sup>[99]</sup> Analog zur Modifizierung von Cyclodextrinen wurden von *Araki und Ito* die Hydroxylgruppen von Polyrotaxanen, bestehend aus  $\alpha$ -CD-PEG, derivatisiert.<sup>[116]</sup> Dabei wurden unter anderem methylierte, hydroxypropylierte und acetylierte Vertreter sowie Carbamate hergestellt. Auch weitere Substituenten wie Trimethylsilyl (TMS) oder die sperrigen Dansyl- und Tritylreste kamen hier zum Einsatz. Dabei wurde festgestellt, dass das acetylierte Polyrotaxan in organischen Lösemitteln wie DMSO, DMF, THF und Aceton sowie in chlorierten Lösemitteln die beste Löslichkeit zeigt. Zur Herstellung von Beschichtungen sowie zum besseren Zugang zur GPC wurden die in dieser Arbeit synthetisierten nativen Polyrotaxane überwiegend in Carbonsäureester überführt. Hierfür kamen zwei unterschiedliche Methoden zur Herstellung dieser Ester zum Einsatz. Als erste Reaktion erfolgte die Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin. Die zweite Umsetzung wurde durch Reaktion mit Vinylestern in Gegenwart heterogener basischer Katalysatoren durchgeführt. Zudem wurden durch Reaktion mit Butylisocyanat Carbamate hergestellt.

#### 4.1 Synthese von Estern mit Carbonsäureanhydriden

Zur Darstellung der acetylierten Polyrotaxane wurden diese zunächst mit Essigsäureanhydrid in Pyridin umgesetzt.<sup>[130]</sup> Das Anhydrid wurde dabei im 14-fachen Überschuss pro Hydroxylgruppe zugegeben. Der Reaktionsmechanismus verläuft dabei nach einer Variante der Schotten-Baumann-Methode, nämlich der Einhorn-Acylierung.<sup>[197]</sup> Das Pyridin dient bei dieser Reaktion sowohl als Lösemittel als auch als Base und aktiviert durch Eliminierung von Säure die Carboxylgruppe des Carbonsäureanhydrids. Das entstandene N-Carbonylpyridiniumion wird anschließend von der Hydroxylgruppe des Cyclodextrins angegriffen und unter Rückbildung des Katalysators der Carbonsäureester gebildet. (Abb. 64).

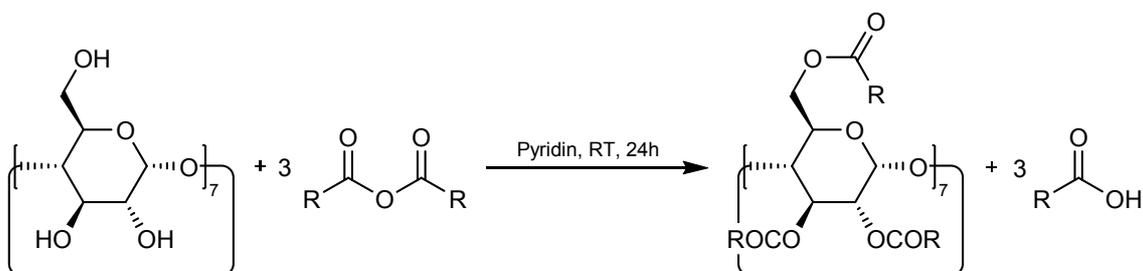


Abb. 64: Reaktionsschema zur Veresterung der Hydroxylgruppen des  $\beta$ -CDs mit Carbonsäureanhydriden.

Als Referenzsubstanz wurde zunächst aus nativem  $\beta$ -CD ein TA- $\beta$ -CD (**17**) mit einer Ausbeute von 43,2 Gew.-% hergestellt. Zur Bestimmung des DS/AGU wurde hierfür ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Der Vergleich der Integrale des anomeren Protons ( $\delta = 5.10$ , H-a, 7H) mit denen der Methylgruppen Me-b, Me-c und Me-f ( $\delta = 2.14 - 2.06$  ppm, jeweils 21H) zeigt, dass alle Hydroxylgruppen vollständig substituiert wurden.<sup>[198]</sup> Mit den Integralen des anomeren Protons sowie der Methylgruppen aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, kann nach Formel (4.1) der DS/AGU zu 3,0 ermittelt werden.

$$DS / AGU = \frac{\int Me-b + \int Me-c + \int Me-f}{n(H_{Me}) \cdot n(AGU)} \quad (4.1)$$

mit:  $n(H_{Me})$ : Anzahl Protonen der Methylgruppe  
 $n(AGU)$ : Anzahl der Anhydroglucoseeinheiten im Cyclodextrin

## 4 Derivatisierung der nativen Polyoxytane

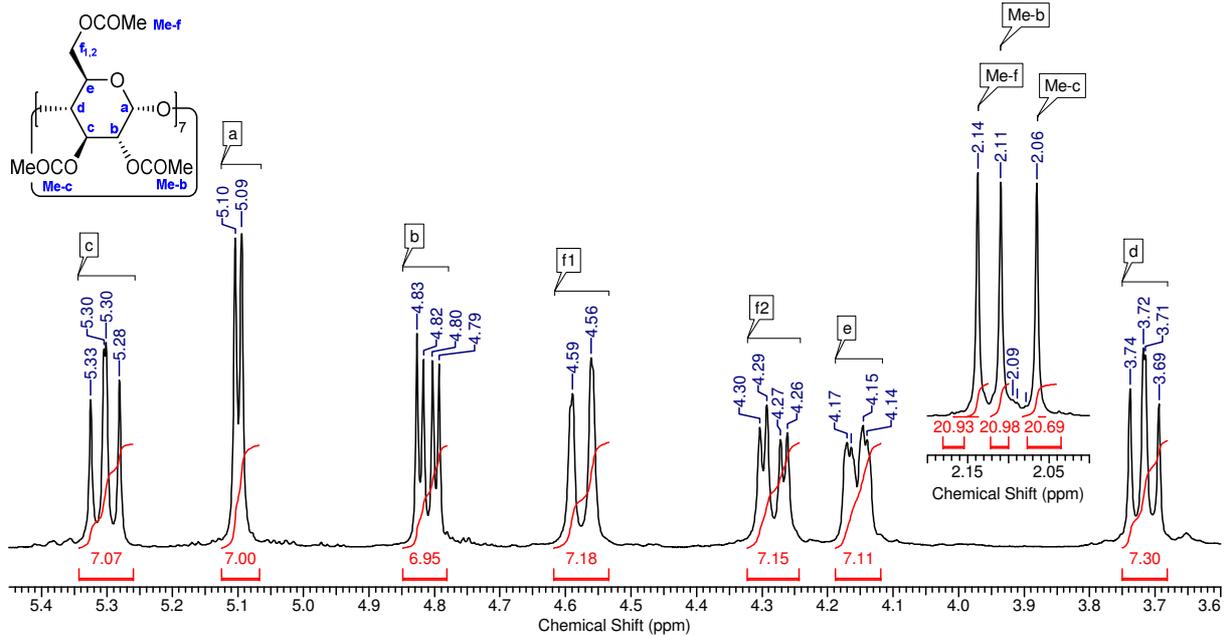


Abb. 65:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des peracetylierten TA- $\beta$ -CDs 17 ( $\text{CDCl}_3$ ).

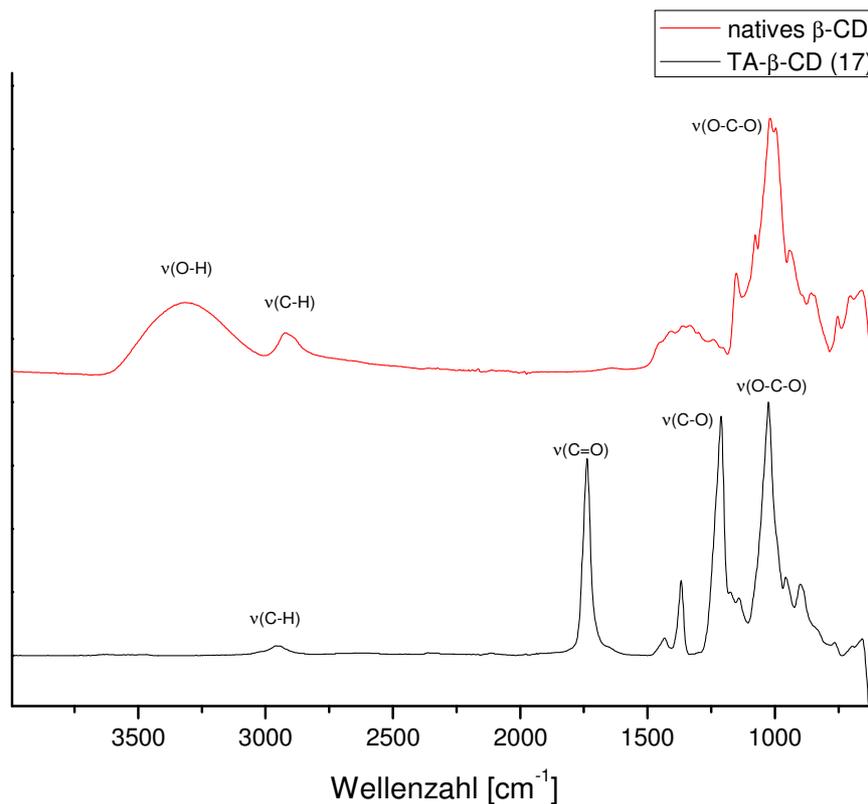


Abb. 66: IR-Spektren des nativen  $\beta$ -CDs sowie des TA- $\beta$ -CDs (17).

Der Vergleich der IR-Spektren von CD 17 sowie des nativen  $\beta$ -CDs bestätigt die vollständige Umsetzung aller Hydroxylgruppen aufgrund des Fehlens der O-H-Streckschwingung für CD 17 im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 66). Der Einbau der Acetylgruppen wird zudem durch die jeweils stark ausgeprägten

## 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Streckschwingungen der Carboxylgruppe ( $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1734 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1210 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt.<sup>[199,200]</sup>

Da natives  $\beta$ -CD sowie die nativen Polyrotaxane nicht in Pyridin löslich sind, lief die Reaktion zunächst heterogen ab. Dabei wurde die Löslichkeit mit steigendem DS/AGU sukzessive erhöht, bis sich die veresterte Substanz auch vollständig gelöst hatte. Diese konnte anschließend durch Umfällen aus kaltem Methanol wieder abgetrennt und aufgereinigt werden. Anschließend wurde nun das binäre Polyrotaxan **5** analog zum nativen  $\beta$ -CD mit Essigsäureanhydrid in Pyridin umgesetzt. Zur Verbesserung des Umsatzes wurde die Reaktionsmischung auf 40 °C erwärmt. Das acetylierte Polyrotaxan **18** (aus **5**) wurde dabei mit einer Ausbeute von 13,6 Gew.-% als transparenter Film isoliert.

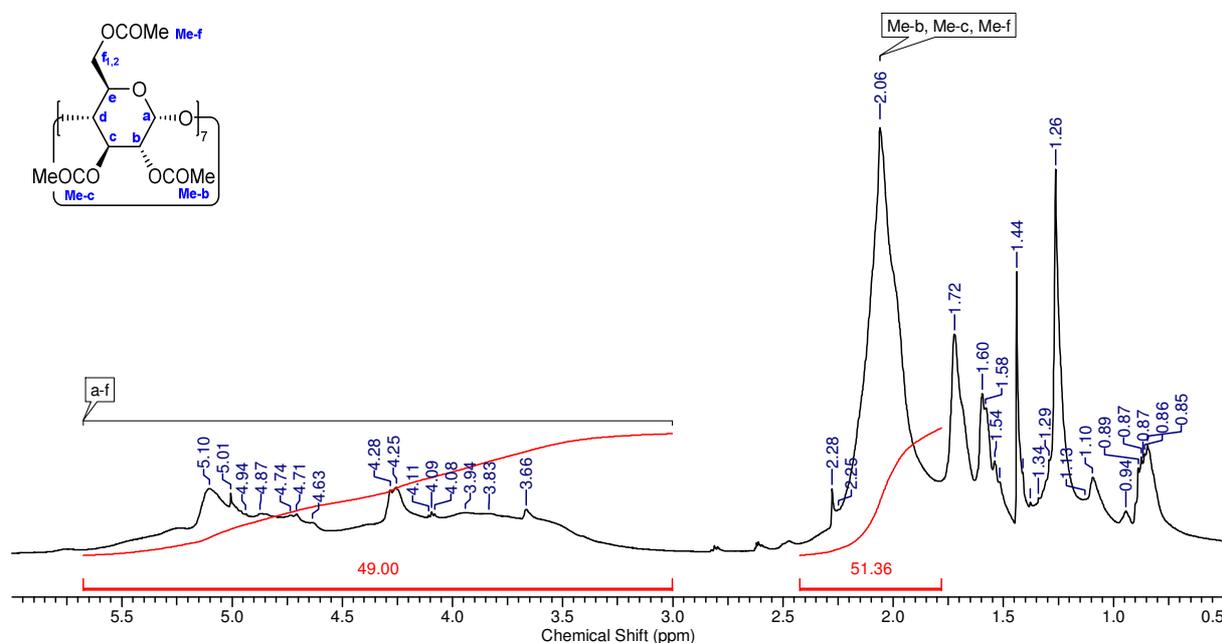


Abb. 67:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan **18** (acetyliert), hergestellt aus Polyrotaxan **5** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **18** mit **17** (Abb. 65) zeigt, dass das Spektrum für **18** sehr unstrukturiert ist. Die Signale der einzelnen Komponenten sind diesen zwar zuordenbar, jedoch sind die breiten Peaks nur schwer zu integrieren. Die Peaks des  $\beta$ -CDs sind nur als ein breites Signal auswertbar. Zudem ist das Proton der primären Hydroxylgruppe durch die Peaks der Gerüstprotonen verdeckt, was den Betrag des Integrals zusätzlich verzerrt. Die Methylprotonen der Acetylgruppen überlappen zu einem sehr breiten Peak, sodass keine eindeutige Aussage über die Umsetzung der einzelnen Hydroxylgruppen getroffen werden kann. Zudem überschneiden sich die Signale der Methylgruppen und die der Polyisoprenkette, was ebenfalls zu einem

Fehler im Betrag des Integrals führt. Dennoch konnte der DS/AGU für **18** näherungsweise mit Formel (4.1) zu 2,4 bestimmt werden. Wie für **17** wurden von Polyrotaxan **5** und dessen acetylierter Spezies **18** zur Bestätigung der Umsetzung IR-Spektren aufgenommen. Der Vergleich der Spektren zeigt ebenfalls, dass die Umsetzung stattfand (Abb. 68). Für **18** ist jedoch zu erkennen, dass nicht alle Hydroxylgruppen vollständig umgesetzt wurden.

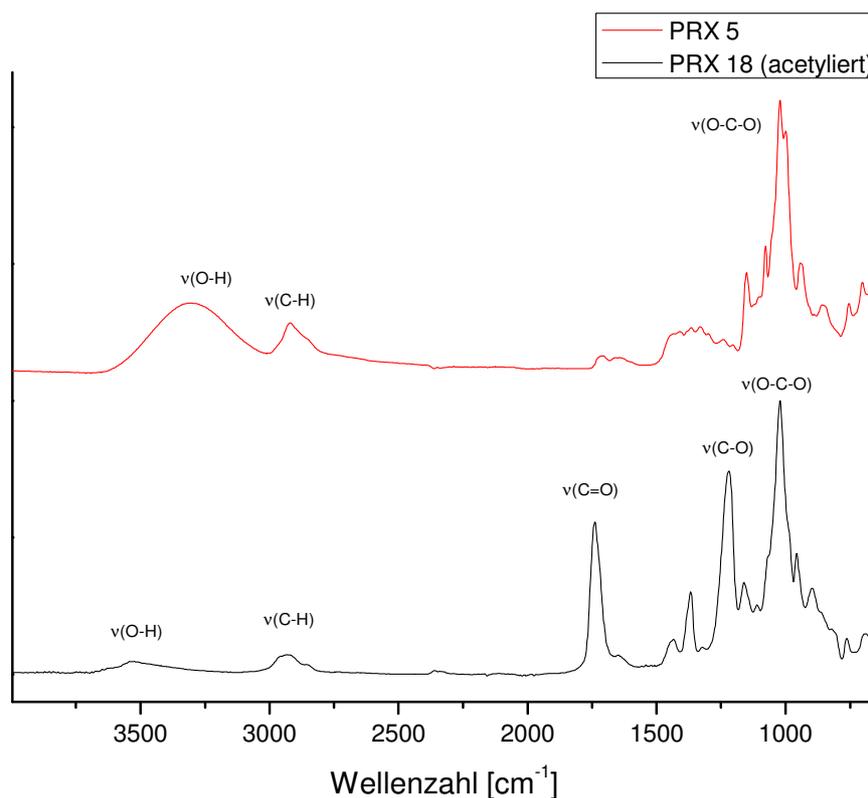


Abb. 68: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 5 sowie dessen acetylierter Spezies 18.

Aufgrund der Probleme bei der Bestimmung des DS/AGU durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, wurde eine Methode zu dessen Berechnung mit Hilfe der IR-Spektroskopie entwickelt (Kapitel 7.2.3). Hierzu wurden die Integrale der O-H-Streckschwingung der normierten IR-Spektren der nativen sowie der modifizierten Substanz verglichen und aus dem Verhältnis der DS/AGU mit Hilfe der Formel (4.2) berechnet.

$$DS / AGU = n(OH / AGU) \cdot \left[ 1 - \frac{\int_{3000}^{3700} (OH, \text{derivatisiert})}{\int_{3700}^{3000} (OH, \text{nativ})} \right] \quad (4.2)$$

mit:  $n$ : Anzahl der Hydroxylgruppen in der Anhydroglucoseeinheit für natives  $\beta$ -CD ( $n = 3/AGU$ )

Die Auswertung der Integrale für beide Spektren im Bereich  $\tilde{\nu} = 3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  lieferte mit Hilfe der Formel (4.2) einen DS/AGU von 2,5 was einer Differenz von 0,1 gegenüber der Auswertung durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie entspricht. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass für die Integration der O-H-Schwingung im IR-Spektrum ebenfalls eine gewisse Ungenauigkeit auftritt. Diese Ungenauigkeit wird durch die mögliche Überlappung des breiten O-H-Signals mit der C-H-Streckschwingung im Bereich von  $\tilde{\nu} = 3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  bedingt. Die gute Übereinstimmung beider Methoden stärkt jedoch das Ergebnis des Substitutionsgrads für das acetylierte Polyrotaxan **18**. Aufgrund der besseren Auswertbarkeit der IR-Spektren wurde für die weiteren modifizierten Substanzen der DS/AGU mittels dieser Methode bestimmt. Die weiteren Umsetzungen mit Carbonsäureanhydriden wurden aufgrund der geringen Ausbeute für **18** wieder analog zum nativen  $\beta$ -CD bei Raumtemperatur durchgeführt. Grund hierfür ist die Annahme, dass bei höheren Temperaturen das N-Carbonylpyridiniumion Pyridin eliminiert und leicht flüchtiges Keten bildet, welches aus der Reaktionslösung verdampft.

Die Modifizierung sowohl der binären als auch der ternären Systeme mit Acetanhydrid lieferte zwar transparente, aber auch sehr steife und brüchige Materialien, welche nach Abdampfen des Lösemittels wieder von der jeweiligen Oberfläche abblätterten (Kapitel 5). Eine Unterbrechung der Wasserstoffbrückenbindungen des Cyclodextrins durch Erhöhung des Substitutionsgrads lieferte dabei keine Verbesserung.

Zur Reduktion der Härte und der damit verbundenen Steifigkeit wurde versucht, die Veresterung mit langkettigen Carbonsäuren durchzuführen. Die längeren Alkylreste bilden dabei ein flexibles aliphatisches Gegenstück zu der steifen, durch Wasserstoffbrücken geprägten Polyrotaxanstruktur. Hierfür wurden die Anhydride der Propionsäure, der Buttersäure sowie der Hexansäure ausgewählt und die Reaktion analog zur Umsetzung mit Acetanhydrid durchgeführt. Als natives Polyrotaxan wurde das ternäre System **12** verwendet. Für alle drei Substituenten konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Das Propionat **19** (aus **12**) wurde mit einer Ausbeute von 20,5 Gew.-% erhalten. Der DS/AGU wurde zu 2,4 bestimmt. Obwohl ein passender Substitutionsgrad erreicht werden konnte, wurde hier ein sehr harter, nicht transparenter Feststoff erhalten. Zudem ist **19** nicht in gängigen organischen Lösemitteln löslich, wodurch hier keine Schicht aufgetragen werden konnte. Das butyrierte Polyrotaxan **20** (aus **12**), mit einem um eine Methylengruppe verlängerten Rest, lieferte eine Ausbeute von 33,9 Gew.-% mit einem DS/AGU von ebenfalls 2,4.

#### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Hier bildete sich direkt nach der Aufarbeitung eine harte, transparente und fast nicht erkennbare Schicht auf der Glasoberfläche des Einhalskolbens aus. Das Material ist auch in gängigen apolaren Lösemitteln löslich und kann ohne Probleme weiterverarbeitet werden. Zuletzt konnte das Hexanoat **21** (aus **12**) als gelber Film mit einer Ausbeute von 50,8 Gew.-% und einem DS/AGU von 2,6 hergestellt werden. Der viskose, ölige Film konnte jedoch nicht als feste Schicht aufgetragen werden, da dieser ein eindeutiges Fließverhalten aufwies. Eine gewisse Härte der Schicht ist ggf. durch einen Vernetzer erreichbar.

Aufgrund der interessanten filmbildenden Eigenschaften des butyrierten Polyrotaxans **20** wurde das native Polyrotaxan **13** ebenfalls mit Buttersäureanhydrid in Pyridin umgesetzt. Das Buttersäurederivat **22** (aus **13**) wurde mit einer Ausbeute von 80,6 Gew.-% und einem DS/AGU von 2,9 erhalten. Der hier erhaltene hohe Substitutionsgrad bietet einerseits eine hervorragende Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln, was die Möglichkeit zur Weiterverarbeitung von **22** begünstigt. Andererseits lässt jedoch ein solch hoher Substitutionsgrad keinen großen Spielraum für weitere Vernetzungsreaktionen. Darüber hinaus wurde hier, anders als bei **20**, eine gelb-braune Färbung des sich bildenden Films beobachtet.

Tabelle 31: Modifikation nativer Polyrotaxane mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin.

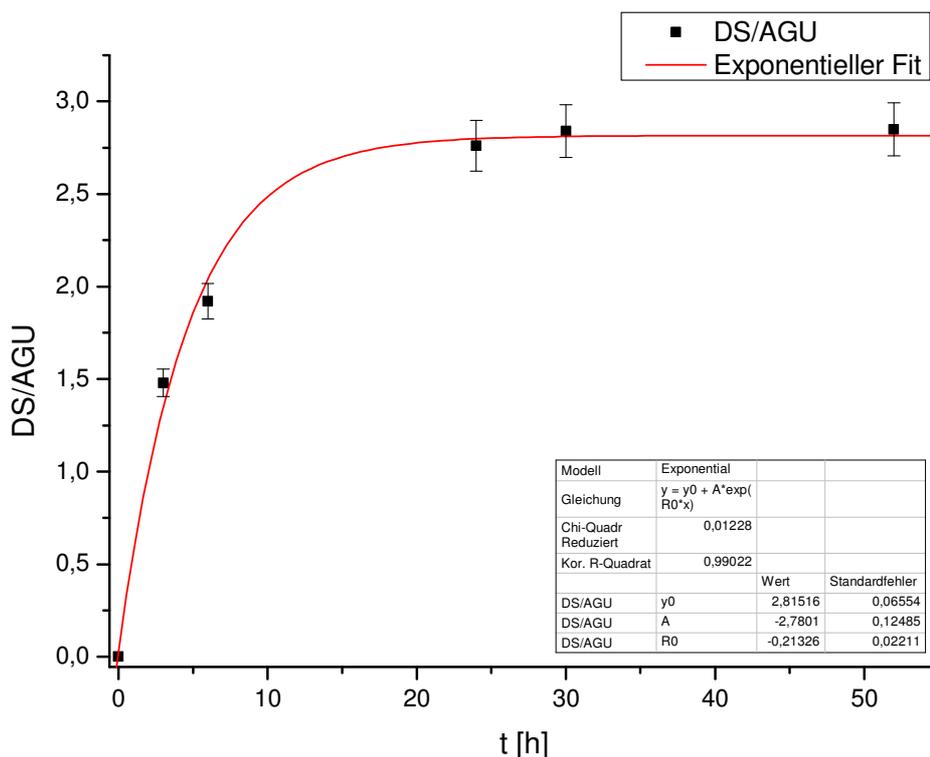
mod. PRX	natives PRX	System	Substituent	Kettenlänge C <sub>n</sub>	T [°C]	Ausbeute [Gew.-%]*	DS/AGU
<b>18</b>	<b>5</b>	binär	Acetat	2	40	13,6	2,5
<b>23</b>	<b>5</b>	binär	Acetat	2	RT	42,4	2,8
<b>24</b>	<b>5</b>	binär	Acetat	2	RT	37,0	2,8
<b>25</b>	<b>6</b>	ternär	Acetat	2	40	81,1	2,3
<b>26</b>	<b>10</b>	binär	Acetat	2	RT	-	2,2
<b>27</b>	<b>11</b>	binär	Acetat	2	RT	37,9	2,8
<b>28</b>	<b>12</b>	ternär	Acetat	2	RT	-	2,6
<b>29</b>	<b>13</b>	ternär	Acetat	2	RT	-	2,8
<b>19</b>	<b>12</b>	ternär	Propionat	3	RT	20,5	2,4
<b>20</b>	<b>12</b>	ternär	Butyrat	4	RT	33,9	2,4
<b>22</b>	<b>13</b>	ternär	Butyrat	4	RT	86,0	2,9
<b>21</b>	<b>12</b>	ternär	Hexanoat	6	RT	50,8	2,6

\*Einige Derivate wurden direkt nach der Aufarbeitung in THF überführt und nicht getrocknet. Für analytische Zwecke wurde die Konzentration eines aliquoten Teils ermittelt.

#### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Zur Vervollständigung wurden die in Tabelle 31 dargestellten Substanzen alle auf ihre Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass alle Substanzen in THF und Chloroform löslich sind. In DMSO, Ethanol und 2-Propanol hingegen konnte keiner der Ester gelöst werden. Bei der Betrachtung sowohl der Ausbeuten als auch der Substitutionsgrade der derivatisierten Polyrotaxane ist keine Tendenz anhand dieser Werte zu erkennen. Es scheint, dass sich gerade der Substitutionsgrad willkürlich und unabhängig vom Polyrotaxansystem und den Substituenten einstellt. Auch eine Gegenüberstellung der Auffädelungsgrade der nativen Polyrotaxane lässt keinerlei Tendenz erkennen. So ist es hier trotz einheitlicher Reaktionsbedingungen nicht möglich, einen angestrebten Substitutionsgrad einzustellen bzw. zu reproduzieren.

Zum besseren Verständnis für die Entwicklung des Substitutionsgrads während der Reaktion, wurde eine Reaktionsverfolgung der Umsetzung des binären Polyrotaxans **5** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin durchgeführt (Abb. 69).

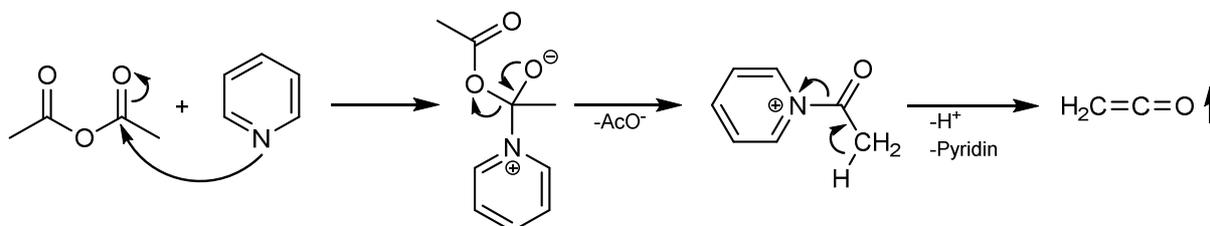


**Abb. 69: Entwicklung des Substitutionsgrades für die Umsetzung von **5** mit Acetanhydrid (**30**) in Pyridin als Funktion der Reaktionszeit bei Raumtemperatur ( $T_{1/2} = 3,3$  h).**

Das Hauptaugenmerk wurde hierbei auf die Abhängigkeit des Substitutionsgrads von der Reaktionszeit gelegt. Zur Untersuchung wurden mit Hilfe einer Kanüle in

bestimmten Zeitabständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen, aufgearbeitet und der DS/AGU mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Aus Abb. 69 geht hervor, dass nach drei Stunden bereits ein DS/AGU von ca. 1,5 erreicht wurde. Die Reaktionsmischung stellte zu diesem Zeitpunkt noch eine Suspension dar, was auf einen heterogenen Reaktionsverlauf deutet. Nach sechs Stunden stellte sich ein DS/AGU von ca. 1,9 ein. Allerdings wies die Lösung auch zu diesem Zeitpunkt noch eine deutliche Trübung auf. Nach 24 Stunden wurde schließlich eine klare Reaktionslösung erhalten. Zu diesem Zeitpunkt lag der DS/AGU bei ca. 2,8 und stieg im weiteren Reaktionsverlauf dann nur noch marginal an. Die Auftragung des Substitutionsgrads gegen die Zeit (Abb. 69) zeigt einen deutlichen exponentiellen Verlauf. Dieser bestätigt einen maximalen DS/AGU von 2,8 nach 24 Stunden. Die Halbwertszeit wurde nach Formel (3.11) zu 3,3 Stunden ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt wurde rein rechnerisch ein DS/AGU von 1,4 erreicht. Dies deckt sich auch mit dem experimentellen Wert von 1,5 nach 3 Stunden Reaktionszeit.

Durch die Reaktion mit Carbonsäureanhydriden konnten sowohl binäre als auch ternäre Polyrotaxane erfolgreich modifiziert werden. Dabei kann die Reaktion in einer simplen und effektiven Synthese heterogen mit einem DS/AGU > 2,0 durchgeführt werden, wobei das eigentliche Lösemittel Pyridin gleichzeitig den Katalysator stellt. Als nachteilig erweist sich jedoch die eingeschränkte Möglichkeit, einen gewünschten Substitutionsgrad einstellen zu können. Einen weiteren Nachteil stellt die Gefahr der Ketenbildung durch das N-Carbonylpyridiniumion bei höheren Temperaturen dar (Abb. 70). Aufgrund der beiden stark elektronenziehenden Pyridin- und Carbonylgruppen kann durch die Eliminierung von Pyridin sowie einem Proton das flüchtige Keten gebildet werden. Durch den Übergang in die Gasphase wird dieses der Reaktion entzogen, was zu Einbußen bei der Ausbeute führt.



**Abb. 70:** Schematische Darstellung der Ketenbildung am Beispiel des Essigsäureanhydrids.

#### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

---

Schließlich ist anzumerken, dass die Ausbeuten der modifizierten Polyrotaxane stark schwanken, wobei hier keine Tendenz in Bezug auf das Polyrotaxansystem, den Auffädungsgrad oder das eingesetzte Anhydrid zu erkennen ist. Somit läuft die Reaktion eher willkürlich ab und lässt keine Kontrolle der gewünschten Parameter zu.

## 4.2 Synthese von Estern mit Carbonsäurevinylestern

Eine weitere Methode zur Darstellung funktionalisierter Polyrotaxane ist die Reaktion mit Vinylestern. *Dicke et al.* führten diese Reaktion mit diversen Polysacchariden, unter anderem auch mit Cyclodextrinen, durch.<sup>[99]</sup> Vorteil der Reaktion ist dabei die Durchführung in DMSO, wodurch die nativen Polyrotaxane vollständig gelöst werden können. Als Katalysator kommen hier gängige Natrium- und Kaliumsalze zum Einsatz. Diese deprotonieren die Hydroxylgruppen der AGU, wodurch diese an der Carboxylgruppe der Vinylester angreifen können.<sup>[201]</sup> Während die Reaktion selbst homogen durchgeführt wird, verläuft die Katalyse aufgrund der in DMSO unlöslichen Salze heterogen ab. Vorteil dieser heterogenen Katalyse ist dabei die leichte Abtrennbarkeit des Katalysators nach der Reaktion.

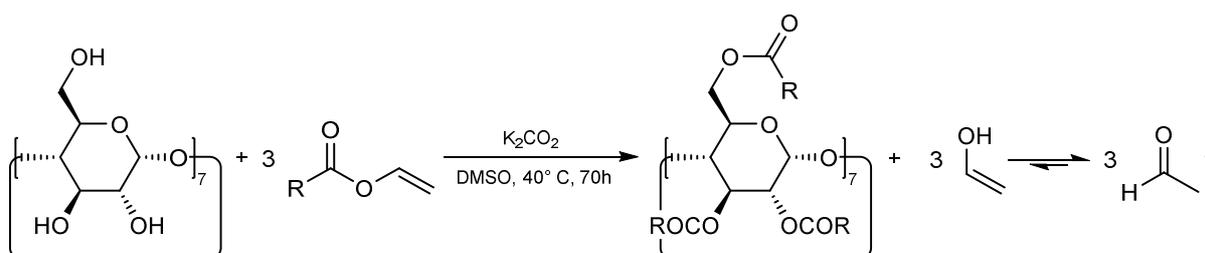


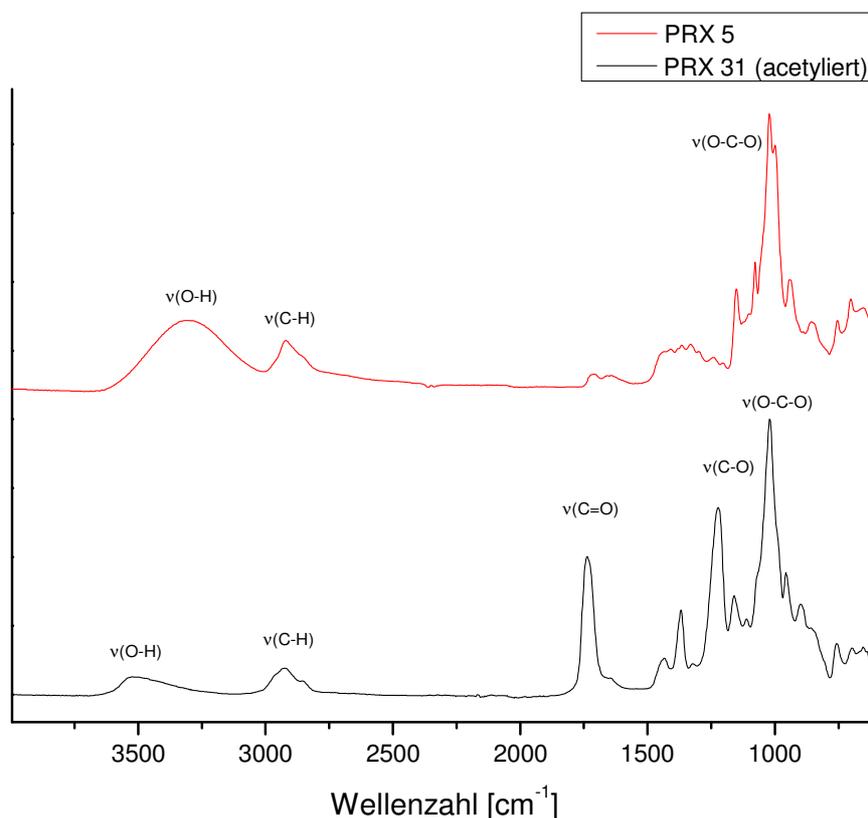
Abb. 71: Reaktionsschema zur Veresterung der Hydroxylgruppen des  $\beta$ -CDs mit Carbonsäurevinylestern.

Das bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildete „Ethenol“ ist instabil und tautomerisiert direkt zum flüchtigen Acetaldehyd. Dieses geht anschließend in die Gasphase über und wird so aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt (Abb. 71). Im Gegensatz zur Anhydrid-Methode (Kapitel 4.1) wird bei dieser Reaktion nur ein geringer Überschuss an Vinylester benötigt. Einen weiteren Vorteil bietet die Möglichkeit, durch geschickte Wahl eines Katalysators den Substitutionsgrad bis zu einem gewissen Grad einstellen zu können. So wurde z. B. durch die Katalyse mit Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) für eine Substitution aller Hydroxylgruppen für Stärke und  $\beta$ -CD ein DS/AGU von ca. 2,2 erreicht, während mit Dinatriumhydrogenphosphat ( $Na_2HPO_4$ ) selektiv nur die Hydroxylgruppe in C-2-Position modifiziert werden konnte.<sup>[99]</sup>

Zunächst wurde die Synthese mit Vinylacetat und  $K_2CO_3$  durchgeführt. Während *Dicke et al.* mit 2,3 Äquivalenten an Vinylester pro AGU arbeiteten, wurden für die hier

#### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

durchgeführte Synthese 2,3 Äquivalente pro Hydroxylgruppe eingesetzt. Dieser Überschuss wurde gewählt, um die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den  $\beta$ -CD-Molekülen maximal stören zu können. Die Reaktion wurde bei 40 °C durchgeführt und nach 70 Stunden beendet. Das acetylierte Polyrotaxan **31** (aus **5**) wurde mit einer Ausbeute von 21,2 Gew.-% als transparenter Film erhalten und der Substitutionsgrad mittels IR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde aufgrund der zugegebenen Menge an Vinylacetat grundsätzlich ein Substitutionsgrad nahe 3,0 erwartet. Die Auswertung der IR-Spektren lieferte für **31** allerdings nur einen DS/AGU von 2,5. So konnte, im Vergleich zur Umsetzung mit Acetanhydrid, trotz längerer Reaktionszeit und höherer Temperatur die vollständige Umsetzung nicht erreicht werden. Die Substanz konnte wie erwartet in THF und Chloroform, jedoch nicht in DMSO, gelöst werden.



**Abb. 72: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 5 sowie dessen acetylierter Spezies 31.**

Es ist anzunehmen, dass die Vinylester nicht so reaktiv sind wie die entsprechenden Carbonsäureanhydride. Zudem besitzen die einzelnen Positionen C-2, C-3 und C-6 der AGU unterschiedliche Reaktivitäten, was die Reaktion an den sekundären Hydroxylgruppen hemmt. Darüber hinaus reagiert Kaliumcarbonat in Anwesenheit von Wasser durch Hydrolyse zu Kaliumhydrogencarbonat und Kaliumhydroxid. Da

#### 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Kaliumhydroxid mit DMSO eine sehr starke Base bildet ( $pK_s = 30 - 32$ ),<sup>[202]</sup> ist es möglich, dass trotz trockener Reaktionsbedingungen durch Restfeuchtigkeit entstandenes Kaliumhydroxid bereits gebildete Cyclodextrinester wieder spaltet.

Ein weiterer Aspekt für den Substitutionsgrad von 2,5 ist die Löslichkeit des modifizierten Polyrotaxans in DMSO. Für die Reaktionsmischung konnte gegen Ende der Umsetzung eine Trübung beobachtet werden. Diese Trübung lässt auf eine zunehmend heterogene Reaktionsmischung schließen, wobei das Polyrotaxan mit steigendem Substitutionsgrad apolarer wird. Somit werden bei Erreichen eines bestimmten Substitutionsgrads keine weiteren Hydroxylgruppen am Cyclodextrin mehr umgesetzt.

Wie schon in Kapitel 4.1 wurde die Reaktion zur Untersuchung der Entwicklung des Substitutionsgrads in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt (**32**). Diese wurde ebenfalls mit dem nativen Polyrotaxan **5** durchgeführt. Als Vinylester wurde jedoch hierbei nicht das Acetat, sondern das längerkettige Butyrat (2,3 Äq. pro Hydroxylgruppe) mit dem Katalysator  $K_2CO_3$  eingesetzt. Die Auftragung der Substitutionsgrade für **32** gegen die Reaktionszeit ist in Abb. 73 dargestellt.

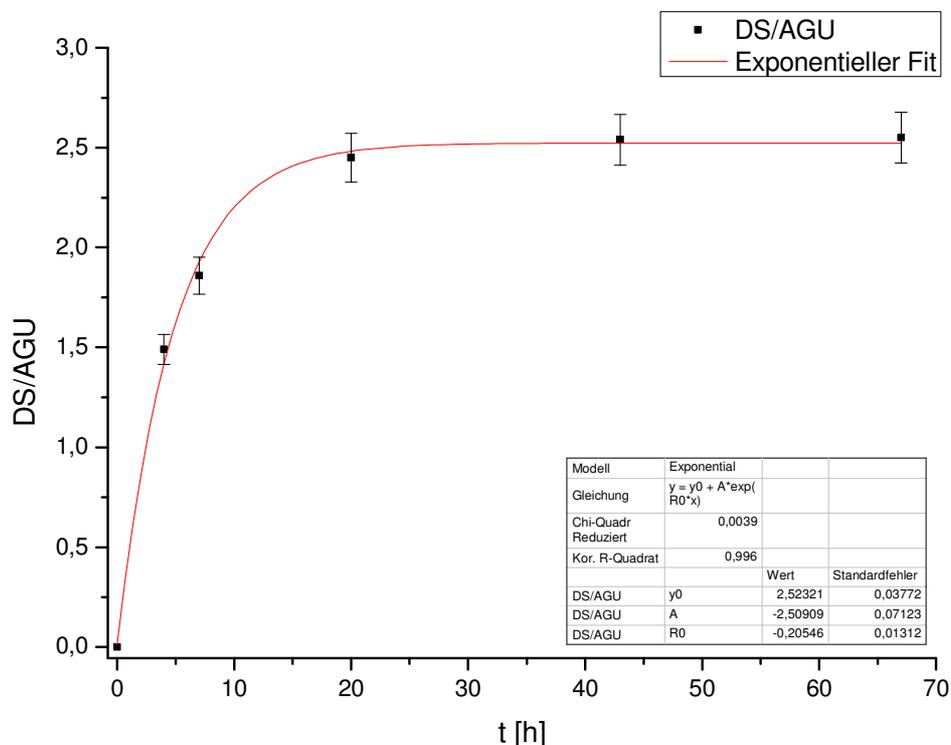


Abb. 73: Entwicklung des Substitutionsgrads für die Umsetzung von **5** mit Vinylbutyrat und  $K_2CO_3$  (**32**) in DMSO als Funktion der Reaktionszeit bei Raumtemperatur ( $T_{1/2} = 3,4$  h).

Die Reaktion lief hier deutlich schneller ab als erwartet. Die Halbwertszeit wurde nach Formel (3.11) zu 3,4 Stunden mit einem theoretischen DS/AGU von 1,28 ermittelt. Der Vergleich mit der Acetylierung durch Acetanhydrid in Pyridin ( $T_{1/2} = 3,3$  h) zeigt, dass beide Reaktionen ähnlich schnell abliefen. Wie schon für die Umsetzung mit Acetanhydrid erreichte der Substitutionsgrad für die Reaktion mit Vinylbutyrat sein Maximum bereits nach ca. 24 Stunden (DS/AGU = 2,5). Im weiteren Verlauf der Reaktion konnte kein signifikanter Anstieg des Substitutionsgrads mehr beobachtet werden. Der endgültige DS/AGU von ca. 2,6 bestätigt zudem das Ergebnis der Umsetzung mit Vinylacetat (**31**) und untermauert die Hypothese der heterogenen Reaktionsmischung gegen Ende der Reaktion. Die Umsetzung mit Vinylestern ermöglichte hier nahezu identische Substitutionsgrade für alle Kettenlängen unter milderen Bedingungen. Zwar konnte mit den Anhydriden teilweise sogar ein DS/AGU nahe 3,0 erreicht werden, jedoch war die Reproduktion dieser Ergebnisse nicht verlässlich durchführbar. Die Umsetzung mit Vinylestern hingegen konnte in der gleichen Zeit und mit einem kleineren Überschuss an Reagenz durchgeführt werden. Zudem lieferte die Reaktion mit Vinylestern konstant Ausbeuten über 70 Gew.-%.

Neben der statistischen Umsetzung der Hydroxylgruppen der nativen Polyrotaxane wurde auch die Substitution in C-2 Position durchgeführt. Die Reaktion erfolgte analog zu *Dicke et al.* mit Vinylacetat und Vinylbutyrat (2,3 Äq. pro AGU) mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Katalysator.<sup>[99]</sup> Die Auswahl des Butyrats ist durch die Vermutung begründet, dass das Polyrotaxan durch den längeren Kettenrest trotz einfacher Substitution in polaren Lösemitteln wie z. B. THF löslich ist. Der Verbleib der primären sowie der sekundären Hydroxylgruppe in C-3-Position würde so eine weitere Vernetzung durch einen bifunktionellen Linker zu einem SRM ermöglichen.

Es stellte sich dann jedoch heraus, dass der erhaltene Feststoff nicht in Chloroform oder THF löslich war. Einzig in DMSO konnten beide Derivate vollständig gelöst werden. Das acetylierte Polyrotaxan **33** (aus **4**) wurde mit einer Ausbeute von 71,1 Gew.-% erhalten. Die Reaktion mit Vinylbutyrat zu **34** (aus **5**) lieferte eine Ausbeute von 75,2 Gew.-%. Für beide Umsetzungen konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie ein DS/AGU von 1,05 bestimmt werden. Aus den IR-Spektren (Abb. 74) geht jedoch nicht hervor, ob selektiv nur eine Hydroxylgruppe, im Besonderen die C-2-Position, oder weitere Hydroxylgruppen der AGU modifiziert wurden.

## 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

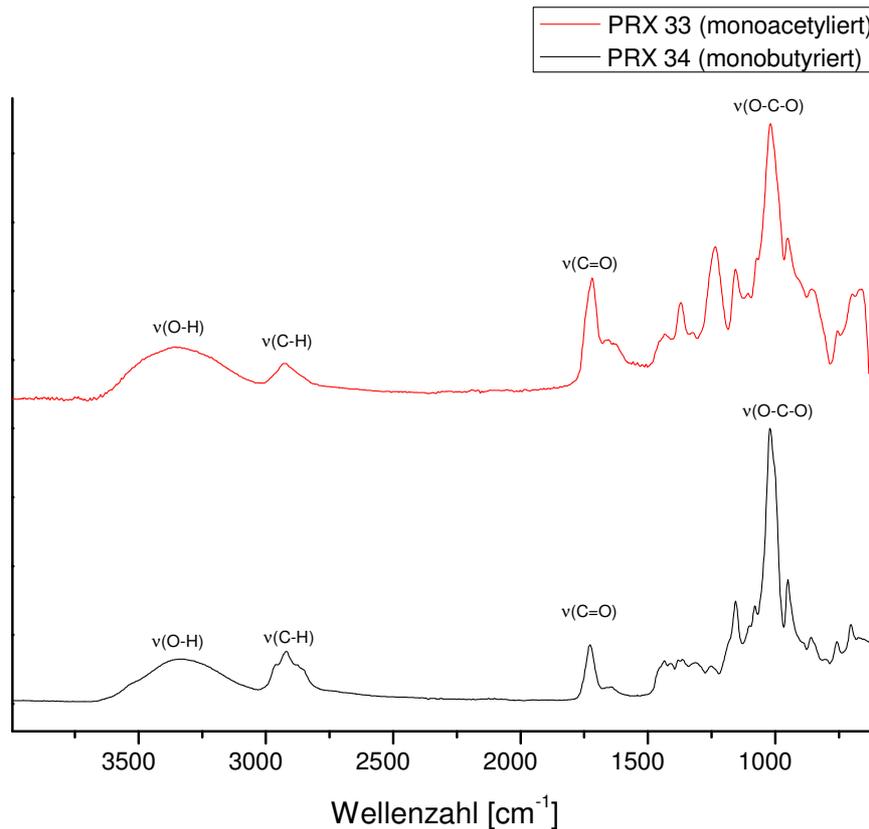


Abb. 74: IR-Spektren zur Monoacetylierung (33) und Monobutyrierung (34).

Ein Argument für die Monosubstitution in C-2-Position ist die erhöhte Acidität der C-2-Hydroxylgruppe in DMSO.<sup>[203]</sup> Diese wird durch die Wasserstoffbrückenbindung mit dem Lösemittel und der gegenüberliegenden Hydroxylgruppe sowie durch die -I-Effekte der benachbarten Sauerstoffatome induziert (Abb. 75). Der schwach basische Katalysator Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ( $pK_B = 6,79$ )<sup>[204]</sup> kann somit die Hydroxylgruppe in C-2-Position aktivieren, sodass die Veresterung selektiv nur dort abläuft.

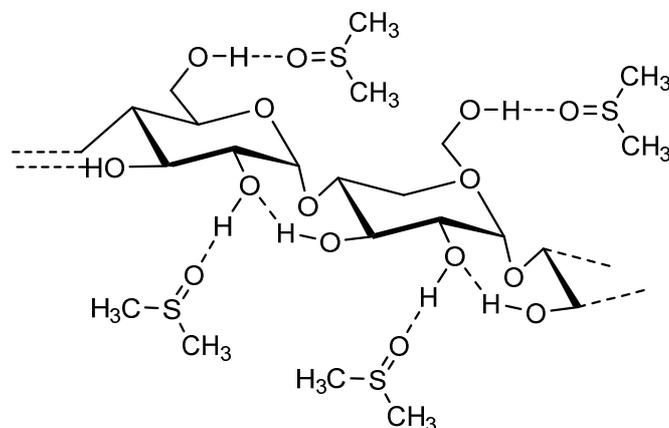


Abb. 75: Schematische Darstellung von in DMSO gelösten Polysacchariden.<sup>[99,203]</sup>

## 4 Derivatisierung der nativen Polyrotaxane

Tabelle 32 Modifikation binärer Polyrotaxane mit Carbonsäurevinylestern in DMSO.

mod. PRX	natives PRX	Substituent	Kettenlänge C <sub>n</sub>	Katalysator	T [°C]	Ausbeute* [Gew.-%]	DS/AGU
<b>31</b>	<b>5</b>	Acetat	2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	75,2	2,5
<b>32</b>	<b>5</b>	Butyrat	4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	-	2,6
<b>33</b>	<b>4</b>	Acetat	2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40	71,1	1,0
<b>34</b>	<b>5</b>	Butyrat	4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40	71,2	1,0

\*Für PRX 32 wurde aufgrund der Reaktionsverfolgung keine Ausbeute bestimmt.

Die Umsetzung der binären Polyrotaxane mit ausgewählten Vinylestern lieferte zuverlässig und reproduzierbar den angestrebten Substitutionsgrad mit guten Ausbeuten. Wie auch die Umsetzung von Anhydriden in Pyridin benötigte die unter milderen Bedingungen durchgeführte Reaktion zur Einstellung des DS/AGU maximal 24 Stunden (vgl. Abb. 69 und Abb. 73). Die Möglichkeit, in mehreren Stufen unterschiedliche Substituenten wie z. B. Doppelbindungen neben aliphatischen Resten einzuführen, macht die Methode für gezielte Vernetzungsreaktionen attraktiv.

### 4.3 Synthese von Carbamaten mit Isocyanaten

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen mit Isocyanaten zu Carbamaten stellt eine sehr atomeffiziente Reaktion dar, da keine Nebenprodukte gebildet werden. Die hohe Reaktivität der Isocyanate macht die Umsetzung jedoch sehr empfindlich gegenüber Wasser, durch welches schwerlösliche Harnstoffderivate gebildet werden. Daher muss die Reaktion in trockenem Lösemittel und unter Schutzgas durchgeführt werden.

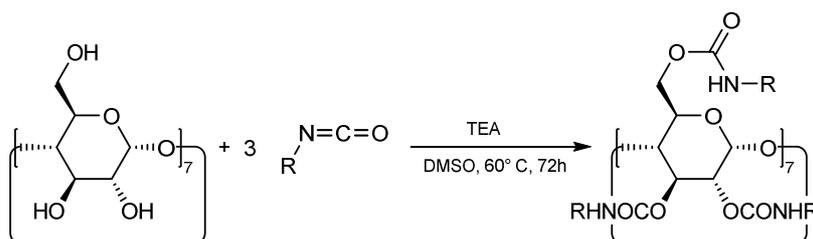


Abb. 76: Reaktionsschema der Umsetzung des  $\beta$ -CDs mit Isocyanaten zu Carbamaten.

Araki *et al.* setzten in ihren Arbeiten Polyrotaxane mit Phenylisocyanat zum Carbamat mit einem DS/AGU nahe 3,0 um.<sup>[116]</sup> Diese Carbamate konnten in DMSO, DMF und THF gelöst werden, waren jedoch in weniger polaren Lösemitteln nicht mehr löslich.

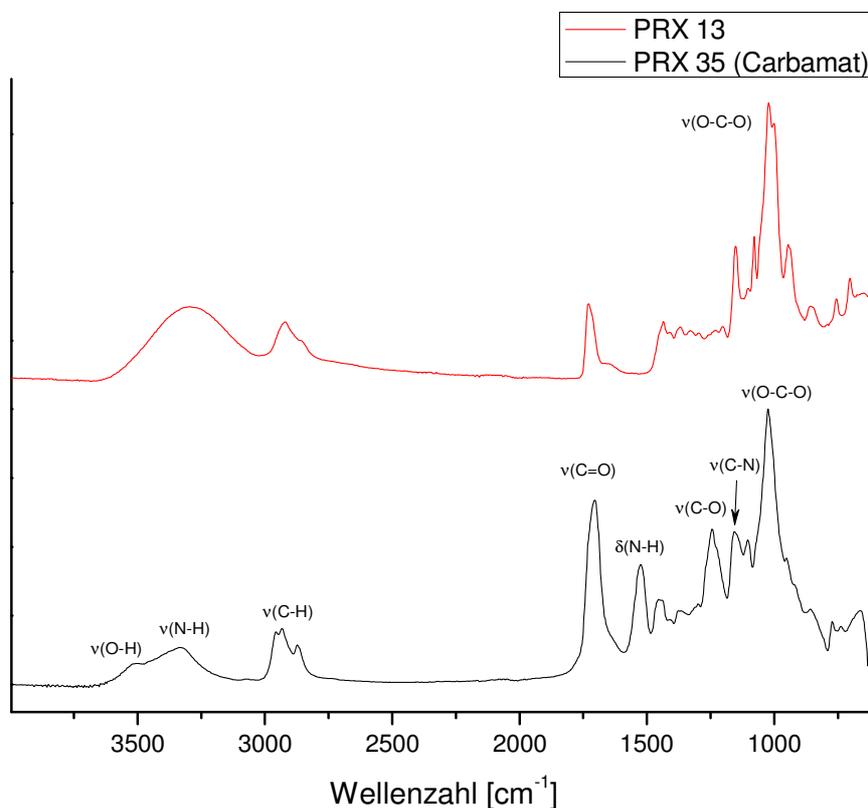


Abb. 77: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 13 sowie des Carbamats 35.

Für das native Polyrotaxan **13** wurde die Umsetzung mit Butylisocyanat durchgeführt (**35**). Als Katalysator kam hierbei Triethylamin zum Einsatz. Das Carbamat wurde schließlich mit einer Ausbeute von 24,2 Gew.-% als beiger Feststoff erhalten und die Umsetzung durch IR-Spektroskopie bestätigt (Abb. 77).

In Abb. 77 sind die starken Signale der C=O-Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 1704 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie der N-H-Deformationsschwingung ( $\tilde{\nu} = 1526 \text{ cm}^{-1}$ ) sehr gut zu erkennen. Des Weiteren ist der breite Peak im Bereich  $\tilde{\nu} = 3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ , welcher sowohl der O-H- als auch der N-H-Streckschwingung zugeordnet wird, mit einer Schulter versehen. Dies lässt auf eine unvollständige Substitution schließen. Da eine vollständige Integration des O-H-Signals ( $\tilde{\nu}_{\text{max.}} = 3501 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht möglich war, wurde dieses unter der Annahme idealer Symmetrie im Bereich  $\tilde{\nu} = 3668 - 3501 \text{ cm}^{-1}$  nur zur Hälfte integriert. Der Betrag des Integrals wurde anschließend verdoppelt und mit Hilfe von Formel (4.2) ein DS/AGU von 2,4 geschätzt.

Der genäherte Substitutionsgrad erklärt die mäßige Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln. So konnte die Substanz weder in DMSO noch in THF vollständig gelöst werden. Die jeweiligen Lösungen wiesen eine leichte Trübung auf. Gleiches gilt für die Lösemittel Aceton und Chloroform. Beim Versuch eine Schicht aufzutragen, blätterte das Carbamat ähnlich wie die acetylierten Polyrotaxane nach Abdampfen des Lösemittels wieder vom Substrat ab. Grund hierfür scheinen die Wasserstoffbrücken der Urethangruppe zu sein, welche wie schon beim nativen Polyrotaxan eine zu große Steifigkeit induzieren. Folglich ist das Material zur Ausbildung einer transparenten Schicht zu polar und kann sich nicht genügend auf dem Substrat verteilen. Zudem findet die Substanz keine ausreichende Haftung auf dem Substrat. Als Alternative käme ein Isocyanat mit einer längeren Alkylgruppe in Frage. Auch aromatische Reste wie das Phenylcarbammat sind möglich, jedoch kann dessen sterischer Anspruch sich wiederum negativ auf den Substitutionsgrad auswirken, was erneut mögliche Löslichkeitsprobleme in organischen Lösemitteln mit sich führt.

### 5 Herstellung von Beschichtungen und Selbstheilungseffekt

Der Ansatz der Selbstheilung von SRMs basiert auf den Translationsbewegungen der Polymerketten sowie der aufgefädelten Ringe. Dabei sind die aufgefädelten nicht vernetzten Ringe mit dem größtmöglichen Entropiegewinn auf der Polymerkette verteilt.<sup>[17]</sup> Diese Entropie der Ringe ist im SRM eng mit der Entropie der Polyrotaxane verknüpft. Der bei Beschädigungen verursachte Entropieverlust durch den Flaschenzugeffekt (pulley effect) wird durch Selbstheilung wieder ausgeglichen. Die Zufuhr von Energie in Form von Wärme verbessert dabei die Beweglichkeit der Polymerketten und beschleunigt den Heilungsprozess. Somit ist dieses Netzwerk im Stande, äußeren Kräften durch interne Mobilität<sup>[17]</sup> und thermisch induzierter Reorganisation zu begegnen. Des Weiteren ist der aufgefädelte Makrozyklus in der Lage, entropisch begünstigt von der durchtrennten Polymerkette abzufädeln und so die entstandene Lücke zu füllen. Zur Untersuchung selbstheilender Effekte wurden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Buttersäurederivate **20** und **22** der ternären Polyrotaxane **12** und **13** genauer untersucht. Der Unterschied liegt dabei hauptsächlich in der molaren Masse der nativen Polyrotaxane ( $M_w$ : **12** = 66 kDa, **13** = 89 kDa) sowie im Substitutionsgrad der funktionalisierten Polyrotaxane (DS/AGU: **20** = 2,4, **22** = 2,9). Von beiden Substanzen wurde eine Lösung in THF (0,2 g/ml) hergestellt und diese auf eloxiertes Aluminium aufgetragen. Nach Abdampfen bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheizen des Lösemittels (30 Minuten bei 60 °C, anschließend 24 Stunden bei 120 °C) wurden die Schichten mittels einer Stahlbürste mit Kratzern versehen und das Substrat für eine Stunde auf 80 °C erwärmt. Für **22** konnte bereits nach drei Minuten eine vollständige Regeneration der Oberfläche mit bloßem Auge beobachtet werden (Abb. 78). Für **20** wurde ebenfalls eine Selbstheilung beobachtet, jedoch konnte nach einer Stunde bei 80 °C keine vollständige Regeneration der verkratzten Oberfläche festgestellt werden. Auch die Wiederholung bei 100 °C bewirkte hier keine vollständige Regeneration.

Für die kinetischen Untersuchungen zur Selbstheilung wurde deren Verlauf durch eine Bilderserie dokumentiert. Die Veränderung der Kratzer wurde mit Hilfe des Programms *UN-SCAN-IT* durch Zählung der Pixel graphisch ausgewertet. Für **22** konnte dabei die vollständige Regeneration bereits nach zwei Minuten bestätigt werden (Abb. 79).

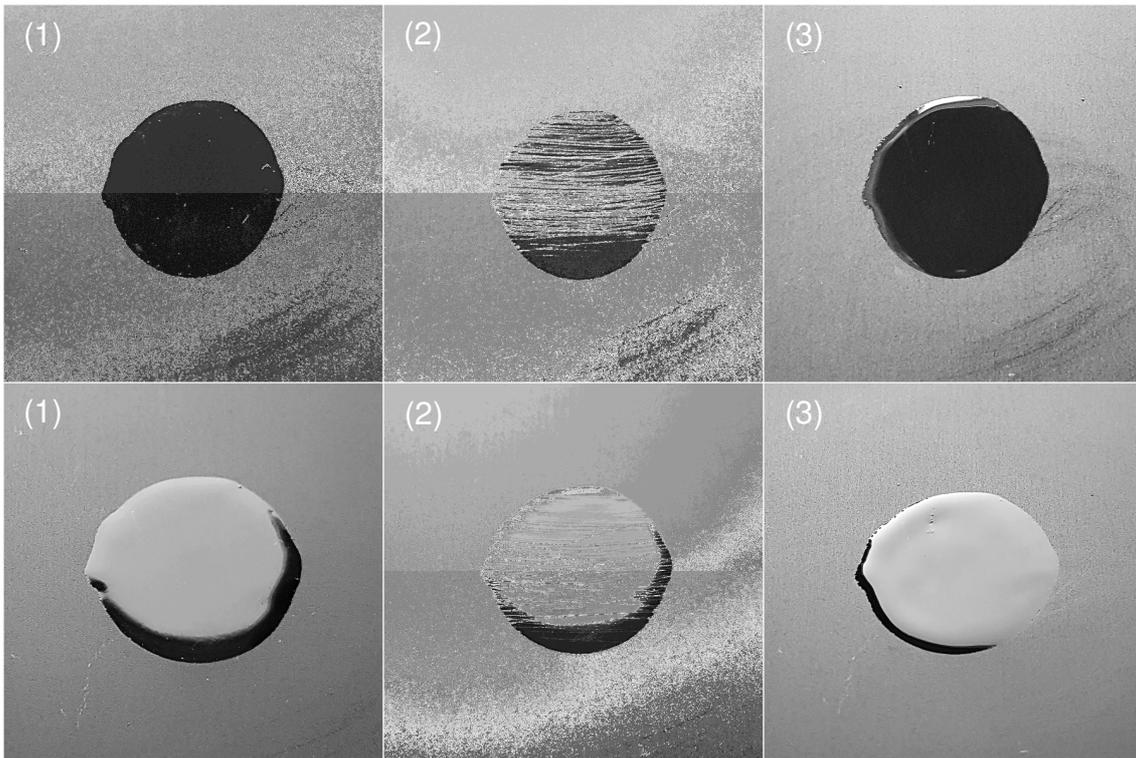


Abb. 78: Schicht des butyrierten Polyrotaxans 22 (aus 13) auf eloxiertem Aluminium unbeschädigt (1), zerkratzt (2) und bei 80 °C regeneriert (3) (obere Reihe: Draufsicht; untere Reihe: Seitenansicht).

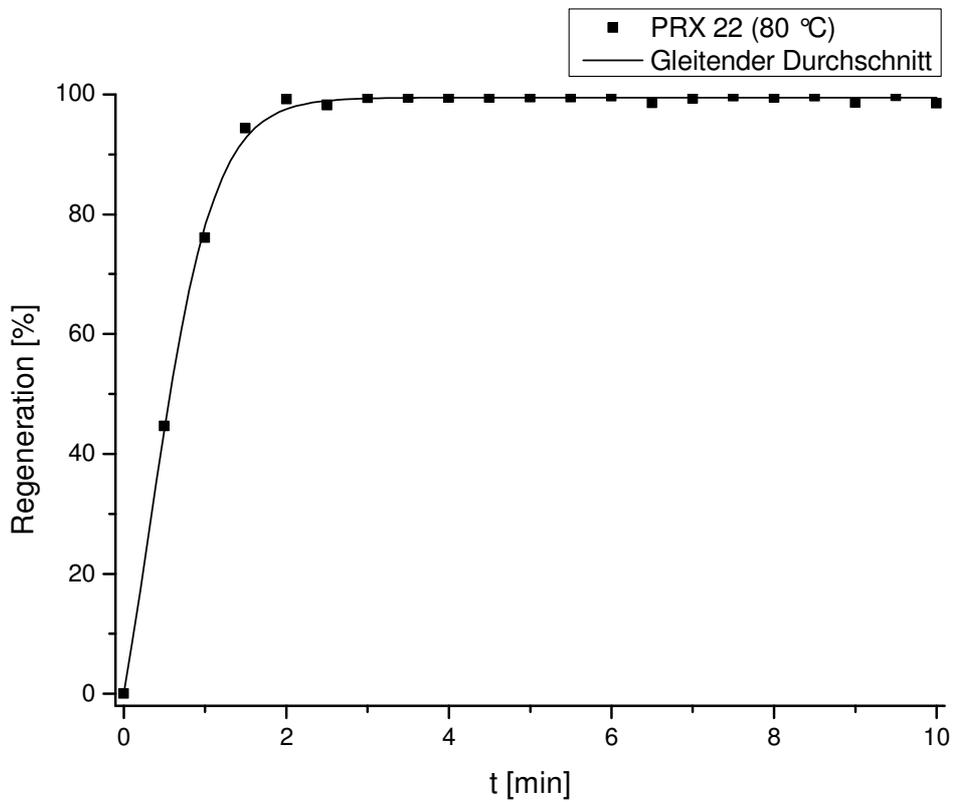


Abb. 79: Graphische Darstellung der Selbstheilung des butyrierten Polyrotaxans 22 (aus 13) bei 80 °C.

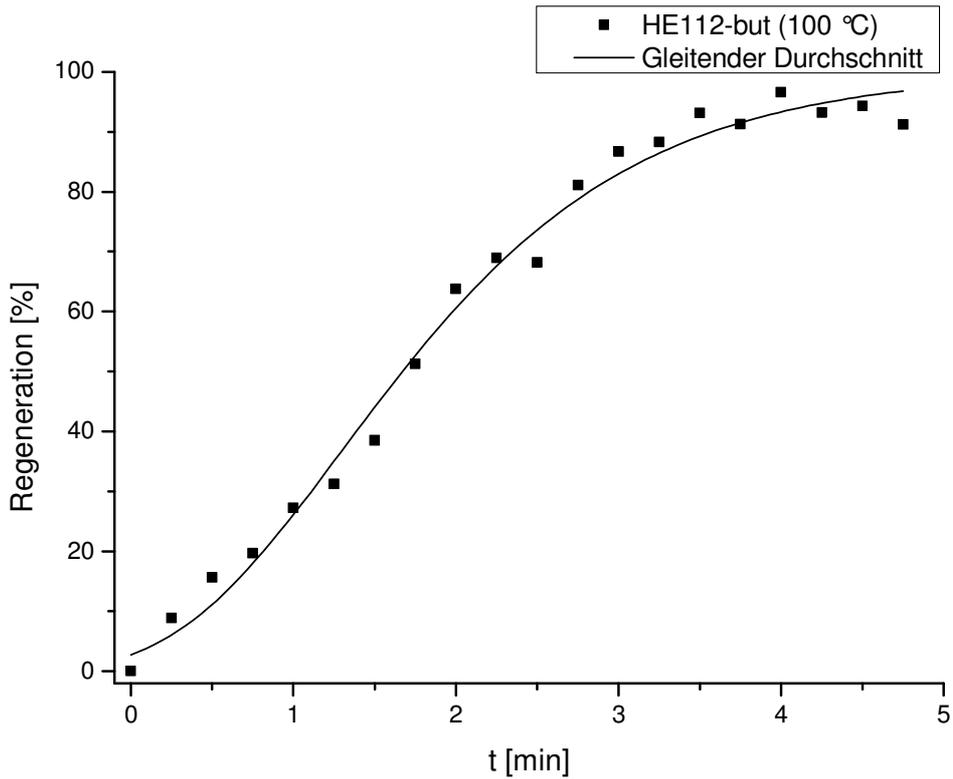


Abb. 80: Graphische Darstellung der Selbstheilung kleiner Kratzer für Polyrotaxan 20 (aus 12) bei 100 °C.

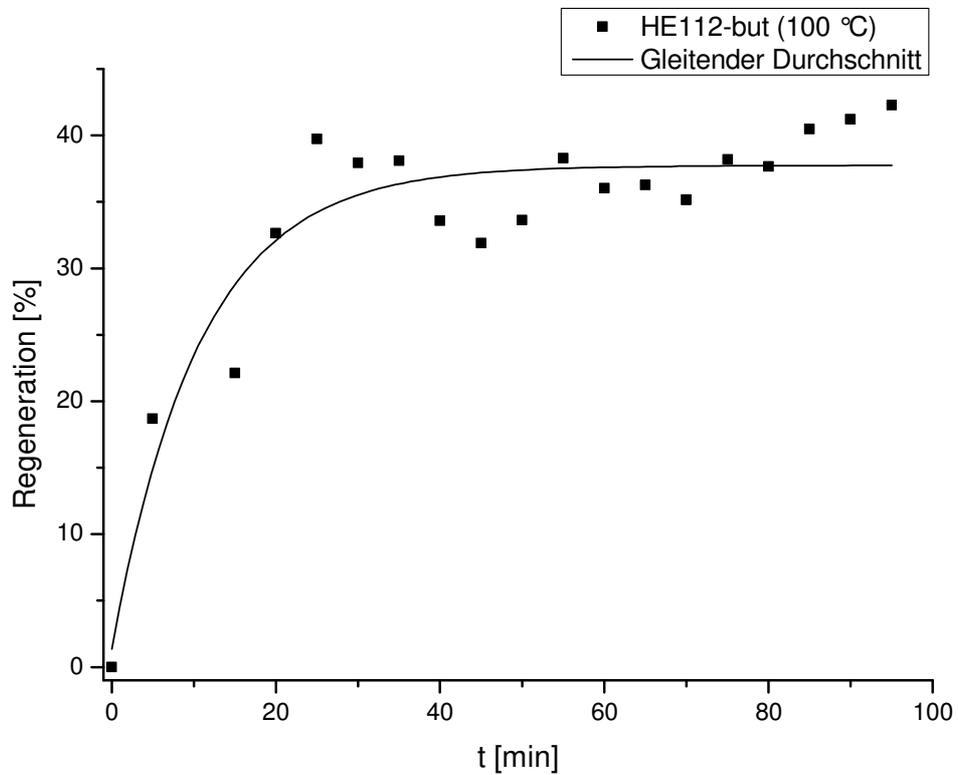


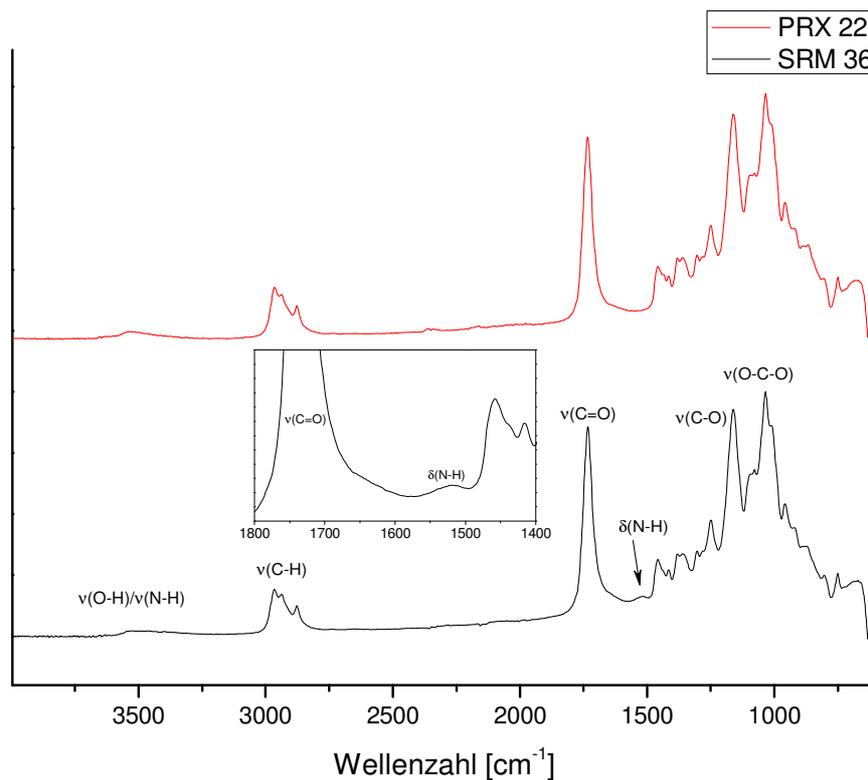
Abb. 81: Graphische Darstellung der teilweisen Selbstheilung tiefer Kratzer für Polyrotaxan 20 (aus 12) bei 100 °C.

Die Auswertung des butyrierten Polyrotaxans **20** zeigt, dass kleine Kratzer bei 100 °C nach fünf Minuten nahezu vollständig regeneriert wurden (Abb. 80). Bei größeren Beschädigungen konnten nur ca. 40 % des ursprünglichen Schadens geheilt werden (Abb. 81).

Aus den oben dargestellten Graphen geht hervor, dass die Schicht des höher substituierten Polyrotaxans **22** (DS/AGU = 2,9) im Vergleich zu **20** (DS/AGU = 2,4) bessere Selbstheilungseigenschaften aufweist. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Polyrotaxane **12** und **13** hauptsächlich durch ihre molaren Massen (**12** = 66 kDa; **13** = 89 kDa). Bei deren Betrachtung spräche dies eigentlich für eine bessere Selbstheilung der Schicht des butyrierten Polyrotaxans **20** (aus **12**), da die kürzeren Ketten eine bessere Mobilität besitzen. Jedoch scheint der Einfluss der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den nicht umgesetzten Hydroxylgruppen der Cyclodextrine bei Polyrotaxan **20** so groß zu sein, dass bereits die daraus resultierende Steifigkeit des Materials die vollständige Regeneration größerer Beschädigungen nicht zulässt.

Aus diesem Grund wurde zur Herstellung einer vernetzten Schicht das butyrierte Polyrotaxan **22** gewählt. Die Vernetzung zum SRM **36** wurde mit dem bifunktionellen Verknüpfungsreagenz Hexamethyldiisocyanat (HMDI) durchgeführt. Als Katalysator wurde das tertiäre Diamin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) eingesetzt. Das HMDI verknüpft dabei die verbleibenden Hydroxylgruppen der aufgefädelten Cyclodextrine untereinander, was das Material zunächst versteift. Wie bereits erwähnt, bleibt jedoch durch die Beweglichkeit der Makrozyklen auf den Polymerketten die Flexibilität des Materials erhalten, was dieses widerstandsfähiger gegen Stoß- und Zugkräfte macht.<sup>[16,49,205]</sup> Diese Widerstandsfähigkeit wurde durch die Arbeiten von *Ito* bestätigt.<sup>[48]</sup>

Die erfolgreiche Vernetzung der Polymerketten über die Cyclodextrine wurde durch IR-Spektroskopie bestätigt (Abb. 82). Dabei konnte die N-H-Deformationsschwingung im Bereich  $\tilde{\nu} = 1500 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig dem durch die Vernetzung mit HMDI gebildeten Carbamat zugeordnet werden. Die geringe Intensität der Carbamat-Signale im Vergleich zu dem mit Isocyanat modifizierten Polyrotaxan **35** (Abb. 77) ist auf die geringe Umsetzung mit einer Urethangruppe pro  $\beta$ -CD zurückzuführen. Somit ist auch im Bereich  $\tilde{\nu} = 3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  kein signifikantes Signal für die N-H-Streckschwingung zu erkennen. Lediglich eine leichte Erweiterung des Peaks zu kleinerer Wellenzahl kann hier beobachtet werden.



**Abb. 82: IR-Spektren des unvernetzten Polyrotaxans 22 sowie des vernetzten Materials 36.**

Anschließend wurde analog zum unvernetzten Material die Selbstheilung des Polyrotaxans **36** untersucht. Erste Versuche, aufgebrachte Kratzer analog zu **22** bei 80 °C zu regenerieren, zeigten keinen Effekt. Erst bei einer Temperatur von 130 °C konnte eine Reduktion der Kratzer beobachtet werden (Abb. 83). Dies hängt mit der bereits erwähnten zusätzlichen Versteifung durch die Quervernetzung zusammen. Während die Ketten in der Vorstufe sich leicht wieder reorganisieren können, besitzt das SRM deutlich weniger Freiheit. Zudem weist das Polyrotaxan **13** einen hohen Auffädungsgrad auf, was die Beweglichkeit der Makrozyklen auf der Kette ebenfalls einschränkt. Jedoch wurden auch bei dieser Temperatur die Beschädigungen nicht vollständig geheilt, was auf eine zu große Rigidität des Materials hindeutet. Wie auch schon für das unvernetzte Material wurde für das SRM **36** bei 130 °C ebenfalls eine Bilderserie aufgenommen und mit dem Programm UN-SCAN-IT ausgewertet (Abb. 84).

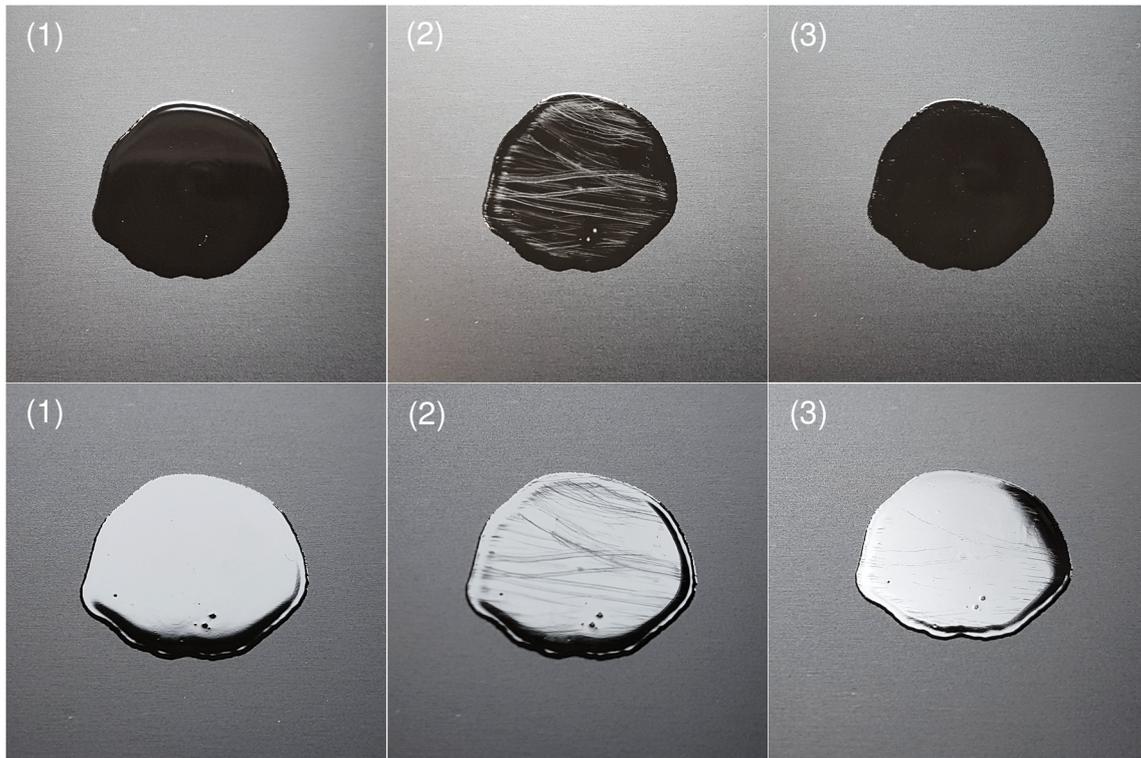


Abb. 83: Schicht des SRMs 36 auf eloxiertem Aluminium unbeschädigt (1), zerkratzt (2) und bei 130 °C teilweise regeneriert (3) (obere Reihe: Draufsicht; untere Reihe: Seitenansicht).

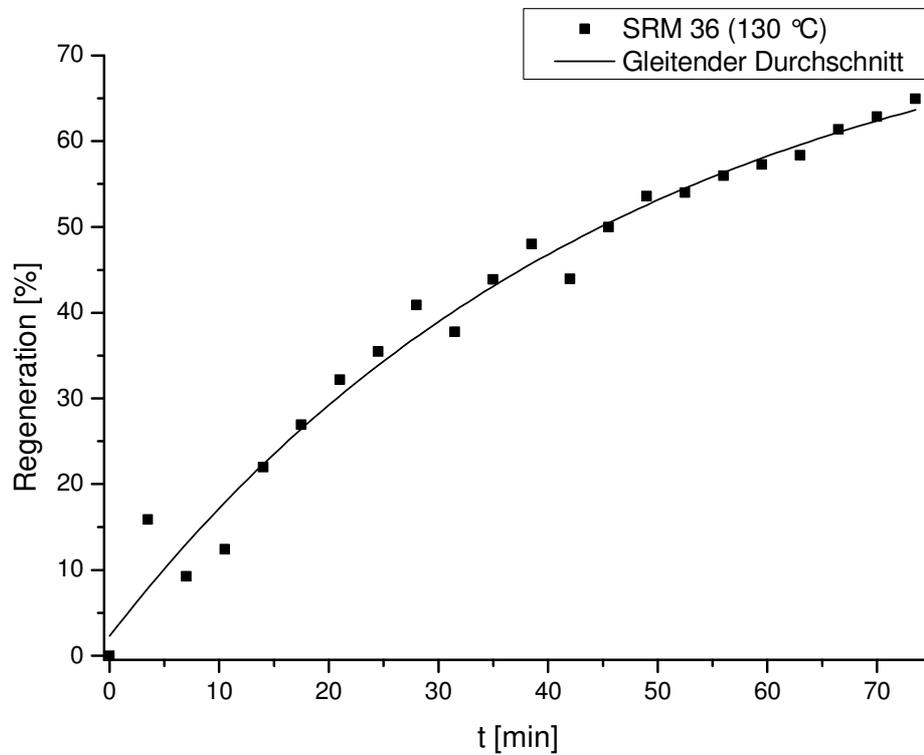


Abb. 84: Graphische Darstellung der Selbstheilung kleiner Kratzer für das SRM 36 bei 130 °C.

Aus dem Graphen in Abb. 84 geht hervor, dass das erzeugte Material in der Lage ist, Beschädigungen im gewissen Maße selbst zu reparieren. Dabei konnten ca. 65 % der ursprünglichen Beschädigung regeneriert werden. Wie erwartet war die dafür benötigte Zeit mit ca. 75 Minuten deutlich größer als für die Vorstufe **22** (Abb. 79, drei Minuten). Die unvollständige Selbstheilung wird dabei hauptsächlich durch die Steifigkeit des Materials erklärt. Dies kann durch den hohen Belegungsgrad und der damit verbundenen Kanalstruktur des nativen Polyrotaxans erklärt werden (siehe Kapitel 3.5). Diese Steifigkeit verhinderte die vollständige Reorganisation der Mikrostruktur des Materials, wodurch die erzeugten Furchen auf der Schichtoberfläche auch nach 24 Stunden bei 130 °C noch sichtbar waren.

### 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, Polyrotaxane mit nativem  $\beta$ -CD in einer einstufigen Synthese herzustellen. Dabei konnte mit Hilfe der durch die von *Wenz et al.* entwickelten *rotaxa*-Polymerisation ein  $\beta$ -CD-Isopren-Komplex in wässriger Lösung jeweils durch FRP und RAFT polymerisiert werden. Der statistische Einbau des sterisch anspruchsvollen Monomers 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) lieferte den Beweis, dass echte Polyrotaxane synthetisiert wurden und es sich nicht um Pseudopolyrotaxane handelte. Dies wurde durch die DOSY-NMR-Spektroskopie bestätigt. Das Problem der geringen Löslichkeit des nativen  $\beta$ -CDs in Wasser konnte durch eine Reaktion in 8 M wässriger Harnstofflösung umgangen werden. Dadurch gelang es, sowohl binäre ( $\beta$ -CD, Isopren und HEMA) als auch ternäre Systeme ( $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA) mit einem Auffädungsgrad von 40 - 70 Gew.-%  $\beta$ -CD herzustellen.

Hervorzuheben ist hier die RAFT-Polymerisation, durch welche im Vergleich zur FRP die molaren Massen der binären und ternären Polyrotaxane gezielt reguliert werden konnten. Daraus resultierend ergab sich aufgrund der niedrigeren molaren Massen eine verbesserte Löslichkeit und Verarbeitbarkeit für die mit RAFT synthetisierten Polyrotaxane. Zudem wurden in einer eigens erstellten Versuchsreihe neben dem RAFT-CTA weitere Kettenübertragungsmittel auf ihre Eignung für eine kontrollierte *rotaxa*-Polymerisation untersucht. Des Weiteren konnte mit Hilfe der RAFT-Polymerisation das ternäre System erfolgreich in einem druckstabilen Reaktor hochskaliert werden. Durch die Bauart des Reaktors war es zudem möglich, durch Probenahme eine ausführliche Reaktionsverfolgung durchzuführen und wertvolle Informationen über den Verlauf der *rotaxa*-Polymerisation zu sammeln.

Die Strukturaufklärung mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte zudem für das ternäre System zeigen, dass sich trotz der statistischen Polymerisationsmethode längere Blockstrukturen der jeweiligen Copolymere ausbildeten. Zusätzlich wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie für das binäre System gezeigt, dass das aufgefädelt  $\beta$ -CD überwiegend eine kanalartige Struktur einnimmt. Diese Kanalstruktur sowie der hohe Auffädungsgrad an  $\beta$ -CD untermauern die überwiegende Polymerisation des Isoprens in einem Cyclodextrin-Kanal in Lösung.

Zur Herstellung selbstheilender Schichten wurden die Hydroxylgruppen des aufgefädelt nativen  $\beta$ -CDs weiter modifiziert. Hierbei wurden mit unterschiedlichen

Carboxylatresten erfolgreich sowohl sehr hohe Substitutionsgrade erreicht (DS/AGU = 2,0 - 3,0) als auch gezielt einzelne Positionen substituiert. Die hergestellten Derivate konnten anschließend in hydrophoben Lösemitteln gelöst und durch eine Vernetzungsreaktion als Schicht aufgetragen werden. Für einige dieser Schichten wurde zudem durch Zufuhr von Wärme bereits bei 80 °C ein Selbstheilungsverhalten nachgewiesen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Polyrotaxansystem ist nicht zwingend auf die eingesetzten Monomere beschränkt. Grundsätzlich sind alle hydrophoben Vinylmonomere, welche mit  $\beta$ -CD einen wasserlöslichen Komplex bilden und das  $\beta$ -CD auffädeln können, für die *rotaxa*-Polymerisation geeignet. Als Comonomere für die Synthese ternärer Systeme können weitere wasserlösliche Monomere wie z. B. Acrylsäure, Acrylamid oder das als Stopper in Frage kommende *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) in Betracht gezogen werden. Obwohl die Synthese in der Regel einen hohen Auffädungsgrad liefert, resultiert dieser in einem recht steifen Polyrotaxan, was trotz anschließender Hydrophobierung brüchige SRMs mit einer reduzierten Selbstheilung zur Folge haben kann. Hier würde ein geringerer Auffädungsgrad eine bessere Mobilität der Makrozyklen gewährleisten, was flexiblere SRMs zur Folge hätte.

Generell bieten die nativen  $\beta$ -CD-basierten Polyrotaxane mehr Möglichkeiten zur Gestaltung von SRMs. Sie können nach Wunsch funktionalisiert werden und bieten auch aufgrund der hydrophoben Polymerkette ein breites Anwendungsspektrum für strapazierfähige Materialien. Zudem stellen sowohl die Gewinnung der Rohstoffe aus erneuerbaren Ressourcen als auch die umweltschonende Synthese in wässriger Lösung ein hervorragendes Gesamtkonzept zur großtechnischen Herstellung von Polyrotaxanen und SRMs dar.

### 7 Materialien, Methoden und Geräte

#### 7.1 Materialien

Die Monomere Isopren (99 %), 2-Hydroxyethylmethacrylat (97 %), Methylacrylat (99 %) und Styrol (97 %) wurden von *Sigma Aldrich* bezogen und vor Gebrauch frisch destilliert.  $\beta$ -CD (95 %) wurde von *Wacker* bereitgestellt und vor Gebrauch bei 65 °C im Vakuum getrocknet. Die eingesetzten Feinchemikalien sowie absolutierte und deuterierte Lösemittel wurden von *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Fisher Scientific*, *Flourochem*, *GenScript*, *Grüssing GmbH*, *Merck*, *Sigma Aldrich* und *TCI* in höchstmöglicher Qualität bezogen und ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Lösemittel sowie Chemikalien in technischer Qualität wurden vom Zentralen Chemikalienlager der Universität des Saarlandes bezogen und in der bereitgestellten Qualität genutzt.

#### 7.2 Methoden und Geräte

##### 7.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Messungen wurden am *Bruker Advance Ultrashield 400* (400.1 MHz für  $^1\text{H}$ - und 100.6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) durchgeführt. Die Messungen wurden für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit 256 Pulsen und für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit 1024 Pulsen durchgeführt. Für die Messungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden ca. 20 mg Substanz in 600  $\mu\text{l}$  deuteriertem Lösemittel gelöst. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm wurden jeweils relativ zu  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 2.50$  ppm),  $\text{THF-d}_8$  ( $\delta = 3.58$  ppm, 1.73 ppm) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7.26$  ppm) angegeben. Für die Messungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden ca. 60 mg Substanz in 600  $\mu\text{l}$  deuteriertem Lösemittel gelöst. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm wurden jeweils relativ zu  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 39.51$  ppm) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.00$  ppm) angegeben.

NMR-Messungen bei 60 °C (333 K) wurden am *Bruker DRX 500* (125.8 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) durchgeführt. Für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden ca. 60 mg Substanz in 600  $\mu\text{l}$  deuteriertem Lösemittel gelöst. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm wurden jeweils relativ zu  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = 39.51$  ppm) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.00$  ppm) angegeben. Die Auswertung der NMR-Spektren wurde mit dem

Programm *ACD/NMR Processor 12.01* von *Advanced Chemistry Development, Inc.* durchgeführt.

DOSY-Messungen wurden am Bruker *AVANCE 500* bei 296K ohne Spin gemessen, um Konvektion in der Probe zu vermeiden. Die Auswertung der Spektren wurde zunächst über die Software *Topspin 3.2* durchgeführt, um ein phasen- und basislinienkorrigiertes Spektrum zu erhalten. Die Diffusionsdimension wurde mit Hilfe des Programms *Bruker Dynamics Center 2.2.4* unter Anwendung der inversen Laplace Transformation (ILT) generiert.

### 7.2.2 Polarimetrie

Zur Bestimmung des Gesamtgehalts an  $\beta$ -CD wurde die Quantifizierung mittels Polarimetrie durchgeführt. Gemessen wird bei dieser Methode der Winkel  $\alpha$ , um welchen das polarisierte Licht in Abhängigkeit von der Konzentration gedreht wird. Über einen Polarisationsfilter werden alle Wellen des natürlichen Lichts bis auf eine Welle bestimmter Schwingungsrichtung ausgelöscht. Durch Hinzufügen eines zweiten Polarisationsfilters kann das polarisierte Licht durch dessen Drehung um  $90^\circ$  völlig ausgelöscht werden. Wird zwischen die beiden Filter eine optisch aktive Substanz geschaltet, so wird das polarisierte Licht um einen bestimmten Betrag gedreht. Dieser Betrag ist substanzspezifisch und von Konzentration, Schichtdicke und Lösemittel abhängig. Durch Drehen des zweiten Polarisationsfilters (Analysator) bis zur maximalen Lichtintensität wird der Winkel  $\alpha$ , um den das Licht durch die Substanz gedreht wurde, ermittelt.<sup>[206]</sup>

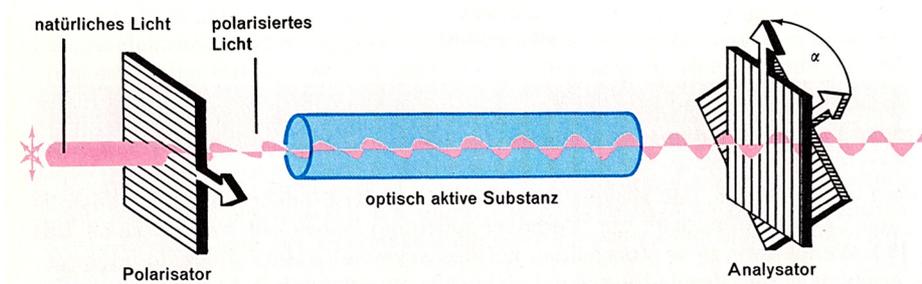


Abb. 85: Schematischer Aufbau eines Polarimeters.<sup>[206]</sup>

Die Messung ist in nahezu allen Lösemitteln möglich und kann an die jeweilige Probensituation angepasst werden. Hierzu ist für jedes Lösemittel ein eigener

spezifischer Drehwinkel  $[\alpha]_D^{25}$  der zu untersuchenden Substanz zu bestimmen. Probe sowie Referenzsubstanz müssen im jeweiligen Lösemittel vollständig löslich sein.

Die Messungen wurden mit einem Polarimeter von *PerkinElmer* Model 241 bei Raumtemperatur mit einer Quarzglasküvette (Schichtdicke = 1 dm bzw. 0,1 dm) durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Natriumdampfampe ( $\lambda = 589$  nm) verwendet. Die Küvette wurde nach jeder Messung sorgfältig gereinigt und getrocknet. Für natives  $\beta$ -CD wird in der Literatur in wässriger Lösung ein spezifischer Drehwinkel  $[\alpha]_D^{25} = +160 - +164$  ° ml g<sup>-1</sup> dm<sup>-1</sup> (1 % Lösung) angegeben.<sup>[207]</sup> Die selbst durchgeführte Bestimmung des spezifischen Drehwinkels des in dieser Arbeit verwendeten nativen  $\beta$ -CDs wurde nach Formel (7.1) zu  $[\alpha]_D^{25} = +160,4$  ° ml g<sup>-1</sup> dm<sup>-1</sup> bestimmt.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{\beta \cdot d} \quad (7.1)$$

mit:  $\alpha$ : absoluter Drehwinkel [°]  
 $\beta$ : Massenkonzentration [g/ml]  
 $d$ : Küvettenlänge [dm]

Analog zur Bestimmung in wässriger Lösung wurde der spezifische Drehwinkel von nativem  $\beta$ -CD in DMSO bestimmt ( $[\alpha]_D^{25} = +149,4$  ° ml g<sup>-1</sup> dm<sup>-1</sup>). Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Polyrotaxane in DMSO wurde die Bestimmung der Gesamtmenge an  $\beta$ -CD in diesem Lösemittel durchgeführt. Hierzu wurden 10 ml einer Lösung des zu untersuchenden Polyrotaxans mit bekannter Massenkonzentration  $\beta$  in DMSO erstellt und der absolute Drehwinkel gemessen.

Zur Bestimmung des nicht aufgefädelt Anteils an  $\beta$ -CD in der Polyrotaxanprobe wurden 1 ml einer Lösung mit bekannter Massenkonzentration  $\beta$  in DMSO erstellt. Anschließend wurde die Lösung unter starkem Rühren in 9 ml einer 0,1 M Kochsalzlösung getropft. Während das Polyrotaxan hierbei aus der wässrigen Lösung ausfiel, blieb das freie  $\beta$ -CD in Lösung. Der ausgefallene Feststoff wurde anschließend über einen Polytetrafluorethylen-Spritzenfilter (Teflon) abgetrennt und der absolute Drehwinkel des Filtrats bestimmt. Mit Hilfe von Formel (7.1) und des bestimmten spezifischen Drehwinkels  $[\alpha]_D^{25}$  konnte die Konzentration an  $\beta$ -CD in der Probe berechnet und mit der ursprünglichen Konzentration der Polyrotaxanprobe verglichen werden. Zu beachten ist hierbei, dass für das nicht aufgefädelt  $\beta$ -CD durch den Schritt des Umfällens und die damit verbundene Volumenänderung die Probe um den Faktor zehn verdünnt wurde.

### 7.2.3 IR-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen wurden mit dem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) *Bruker Tensor 27* mit einer ATR (attenuated total reflection) *Golden Gate* Messeinheit von *Specac Limited* durchgeführt. Die Probe wurde jeweils als Feststoff auf den Probenhalter aufgetragen und die Spektren mit der Software *OPUS (Bruker Optik GmbH)* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte über das Programm *OriginPro 8.5G* von *OriginLab*. Die Wellenzahlen der charakteristischen Signale sind als  $\tilde{\nu}$  der jeweiligen Gruppe in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

### 7.2.4 Bestimmung des Substitutionsgrads modifizierter $\beta$ -CDs (DS/AGU)

Zur Bestimmung des Substitutionsgrads pro Anhydroglucoseeinheit (DS/AGU) eines modifizierten Cyclodextrins bzw. Polyrotaxans wurden die Integrale der O-H-Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) der nativen sowie der modifizierten Substanz verglichen. Für eine quantitative Bestimmung wurden beide Spektren auf die O-C-O-Schwingung des Cyclodextrins ( $\tilde{\nu} = 1020 \text{ cm}^{-1}$ ) als interne Referenz normiert. Anschließend wurde in beiden Spektren jeweils die Bande der O-H-Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) integriert. Die Berechnung des DS/AGU erfolgte durch Einsetzen der ermittelten Werte für die Integrale in Formel (7.2).

$$DS / AGU = n(OH / AGU) \cdot \left[ 1 - \frac{\int_{3000}^{3700} (OH, \text{derivatisiert})}{\int_{3700}^{3000} (OH, \text{nativ})} \right] \quad (7.2)$$

mit:  $n$ : Anzahl der Hydroxylgruppen in der Anhydroglucoseeinheit für natives  $\beta$ -CD ( $n = 3/AGU$ )

### 7.2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassen der Polymere wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) herangezogen. Als Säule wurde eine SDV (modifiziertes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk) von *PSS, Mainz* verwendet.

Zur Detektion wurde ein RI-Detektor *RI 101* von *Shodex, München* eingesetzt. Der Fluss wurde mit einer Pumpe *GPC Solvent Pump VE1121* von *Viscotek, Töging am Inn* auf 1 ml/min eingestellt.

Die Molmassen wurden relativ zu Polystyrolstandards von *PSS, Mainz* bei 25 °C gemessen und mit Hilfe des Programms *WinGPC Unity* bestimmt.

### 7.2.6 Pulverdiffraktometrie

Die kristallographischen Untersuchungen wurden am Institut für neue Materialien (INM) in der physikalischen Analytik bei Herrn Dr. Markus Koch durchgeführt. Die Proben wurden fein pulverisiert auf einen Plastikprobenhalter aufgetragen und im  $\theta$ - $2\theta$ -Modus mit dem Gerät *Bruker AXS D8 Advance* gemessen (Wellenlänge *Cu K- $\alpha$*  bei 40 kV Beschleunigungsspannung, Detektor *LynxEye*).

Die Phasenauswertung erfolgte mit dem Programm *Highscore* von *Panalytical*. Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte mit dem Programm *TOPAS* der *Bruker Optik GmbH*.

### 7.2.7 Multikomponentenanalyse

Zur Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde eine Multikomponentenanalyse angewandt. Zunächst wurden im Spektrum die Signale den jeweiligen Systemkomponenten qualitativ zugeordnet und anschließend die Integrale  $I$  bestimmt. Für jedes Integral wurde daraufhin die Protonenzahl  $p$  der jeweiligen integrierten funktionellen Gruppe bestimmt (z. B. primäre Hydroxylgruppen des  $\beta$ -CDs mit sieben Protonen:  $p = 7$ ). Bei Integralen mit mehreren funktionellen Gruppen unterschiedlicher Komponenten wurde für jede Komponente separat die Protonenzahl  $p$  ermittelt. In der in Formel (7.3) gezeigten Matrix stellen die Zeilen ( $p_{m1} - p_{mn}$ ) die jeweiligen Integrale von niedrigem zu hohem Feld sortiert dar. Die Spalten ( $p_{1n} - p_{mn}$ ) sind den jeweiligen Einzelkomponenten zugeordnet, sodass  $p$  die Protonenzahl der funktionellen Gruppe der jeweiligen Komponente aus dem zugehörigen Integral darstellt.

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{m1} & p_{m2} & \cdots & p_{mn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_m \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

mit:  $p$ : Protonenzahl der funktionellen Gruppen der jeweiligen Einzelkomponenten  
 $x$ : Molenbruch der jeweiligen Einzelkomponente im Gesamtsystem  
 $A_m$ : Regressionsfaktor (nicht normiert)

Die Matrix wurde mit dem Vektor der Molenbrüche  $x_1 - x_n$  der Einzelkomponenten multipliziert und so die Regressionsfaktoren  $A_1 - A_m$  als Vektor erhalten.

Anschließend wurden die Werte aller Integrale  $I$  und Regressionsfaktoren  $A$  zur besseren Vergleichbarkeit auf eins normiert. Dazu wurden alle Integrale und Regressionsfaktoren summiert und die jeweiligen Integrale und Regressionsfaktoren durch deren Gesamtsumme dividiert (Formel (7.4) und (7.5)).

$$I_{m,normiert} = \frac{I_m}{\sum I_m} \quad (7.4)$$

$$A_{m,normiert} = \frac{A_m}{\sum A_m} \quad (7.5)$$

mit:  $I_m$ : Beträge der Integrale aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum  
 $A_m$ : Regressionsfaktor

Durch Variieren der Molenbrüche  $x_n$  konnten anschließend die jeweiligen normierten Regressionsfaktoren  $A_m$  auf die zugehörigen normierten Integrale  $I_m$  iteriert und so die Zusammensetzung des Gesamtsystems ermittelt werden.

Bei den in dieser Arbeit ausgewerteten Polyrotaxanspektren wurde das Integral der primären Hydroxylgruppe ( $\delta = 4.52 - 4.38$  ppm, 7H) immer auf 7.00 gesetzt. Dies entspricht genau einem  $\beta$ -CD-Molekül, wobei alle Daten weiterer Komponenten äquivalent darauf bezogen wurden.

Zur Ausführung der hier dargestellten Multikomponentenanalyse wurde das Programm *Microsoft Excel* genutzt. Die Iteration wurde dabei händig durch die Variation der Molenbrüche  $x_n$  durchgeführt. Die Berechnung der Regressionsfaktoren erfolgte hier mit Hilfe der Funktion *Summenprodukt*.

## 7.2.8 Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_D^{25}$ für aufgefädelttes $\beta$ -CD

Aufgrund methodenübergreifender Differenzen zwischen Polarimetrie und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei der Bestimmung des Gesamtanteils an  $\beta$ -CD im Polyrotaxan wurde für das aufgefädeltte  $\beta$ -CD ein spezifischer Drehwinkel  $[\alpha]_D^{25}$  bestimmt. Hierzu wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des aufgereinigten Polyrotaxans **12** herangezogen, welches weniger als 1,0 Gew.-% freies  $\beta$ -CD enthält (Abb. 86).

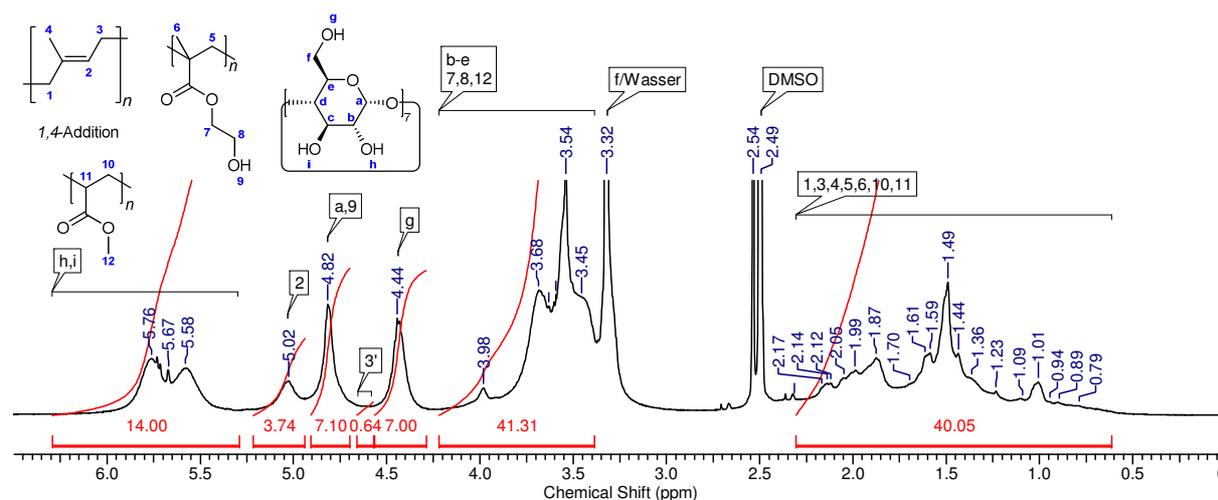


Abb. 86:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan **12** zur Bestimmung von  $[\alpha]_D^{25}$  für aufgefädelttes  $\beta$ -CD.

Die Peakverbreiterung der Cyclodextrinsignale sowie das Fehlen von charakteristischen scharfen Signalen für freies  $\beta$ -CD im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 86) untermauern hier zusätzlich die polarimetrische Bestimmung des nicht aufgefädelten  $\beta$ -CD (zur Methodik s. Kapitel 7.2.2). Zunächst wurden die Integrale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den einzelnen Komponenten  $X$  zugeordnet (Tabelle 33).

Tabelle 33:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Polyrotaxan **12** zur Bestimmung von  $[\alpha]_D^{25}$  für aufgefädelttes  $\beta$ -CD.

$\delta$ [ppm]	$\int$ (A)	Protonenzahl $p$				
		$\beta$ -CD	Isopren (1,4)	Isopren (1,2)	MA	HEMA
6.29 - 6.25	14.00	14	-	-	-	-
5.21 - 4.94	3.74	-	1	-	-	-
4.70 - 4.58	0.64	-	-	2	-	-
4.57 - 4.29	7.00	7	-	-	-	-
4.22 - 3.39	41.31	28	-	-	3	4
2.31 - 0.61	40.05	-	7	5	3	5
1.07 - 0.96	2.04	-	-	-	-	3

Als Referenz wurde das Integral bei  $\delta$  [ppm] = 4.57 - 4.29 herangezogen (primäre Hydroxylgruppe), der molare Anteil an  $\beta$ -CD nach Formel (7.6) auf  $n = 1$  normiert und somit die Wiederholeinheit auf einen Makrozyklus definiert.

$$n_x = \frac{\int_a^b I2}{p_x \left( \int_a^b I2 \right)} \quad (7.6)$$

mit:  $n$ : Anteil der Komponente pro Wiederholeinheit  
 $p$ : Anzahl der Protonen der Komponente im integrierten Bereich

Für alle weiteren Komponenten wurde deren Anteil analog mit Formel (7.6) ermittelt. Es ist darauf zu achten, dass zunächst eindeutig zuordenbare Integrale ausgewertet werden, sodass integrierte Bereiche, welche mehrere Komponenten beinhalten, durch Subtraktion der bekannten Komponenten aus dem Integral in ihre Einzelkomponenten unterteilt werden können. Hierzu ist der bekannte Anteil  $n_K$  mit der Protonenzahl  $p_K$  im jeweiligen Integral zu multiplizieren und dieser Wert vom Betrag  $A$  des Integrals zu subtrahieren (Bsp.:  $\delta$  [ppm] = 4.22 - 3.39 enthält 41.30 Protonen. Die bekannte Komponente stellt  $\beta$ -CD mit  $n_{\beta\text{-CD}} = 1$  und  $p_{\beta\text{-CD}} = 28$  dar, woraus folgt:  $A = 41.30 - [1 \times 28] = 13.30$ ).

Nach Subtraktion aller bekannten Komponenten wurde der verbleibende Wert nach Formel (7.6) durch die Protonenzahl  $p_K$  der verbleibenden Komponenten für dieses Integral dividiert und der Anteil  $n_x$  der nicht bekannten Komponente pro Makrozyklus erhalten.

Die erhaltenen Anteile  $n_x$  wurden mit der zugehörigen Molmasse der jeweiligen Komponente multipliziert und alle Massen  $m_x$  addiert. Analog zum Molenbruch wurde für jede Komponente nach Formel (7.7) der Massenanteil  $w_x$  berechnet.

$$w_x = \frac{m_x}{\sum m_x} \quad (7.7)$$

mit:  $w$ : Massenanteil  
 $m$ : Masse [g]

## 7 Materialien, Methoden und Geräte

Tabelle 34: Anteil  $n_x$  der jeweiligen Einzelkomponenten pro  $\beta$ -CD für Polyrotaxan 12 ( $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ).

Komponente	$\beta$ -CD	Isopren <sub>gesamt</sub>	MA	HEMA
$n_x/\beta$ -CD	1	4,05	2,98	0,68
$w_x$	0,646	0,157	0,146	0,050
$w$ [Gew.-%]	64,6	15,7	14,6	5,0

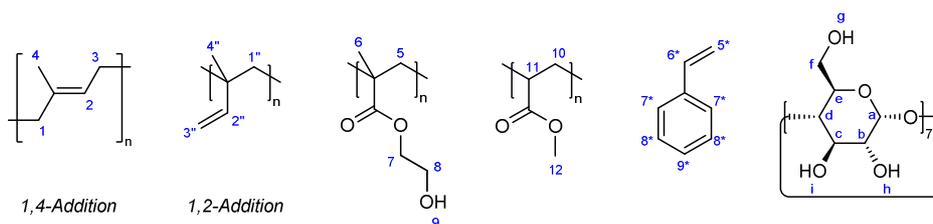
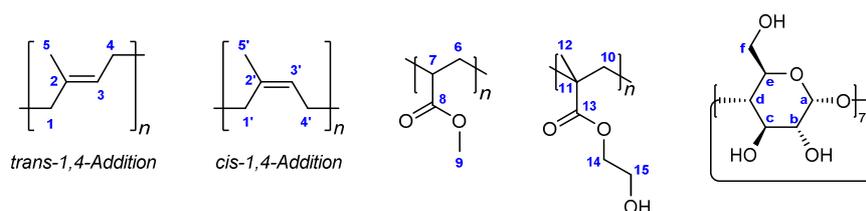
Mit Hilfe der prozentualen Gewichtsanteile für das  $\beta$ -CD wurde aus den polarimetrischen Daten von Polyrotaxan **12** ( $c_{\text{PRX12}} = 9,652 \text{ mg/ml}$ ;  $c_{\beta\text{-CD}} = c_{\text{PRX12}} \cdot 0,646 = 6,235 \text{ mg/ml}$ ;  $\alpha = +0,087^\circ$ ;  $d = 0,1 \text{ dm}$ ) nach Formel (7.1) der spezifische Drehwert für das aufgefädelt  $\beta$ -CD zu  $[\alpha]_D^{25} = +139,5 \text{ }^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  in DMSO ermittelt.

Mit Hilfe dieses spezifischen Drehwerts wurde für alle Polyrotaxane der Gesamtanteil an  $\beta$ -CD polarimetrisch ermittelt. Der Gewichtsanteil  $w$  [%] wurde mit der aus Formel (7.1) abgeleiteten Beziehung berechnet, wobei für den Gesamtanteil  $[\alpha]_D^{25} = +139,5 \text{ }^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  (DMSO) und für den freien Anteil  $[\alpha]_D^{25} = +160,4 \text{ }^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt wurden.

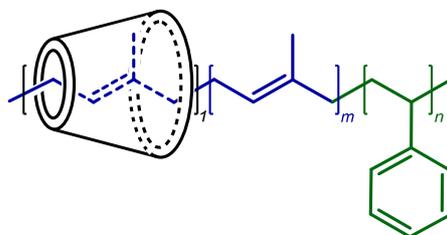
$$w[\%]_{\beta\text{-CD}} = \frac{\alpha}{[\alpha]_D^{25} \cdot d \cdot \beta_{\text{Probe}}} \cdot 100 \quad (7.8)$$

mit:  $\alpha$ : absoluter Drehwinkel [ $^\circ$ ]  
 $[\alpha]_D^{25}$ : spezifischer Drehwinkel [ $^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ]  
 $\beta$ : Massenkonzentration [ $\text{g/ml}$ ]  
 $d$ : Küvettenlänge [ $\text{dm}$ ]

## 8 Präparativer Teil

Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die synthetisierten Polyrotaxane.Zuordnung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für die synthetisierten Polyrotaxane.

## 8.1 Freie radikalische Polymerisationen

PRX 1 [Polyisopren-co-Styrol]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]

In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 9,2 mg (0,028 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 5,1 g (4,5 mmol, 1 Äq.)  $\beta$ -CD vorgelegt und in 25 ml Wasser suspendiert. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,05 ml (0,44 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes Styrol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,45 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 36 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 200 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend wieder heiß filtriert.

## 8 Präparativer Teil

Die Heißfiltration wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Das Rohprodukt wurde anschließend gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (0,37 g, 6,8 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

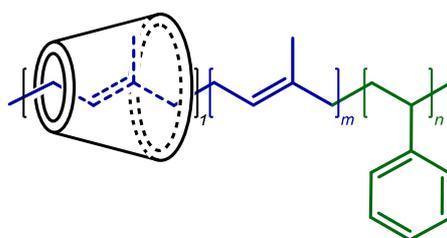
<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 7.54 - 7.22 (0.49H, H-7\*, H-8\*, H-9\*), 6.80 - 6.65 (0.16H, H-6\*), 5.93 - 5.65 (m, 14.38H, H-i, H-h), 5.64 - 5.23 (0.19H, H-5\*), 5.22 - 4.94 (s, 1.27H, H-2), 4.93 - 4.74 (s, 6.99H, H-a), 4.58 - 4.37 (s, 7.00H, H-g), 4.20 - 3.44 (m, 27.95H, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.17 - 0.59 (m, 13.90H, H-1, H-3, H-4)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2920 ν(C-H), 1637 ν(C=C), 1021 ν(O-C-O)

Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	6,20	0,076	0,1	5,45	87,9

### PRX 2 [Polyisopren-co-Styrol]-rotaxa-[β-CD]



In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 9,2 mg (0,028 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 vorgelegt und in 25 ml einer β-CD-Harnstofflösung (5,1 g β-CD, 4,5 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,05 ml (0,44 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes Styrol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,45 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 36 °C erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß

## 8 Präparativer Teil

abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 200 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend wieder heiß filtriert. Die Heißfiltration wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Das Rohprodukt wurde anschließend gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (1,43 g, 26,2 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

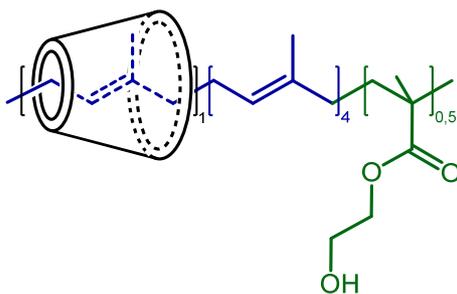
<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.89 - 5.53 (m, 14.17H, H-i, H-h), 5.29 - 4.89 (s, 3.73H, H-2), 4.89 - 4.74 (s, 7.61H, H-a), 4.57 - 4.08 (s, 7.00H, H-g), 3.76 - 3.50 (m, 29.23H, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.24 - 0.60 (m, 55.31H, H-1, H-3, H-4)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2920 ν(C-H), 1640 ν(C=C), 1021 ν(O-C-O)

Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	5,47	0,055	0,1	3,94	72,1

### PRX 3 [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[β-CD]



In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 9,2 mg (0,028 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 vorgelegt und in 25 ml einer β-CD-Harnstofflösung (5,1 g β-CD, 4,5 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,06 ml (0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,45 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 36 °C erwärmt.

## 8 Präparativer Teil

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 200 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend wieder heiß filtriert. Die Heißfiltration wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Das Rohprodukt wurde anschließend gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (1,20 g, 21,9 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

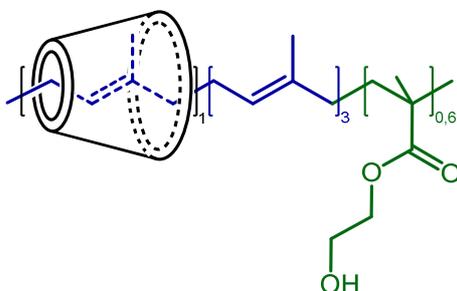
<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.99 - 5.44 (m, 14.11H, H-i, H-h), 5.39 - 4.96 (s, 3.58H, H-2), 4.96 - 4.70 (s, 8.08H, H-9, H-a), 4.59 - 4.29 (s, 7.00H, H-g), 4.29 - 3.39 (m, 33.12H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.31 - 0.60 (m, 30.65H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2920 ν(C-H), 1704 ν(C=O), 1637 ν(C=C), 1021 ν(O-C-O)

Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	6,80	0,076	0,1	5,45	80,1
β-CD <sub>frei</sub>	0,56	0,012	1	0,075	13,3
β-CD <sub>aufgefädelt</sub>					66,8

### PRX 4 [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[β-CD]



In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 9,2 mg (0,028 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 vorgelegt und in 25 ml einer β-CD-Harnstofflösung (5,1 g β-CD, 4,5 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,06 ml

## 8 Präparativer Teil

(0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,45 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 36 °C erwärmt.

Die Reaktionsmischung wurde zur Aufreinigung mit 200 ml Wasser versetzt und gut vermischt. Die verdünnte Mischung wurde 30 Minuten bei 60 °C im Ultraschallbad behandelt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Dem feuchten Rückstand wurden 50 mg Produkt entnommen und der verbleibende Filterkuchen erneut in 200 ml Wasser aufgeschlämmt und 30 Minuten bei 60 °C im Ultraschallbad behandelt, heiß filtriert und eine Probe entnommen. Die Prozedur wurde insgesamt fünfmal durchgeführt und die entnommenen Proben anschließend gefriergetrocknet. Die beigen Feststoffe wurden anschließend polarimetrisch auf ihren Gehalt an freiem  $\beta$ -CD untersucht. Aufgrund dieser Untersuchungen konnte keine Gesamtausbeute bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 6.30 - 5.58 (m, 13.81H, H-i, H-h), 5.21 - 4.96 (s, 2.30H, H-2), 4.95 - 4.71 (s, 7.83H, H-9, H-a), 4.70 - 4.60 (m, 0.71H, H-3"), 4.58 - 4.27 (s, 7.00H, H-g), 4.28 - 3.39 (m, 29.76H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.60 (m, 23.95H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

### Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	w [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	11,25	0,125	0,1	8,96	79,6

T [min]	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	$C_{\beta\text{-CD frei}}$ [mg/ml]	w [%]
30	0,99	0,027	1	0,22	19,5
60	1,04	0,021	1	0,15	14,5
90	1,00	0,018	1	0,13	12,9
120	0,99	0,016	1	0,12	11,6
150	1,07	0,018	1	0,12	12,1

Zur weiteren Aufreinigung wurden 502 mg des Rohprodukts in 5 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 50 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt,

## 8 Präparativer Teil

abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (388 mg, 15,8 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

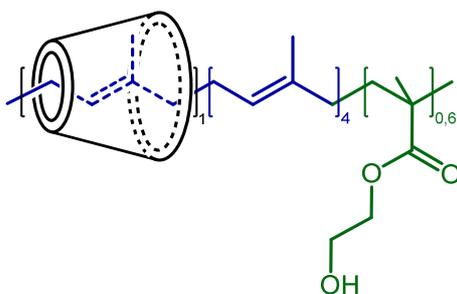
<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.06 - 5.41 (m, 14.23H, H-i, H-h), 5.36 - 4.98 (s, 3.36H, H-2), 4.97 - 4.66 (s, 8.34H, H-a), 4.59 - 4.30 (s, 7.00H, H-g), 4.28 - 3.39 (m, 31.70H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.39 - 0.60 (m, 27.23H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2924 ν(C-H), 1707 ν(C=O), 1646 ν(C=C), 1023 ν(O-C-O)

Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	11,74	0,130	0,1	9,32	79,4
β-CD <sub>frei</sub>	1,12	0,002	1	0,012	1,1
β-CD <sub>aufgefädelt</sub>					78,3

### PRX 5 [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[β-CD]



In einen 300 ml Autoklaven wurden 99,9 mg (0,31 mmol, 0,7 Mol-%) des Initiators VA-044 vorgelegt, in 250 ml einer β-CD-Harnstofflösung (51 g β-CD, 45 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst und mit destilliertes Wasser auf 300 ml aufgefüllt. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,6 ml (4,9 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 4,5 ml (45 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch unter 2 bar Stickstoff für 120 Stunden auf 36 °C erwärmt. Die Mischung wurde zur Aufreinigung zweimal jeweils 60 Minuten im Ultraschallbad

## 8 Präparativer Teil

behandelt und über einen Büchnertrichter heiß filtriert. Das Rohprodukt wurde anschließend gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (16,22 g, 29,7 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	18,25	0,220	0,1	15,77	86,4
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	2,57	0,117	1	0,73	28,3
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					58,1

Zur weiteren Aufreinigung wurden 16,22 g des Rohprodukts in 400 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 3500 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (10,72 g, 19,6 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

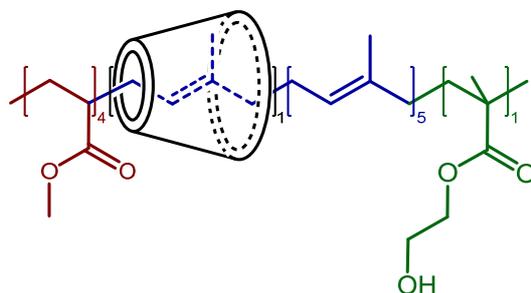
$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.94 - 5.59 (m, 14.77H, H-i, H-h), 5.34 - 4.95 (s, 3.72H, H-2), 4.89 - 4.77 (m, 7.35H, H-9, H-a), 4.70 - 4.67 (s, 0.44H, H-3''), 4.62 - 4.57 (s, 0.48H, H-3'''), 4.52 - 4.38 (s, 7.00H, H-g), 4.21 - 3.46 (m, 34.44H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.24 - 0.61 (m, 105.73H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu(\text{O-H})$ , 2920  $\nu(\text{C-H})$ , 1712  $\nu(\text{C=O})$ , 1649  $\nu(\text{C=C})$ , 1020  $\nu(\text{O-C-O})$

Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	3,31	0,357	1	2,56	77,3
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	0,63	0,004	1	0,03	4,0
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					73,3

GPC:  $M_{w,\text{PRX}}$  [kDa]: 203  
 $M_{w,\text{Polymer}}$  [kDa]: 48

PRX 6 [Polyisopren-co-MA-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]

In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 9,5 mg (0,029 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 vorgelegt und in 25 ml einer  $\beta$ -CD-Harnstofflösung (5,1 g  $\beta$ -CD, 4,5 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,06 ml (0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 0,41 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Methylacrylat und 0,45 ml (4,5 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 36 °C erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über eine Saugflasche mit Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 200 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend wieder heiß filtriert. Die Heißfiltration wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Das Rohprodukt wurde anschließend gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (1,21 g, 20,6 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.22 - 5.65 (m, 14.12H, H-i, H-h), 5.40 - 4.66 (m, 14.09H, H-2, H-9, H-a), 4.63 - 4.36 (s, 7.00H, H-g), 4.30 - 3.41 (m, 43.63H, H-7, H-8, H-12, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.24 (m, 52.25H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6, H-10, H-11)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000  $\nu$ (O-H), 2921  $\nu$ (C-H), 1729  $\nu$ (C=O), 1646  $\nu$ (C=C), 1023  $\nu$ (O-C-O)

## 8 Präparativer Teil

### Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	5,50	0,045	0,1	3,23	58,6
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	0,56	0,002	1	0,01	2,2
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					56,4

GPC:  $M_{w, \text{PRX}}$  [kDa]: 214  
 $M_{w, \text{Polymer}}$  [kDa]: 90

### PRX 7 (1-5) [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta\text{-CD}$ ]

In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden jeweils 9,3 mg (0,029 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 0,06 ml (0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta\text{-CD}$ -Harnstofflösung (5,1 g  $\beta\text{-CD}$ , 4,49 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Die Reaktionsgemische wurden für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde den Reaktionsgemischen der Polyrotaxane **7 (2-5)** jeweils 5,2  $\mu\text{l}$  (0,055 mmol, 1,2 Mol-%), 10,4  $\mu\text{l}$  (0,108 mmol, 2,4 Mol-%), 20,8  $\mu\text{l}$  (0,216 mmol, 4,8 Mol-%) sowie 41,6  $\mu\text{l}$  (0,431 mmol, 9,6 Mol-%) des Kettenübertragungsmittels Tetrachlorkohlenstoff (entgast) hinzugefügt. Weiter wurde allen Reaktionsgemischen 0,45 ml (4,49 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und die Gemische für 72 Stunden auf 37 °C erwärmt.

Die jeweilige Mischung wurde zur Aufreinigung mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der jeweilige Rückstand wurde gesammelt, erneut in 75 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Die Rohprodukte wurden gefriergetrocknet. Es wurden beige Feststoffe erhalten.

PRX	7 (1)	7 (2)	7 (3)	7 (4)	7 (5)
Ausbeute [g]	1,17	1,40	0,88	0,89	1,1
Ausbeute [Gew.-%]	21,4	25,5	16,1	16,2	20,4
$M_{w, \text{PRX}}$ [kDa]	321	243	172	279	166
$M_{w, \text{Polymer}}$ [kDa]	109	65	40	51	27
$\bar{P}_{w, \text{Polymer}}$	1455	862	467	591	335

## 8 Präparativer Teil

---

### $^1\text{H-NMR}$ :

**PRX 7 (1):**  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.94 - 5.42 (m, 13.98H, H-i, H-h), 5.26 - 4.97 (s, 2.44H, H-2), 4.96 - 4.72 (s, 7.52H, H-9, H-a), 4.58 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.26 - 3.47 (m, 29.51H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.41 - 0.44 (m, 18.90H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 7 (2):**  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 6.00 - 5.48 (m, 14.17H, H-i, H-h), 5.26 - 4.97 (s, 2.49H, H-2), 5.20 - 4.96 (s, 7.43H, H-9, H-a), 4.57 - 4.33 (s, 7.00H, H-g), 4.29 - 3.50 (m, 27.63H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.29 - 0.44 (m, 19.38H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 7 (3):**  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 6.07 - 5.62 (m, 14.09H, H-i, H-h), 5.31 - 4.99 (s, 2.31H, H-2), 4.98 - 4.71 (s, 8.88H, H-9, H-a), 4.55 - 4.36 (s, 7.00H, H-g), 4.26 - 3.51 (m, 30.44H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.41 - 0.49 (m, 23.33H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 7 (4):**  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 6.13 - 5.45 (m, 14.37H, H-i, H-h), 5.16 - 4.99 (s, 1.85H, H-2), 4.98 - 4.67 (s, 8.37H, H-9, H-a), 4.60 - 4.32 (s, 7.00H, H-g), 4.28 - 3.52 (m, 29.06H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.42 - 0.50 (m, 20.69H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 7 (5):**  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 6.25 - 5.45 (m, 13.92H, H-i, H-h), 5.15 - 4.98 (s, 1.57H, H-2), 4.98 - 4.65 (s, 7.55H, H-9, H-a), 4.64 - 4.29 (s, 7.00H, H-g), 4.27 - 3.40 (m, 28.53H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.50 (m, 18.92H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

### FTIR (ATR):

**PRX 7 (1-5):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu(\text{O-H})$ , 2918  $\nu(\text{C-H})$ , 1706  $\nu(\text{C=O})$ , 1634  $\nu(\text{C=C})$ , 1024  $\nu(\text{O-C-O})$

## 8 Präparativer Teil

### Polarimetrie:

PRX 7 (1)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	10,50	0,105	0,1	7,53	71,7
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,40	0,038	1	0,24	17,0
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					54,8

PRX 7 (2)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	11,16	0,120	0,1	8,60	77,1
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	0,88	0,020	1	0,13	14,1
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					62,9

PRX 7 (3)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	16,25	0,176	0,1	12,62	77,6
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,31	0,010	1	0,06	4,8
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					72,9

PRX 7 (4)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	12,72	0,148	0,1	10,61	83,4
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,19	0,019	1	0,12	10,0
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					73,4

PRX 7 (5)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	10,06	0,120	0,1	8,60	85,6
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,11	0,022	1	0,14	12,4
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					73,2

### 8 (1-5) [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa- $[\beta\text{-CD}]$

In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden jeweils 9,3 mg (0,029 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 0,06 ml (0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta\text{-CD}$ -Harnstofflösung (5,1 g  $\beta\text{-CD}$ , 4,49 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Anschließend wurde den Reaktionsgemischen der Polyrotaxane **8 (2-5)** jeweils 8,9 mg (0,054 mmol, 1,2 Mol-%), 26,6 mg (0,16 mmol, 3,6 Mol-%), 79,7 mg (0,485 mmol, 10,8 Mol-%) sowie 239,0 mg (1,456 mmol,

## 8 Präparativer Teil

32,4 Mol-%) des Kettenübertragungsmittels 2-Mercaptoethansulfonat (MESNA) hinzugefügt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Weiter wurde allen Reaktionsgemischen 0,45 ml (4,49 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und die Gemische für 72 Stunden auf 37 °C erwärmt.

Die jeweilige Mischung wurde zur Aufreinigung mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der jeweilige Rückstand wurde gesammelt, erneut in 75 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Die Rohprodukte wurden gefriergetrocknet. Es wurden beige Feststoffe erhalten.

PRX	8 (1)	8 (2)	8 (3)	8 (4)	8 (5)
Ausbeute [g]	1,31	0,26	1,03	0,60	0,61
Ausbeute [Gew.-%]	23,9	4,8	18,9	10,9	11,2
$M_{w,PRX}$ [kDa]	320	262	278	213	97
$M_{w,Polymer}$ [kDa]	55	62	56	52	21
$\bar{P}_{w, Polymer}$	798	747	727	664	421

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

**PRX 8 (1):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.12 - 5.44 (m, 14.15H, H-i, H-h), 5.30 - 5.00 (s, 2.11H, H-2), 4.98 - 4.71 (s, 7.11H, H-9, H-a), 4.66 - 4.30 (s, 7.00H, H-g), 4.28 - 3.39 (m, 29.16H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.29 - 0.49 (m, 16.35H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 8 (2):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.97 - 5.53 (m, 14.58H, H-i, H-h), 5.32 - 4.99 (s, 2.17H, H-2), 4.98 - 4.73 (s, 8.15H, H-9, H-a), 4.58 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.31 - 3.49 (m, 29.89H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.31 - 0.50 (m, 23.33H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 8 (3):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.99 - 5.56 (m, 14.55H, H-i, H-h), 5.32 - 4.97 (s, 2.24H, H-2), 4.97 - 4.74 (s, 7.18H, H-9, H-a), 4.58 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.31 - 3.46 (m, 28.83H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.31 - 0.51 (m, 19.35H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

## 8 Präparativer Teil

**PRX 8 (4):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.99 - 5.52 (m, 14.47H, H-i, H-h), 5.23 - 4.98 (s, 2.21H, H-2), 4.98 - 4.72 (s, 7.81H, H-9, H-a), 4.59 - 4.34 (s, 7.00H, H-g), 4.30 - 3.48 (m, 29.19H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.41 - 0.42 (m, 19.49H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 8 (5):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.84 - 5.62 (m, 14.30H, H-i, H-h), 5.27 - 4.93 (s, 1.83H, H-2), 4.91 - 4.76 (s, 7.12H, H-9, H-a), 4.53 - 4.38 (s, 7.00H, H-g), 4.31 - 3.44 (m, 29.49H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.58 (m, 18.17H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):

**PRX 8(1-5):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu$ (O-H), 2914  $\nu$ (C-H), 1718  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=C), 1024  $\nu$ (O-C-O)

Polarimetrie:

PRX 8 (1)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	w [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	15,97	0,196	0,1	14,05	88,0
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,14	0,054	1	0,34	29,6
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					58,4

PRX 8 (2)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	w [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	10,30	0,116	0,1	8,32	80,7
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,24	0,038	1	0,24	19,1
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					61,6

PRX 8 (3)	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	w [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	11,74	0,137	0,1	9,82	83,7
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,55	0,047	1	0,29	19,0
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					64,7

## 8 Präparativer Teil

PRX 8 (4)	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	8,86	0,099	0,1	7,10	80,1
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	1,44	0,044	1	0,27	19,0
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					61,1

PRX 8 (5)	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	7,31	0,085	0,1	6,09	83,4
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	1,24	0,047	1	0,29	23,6
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					59,8

### PRX 9 (1-5) [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]

In ein 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden jeweils 9,3 mg (0,029 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 0,06 ml (0,49 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta$ -CD-Harnstofflösung (5,1 g  $\beta$ -CD, 4,49 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Den Gemischen wurden zur Einstellung des pH-Werts auf ~pH 5 jeweils 100 mg (0,83 mmol) Natriumhydrogensulfat (NaHSO<sub>4</sub>) zugegeben. Weiter wurde den Reaktionsgemischen der Polyrotaxane **9 (2-5)** jeweils 8,9 mg (0,054 mmol, 1,2 Mol-%), 26,6 mg (0,16 mmol, 3,6 Mol-%), 79,7 mg (0,485 mmol, 10,8 Mol-%) sowie 239,0 mg (1,456 mmol, 32,4 Mol-%) des Kettenübertragungsmittels 2-Mercaptoethansulfonat (MESNA) hinzugefügt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Weiter wurde allen Reaktionsgemischen 0,45 ml (4,49 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und die Gemische für 72 Stunden auf 37 °C erwärmt.

Die jeweilige Mischung wurde zur Aufreinigung mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der jeweilige Rückstand wurde gesammelt, erneut in 75 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Die Rohprodukte wurden gefriergetrocknet. Es wurden beige Feststoffe erhalten.

## 8 Präparativer Teil

PRX	9 (1)	9 (2)	9 (3)	9 (4)	9 (5)
Ausbeute [g]	1,70	0,51	0,08	0,29	0,50
Ausbeute [Gew.-%]	31,2	9,3	1,5	5,4	9,2
$M_{w,PRX}$ [kDa]	173	65	33	50	-
$M_{w,Polymer}$ [kDa]	47	22	14	29	-
$\bar{P}_{w, Polymer}$					

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

**PRX 9 (1):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.09 - 5.53 (m, 14.41H, H-i, H-h), 5.26 - 4.59 (s, 3.03H, H-2), 4.93 - 4.73 (s, 7.30H, H-9, H-a), 4.56 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.29 - 3.46 (m, 30.33H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.31 - 0.43 (m, 21.49H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 9 (2):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.98 - 5.51 (m, 14.61H, H-i, H-h), 5.29 - 4.98 (s, 2.68H, H-2), 4.97 - 4.70 (s, 8.87H, H-9, H-a), 4.58 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.29 - 3.51 (m, 31.35H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.49 (m, 23.33H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 9 (3):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.04 - 5.62 (m, 13.91H, H-i, H-h), 5.31 - 4.98 (s, 2.45H, H-2), 4.97 - 4.78 (s, 8.17H, H-9, H-a), 4.60 - 4.35 (s, 7.00H, H-g), 4.31 - 3.51 (m, 33.04H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.50 (m, 32.54H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 9 (4):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.07 - 5.48 (m, 13.74H, H-i, H-h), 5.20 - 4.95 (s, 3.31H, H-2), 4.92 - 4.77 (s, 7.29H, H-9, H-a), 4.54 - 4.34 (s, 7.00H, H-g), 4.28 - 3.47 (m, 35.09H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.29 - 0.48 (m, 19.49H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

**PRX 9 (5):**  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.98 - 5.61 (m, 14.10H, H-i, H-h), 5.26 - 4.99 (s, 1.89H, H-2), 4.98 - 4.84 (s, 7.12H, H-9, H-a), 4.61 - 4.44 (s, 7.00H, H-g), 4.23 - 3.55 (m, 30.18H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.35 - 0.50 (m, 17.43H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

## 8 Präparativer Teil

FTIR (ATR):

PRX **9 (1-5)**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000  $\nu$ (O-H), 2922  $\nu$ (C-H), 1718  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=C),  
1024  $\nu$ (O-C-O)

Polarimetrie:

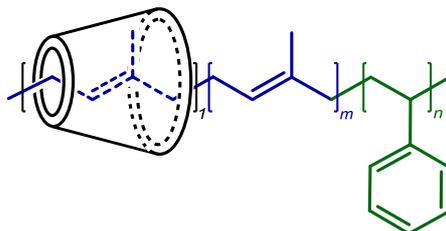
PRX <b>9 (1)</b>	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	8,70	0,097	0,1	6,95	79,9
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	1,33	0,056	1	0,35	26,2
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					53,7

PRX <b>9 (2)</b>	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	7,16	0,074	0,1	5,30	74,1
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	1,04	0,038	1	0,24	22,7
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					51,4

PRX <b>9 (3)</b>	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	6,14	0,058	0,1	4,16	67,7
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	0,90	0,028	1	0,18	19,3
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					48,4

PRX <b>9 (4)</b>	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	9,74	0,090	0,1	6,45	66,2
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	0,99	0,064	1	0,40	40,4
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					25,8

PRX <b>9 (5)</b>	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	d [dm]	C <sub><math>\beta</math>-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
$\beta$ -CD <sub>gesamt</sub>	7,77	0,096	0,1	6,88	88,5
$\beta$ -CD <sub>frei</sub>	1,20	0,15	1	0,94	77,7
$\beta$ -CD <sub>aufgefädelt</sub>					10,8

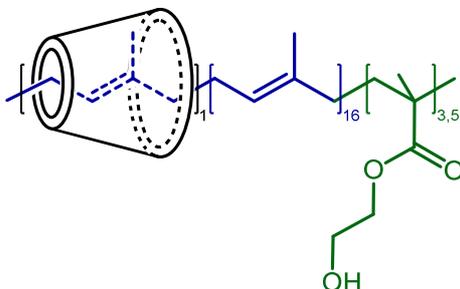
**PRX 16 [Polyisopren-co-Styrol]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]**

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Septum und KPG-Rührer wurden 0,092 g (0,028 mmol, 0,6 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 51,0 g (44,9 mmol, 1 Äq.)  $\beta$ -CD vorgelegt und in 250 ml Wasser suspendiert. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,023 ml (2,3 mmol, 0,05 Äq.) frisch destilliertes Styrol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 2,25 ml (2,25 mmol, 0,5 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden auf 40 °C erwärmt.

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser verdünnt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde anschließend mit warmem Wasser nachgewaschen und das Produkt gefriergetrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff (7,44 g, 14,1 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

## 8.2 RAFT-Polymerisationen

### PRX 10 [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]



In ein 100 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 6,8 mg (0,021 mmol, 0,1 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 26,75 mg (0,095 mmol, 0,5 Mol-%) des RAFT-CTAs S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta$ -CD-Harnstofflösung (20,4 g  $\beta$ -CD, 17,97 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,24 ml (1,97 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 1,8 ml (17,99 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 120 Stunden auf 37 °C erwärmt. Die Mischung wurde zur Aufreinigung mit 300 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 400 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Rohprodukt wurde gefriergetrocknet. Es wurde ein gelblicher Feststoff (1,08 g, 8,5 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	7,30	0,080	0,1	5,73	78,5
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	0,96	0,032	1	0,51	52,5
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					26,1

Zur weiteren Aufreinigung wurden 1,00 g des Rohprodukts in 25 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 250 ml 0,1 M NaCl-Lösung

ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein gelblicher Feststoff (0,43 g, 4,5 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.96 - 5.41 (m, 13.98H, H-i, H-h), 5.20 - 4.89 (s, 7.90H, H-2), 4.87 - 4.70 (s, 8.15H, H-9, H-a), 4.70 - 4.65 (s, 0.86, H-3''), 4.62 - 4.57 (s, 0.83, H-3''), 4.52 - 4.36 (s, 7.00H, H-g), 4.26 - 3.45 (m, 37.04H, H-7, H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.26 - 0.60 (m, 74.08H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2920 ν(C-H), 1712 ν(C=O), 1644 ν(C=C), 1024 ν(O-C-O)

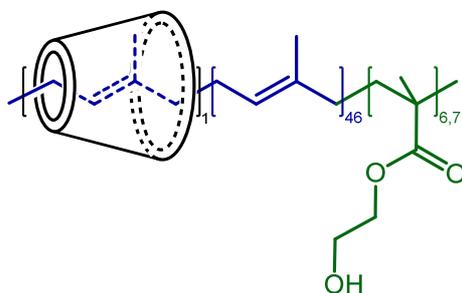
Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	7,51	0,055	0,1	3,94	52,5
β-CD <sub>frei</sub>	0,88	0,012	1	0,08	8,5
β-CD <sub>aufgefädelt</sub>					44,0

GPC: M<sub>w,PRX</sub> [kDa]: 29

M<sub>w,Polymer</sub> [kDa]: 15

### PRX 11 [Polyisopren-co-HEMA]-rotaxa-[β-CD]



In ein 100 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 12,3 mg (0,038 mmol, 0,2 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 21,4 mg (0,076 mmol, 0,4 Mol-%) des RAFT-CTA S,S'-Bis(α,α'-dimethyl-α''-essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) vorgelegt und in 100 ml einer β-CD-Harnstofflösung (20,4 g β-CD, 17,97 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff)

## 8 Präparativer Teil

gelöst. Zu der wässrigen Lösung wurden 0,22 ml (1,81 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült und auf 37 °C erwärmt. Nach 24 Stunden wurden der Reaktion 1,8 ml (17,99 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Gemisch für weitere 168 Stunden bei 37 °C gerührt.

Die Mischung wurde zur Aufreinigung mit 300 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 400 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Rohprodukt wurde gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (1,77 g, 8,1 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

### Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	17,89	0,223	0,1	15,99	89,4
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,84	0,254	1	1,58	85,9
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					3,5

Zur weiteren Aufreinigung wurden 1,48 g des Rohprodukts in 75 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 750 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (0,23 g, 1,0 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

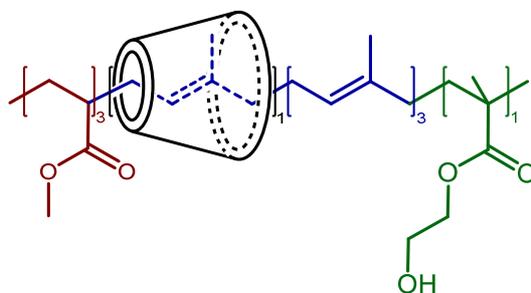
$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ /ppm (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.92 - 5.53 (m, 14.18H, H-i, H-h), 5.37 - 4.85 (s, 30.76H, H-2), 4.84 - 4.74 (m, 9.64H, H-9, H-a), 4.71 - 4.65 (s, 1.96H, H-3''), 4.64 - 4.59 (s, 1.90H, H-3'''), 4.52 - 4.34 (s, 7.00H, H-g), 4.20 - 3.46 (m, 40.51H, H-7, H-7', H-8, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.30 - 0.59 (m, 262.59H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu$ (O-H), 2932  $\nu$ (C-H), 1709  $\nu$ (C=O), 1641  $\nu$ (C=C), 1025  $\nu$ (O-C-O)

## Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	7,53	0,024	0,1	1,72	22,8
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	0,81	0,002	1	0,01	1,5
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					21,3

GPC:  $M_{w,\text{PRX}}$  [kDa]: 63  
 $M_{w,\text{Polymer}}$  [kDa]: 49

**PRX 12 [Polyisopren-co-MA-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta\text{-CD}$ ]**

In ein 100 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 6,8 mg (0,021 mmol, 0,1 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 26,75 mg (0,095 mmol, 0,5 Mol-%) des RAFT-CTAs S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta\text{-CD}$ -Harnstofflösung (20,4 g  $\beta\text{-CD}$ , 17,97 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Zu der wässrigen Mischung wurden 0,24 ml (1,97 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes HEMA zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 1,6 ml (17,65 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Methylacrylat und 1,8 ml (17,99 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 120 Stunden auf 37 °C erwärmt.

Die Mischung wurde zur Aufreinigung mit 300 ml destilliertem Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 400 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Rohprodukt wurde gefriergetrocknet. Es wurde ein gelblicher Feststoff (5,94 g, 25,4 Gew.-% $_{\text{Feed}}$ ) erhalten.

## 8 Präparativer Teil

### Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	9,31	0,107	0,1	7,67	82,4
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,01	0,050	1	0,31	30,9
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					51,5

Zur weiteren Aufreinigung wurden 5,90 g des Rohprodukts in 50 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 500 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein gelblicher Feststoff (3,02 g, 12,9 Gew.-% $_{\text{Feed}}$ ) erhalten.

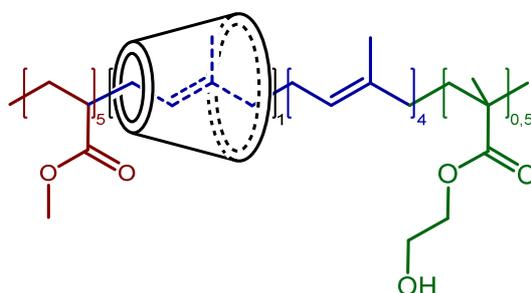
$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ ) = 6.29 - 5.29 (m, 14.00H, H-i, H-h), 5.21 - 4.94 (s, 3.74H, H-2), 4.91 - 4.70 (s, 7.10H, H-9, H-a), 4.70 - 4.66 (s, 0.35H, H-3''), 4.62 - 4.58 (s, 0.28 H, H-3'''), 4.56 - 4.29 (s, 7.00H, H-g), 4.22 - 3.38 (m, 41.31H, H-7, H-8, H-12, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.31 - 0.61 (m, 40.05H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6, H-10, H-11)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu(\text{O-H})$ , 2920  $\nu(\text{C-H})$ , 1724  $\nu(\text{C=O})$ , 1020  $\nu(\text{O-C-O})$

### Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	9,65	0,087	0,1	6,24	64,6
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,12	0,001	1	0,01	< 1
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					63,6

GPC:  $M_{w,\text{PRX}}$  [kDa]: 66  
 $M_{w,\text{Polymer}}$  [kDa]: 24

PRX 13 [Polyisopren-co-MA-co-HEMA]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]

In einen 1400 ml Reaktor mit Kühlmantel und Thermostat wurden 1300 ml einer  $\beta$ -CD-Harnstofflösung (265,2 g  $\beta$ -CD, 233,7 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 2,9 ml (23,8 mmol, 0,1 Äq.) frisch destilliertes und entgastes HEMA zugegeben. Die Lösung wurde anschließend für 1,5 Stunden bei 500 rpm gerührt und auf 37 °C erwärmt. Der Gasdruck ( $N_2$ ) im Reaktor wurde auf 2 bar eingestellt. Anschließend wurden 21,2 ml (233,9 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes und entgastes Methylacrylat und 23,4 ml (233,6 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes und entgastes Isopren zugegeben. Die Mischung wurde bei 2 bar Gasdruck ( $N_2$ ) eine Stunde bei 500 rpm gerührt. Anschließend wurden 20 ml einer mit Stickstoff gespülten Lösung aus 79,7 mg (0,25 mmol, 0,1 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 347,9 mg (1,23 mmol, 0,5 Mol-%) des RAFT-CTA S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) dem Reaktionsgemisch zugegeben und für 162 Stunden bei 37 °C, 2 bar Gasdruck und 500 rpm gerührt. Von der Reaktion wurden in regelmäßigen Abständen Proben zur Reaktionsverfolgung entnommen.

Die Mischung wurde nach Abschluss der Reaktion zunächst über einen Büchnertrichter abfiltriert und trocken gesaugt. Der Filterkuchen wurde anschließend mit 1 l destilliertem Wasser versetzt und bei 90 °C für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Mischung erneut über einen Büchnertrichter abfiltriert und das Rohprodukt gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (105,53 g, 34,7 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

## Polarimetrie:

	$C_{\text{Probe}}$ [mg/ml]	$\alpha$ [+°]	$d$ [dm]	$C_{\beta\text{-CD}}$ [mg/ml]	$w$ [%]
$\beta\text{-CD}_{\text{gesamt}}$	3,00	0,310	1	2,22	74,1
$\beta\text{-CD}_{\text{frei}}$	1,91	0,056	1	0,35	18,3
$\beta\text{-CD}_{\text{aufgefädelt}}$					55,5

## 8 Präparativer Teil

Zur weiteren Aufreinigung wurden 20,01 g des Rohprodukts in 900 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polyrotaxan wurde anschließend aus 9000 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (12,29 g, 21,3 Gew.-%<sub>Feed</sub>) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 6.19 - 5.44 (m, 14.32H, H-i, H-h), 5.18 - 4.97 (s, 3.17H, H-2), 4.96 - 4.66 (s, 7.27H, H-9, H-a), 4.65 - 4.31 (s, 7.00H, H-g), 4.21 - 3.39 (m, 39.90H, H-7, H-8, H-12, H-b, H-c, H-d, H-e), 2.40 - 0.25 (m, 34.41H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6, H-10, H-11)

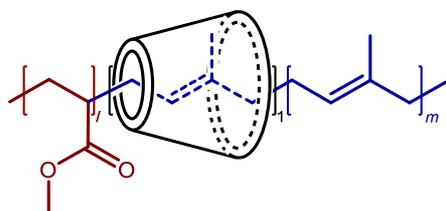
<sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 60 °C) = 175.0 (C-8, C13), 134.0 (C-2'), 132.5 (C-2), 125.8 (C-3', i-MA), 125.3 (C-3'), 123.62 (C-3, i-MA), 123.1 (C-3), 102.1 (C-a), 81.4 (C-d), 72.9 - 71.6 (C-b, C-c, C-e), 65.4 (C-15), 59.5 (C-f), 51.0 - 50.7 (C-9), 42.8 (C-7), 41.8 (C-6), 41.1 (C-11), 38.6 - 37.3 (C-1, i-MA) 36.4 (C-10), 33.8 (C-14), 31.3 (C-1'), 29.9 (C-1, C-1' i-MA), 25.9 (C-4 i-MA), 25.7 - 25.4 (C-4, C-4'), 25.0 (C-4' i-MA), 22.7 (C-5'), 22.6 (C-5' i-MA), 15.2 (C-5, C-5', i-MA)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000 ν(O-H), 2920 ν(C-H), 1727 ν(C=O), 1650 ν(C=C), 1020 ν(O-C-O)

### Polarimetrie:

	C <sub>Probe</sub> [mg/ml]	α [+°]	d [dm]	C <sub>β-CD</sub> [mg/ml]	w [%]
β-CD <sub>gesamt</sub>	3,12	0,279	1	2,00	64,1
β-CD <sub>frei</sub>	1,92	0,002	1	0,01	< 1
β-CD <sub>aufgefädelt</sub>					63,1

GPC: M<sub>w,PRX</sub> [kDa]: 89  
M<sub>w,Polymer</sub> [kDa]: 32

**PRX 15 [Polyisopren-co-MA]-rotaxa-[ $\beta$ -CD]**

In ein 100 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden 6,1 mg (0,02 mmol, 0,1 Mol-%) des Initiators VA-044 sowie 26,75 mg (0,095 mmol, 0,5 Mol-%) des RAFT-CTA S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT) vorgelegt und in 100 ml einer  $\beta$ -CD-Harnstofflösung (20,4 g  $\beta$ -CD, 18,0 mmol, 1 Äq.; 8 M Harnstoff) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden 1,7 ml (18,7 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Methylacrylat und 1,8 ml (18,0 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 144 Stunden auf 37 °C erwärmt.

Die Mischung wurde zur Aufreinigung mit 300 ml Wasser versetzt, unter Rühren für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert. Der Rückstand wurde gesammelt, erneut in 400 ml Wasser aufgeschlämmt, für 15 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend heiß filtriert. Der Rückstand wurde in 50 ml DMSO gelöst und aus 500 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt und abgesaugt. Das Rohprodukt wurde gefriergetrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (365 mg, 12,9 Gew.-%) erhalten.

Zur weiteren Aufreinigung wurden 365 mg des Rohprodukts in 10 ml DMSO vollständig gelöst. Das Polymer wurde anschließend aus 100 ml 0,1 M NaCl-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gefriergetrocknet. Der Feststoff wurde erneut in Toluol gelöst und aus Diethylether ausgefällt, abzentrifugiert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (64 mg, 2,1 Gew.-%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 5.39 - 5.29 (s, 0.06H, H-2''), 5.25 - 5.04 (s, 1.00H, H-2), 4.95 - 4.58 (m, 0.49H, H-1', H-3''), 3.69 - 3.55 (m, 2.13H, H-12), 2.30 - 2.20, 2.19 - 1.86 (m, 4.94H, H-1, H-3, H-3', H-10), 1.76 - 1.48 (m, 6.27H, H-4, H-4', H-11), 1.30 - 1.11 (m, 3.48H, H-1''), 0.98 - 0.70 (m, 2.51H, H-4'')

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm}$  (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C) = 176.2 (C-8), 135.7 (C-2, C-2'), 124.2 (C-3), 51.2 (C-9), 43.7 (C-7), 42.8 (C-6), 39.9 - 39.6 (C-1), 38.4 (C-1 i-MA) 31.8 - 31.6 (C-1'), 30.8 (C-1' i-MA) 26.6 (C-4, C-4', i-MA), 25.7 (C-4'), 25.5 (C-4' i-MA), 23.4 (C-5'), 23.2 (C-5' i-MA), 15.9 (C-5), 15.6 (C-5, i-MA)

### 8.3 Derivatisierte Polyrotaxane

#### PRX 7 (1-5)-Acetat

100 mg des jeweiligen Polyrotaxans **7 (1-5)** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu den Mischungen jeweils 820  $\mu\text{l}$  (8,7 mmol, 14 Äq. pro AGU) Acetanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde jeweils aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2930  $\nu(\text{C-H})$ , 1738  $\nu(\text{C=O})$ , 1654  $\nu(\text{C=C})$ , 1366  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1219  $\nu(\text{C-O})$ , 1021  $\nu(\text{O-C-O})$

PRX	7 (1)-Ac	7 (2)-Ac	7 (3)-Ac	7 (4)-Ac	7 (5)-Ac
DS/AGU	2,6	2,7	2,6	2,6	2,5
$M_w$ [kDa]	464	368	260	432	255
$M_n$ [kDa]	216	146	119	167	120
$\bar{D}$	2,1	2,5	2,2	2,6	2,1

#### PRX 8 (1-5)-Acetat

100 mg des jeweiligen Polyrotaxans **8 (1-5)** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu den Mischungen jeweils 820  $\mu\text{l}$  (8,7 mmol, 14 Äq. pro AGU) Acetanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde jeweils aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

## 8 Präparativer Teil

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2930  $\nu(\text{C-H})$ , 1738  $\nu(\text{C=O})$ , 1654  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1366  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1219  $\nu(\text{C-O})$ , 1021  $\nu(\text{O-C-O})$

PRX	8 (1)-Ac	8 (2)-Ac	8 (3)-Ac	8 (4)-Ac	8 (5)-Ac
DS/AGU	2,8	2,8	2,6	2,6	2,8
$M_w$ [kDa]	513	406	427	321	153
$M_n$ [kDa]	194	177	139	124	34
$\bar{D}$	2,6	2,3	3,1	2,6	4,5

### PRX 9 (1-5)-Acetat

100 mg des jeweiligen Polyrotaxans **9 (1-5)** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu den Mischungen jeweils 820  $\mu\text{l}$  (8,7 mmol, 14 Äq. pro AGU) Acetanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde jeweils aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2942  $\nu(\text{C-H})$ , 1733  $\nu(\text{C=O})$ , 1647  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1369  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1219  $\nu(\text{C-O})$ , 1021  $\nu(\text{O-C-O})$

PRX	9 (1)-Ac	9 (2)-Ac	9 (3)-Ac	9 (4)-Ac	9 (5)-Ac
DS/AGU	2,6	2,5	2,8	2,8	-
$M_w$ [kDa]	258	93	48	67	-
$M_n$ [kDa]	101	34	18	26	-
$\bar{D}$	2,6	2,7	2,7	2,6	-

### PRX 18 (Acetat aus PRX 5)

208 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 10 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend

wurden zu der Mischung 2,4 ml (25,0 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 24 Stunden bei 40 °C gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran und Abtrennen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde ein transparenter Film (37,6 mg, 13,6 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2927  $\nu$ (C-H), 1737  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=C), 1366  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1223  $\nu$ (C-O), 1020  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU:	2,5 (IR)	GPC:	M <sub>w</sub> [kDa]:	308
	2,4 ( <sup>1</sup> H-NMR)		M <sub>n</sub> [kDa]:	92
			$\bar{D}$ :	3,3

### PRX 19 (Propionat aus PRX 12)

200 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **12** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 10 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 4,5 ml (35 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Propionsäureanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein harter weißer Feststoff (62,9 mg, 20,5 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2944  $\nu$ (C-H), 1733  $\nu$ (C=O), 1637  $\nu$ (C=C), 1351  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1159  $\nu$ (C-O), 1021  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 2,4 (IR)

### PRX 20 (Butyrat aus PRX 12)

200 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **12** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 10 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 5,9 ml (35 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Propionsäureanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein transparenter Film (113,2 mg, 33,9 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2934  $\nu$ (C-H), 1733  $\nu$ (C=O), 1654  $\nu$ (C=C),  
1366  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1159  $\nu$ (C-O), 1021  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 2,4 (IR)

### PRX 21 (Hexanoat aus PRX 12)

200 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **12** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 10 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 8,1 ml (35 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Hexansäureanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein hochviskoser, gelblich transparenter Film (205,0 mg, 50,8 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2930  $\nu$ (C-H), 1733  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=C),  
1366  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1159  $\nu$ (C-O), 1025  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 2,6 (IR)

### PRX 22 (Butyrat aus PRX 13)

2 g des aufgereinigten Polyrotaxans **13** wurden in einem 200 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 70 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 51 ml (311 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Propionsäureanhydrid gegeben und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 1000 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 1000 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelb-brauner kristallartiger Feststoff (2,78 g, 86,0 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3500  $\nu$ (O-H), 2940  $\nu$ (C-H), 1733  $\nu$ (C=O), 1363  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1160  $\nu$ (C-O), 1033  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 2,9 (IR)

### PRX 23 (Acetat aus PRX 5)

500 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 25 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 5,5 ml (58,4 mmol, 13 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran und Abtrennen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde ein transparenter Film (286,5 mg, 42,4 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2936  $\nu$ (C-H), 1737  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=C), 1369  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1219  $\nu$ (C-O), 1020  $\nu$ (O-C-O)

---

DS/AGU:	2,8 (IR)	GPC:	M <sub>w</sub> [kDa]:	131
			M <sub>n</sub> [kDa]:	42
			Đ:	3,1

### PRX 24 (Acetat aus PRX 5)

1014 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** wurden in einem 100 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 50 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 11 ml (116 mmol, 13 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden der Reaktionslösung zusätzliche 3 ml (32 mmol) Acetanhydrid zugegeben und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 500 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran und Abtrennen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde ein weißer Feststoff (506,8 mg, 37,0 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2927  $\nu$ (C-H), 1737  $\nu$ (C=O), 1644  $\nu$ (C=C),  
1365  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1223  $\nu$ (C-O), 1023  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU:	2,8 (IR)	GPC:	M <sub>w</sub> [kDa]:	211
			M <sub>n</sub> [kDa]:	56
			Đ:	3,7

### PRX 25 (Acetat aus PRX 6)

150 mg des Polyrotaxans **6** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 7,5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 2,3 ml (24,3 mmol, 15 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 24 Stunden bei 40 °C gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 100 ml kaltem Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde in Tetrahydrofuran gelöst und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Es wurde ein transparenter Film (176,9 mg, 87,1 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3050  $\nu(\text{O-H})$ , 2927  $\nu(\text{C-H})$ , 1734  $\nu(\text{C=O})$ , 1647  $\nu(\text{C=C})$ , 1368  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1219  $\nu(\text{C-O})$ , 1020  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU:	2,3 (IR)	GPC:	$M_w$ [kDa]:	287
			$M_n$ [kDa]:	135
			$\mathcal{D}$ :	2,1

### PRX 26 (Acetat aus PRX 10)

500 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **10** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 25 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 1,9 ml (20 mmol, 14 Äq. pro AGU) Acetanhydrid gegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend zur besseren Verarbeitbarkeit direkt in THF gelöst.

Zu analytischen Zwecken wurde ein Teil der Lösung eingeeengt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2934  $\nu(\text{C-H})$ , 1734  $\nu(\text{C=O})$ , 1658  $\nu(\text{C=C})$ , 1369  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1223  $\nu(\text{C-O})$ , 1021  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU:	2,2 (IR)	GPC:	$M_w$ [kDa]:	37
			$M_n$ [kDa]:	15
			$\mathcal{D}$ :	2,5

**PRX 27 (Acetat aus PRX 11)**

50 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **11** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 2,5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 0,3 ml (3,2 mmol, 15 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 25 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 25 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (37,9 mg, 64,9 Gew.-%) erhalten.

DS/AGU:	2,8 (IR)	GPC:	$M_w$ [kDa]:	440
			$M_n$ [kDa]:	223
			$\bar{D}$ :	2,0

**PRX 28 (Acetat aus PRX 12)**

500 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **12** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 25 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 2,3 ml (24 mmol, 14 Äq. pro AGU) Acetanhydrid gegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 200 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend zur besseren Verarbeitbarkeit direkt in THF gelöst. Zu analytischen Zwecken wurde ein Teil der Lösung eingeeengt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2950  $\nu$ (C-H), 1733  $\nu$ (C=O), 1658  $\nu$ (C=C), 1366  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1223  $\nu$ (C-O), 1021  $\nu$ (O-C-O)

---

DS/AGU:	2,6 (IR)	GPC:	M <sub>w</sub> [kDa]:	95
			M <sub>n</sub> [kDa]:	38
		Đ:		2,5

### PRX 29 (Acetat aus PRX 13)

500 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **13** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 25 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 7,1 ml (75 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in THF gelöst und erneut aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend zur besseren Verarbeitbarkeit direkt in THF gelöst.

Zu analytischen Zwecken wurde ein Teil der Lösung eingeengt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3100  $\nu$ (O-H), 2942  $\nu$ (C-H), 1730  $\nu$ (C=O), 1642  $\nu$ (C=C), 1369  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1223  $\nu$ (C-O), 1021  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU:	2,8 (IR)	GPC:	M <sub>w</sub> [kDa]:	126
			M <sub>n</sub> [kDa]:	58
			Đ:	2,2

### PRX 30 (Acetat aus PRX 5)

250 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 10 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend wurden zu der Mischung 4,5 ml (47,6 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 24 Stunden bei 40 °C gerührt. Während der Reaktion wurden zur Fortschrittskontrolle der Reaktion regelmäßig Proben durch das Septum entnommen. Das modifizierte Polyrotaxan wurde jeweils aus 50 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde in THF gelöst, erneut

aus 50 ml kaltem Methanol gefällt, der Überstand abzentrifugiert und dekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran und Einengen im Rotationsverdampfer wurde jeweils ein transparenter Film erhalten. Die Ausbeute wurde aufgrund der Probenahme zur Untersuchung der Kinetik nicht bestimmt.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2930  $\nu(\text{C-H})$ , 1734  $\nu(\text{C=O})$ , 1652  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1370  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1228  $\nu(\text{C-O})$ , 1022  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU: 2,8 (IR)

### **PRX 31 (Acetat aus PRX 5)**

250 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** und 5,0 mg Kaliumcarbonat (2 Gew.-%) wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 5 ml trockenem DMSO vollständig gelöst. Anschließend wurden zu der Lösung 480  $\mu\text{l}$  (5,2 mmol, 2,3 Äq. pro Hydroxylgruppe) Vinylacetat gegeben und 70 Stunden bei 40 °C gerührt.

Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 250 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde in 10 ml THF gelöst, aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde erneut in THF gelöst und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Es wurde ein transparenter Film (71,2 mg, 21,2 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2927  $\nu(\text{C-H})$ , 1737  $\nu(\text{C=O})$ , 1644  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1366  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1223  $\nu(\text{C-O})$ , 1020  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU: 2,5 (IR)

### **PRX 32 (Butyrat aus PRX 5)**

250 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** und 5,0 mg Kaliumcarbonat (2 Gew.-%) wurden in einem 25 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 5 ml

trockenem DMSO vollständig gelöst. Anschließend wurden zu der Lösung 660  $\mu\text{l}$  (5,2 mmol, 2,3 Äq. pro Hydroxylgruppe) Vinylbutyrat gegeben und 70 Stunden bei 40 °C gerührt. Während der Reaktion wurden zur Fortschrittskontrolle der Reaktion regelmäßig Proben durch das Septum entnommen. Das modifizierte Polyrotaxan wurde jeweils aus 50 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde in THF gelöst, erneut aus 50 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran und Einengen im Rotationsverdampfer wurde jeweils ein transparenter Film erhalten. Die Ausbeute wurde aufgrund der Probenahme zur Untersuchung der Kinetik nicht bestimmt.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3100  $\nu(\text{O-H})$ , 2934  $\nu(\text{C-H})$ , 1733  $\nu(\text{C=O})$ , 1642  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1365  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1164  $\nu(\text{C-O})$ , 1021  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU: 2,4 (IR)

### **PRX 33 (Butyrat aus PRX 4)**

100 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **4** und 2,0 mg  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (2 Gew.-%) wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 2 ml trockenem DMSO vollständig gelöst. Anschließend wurden 100  $\mu\text{l}$  (1,1 mmol, 2,3 Äq. pro AGU) Vinylbutyrat zugegeben und die Lösung 70 Stunden bei 40 °C gerührt. Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 20 ml Diethylether gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (85,7 mg, 71,1 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700 - 3000  $\nu(\text{O-H})$ , 2928  $\nu(\text{C-H})$ , 1719  $\nu(\text{C=O})$ , 1650  $\nu(\text{C=C})$ ,  
1371  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1232  $\nu(\text{C-O})$ , 1018  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU: 1,0 (IR)

### PRX 34 (Butyrat aus PRX 5)

100 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **5** und 2,0 mg Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (2 Gew.-%) wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 2 ml trockenem DMSO vollständig gelöst. Anschließend wurden 90 µl (0,7 mmol, 2,3 Äq. pro AGU) Vinylbutyrat zugegeben und die Lösung 70 Stunden bei 40 °C gerührt. Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Rückstand wurde zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein beiger, gummiartiger Feststoff (92,5 mg, 75,2 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3700 - 3000  $\nu$ (O-H), 2920  $\nu$ (C-H), 1727  $\nu$ (C=O), 1650  $\nu$ (C=C),  
1366  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1156  $\nu$ (C-O), 1020  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 1,0 (IR)

### PRX 35 (Carbamat aus PRX 13)

400 mg des aufgereinigten Polyrotaxans **13** wurden in einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum unter Stickstoff in 8 ml trockenem DMSO vollständig gelöst. Anschließend wurden zu der Lösung 1,5 ml (13 mmol, 3 Äq. pro Hydroxylgruppe) Butylisocyanat und 20 µl (0,14 mmol, 2 Gew.-%) Triethylamin gegeben. Die Lösung wurde zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend 72 Stunden bei 60 °C gerührt. Das modifizierte Polyrotaxan wurde aus 100 ml kaltem Methanol gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (178,3 mg, 24,2 Gew.-%) erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3501  $\nu$ (O-H), 3335  $\nu$ (N-H), 2934  $\nu$ (C-H), 1704  $\nu$ (C=O), 1526  
 $\delta$ (N-H), 1369  $\delta$ (-CH<sub>3</sub>), 1244  $\nu$ (C-O), 1156  $\nu$ (C-N), 1023  $\nu$ (O-C-O)

DS/AGU: 2,4 (IR)

## 8.4 Weitere Substanzen

### Polymer 14 [Polyisopren-co-MA]

In einen 250 ml Rundkolben mit Septum wurden unter Stickstoffatmosphäre 20,5 mg (0,125 mmol, 0,4 Mol-%) AIBN vorgelegt und in 95 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung wurden 3 ml (33,1 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Methylacrylat und 3,3 ml (32,9 mmol, 1 Äq.) frisch destilliertes Isopren zugegeben (5 Gew.-% Lösung) und 96 Stunden bei 60 °C gerührt.

Anschließend wurden das Lösemittel sowie das überschüssige Monomer am Rotationsverdampfer abgetrennt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein grauer Feststoff (309,5 mg, Gew.-%) erhalten.

Zur weiteren Aufreinigung wurde das Polymer in 10 ml THF gelöst und aus 100 ml Diethylether ausgefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein grauer Feststoff (220,1 mg, 4,3 Gew.-%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 5.43 - 5.35 (s, 0.03H, H-2''), 5.28 - 5.00 (s, 1.00H, H-2), 4.98 - 4.60 (m, 0.16H, H-1', H-3''), 3.73 - 3.52 (m, 1.80H, H-12), 2.41 - 2.23 (m, 0.83H, H-10), 2.22 - 1.87 (m, 3.62H, H-1, H-3, H-3'), 1.80 - 1.51 (m, 4.31H, H-4, H-4', H-11), 1.38 - 1.19 (m, 0.71H, H-1''), 1.01 - 0.79 (m, 0.34H, H-4'')

<sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) = 173.4 (C-8), 135.7 (C-2, C-2'), 126.8 (C-3' i-MA), 125.5 (C-3'), 124.2 (C-3 i-MA), 123.5 (C-3), 51.2 (C-9), 43.8 (C-7), 42.8 (C-6), 39.7 - 39.6 (C-1), 38.5 (C-1 i-MA), 32.0 - 31.7 (C-1'), 30.8 (C-1' i-MA), 26.7 - 26.3 (C-4, C-4'), 25.8 (C-4 i-MA, C-4' i-MA), 23.4 (C-5'), 23.2 (C-5' i-MA), 16.0 (C-5), 15.7 (C-5 i-MA)

\*i-MA: Heterodyade des Isoprens.

### TA-β-CD 17 (Peracetyliertes β-CD)

In einem 10 ml Schraubdeckelglas mit Septum wurden unter Stickstoff 100 mg (0,09 mmol) trockenes β-CD in 5 ml trockenem Pyridin suspendiert. Anschließend

wurden zu der Mischung 2,5 ml (26 mmol, 14 Äq. pro Hydroxylgruppe) Acetanhydrid gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das modifizierte  $\beta$ -CD wurde aus 50 ml kaltem Wasser gefällt, zentrifugiert, der Überstand dekantiert, der Rückstand in DMSO gelöst und erneut aus 50 ml kaltem Wasser gefällt, zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff (76,8 mg, 43,2 Gew.-%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) = 5.30 (dd, 7.07H, H-c), 5.09 (d, 7.0H, H-a), 4.81 (dd, 6.95H, H-b), 4.58 (dd, 7.18H, H-f<sub>1</sub>), 4.28 (dd, 7.15H, H-f<sub>2</sub>), 4.16 (dd, 7.11H, H-e), 3.72 (dd, 7.30H, H-d), 2.14 (s, 20.93H, Me-f), 2.11 (s, 20.98H, Me-b), 2.06 (s, 20.69H, Me-c)

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2953  $\nu(\text{C-H})$ , 1734  $\nu(\text{C=O})$ , 1210  $\nu(\text{C-O})$ , 1027  $\nu(\text{O-C-O})$

DS/AGU: 3,0 (IR)  
3,0 ( $^1\text{H-NMR}$ )

### SRM 36 (vernetzt aus PRX 22)

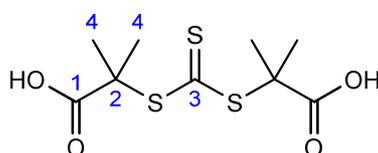
Zu einer Lösung aus 0,1 g **22** in 0,5 ml Chloroform (0,2 g/ml) wurden 2 mg DABCO (2 Gew.-%) sowie 10  $\mu\text{l}$  HMDI (0,6 mmol, 1,1 eq/ $\beta$ -CD) hinzugefügt und die Lösung gut durchmischt. Mit einer Pipette wurden 100  $\mu\text{l}$  der Lösung auf ein Substrat aus eloxiertem Aluminium aufgetragen und das überschüssige Lösemittel bei Raumtemperatur abgedampft. Anschließend wurde das Substrat mit der erzeugten Schicht für 30 Minuten auf 60 °C, danach für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Es wurde eine glatte, gelbliche Beschichtung erhalten.

FTIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3700-3000  $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{N-H})$ , 2940  $\nu(\text{C-H})$ , 1733  $\nu(\text{C=O})$ , 1526  $\delta(\text{N-H})$ , 1363  $\delta(-\text{CH}_3)$ , 1160  $\nu(\text{C-O})$ , 1033  $\nu(\text{O-C-O})$

## $\beta$ -CD-Isopren-Komplex

In einem Schraubdeckelglas mit Septum wurden zu 100 ml einer konzentrierten  $\beta$ -CD-Lösung (18,5 g/L, 1 Äq) unter kräftigem Rühren 0,17 ml (1 Äq) Isopren zugegeben und die Mischung eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung gefriergetrocknet und die Struktur mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht.

## S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat) (BDAT)



In einem 2000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 35 ml (0,58 mol) Schwefelkohlenstoff, 160 ml (2,0 mol) Chloroform, 42 ml (0,57 mol) Aceton und 2,42 g (7,13 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 120 ml n-Hexan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde mit Hilfe eines Eisbads gekühlt und 180 ml Natronlauge (50 %) über 90 Minuten zugetropft. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Bildung eines gelben Feststoffs gerührt. Der Feststoff wurde anschließend durch Zugabe von 900 ml Wasser wieder gelöst. Die wässrige Phase wurde mit 120 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, 30 Minuten gerührt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, anschließend mit 100 ml eines Gemisches Toluol/Aceton (4:1) gewaschen und im Vakuumofen bei 45 °C über Nacht getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff (10,88 g, 6,6 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (400.1 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ , 25 °C) = 12.80 (s, 2H, H-1), 1.59 (s, 12H, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (100.6 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ , 25 °C) = 25.6 (C-4), 56.8 (C-2), 173.6 (C-1), 219.6 (C-3)

## 9 Abkürzungsverzeichnis

### Allgemein

°	Winkel [Grad]
°C	Grad Celsius
$\alpha$	Drehwinkel [°]
$[\alpha]_D^{25}$	spezifischer Drehwinkel bei 589 nm und 25 °C [° ml g <sup>-1</sup> dm <sup>-1</sup> ]
Å	Ångström [1 Å = 0,1 nm]
Abb.	Abbildung
AGU	Anhydroglucoseeinheit
Äq.	Äquivalent
ATR	attenuated total reflection
ATRP	atom transfer radical polymerisation
$\beta$	Massenkonzentration [g/ml]
bzw.	beziehungsweise
c	Stoffmengenkonzentration [mol/L]
cm	Zentimeter
COSY	Correlated spectroscopy
CRP	kontrollierte radikalische Polymerisation (controlled radical polymerisation)
CTA	Kettenübertragungsmittel (chain transfer agent)
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\bar{D}$	Polydispersitätsindex (PDI)
d	Küvettenlänge [dm]
D	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
Da	Dalton (1 Da = 1 g/mol)
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
dm	Dezimeter
DOSY	diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy
DS	Substitutionsgrad (degree of substitution)
FRP	freie radikalische Polymerisation (free radical polymerisation)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
i	Dyaden bezogen auf Isopren
ITC	isotherme Titrationskalorimetrie (isothermal titration calorimetry)
k	Geschwindigkeitskonstante
k	Kilo
l	Liter
µl	Mikroliter
M	Stoffmengenkonzentration [mol/L]
<i>M</i>	molare Masse [g/mol]
<i>M<sub>w</sub></i>	Gewichtsmittel [g/mol]

## 9 Abkürzungsverzeichnis

---

$M_n$	Zahlenmittel [g/mol]
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
Mol-%	Stoffmengenanteil
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]
n	Stoffmenge [mol]
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
$\Delta\epsilon_{\beta\text{-CD}}$	Auffädelungsgrad [Gew.-%]
PDI	Polydispersitätsindex
pK <sub>s</sub>	Säurekonstante
pK <sub>B</sub>	Basenkonstante
ppm	parts per million
PRX	Polyrotaxan
$r$	Copolymerisationsparameter
RAFT	reversible addition-fragmentation chain transfer
ROESY	rotating frame overhauser effect spectroscopy
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
s	Sekunde
s.	siehe
SRG	slide-ring gel
SRM	slide-ring material
$\theta$	Beugungswinkel
vgl.	vergleiche
$x$	Molenbruch
$X$	Komponente
XRD	Röntgendiffraktometrie

### Substanzen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BDAT	S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -essigsäure)-trithiocarbonat
CCl <sub>4</sub>	Tetrachlorkohlenstoff
$\alpha$ -CD	$\alpha$ -Cyclodextrin
$\beta$ -CD	$\beta$ -Cyclodextrin
$\gamma$ -CD	$\gamma$ -Cyclodextrin
CDCl <sub>3</sub>	deutერიertes Chloroform
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Triethylendiamin)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d <sub>6</sub>	deutერიertes Dimethylsulfoxid
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat

## 9 Abkürzungsverzeichnis

---

HMDI	Hexamethylendiisocyanat
MA	Methylacrylat
MESNA	Natrium-2-sulfanylethansulfonat
NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEG-MA	Poly(ethylenglykol)-monomethylether-methacrylat
PMA	Polymethylacrylat
PPG	Poly(propylenglykol)
RAMEB	randomly methylated $\beta$ -cyclodextrin
TA- $\beta$ -CD	Triacetyl- $\beta$ -Cyclodextrin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
VA-044	2,2'-Azobis(2-(2-imidazolin-2-yl)propan)dihydrochlorid

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Grundlegender Aufbau von Rotaxanen und Polyrotaxanen.....	1
Abb. 2: Strukturformeln von $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Cyclodextrin.....	2
Abb. 3: Schematische Darstellung einer mehrstufigen Polyrotaxansynthese mit endständigen Stoppern.....	3
Abb. 4: Strukturformeln des 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren) sowie der <i>cis</i> -1,4-, <i>trans</i> -1,4-, 1,2- und 3,4-Verknüpfung des Polyisoprens. ....	5
Abb. 5: Schematische Darstellung des Wirt-Gast-Komplexes von RAMEB mit Isopren in wässriger Lösung. ....	6
Abb. 6: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation von Polyisopren mit Styrol in der Kavität von RAMEB in wässriger Lösung nach <i>Kali et al.</i> ....	7
Abb. 7: Anhydroglucoseeinheit (AGU) der Cyclodextrine.....	11
Abb. 8: Schematische Darstellung eines SRM mit beweglich vernetzten CDs (Flaschenzug-Effekt). <sup>[124]</sup> ....	13
Abb. 9: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation des $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes mit Styrol.....	17
Abb. 10: 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044). ....	18
Abb. 11: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans 1 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren und Styrol, hergestellt durch FRP in wässriger Suspension. ....	19
Abb. 12: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans 2 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren und Styrol, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung. ....	20
Abb. 13: Die wasserlöslichen Monomere NIPAM und HEMA als Stoppergruppen.....	21
Abb. 14: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation des $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes mit HEMA. ....	21
Abb. 15: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Polyrotaxans 3 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung. ....	22
Abb. 16: Abnahme des freien $\beta$ -CDs durch Behandlung mit Ultraschall bei 60 °C für Polyrotaxan 4. ....	25
Abb. 17: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des aufgereinigten Polyrotaxans 4 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung.....	26
Abb. 18: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des aufgereinigten Polyrotaxans 5 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch FRP in 8 M Harnstofflösung.....	27
Abb. 19: Verknüpfungsarten des Polyisoprens.....	27
Abb. 20: Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 5.....	29
Abb. 21: Wasserlösliches Monomer Methylacrylat und dessen Polymer.....	31
Abb. 22: Geschwindigkeitskonstanten und Kettenwachstumsschritte der radikalischen Copolymerisation....	31
Abb. 23: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Polyrotaxans 6 (DMSO-d <sub>6</sub> ) mit $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch FRP in 8 M Harnstofflösung.....	33
Abb. 24: IR-Spektren der Polyrotaxane 6 und 5. ....	34
Abb. 25: Schematische Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 6. ....	36
Abb. 26: Gleichung der Kettenübertragungsreaktion ( $k_{tr}$ : Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung). ....	37
Abb. 27: Ausgewählte CTAs zur Reduktion der molaren Masse binärer Polyrotaxane (FRP).....	38
Abb. 28: Molare Massen der Polymerketten als Funktion des CTA/Monomer-Verhältnisses. ....	41
Abb. 29: Bestimmung von $C_{CTA}$ (Mayo-Plot) für a) CCl <sub>4</sub> und b) MESNA (pH 8). ....	42
Abb. 30: Bestimmung von $C_{CTA}$ (Mayo-Plot) für c) MESNA (pH 5) und d) BDAT. ....	43

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 31: Reaktionsgleichung der RAFT-Polymerisation (1) mit Hauptgleichgewichtsreaktion (2).....	45
Abb. 32: RAFT-CTA S,S'-Bis( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ -essigsäure)-trithiocarbonat (BDAT).....	46
Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans 10 (DMSO- $d_6$ ) mit $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.....	47
Abb. 34: Schematische Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 10.....	49
Abb. 35: Schematische Darstellung eines Polyrotaxans mit HEMA-Isopren-Blockcopolymer, hergestellt durch RAFT-Polymerisation.....	49
Abb. 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans 11 (DMSO- $d_6$ ) mit $\beta$ -CD, Isopren und HEMA, hergestellt als Blockcopolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.....	51
Abb. 37: Schematische Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 11.....	52
Abb. 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans 12 (DMSO- $d_6$ ) mit $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.....	55
Abb. 39: Schematische Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 12.....	56
Abb. 40: Polyrotaxan- bzw. Polymerausbeute für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit.....	58
Abb. 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyrotaxans 13 (DMSO- $d_6$ ) mit $\beta$ -CD, Isopren, MA und HEMA, hergestellt als statistisches Copolymer durch RAFT in 8 M Harnstofflösung.....	59
Abb. 42: Schematische Wiederholeinheit pro $\beta$ -CD des Polyrotaxans 13.....	61
Abb. 43: Gesamter Monomerumsatz sowie monomerspezifische Umsätze für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit ( $T_{1/2}$ : Monomer <sub>gesamt</sub> = 37,9 h, HEMA = 37,6 h, Isopren = 36,5 h, MA = 39,5 h).....	63
Abb. 44: GPC-Elutionskurven zur Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R.....	65
Abb. 45: Molare Massen der Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R als Funktion der Reaktionszeit.....	66
Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isopren-MA-Copolymers 14 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	69
Abb. 47: Partielles $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie DEPT 135-Spektrum des Isopren-MA-Copolymers 14 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	70
Abb. 48: Partielles $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Isopren-MA-Copolymers 14 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	71
Abb. 49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isopren-MA-Copolymers 15 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	73
Abb. 50: Partielles $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie DEPT 135-Spektrum des Copolymers 15 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	74
Abb. 51: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan 13 (60 °C; DMSO- $d_6$ ).....	76
Abb. 52: Vergrößertes $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie DEPT 135-Spektrum von Polyrotaxan 13 (60 °C; DMSO- $d_6$ ).....	76
Abb. 53: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan 13 mit Homodyaden für C-1' und C-4 (DMSO- $d_6$ ).....	77
Abb. 54: DOSY-Spektrum von Polyrotaxan 13 in DMSO.....	79
Abb. 55: „herringbone-structure“ des nativen $\beta$ -CDs. <sup>[187]</sup> .....	80
Abb. 56: Darstellung des $\beta$ -CD- <i>p</i> -Nitroacetanilid-Komplexes (a) sowie Projektion der c-Achse (b) und der b-Achse (c) der triklinen Kristallstruktur. <sup>[190]</sup> .....	81
Abb. 57: Kristallstrukturen des dimeren $\beta$ -CDs und dessen Wirt-Gast-Komplexen. <sup>[191]</sup> .....	82
Abb. 58: $\beta$ -CD-Tridecansäure-Komplex (2:1) in der „CH“ Kanalstruktur, umgeben von Wassermolekülen. <sup>[192]</sup> .....	82
Abb. 59: Diffraktogramme des $\beta$ -CD-Isopren-Komplexes sowie des nativen $\beta$ -CDs $\times$ 12H <sub>2</sub> O (CSD-Ref. BCDEXD05).....	83
Abb. 60: Diffraktogramm mit Fit und Residualkurve der Struktur P1 von Polyrotaxan 16.....	84
Abb. 61: Diffraktogramme des Polyrotaxans 16 sowie des $\beta$ -CD-Tridecansäure-Komplexes (CSD-Ref. SOBHUM).....	84
Abb. 62: Schematische Darstellung einer möglichen Makrostruktur des Polyrotaxans 13.....	87
Abb. 63: Schematische Darstellung einer DMSO Solvathülle am HEMA.....	88
Abb. 64: Reaktionsschema zur Veresterung der Hydroxylgruppen des $\beta$ -CDs mit Carbonsäureanhydriden.....	90
Abb. 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des peracetylierten TA- $\beta$ -CDs 17 ( $\text{CDCl}_3$ ).....	91
Abb. 66: IR-Spektren des nativen $\beta$ -CDs sowie des TA- $\beta$ -CDs (17).....	91

## 10 Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan 18 (acetyliert), hergestellt aus Polyrotaxan 5 ( $\text{CDCl}_3$ )	92
Abb. 68: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 5 sowie dessen acetylierter Spezies 18	93
Abb. 69: Entwicklung des Substitutionsgrades für die Umsetzung von 5 mit Acetanhydrid (30) in Pyridin als Funktion der Reaktionszeit bei Raumtemperatur ( $T_{1/2} = 3,3 \text{ h}$ )	96
Abb. 70: Schematische Darstellung der Ketenbildung am Beispiel des Essigsäureanhydrids	97
Abb. 71: Reaktionsschema zur Veresterung der Hydroxylgruppen des $\beta$ -CDs mit Carbonsäurevinylestern	99
Abb. 72: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 5 sowie dessen acetylierter Spezies 31	100
Abb. 73: Entwicklung des Substitutionsgrads für die Umsetzung von 5 mit Vinylbutyrat und $\text{K}_2\text{CO}_3$ (32) in DMSO als Funktion der Reaktionszeit bei Raumtemperatur ( $T_{1/2} = 3,4 \text{ h}$ )	101
Abb. 74: IR-Spektren zur Monoacetylierung (33) und Monobutyrierung (34)	103
Abb. 75: Schematische Darstellung von in DMSO gelösten Polysacchariden. <sup>[99,203]</sup>	103
Abb. 76: Reaktionsschema der Umsetzung des $\beta$ -CDs mit Isocyanaten zu Carbamaten	105
Abb. 77: IR-Spektren des nativen Polyrotaxans 13 sowie des Carbamats 35	105
Abb. 78: Schicht des butyrierten Polyrotaxans 22 (aus 13) auf eloxiertem Aluminium unbeschädigt (1), zerkratzt (2) und bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ regeneriert (3) (obere Reihe: Draufsicht; untere Reihe: Seitenansicht)	108
Abb. 79: Graphische Darstellung der Selbstheilung des butyrierten Polyrotaxans 22 (aus 13) bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$	108
Abb. 80: Graphische Darstellung der Selbstheilung kleiner Kratzer für Polyrotaxan 20 (aus 12) bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$	109
Abb. 81: Graphische Darstellung der teilweisen Selbstheilung tiefer Kratzer für Polyrotaxan 20 (aus 12) bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$	109
Abb. 82: IR-Spektren des unvernetzten Polyrotaxans 22 sowie des vernetzten Materials 36	111
Abb. 83: Schicht des SRMs 36 auf eloxiertem Aluminium unbeschädigt (1), zerkratzt (2) und bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ teilweise regeneriert (3) (obere Reihe: Draufsicht; untere Reihe: Seitenansicht)	112
Abb. 84: Graphische Darstellung der Selbstheilung kleiner Kratzer für das SRM 36 bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$	112
Abb. 85: Schematischer Aufbau eines Polarimeters. <sup>[206]</sup>	117
Abb. 86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyrotaxan 12 zur Bestimmung von $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ für aufgefüdeltes $\beta$ -CD	122

## 11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Edukte und Zusammensetzung des Feeds zur Synthese der Polyrotaxane (PRX). .....	23
Tabelle 2: Ausbeuten und Zusammensetzung der synthetisierten Polyrotaxane. ....	23
Tabelle 3: Ausbeuten und Zusammensetzung des Polyrotaxans 5. ....	26
Tabelle 4: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 5. ....	29
Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Polymerisationen 6 und 5. ....	33
Tabelle 6: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 6 und 5. ....	35
Tabelle 7: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 6. ....	35
Tabelle 8: Übersicht über die durch FRP synthetisierten binären und ternären Polyrotaxane. ....	36
Tabelle 9: Molare Massen und Ausbeuten der durch CTA regulierten Polyrotaxane. ....	40
Tabelle 10: Übersicht der ermittelten Reglerkonstanten. ....	44
Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse von RAFT (Polyrotaxan 10) und FRP (Polyrotaxan 5). ....	47
Tabelle 12: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 10 und 5. ....	48
Tabelle 13: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 10. ....	48
Tabelle 14: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen für die Polyrotaxane 10 und 11. ....	50
Tabelle 15: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 11 und 10. ....	52
Tabelle 16: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 11. ....	52
Tabelle 17: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen von 12 und 10. ....	54
Tabelle 18: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 12 und 10. ....	55
Tabelle 19: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 12. ....	56
Tabelle 20: Ausbeuten zur Reaktionsverfolgung für Polyrotaxan 13R. ....	58
Tabelle 21: Vergleich der Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen von Polyrotaxan 13 und 12. ....	59
Tabelle 22: Vergleich der molaren Massen für die Polyrotaxane 13 und 12. ....	60
Tabelle 23: Ergebnisse der Multikomponentenanalyse für Polyrotaxan 13. ....	61
Tabelle 24: Gesamter Monomerumsatz sowie monomerspezifische Umsätze für Polyrotaxan 13R. ....	62
Tabelle 25: Auffädungsgrad $\varnothing_{\beta\text{-CD}}$ des Polyrotaxans 13R mit der Reaktionszeit. ....	64
Tabelle 26: Molare Massen als Funktion der Reaktionszeit für Polyrotaxan 13R. ....	66
Tabelle 27: Übersicht über die durch RAFT synthetisierten binären und ternären Polyrotaxane. ....	67
Tabelle 28: Zuordnung der Signale der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Copolymer 14 (Abb. 47). ....	71
Tabelle 29: Zuordnung der Signale der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Copolymer 15 (Abb. 50). ....	75
Tabelle 30: Zuordnung der Signale der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für Polyrotaxan 13 (Abb. 51). ....	78
Tabelle 31: Modifikation nativer Polyrotaxane mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin. ....	95
Tabelle 32 Modifikation binärer Polyrotaxane mit Carbonsäurevinylestern in DMSO. ....	104
Tabelle 33: $^1\text{H}$ -NMR-Daten von Polyrotaxan 12 zur Bestimmung von $[\alpha]_D^{25}$ für aufgefädertes $\beta\text{-CD}$ . ....	122
Tabelle 34: Anteil $n_x$ der jeweiligen Einzelkomponenten pro $\beta\text{-CD}$ für Polyrotaxan 12 ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum). ....	124

---

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] J. Vohlídal, E. S. Wilks, A. Yerin, A. Fradet, K.-H. Hellwich, P. Hodge, J. Kahovec, W. Mormann, R. F. T. Stepto, *Terminology and nomenclature for macromolecular rotaxanes and pseudorotaxanes (IUPAC Recommendations 2012)*, Pure and Applied Chemistry, **2012**, 84, 2135-2165.
- [2] G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes*, Chemical reviews, **2006**, 106, 782-817.
- [3] I. Schomburg, *Nomenklatur der Rotaxane und Pseudorotaxane*, Angew. Chem., **2009**, 121, 4719-4738.
- [4] G. Wenz, B. Keller, *Threading Cyclodextrin Rings on Polymer Chains*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1992**, 31, 197-199.
- [5] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *The molecular necklace: a rotaxane containing many threaded  $\alpha$ -cyclodextrins*, Nature, **1992**, 356, 325-327.
- [6] C. Wu, M. C. Bheda, C. Lim, Y. X. Shen, J. Sze, H. W. Gibson, *Synthesis of polyester rotaxanes via the statistical threading method*, Polym. Commun., **1991**, 32, 204-207.
- [7] M. Arunachalam, H. W. Gibson, *Recent developments in polypseudorotaxanes and polyrotaxanes*, Progress in Polymer Science, **2014**, 39, 1043-1073.
- [8] A. Harada, Y. Takashima, M. Nakahata, *Supramolecular polymeric materials via cyclodextrin-guest interactions*, Accounts of chemical research, **2014**, 47, 2128-2140.
- [9] A. Tamura, N. Yui, *Threaded macromolecules as a versatile framework for biomaterials*, Chemical communications, **2014**, 50, 13433-13446.
- [10] T. Takata, *Polyrotaxane and Polyrotaxane Network: Supramolecular Architectures Based on the Concept of Dynamic Covalent Bond Chemistry*, Polym. J. (Polymer Journal), **2006**, 38, 1-20.
- [11] M. Born, H. Ritter, *Comb-like rotaxane polymers containing non-covalently bound cyclodextrins in the side chains*, Makromol. Chem., Rapid Commun., **1991**, 12, 471-476.

- 
- [12] I. Tomatsu, A. Hashidzume, A. Harada, *Cyclodextrin-based side-chain polyrotaxane with unidirectional inclusion in aqueous media*, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2006**, 45, 4605-4608.
- [13] A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Macroscopic self-assembly through molecular recognition*, *Nature chemistry*, **2011**, 3, 34-37.
- [14] F. Huang, H. W. Gibson, *Polypseudorotaxanes and polyrotaxanes*, *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 982-1018.
- [15] T. Karino, M. Shibayama, K. Ito, *Slide-ring gel: Topological gel with freely movable cross-links*, *Physica B: Condensed Matter*, **2006**, 385-386, 692-696.
- [16] Y. Okumura, K. Ito, *The Polyrotaxane Gel: A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-links*, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 485-487.
- [17] Y. Noda, Y. Hayashi, K. Ito, *From topological gels to slide-ring materials*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131.
- [18] A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Extremely stretchable thermosensitive hydrogels by introducing slide-ring polyrotaxane cross-linkers and ionic groups into the polymer network*, *Nature communications*, **2014**, 5, 5124.
- [19] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Self-Assembly of [n]Rotaxanes Bearing Dendritic Stoppers 1*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12012-12020.
- [20] Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Synthesis and some properties of polyrotaxanes comprised of polyurethane backbone and crown ethers*, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2058-2059.
- [21] B. Zheng, F. Wang, S. Dong, F. Huang, *Supramolecular polymers constructed by crown ether-based molecular recognition*, *Chemical Society reviews*, **2012**, 41, 1621-1636.
- [22] C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Polyrotaxanes and pseudopolyrotaxanes of polyamides and cucurbituril*, *Polymer*, **1999**, 40, 945-949.

- [23] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Catalytic Self-Threading: A New Route for the Synthesis of Polyrotaxanes*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 288-302.
- [24] T. Krasia, S. Khodabakhsh, D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Cucurbituril: A Versatile "Bead" for Polyrotaxane Synthesis*, *Macromolecular Nanostructured Materials* (Eds: N. Ueyama, A. Harada), Springer, Berlin/Heidelberg, **2004**, 41-59.
- [25] T.-A. Yamagishi, A. Kawahara, J. Kita, M. Hoshima, A. Umehara, S.-i. Ishida, Y. Nakamoto, *In Situ Polycondensation of p-tert -Butylphenol in the Presence of Poly(ethylene glycol)s for Preparation of Polyrotaxanes*, *Macromolecules*, **2001**, 34, 6565-6570.
- [26] D.-S. Guo, Y. Liu, *Calixarene-based supramolecular polymerization in solution*, *Chemical Society reviews*, **2012**, 41, 5907-5921.
- [27] S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Cyclodextrin-Based Catenanes and Rotaxanes †*, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1959-1976.
- [28] Q.-W. Zhang, J. Zajíček, B. D. Smith, *Cyclodextrin Rotaxane with Switchable Pirouetting*, *Organic letters*, **2018**, 20, 2096-2099.
- [29] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Preparation and Characterization of a Polyrotaxane Consisting of Monodisperse Poly(ethylene glycol) and  $\alpha$ -Cyclodextrins*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3192-3196.
- [30] A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *Preparation and Characterization of Inclusion Complexes of Poly(propylene glycol) with Cyclodextrins*, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8406-8411.
- [31] S. Uenuma, R. Maeda, S. Takahashi, K. Kato, H. Yokoyama, K. Ito, *Self-assembled Structure of Polyrotaxane Consisting of  $\beta$ -Cyclodextrin and Poly(ethylene oxide)- block -poly(propylene oxide)- block -poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Bulk System*, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 991-993.
- [32] M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Synthesis of Water-Soluble Inclusion Compounds from Polyamides and Cyclodextrins by Solid-State Polycondensation*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2139-2141.
- [33] K. Egele, S. Samaddar, N. Schneider, D. Thompson, G. Wenz, *Synthesis of the anionic hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin:poly(decamethylenephosphate)*

- 
- polyrotaxane and evaluation of its cholesterol efflux potential in Niemann–Pick C1 cells*, J. Mater. Chem. B, **2019**, 7, 528-537.
- [34] J. Szejtli, *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry*, Chem. Rev., **1998**, 98, 1743-1754.
- [35] A. Biwer, G. Antranikian, E. Heinzle, *Enzymatic production of cyclodextrins*, Applied microbiology and biotechnology, **2002**, 59, 609-617.
- [36] G. Wenz, *Cyclodextrins as Building Blocks for Supramolecular Structures and Functional Units*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1994**, 33, 803-822.
- [37] K. Ito, J. Araki, C. Zhao, *Polyrotaxane and process for producing the same*, **2003**, US7847049B2.
- [38] T. Arai, M. Hayashi, N. Takagi, T. Takata, *One-Pot Synthesis of Native and Permethylated  $\alpha$ -Cyclodextrin-Containing Polyrotaxanes in Water*, Macromolecules, **2009**, 42, 1881-1887.
- [39] T. Zhao, H. W. Beckham, *Direct Synthesis of Cyclodextrin-Rotaxanated Poly(ethylene glycol)s and Their Self-Diffusion Behavior in Dilute Solution*, Macromolecules, **2003**, 36, 9859-9865.
- [40] J. Araki, *Effect of preparation conditions for poly(ethylene glycol)/cyclodextrin polyrotaxane on modes of end-capping reactions and decomposition of the yielded polyrotaxane*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2010**, 48, 5258-5264.
- [41] S. Yu, J. Yuan, J. Shi, X. Ruan, Y. Wang, S. Gao, Y. Du, *One-pot synthesis of water-soluble,  $\beta$ -cyclodextrin-based polyrotaxanes in a homogeneous water system and its use in bio-applications*, J. Mater. Chem. B, **2015**, 3, 5277-5283.
- [42] J. Wu, H. He, C. Gao,  *$\beta$ -Cyclodextrin-Capped Polyrotaxanes: One-Pot Facile Synthesis via Click Chemistry and Use as Templates for Platinum Nanowires*, Macromolecules, **2010**, 43, 2252-2260.
- [43] T. Michishita, Y. Takashima, A. Harada, *Complex Formation between Polyisoprene and Cyclodextrins*, Macromol. Rapid Commun., **2004**, 25, 1159-1162.
- [44] T. Arai, T. Takata, *One-pot Synthesis of Main Chain-type Polyrotaxane Containing Cyclodextrin Wheels*, Chem. Lett., **2007**, 36, 418-419.

- 
- [45] H. S. Choi, T. Ooya, N. Yui, *One-pot synthesis of a polyrotaxane via selective threading of a PEI-b-PEG-b-PEI copolymer*, *Macromolecular bioscience*, **2006**, 6, 420-424.
- [46] K. Nakazono, T. Takashima, T. Arai, Y. Koyama, T. Takata, *High-Yield One-Pot Synthesis of Permethylated  $\alpha$ -Cyclodextrin-based Polyrotaxane in Hydrocarbon Solvent through an Efficient Heterogeneous Reaction*, *Macromolecules*, **2010**, 43, 691-696.
- [47] H. Murayama, A. B. Imran, S. Nagano, T. Seki, M. Kidowaki, K. Ito, Y. Takeoka, *Chromic Slide-Ring Gel Based on Reflection from Photonic Bandgap*, *Macromolecules*, **2008**, 41, 1808-1814.
- [48] K. Ito, *Slide-ring materials using topological supramolecular architecture*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2010**, 14, 28-34.
- [49] K. Kato, T. Yasuda, K. Ito, *Viscoelastic Properties of Slide-Ring Gels Reflecting Sliding Dynamics of Partial Chains and Entropy of Ring Components*, *Macromolecules*, **2013**, 46, 310-316.
- [50] C. Przybylski, H. Ramoul, V. Bonnet, M. Abad, N. Jarroux, *Harnessing Polyisobutylene by Rotaxanation with  $\gamma$ -Cyclodextrin: Opportunities for Making Smart Molecular Necklaces*, *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, 220, 1800502.
- [51] E. Breitmaier, *Terpene - Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, Teubner Studienbücher Chemie, **1999**.
- [52] J. E. Puskas, E. Gautriaud, A. Deffieux, J. P. Kennedy, *Natural rubber biosynthesis—A living carbocationic polymerization?*, *Progress in Polymer Science*, **2006**, 31, 533-548.
- [53] G. J. van AMERONGEN, *Transition Metal Catalyst Systems for Polymerizing Butadiene and Isoprene*, *Adv. Chem. Ser.*, **1966**, 52, 136-152.
- [54] Martin Del Valle, E. M., *Cyclodextrins and their uses: a review*, *Process Biochemistry*, **2004**, 39, 1033-1046.
- [55] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins*, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1875-1918.

- 
- [56] A. M. Amado, A. M. Moreira da Silva, P. J. A. Ribeiro-Claro, J. J. C. Teixeira-Dias, *Meta-substituted styrene molecules included in cyclodextrins: A Raman spectroscopic study*, J. Raman Spectrosc., **1994**, 25, 599-605.
- [57] Y. Cao, X. Xiao, S. Ji, R. Lu, Q. Guo, *Study of the inclusion processes of styrene and  $\alpha$ -methyl-styrene in  $\beta$ -cyclodextrin*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2004**, 60, 815-820.
- [58] J. Storsberg, H. van Aert, C. van Roost, H. Ritter, *Cyclodextrins in Polymer Synthesis: A Simple and Surfactant Free Way to Polymer Particles Having Narrow Particle Size Distribution*, Macromolecules, **2003**, 36, 50-53.
- [59] J. Storsberg, M. Hartenstein, A. H. E. Müller, H. Ritter, *Cyclodextrins in polymer synthesis: polymerization of methyl methacrylate under atom-transfer conditions (ATRP) in aqueous solution*, Macromol. Rapid Commun., **2000**, 21, 1342-1346.
- [60] J. Storsberg, H. Ritter, H. Pielartzik, L. Groenendaal, *Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Supramolecular Cyclodextrin Complexes of Pyrrole and 3,4-Ethylenedioxythiophene and Their Oxidative Polymerization*, Adv. Mater., **2000**, 12, 567-569.
- [61] H. S. Köllisch, C. Barner-Kowollik, H. Ritter, *Amphiphilic block copolymers based on cyclodextrin host-guest complexes via RAFT-polymerization in aqueous solution*, Chemical communications (Cambridge, England), **2009**, 1097-1099.
- [62] H. Ritter, *Cyclodextrin in polymer synthesis: a green way to polymers*, Progress in Polymer Science, **2002**, 27, 1713-1720.
- [63] V. Alupei, H. Ritter, *Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Synthesis and Influence of Methylated  $\beta$ -Cyclodextrin on the Radical Polymerization Behavior of 1,1-Disubstituted 2-Vinylcyclopropane in Aqueous Medium*, Macromol. Rapid Commun., **2001**, 22, 1349-1353.
- [64] H. Ritter, B. E. Mondrzik, M. Rehahn, M. Gallei, *Free radical homopolymerization of a vinylferrocene/cyclodextrin complex in water*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, **2010**, 6, 60.

- [65] H. W. Gibson, W. S. Bryant, S.-H. Lee, *Polyrotaxanes by free-radical polymerization of acrylate and methacrylate monomers in the presence of a crown ether*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2001**, 39, 1978-1993.
- [66] G. Kali, H. Eisenbarth, G. Wenz, *One Pot Synthesis of a Polyisoprene Polyrotaxane and Conversion to a Slide-Ring Gel*, Macromol. Rapid Commun., **2016**, 37, 67-72.
- [67] J. Hilschmann, G. Kali, G. Wenz, *Rotaxanation of Polyisoprene to Render it Soluble in Water*, Macromolecules, **2017**, 50, 1312-1318.
- [68] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*, Progress in Polymer Science, **2007**, 32, 93-146.
- [69] K. Matyjaszewski, J. Spanswick, *Controlled/living radical polymerization*, Materials Today, **2005**, 8, 26-33.
- [70] K. Matyjaszewski, *Controlled radical polymerization*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **1996**, 1, 769-776.
- [71] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes*, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 5614-5615.
- [72] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*, Macromolecules, **1995**, 28, 1721-1723.
- [73] T. B. Silva, M. Spulber, M. K. Kocik, F. Seidi, H. Charan, M. Rother, S. J. Sigg, K. Renggli, G. Kali, N. Bruns, *Hemoglobin and red blood cells catalyze atom transfer radical polymerization*, Biomacromolecules, **2013**, 14, 2703-2712.
- [74] J. Chiefari, Y. K. 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, *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, Macromolecules, **1998**, 31, 5559-5562.

- 
- [75] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process*, Aust. J. Chem., **2005**, 58, 379.
- [76] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *RAFT polymerization and some of its applications*, Chemistry, an Asian journal, **2013**, 8, 1634-1644.
- [77] D. S. Germack, K. L. Wooley, *Isoprene polymerization via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2007**, 45, 4100-4108.
- [78] M. SZWARC, *'Living' Polymers*, Nature, **1956**, 178, 1168-1169.
- [79] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *RAFT Agent Design and Synthesis*, Macromolecules, **2012**, 45, 5321-5342.
- [80] J. Hilschmann, G. Wenz, G. Kali, *One-pot synthesis of block-copolyrotaxanes through controlled rotaxa-polymerization*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, **2017**, 13, 1310-1315.
- [81] A. Harada, M. Okada, *Complex Formation between Hydrophobic Polymers and Methylated Cyclodextrins. Oligo(ethylene) and Poly(propylene)*, Polym. J., **1999**, 31, 1095-1098.
- [82] T. Kong, J. Lin, L. Ye, A.-y. Zhang, Z.-g. Feng, *Synthesis of water soluble polyrotaxanes by end-capping polypseudo-rotaxanes of  $\gamma$ -CDs with PHEMA-PPO-PEO-PPO-PHEMA using ATRP of MPC*, Polym. Chem., **2015**, 6, 5832-5837.
- [83] L. Ren, F. Ke, Y. Chen, D. Liang, J. Huang, *Supramolecular ABA Triblock Copolymer with Polyrotaxane as B Block and Its Hierarchical Self-Assembly*, Macromolecules, **2008**, 41, 5295-5300.
- [84] S. Chelli, M. Majdoub, S. Aeiyaeh, M. Jouini, *Polyrotaxanes based on polyethers and  $\beta$ -cyclodextrin*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2009**, 47, 4391-4399.
- [85] C. Teuchert, C. Michel, F. Hausen, D.-Y. Park, H. W. Beckham, G. Wenz, *Cylindrical Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization from Cyclodextrin-PEG Polyrotaxanes: Synthesis and Mechanical Stability*, Macromolecules, **2013**, 46, 2-7.

- 
- [86] K. F. Morris, C. S. Johnson, *Resolution of discrete and continuous molecular size distributions by means of diffusion-ordered 2D NMR spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 4291-4299.
- [87] K. Hess, N. Ljubitsch, *Über die Acetylierung von Cellulose mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid*, Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B, **1928**, 61, 1460-1462.
- [88] D. Krüger, M. Lüdtkke, F. Oberlies, *Über die Acetylierung der Cellulose*, Angew. Chem., **1934**, 47, 806-810.
- [89] D. Krüger, W. Roman, *Über die Acetylierung der Cellulose*, Angew. Chem., **1934**, 47, 58-61.
- [90] K. Petzold, A. Koschella, D. Klemm, B. Heublein, *Silylation of Cellulose and Starch - Selectivity, Structure Analysis, and Subsequent Reactions*, Cellulose, **2003**, 10, 251-269.
- [91] W. Mormann, J. Demeter, *Silylation of Cellulose with Hexamethyldisilazane in Liquid Ammonia First Examples of Completely Trimethylsilylated Cellulose*, Macromolecules, **1999**, 32, 1706-1710.
- [92] P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, P. Stenius, *Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose*, Cellulose, **2008**, 15, 35-45.
- [93] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, *New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate*, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, **2010**, 26, 402-411.
- [94] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, Nanoscale, **2011**, 3, 71-85.
- [95] T. R. Dawsey, C. L. McCormick, *The Lithium Chloride/Dimethylacetamide Solvent for Cellulose: A Literature Review*, Journal of Macromolecular Science, Part C, **1990**, 30, 405-440.
- [96] G. Wenz, *Influence of intramolecular hydrogen bonds on the binding potential of methylated  $\beta$ -cyclodextrin derivatives*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, **2012**, 8, 1890-1895.
- [97] T. Wimmer, *Preparation of alkylated cyclodextrin derivatives, methylated cyclodextrin derivatives and their use*, Patent: US5710268A, **1995**.

- [98] M. Malanga, J. Szemán, É. Fenyvesi, I. Puskás, K. Csabai, G. Gyémánt, F. Fenyvesi, L. Szenté, *"Back to the Future": A New Look at Hydroxypropyl  $\beta$ -Cyclodextrins*, Journal of pharmaceutical sciences, **2016**, 105, 2921-2931.
- [99] R. Dicke, *A straight way to regioselectively functionalized polysaccharide esters*, Cellulose, **2004**, 11, 255-263.
- [100] A. A. Sutyagin, A. E. Glazyrin, G. I. Kurochkina, M. K. Grachev, E. E. Nifant'ev, *Regioselective Acetylation of  $\beta$ -Cyclodextrin*, Russian Journal of General Chemistry, **2002**, 72, 147-150.
- [101] L. F. Becker, D. H. Schwarz, G. Wenz, *Synthesis of uniform cyclodextrin thioethers to transport hydrophobic drugs*, Beilstein Journal of Organic Chemistry, **2014**, 10, 2920-2927.
- [102] K. Chmurski, J. Defaye, *An Improved Synthesis of Per(6-Deoxyhalo) Cyclodextrins Using N -Halosuccinimides —Triphenylphosphine in Dimethylformamide*, Supramolecular Chemistry, **2000**, 12, 221-224.
- [103] A. Ueno, R. Breslow, *Selective sulfonation of a secondary hydroxyl group of  $\beta$ -cyclodextrin*, Tetrahedron Letters, **1982**, 23, 3451-3454.
- [104] P.-A. Faugeras, B. Boëns, P.-H. Elchinger, F. Brouillette, D. Montplaisir, R. Zerrouki, R. Lucas, *When Cyclodextrins Meet Click Chemistry*, Eur. J. Org. Chem., **2012**, 2012, 4087-4105.
- [105] J. Szejtli, *Past, present and future of cyclodextrin research*, Pure and Applied Chemistry, **2004**, 76, 1825-1845.
- [106] G. Wenz, C. Strassnig, C. Thiele, A. Engelke, B. Morgenstern, K. Hegetschweiler, *Recognition of ionic guests by ionic  $\beta$ -cyclodextrin derivatives*, Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), **2008**, 14, 7202-7211.
- [107] M. Singh, R. Sharma, U.C. Banerjee, *Biotechnological applications of cyclodextrins*, Biotechnology Advances, **2002**, 20, 341-359.
- [108] A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine, V. T. D'Souza, *Methods for Selective Modifications of Cyclodextrins*, Chem. Rev., **1998**, 98, 1977-1996.
- [109] J. W. Freedy, J. Scelle, G. Ramniceanu, B.-T. Doan, C. S. Bonnet, É. Tóth, M. Ménand, M. Sollogoub, G. Vives, B. Hasenknopf, *Mechanostereoselective One-Pot Synthesis of Functionalized Head-to-Head Cyclodextrin 3Rotaxanes and*

- 
- Their Application as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents*, Organic letters, **2017**, 19, 1136-1139.
- [110] B. Wang, E. Zaborova, S. Guieu, M. Petrillo, M. Guitet, Y. Blériot, M. Ménand, Y. Zhang, M. Sollogoub, *Site-selective hexa-hetero-functionalization of  $\alpha$ -cyclodextrin an archetypical  $C_6$ -symmetric concave cycle*, Nature communications, **2014**, 5, 5354.
- [111] S. Guieu, M. Sollogoub, *Regiospecific tandem azide-reduction/deprotection to afford versatile amino alcohol-functionalized alpha- and beta-cyclodextrins*, Angewandte Chemie (International ed. in English), **2008**, 47, 7060-7063.
- [112] T. Heinze, T. Liebert, A. Koschella, *Esterification of polysaccharides*, Springer, **2006**, 169.
- [113] A. Hebeish, J. T. Guthrie, *The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers*, Springer Berlin Heidelberg, **1981**.
- [114] L. Ding, Y. Li, Di Jia, J. Deng, W. Yang,  *$\beta$ -Cyclodextrin-based oil-absorbents: Preparation, high oil absorbency and reusability*, Carbohydrate Polymers, **2011**, 83, 1990-1996.
- [115] K. Koyanagi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Movable Cross-Linked Polymeric Materials from Bulk Polymerization of Reactive Polyrotaxane Cross-Linker with Acrylate Monomers*, Macromolecules, **2017**, 50, 5695-5700.
- [116] J. Araki, K. Ito, *Polyrotaxane derivatives. I. Preparation of modified polyrotaxanes with nonionic functional groups and their solubility in organic solvents*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2006**, 44, 6312-6323.
- [117] T. Kataoka, M. Kidowaki, C. Zhao, H. Minamikawa, T. Shimizu, K. Ito, *Local and network structure of thermoreversible polyrotaxane hydrogels based on poly(ethylene glycol) and methylated  $\alpha$ -cyclodextrins*, The journal of physical chemistry. B, **2006**, 110, 24377-24383.
- [118] M. Kidowaki, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito, *Thermoreversible sol-gel transition of an aqueous solution of polyrotaxane composed of highly methylated  $\alpha$ -cyclodextrin and polyethylene glycol*, Chemical communications (Cambridge, England), **2006**, 4102-4103.

- 
- [119] T. Kataoka, M. Kidowaki, C. Zhao, J. Araki, T. Ikehara, K. Ito, *Thermal Properties and Microstructures of Methylated Polyrotaxane Solutions*, CDDT, **2007**, 4, 275-281.
- [120] J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Preparation of a "sliding graft copolymer", an organic solvent-soluble polyrotaxane containing mobile side chains, and its application for a crosslinked elastomeric supramolecular film*, *Soft Matter*, **2008**, 4, 245-249.
- [121] M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nanospheres with polymerization ability coated by polyrotaxane*, *The Journal of organic chemistry*, **2009**, 74, 1858-1863.
- [122] J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec, *Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds - overview*, *Chemical Papers*, **2016**, 70, 347.
- [123] K. Ito, *Novel Cross-Linking Concept of Polymer Network: Synthesis, Structure, and Properties of Slide-Ring Gels with Freely Movable Junctions*, *Polym J*, **2007**, 39, 489-499.
- [124] K. Mayumi, K. Ito, *Structure and dynamics of polyrotaxane and slide-ring materials*, *Polymer*, **2010**, 51, 959-967.
- [125] G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, G. Hadziioannou, *From high molecular weight precursor polyrotaxanes to supramolecular sliding networks. The 'sliding gels'*, *Polymer*, **2005**, 46, 8494-8501.
- [126] G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, C. Travelet, A. Lapp, P. Lindner, G. Hadziioannou, *Topological Polymer Networks with Sliding Cross-Link Points: The "Sliding Gels". Relationship between Their Molecular Structure and the Viscoelastic as Well as the Swelling Properties*, *Macromolecules*, **2007**, 40, 535-543.
- [127] K. Kato, Y. Okabe, Y. Okazumi, K. Ito, *A significant impact of host-guest stoichiometry on the extensibility of polyrotaxane gels*, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2015**, 51, 16180-16183.
- [128] J. Araki, *Polyrotaxane derivatives. II. Preparation and characterization of ionic polyrotaxanes and ionic slide-ring gels*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49, 2199-2209.

- 
- [129] B. S. Sumerlin, *Next-generation self-healing materials*, Science (New York, N.Y.), **2018**, 362, 150-151.
- [130] J. Ax, G. Wenz, *Thermoreversible Networks by Diels-Alder Reaction of Cellulose Furoates With Bismaleimides*, Macromol. Chem. Phys., **2012**, 213, 182-186.
- [131] C. N. Bowman, C. J. Kloxin, *Covalent adaptable networks: reversible bond structures incorporated in polymer networks*, Angew. Chem. (International ed. in English), **2012**, 51, 4272-4274.
- [132] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Autonomic healing of polymer composites*, Nature, **2001**, 409, 794-797.
- [133] K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Self-healing materials with microvascular networks*, Nature materials, **2007**, 6, 581-585.
- [134] M. W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, L. Casabianca, *Key-and-lock commodity self-healing copolymers*, Science (New York, N.Y.), **2018**, 362, 220-225.
- [135] Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, *Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking*, Science (New York, N.Y.), **2018**, 359, 72-76.
- [136] J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer, *Poly lactide Vitrimers*, ACS Macro Lett., **2014**, 3, 607-610.
- [137] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Silica-like malleable materials from permanent organic networks*, Science (New York, N.Y.), **2011**, 334, 965-968.
- [138] K. Ito, *Novel entropic elasticity of polymeric materials: why is slide-ring gel so soft?*, Polym J, **2012**, 44, 38-41.
- [139] M. Nakahata, S. Mori, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Self-Healing Materials Formed by Cross-Linked Polyrotaxanes with Reversible Bonds*, Chem, **2016**, 1, 766-775.
- [140] Y. Kobayashi, Y. Zheng, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Physical and Adhesion Properties of Supramolecular Hydrogels Cross-linked by Movable*

- 
- Cross-linking Molecule and Host-guest Interactions*, Chem. Lett., **2018**, 47, 1387-1390.
- [141] M. J. Jozwiakowski, K. A. Connors, *Aqueous solubility behavior of three cyclodextrins*, Carbohydrate Research, **1985**, 143, 51-59.
- [142] A. K. Chatjigakis, C. Donze, A. W. Coleman, P. Cardot, *Solubility behavior of  $\beta$ -cyclodextrin in water/cosolvent mixtures*, Anal. Chem., **1992**, 64, 1632-1634.
- [143] D. Y. Pharr, Z. S. Fu, T. K. Smith, W. L. Hinze, *Solubilization of cyclodextrins for analytical applications*, Anal. Chem., **1989**, 61, 275-279.
- [144] G. M. Pavlov, E. V. Korneeva, N. A. Smolina, U. S. Schubert, *Hydrodynamic properties of cyclodextrin molecules in dilute solutions*, European biophysics journal, **2010**, 39, 371-379.
- [145] Y. Gao, J. Yang, Y. Ding, X. Ye, *Effect of urea on phase transition of poly(*N*-isopropylacrylamide) investigated by differential scanning calorimetry*, The journal of physical chemistry. B, **2014**, 118, 9460-9466.
- [146] S. Micciulla, J. Michalowsky, M. A. Schroer, C. Holm, R. von Klitzing, J. Smiatek, *Concentration dependent effects of urea binding to poly(*N*-isopropylacrylamide) brushes: a combined experimental and numerical study*, Physical chemistry chemical physics : PCCP, **2016**, 18, 5324-5335.
- [147] C. Zhao, Y. Domon, Y. Okumura, S. Okabe, M. Shibayama, K. Ito, *Sliding mode of cyclodextrin in polyrotaxane and slide-ring gel*, J. Phys.: Condens. Matter, **2005**, 17, S2841-S2846.
- [148] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, **2013**.
- [149] H. Sato, Y. Tanaka, *<sup>1</sup>H-NMR study of polyisoprenes*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **1979**, 17, 3551-3558.
- [150] D. R. Burfield, *Polymer glass transition temperatures*, J. Chem. Educ., **1987**, 64, 875.
- [151] M. F. Bukhina, S. K. Kuryland, *New Concepts in polymer science, Low-temperature behaviour of elastomers*, CRC Press, **2007**, S. 31.
- [152] J. E. Mark, *The Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, **1999**.
- [153] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T.K. Sakano, *Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents*, New York, NY: John Wiley and Sons, **1985**, 421.

- 
- [154] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3d ed, Wiley, **1989**.
- [155] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, J. Am. Chem. Soc., **1944**, 66, 1594-1601.
- [156] F. Ida, K. Uemura, S. Abe, Kagaku to Kogyo (Osaka), **1965**, 565.
- [157] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed, Wiley, **1999**.
- [158] G. Odian, *Radical Chain Polymerization, Chain Transfer*, Principles of Polymerization, **2004**, 238-255.
- [159] K. G. Suddaby, D. R. Maloney, D. M. Haddleton, *Homopolymerizations of Methyl Methacrylate and Styrene: Chain Transfer Constants from the Mayo Equation and Number Distributions for Catalytic Chain Transfer, and the Chain Length Dependence of the Average Termination Rate Coefficient*, Macromolecules, **1997**, 30, 702-713.
- [160] R. A. Gregg, F. R. Mayo, *Chain Transfer in the Polymerization of Styrene. II. The Reaction of Styrene with Carbon Tetrachloride*, J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 2373-2378.
- [161] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents*, Macromolecules, **2002**, 35, 6754-6756.
- [162] K. Verschueren, *Handbook of environmental data on organic chemicals*, 3rd Ed., Wiley, **2009**, p. 422.
- [163] M. Panda, A. K. Mishra, *Solubilization by  $\beta$ -Cyclodextrin: A Fluorescence Quenching Study*, Journal of Photoscience, **2002**, 9, 75-79.
- [164] P. Glöckner, H. Ritter, *Cyclodextrins in polymer synthesis: Free radical polymerization of methylated  $\beta$ -cyclodextrin complexes of methyl methacrylate and styrene, controlled by dodecanethiol as the chain-transfer agent in aqueous medium*, Macromol. Chem. Phys., **2000**, 201, 2455-2457.
- [165] T. Manabe, T. Utsumi, S. Okamura, *Behavior of primary radicals in vinyl polymerization*, J. Polym. Sci., **1962**, 58, 121-146.

- 
- [166] V.A. Dinaburg, A. A. Vansheidt, Zh. Obshch. Khim., 24, 840, Zh. Obshch. Khim., **1954**, 840.
- [167] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis*, Polymer, **2008**, 49, 1079-1131.
- [168] S. Perrier, *50th Anniversary Perspective : RAFT Polymerization - A User Guide*, Macromolecules, **2017**, 50, 7433-7447.
- [169] A. L.-C. A. Vega-Rios, *Controlled Synthesis of Block Copolymers containing N-isopropylacrylamide by Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization*, J. Mex. Chem. Soc., **2011**, 55, 21-32.
- [170] Q. Lou, M. A. Kishpaugh, D. A. Shipp, *Synthesis of statistical and block copolymers containing adamantyl and norbornyl moieties by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2010**, 48, 943-951.
- [171] F. F. Wolf, N. Friedemann, H. Frey, *Poly(lactide)- block -Poly(HEMA) Block Copolymers: An Orthogonal One-Pot Combination of ROP and ATRP, Using a Bifunctional Initiator*, Macromolecules, **2009**, 42, 5622-5628.
- [172] E. T. A. van den Dungen, H. Matahwa, J. B. McLeary, R. D. Sanderson, B. Klumperman, *Initialization behavior at various target molecular weight RAFT-mediated methyl acrylate polymerizations*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., **2008**, 46, 2500-2509.
- [173] D. Hua, X. Ge, R. Bai, W. Lu, C. Pan, *Dithioester (ZC(S)SR) mediated 'controlled/living' free-radical polymerization of methyl acrylate under  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation. Structure effect of Z-group*, Polymer, **2005**, 46, 12696-12702.
- [174] F. B. T. Pessine, A. Calderini, G. L. Alexandrino, *Review: Cyclodextrin Inclusion Complexes Probed by NMR Techniques*, Magnetic Resonance Spectroscopy, **2012**, 237-264.
- [175] S.-i. Yusa, Y. Konishi, Y. Mitsukami, T. Yamamoto, Y. Morishima, *pH-Responsive Micellization of Amine-Containing Cationic Diblock Copolymers Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization*, Polym J, **2005**, 37, 480-488.

- 
- [176] Z. Huang, Y. Peng, H. Chen, Q. Xue, H. Li, *Synthesis and RAFT polymerization of a novel vinyl monomer containing both triarylimidazole and triazole moieties*, *Designed Monomers and Polymers*, **2014**, 17, 601-609.
- [177] P. Maksym, M. Tarnacka, A. Dzienia, K. Wolnica, M. Dulski, K. Erfurt, A. Chrobok, A. Zięba, A. Brzózka, G. Sulka, R. Bielas, K. Kaminski, M. Paluch, *Efficient metal-free strategies for polymerization of a sterically hindered ionic monomer through the application of hard confinement and high pressure*, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 6396-6408.
- [178] Z. Abdin Bin Maidunny, S. Bin Dulngali, *Cis-trans Isomerisation of Natural Rubber by Treatment with Sulphur Dioxide. I. Sequence Distribution of Isomeric Structures*, *J. Rubb. Res. Inst. Malaysia*, **1985**, 33, 48-53.
- [179] V. A. Rozentsvet, A. S. Khachaturov, V. P. Ivanova, *Microstructure of polyisoprene produced by cationic polymerization: NMR spectroscopic study*, *Polym. Sci. Ser. A*, **2009**, 51, 870-876.
- [180] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers*, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.
- [181] Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Characterization of diene polymers. I. Infrared and NMR studies: Nonadditive behavior of characteristic infrared bands*, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, **1971**, 9, 43-57.
- [182] G. Ricci, G. Leone, A. Boglia, A. C. Boccia, L. Zetta, *cis -1,4- alt -3,4 Polyisoprene: Synthesis and Characterization*, *Macromolecules*, **2009**, 42, 9263-9267.
- [183] Y. Tanaka, H. Sato, T. Seimiya, *<sup>13</sup>C-NMR of Polyisoprenes: Sequence Distribution of cis-1,4 and trans-1,4 Units*, *Polym J*, **1975**, 7, 264-266.
- [184] Y. Tanaka, H. Sato, *Sequence distribution of cis-1,4- and trans-1,4-units in polyisoprenes*, *Polymer*, **1976**, 17, 113-116.
- [185] R. Ferrazza, B. Rossi, G. Guella, *DOSY-NMR and raman investigations on the self-aggregation and cyclodextrin complexation of vanillin*, *The journal of physical chemistry. B*, **2014**, 118, 7147-7155.

- 
- [186] T. Uyar, M. Rusa, A. E. Tonelli, *Polymerization of Styrene in Cyclodextrin Channels: Can Confined Free-Radical Polymerization Yield Stereoregular Polystyrene?*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1382-1386.
- [187] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith, T. Takaha, *Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger Analogues Beyond the Doughnut*, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1787-1802.
- [188] K. Lindner, W. Saenger,  *$\beta$ -Cyclodextrin-Dodecahydrat: Häufung von Wassermolekülen in einer hydrophoben Höhlung*, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 738-740.
- [189] K. Lindner, W. Saenger, *Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate*, *Carbohydrate Research*, **1982**, 99, 103-115.
- [190] M. M. Harding, J. M. MacLennan, R. M. Paton, *Structure of the complex cycloheptaamylose-*p*-nitroacetanilide*, *Nature*, **1978**, 274, 621-623.
- [191] M. R. Caira, *On the iso structurality of cyclodextrin inclusion complexes and its practical utility*, *Revue Roumaine de Chimie*, **2001**, 27, 371-386.
- [192] S. Makedonopoulou, J. Papaioannou, I. Argyroglou, I. M. Mavridis, *Crystal Structures of the Inclusion Complexes of  $\beta$ -Cyclodextrin with Aliphatic Monoacids Tridecanoic Acid and (Z)-Tetradec-7-enoic Acid. Formation of [3]Pseudorotaxanes*, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, **2000**, 36, 191-215.
- [193] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *One-Step Block Copolymer Synthesis versus Sequential Monomer Addition: A Fundamental Study Reveals That One Methyl Group Makes a Difference*, *Macromolecules*, **2018**, 51, 3527-3537.
- [194] S. Takahashi, N. L. Yamada, K. Ito, H. Yokoyama, *Inclusion Complex of  $\alpha$ -Cyclodextrin with Poly(ethylene glycol) Brush*, *Macromolecules*, **2016**, 49, 6947-6952.
- [195] M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, M. Kheirabadi, *Extraordinary swelling behavior of poly(AMPS) organogel in solvent/DMSO binary mixed media*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 1127-1136.

- 
- [196] M. Bragagni, F. Maestrelli, P. Mura, *Physical chemical characterization of binary systems of prilocaine hydrochloride with triacetyl- $\beta$ -cyclodextrin*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. (Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry), **2010**, 68, 437-445.
- [197] Z. Wang, *Einhorn Acylation*, In: *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, **2010**, 967-970.
- [198] G. I. Ivanova, E. R. Vão, M. Temtem, A. Aguiar-Ricardo, T. Casimiro, E. J. Cabrita, *High-pressure NMR characterization of triacetyl- $\beta$ -cyclodextrin in supercritical carbon dioxide*, Magnetic resonance in chemistry : MRC, **2009**, 47, 133-141.
- [199] B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo, A. Vigevani, *Conformation of Acetylated Cyclodextrins and Amylose*, Carbohydrate Research, **1970**, 12, 157-170.
- [200] I. Bratu, F. Veiga, C. Fernandes, A. Hernanz, J. M. Gavira, *Infrared spectroscopic study of triacetyl- $\beta$ -cyclodextrin and its inclusion complex with nicardipine*, Spectroscopy, **2004**, 18, 459-467.
- [201] Mosstafa Kazemi, Homa Kohzadi, Zahra Noori, *Potassium carbonate: a highly efficient catalyst for the acylation of alcohols, phenols and thiols under mild conditions*, Iran. Chem. Commun., **2014**, 2, 39-47.
- [202] Y. Yuan, I. Thomé, S. H. Kim, D. Chen, A. Beyer, J. Bonnamour, E. Zuidema, S. Chang, C. Bolm, *Dimethyl Sulfoxide/Potassium Hydroxide: A Superbase for the Transition Metal-Free Preparation of Cross-Coupling Products*, Adv. Synth. Catal., **2010**, 352, 2892-2898.
- [203] M. St.-Jacques, P. R. Sundararajan, K. J. Taylor, R. H. Marchessault, *Nuclear magnetic resonance and conformational studies on amylose and model compounds in dimethyl sulfoxide solution*, J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 4386-4391.
- [204] C. J. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2007**, 323.
- [205] K. Kato, K. Inoue, M. Kidowaki, K. Ito, *Organic-Inorganic Hybrid Slide-Ring Gels: Polyrotaxanes Consisting of Poly(dimethylsiloxane) and  $\gamma$ -Cyclodextrin and Subsequent Topological Cross-Linking*, Macromolecules, **2009**, 42, 7129-7136.

- [206] A. Jenette, R. Franik, *Chemie, Auflage Neubearb. Ausg, Band 2, 1973*.
- [207] Pubchem,  *$\beta$ -Cyclodextrin- chemical and physical Properties - optical rotation*,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/320761>.

## *Danksagung*

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlichst bei allen bedanken, die mir während meines Studiums sowie meiner Promotion mit Rat und Tat zur Seite gestanden und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Prof. Gerhard Wenz für die Möglichkeit zur Verwirklichung dieser Dissertation. Ebenso möchte ich mich für die großartige Unterstützung, die ständige Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht dieser Arbeit sowie für die stets offene Tür bei Anliegen aller Art herzlichst bedanken.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Markus Gallei für die Bereitschaft und das Interesse zur Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Gergely Kali möchte ich für die großartige Unterstützung, bedingungslose Hilfsbereitschaft und Geduld sowie das Vertrauen, diese Hürde zu meistern, meinen allerherzlichsten Dank aussprechen. Egy út sem túl hosszú, egy baráttal az oldaladon.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Johann Jauch und Herrn Prof. Andreas Speicher für ihre Unterstützung und die Möglichkeit zur Durchführung der polarimetrischen Messungen herzlich bedanken.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Markus Koch für die kristallographischen Untersuchungen der Polyrotaxane am Institut für neue Materialien (INM).

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls dem gesamten Arbeitskreis Wenz für die gute Atmosphäre, die ständige Hilfsbereitschaft und das exzellente Arbeitsklima.

Meiner Familie und meinem Freundeskreis danke ich besonders für die Motivation und Unterstützung auf diesem langen Weg. Auch in schwierigen Zeiten wart ihr immer für mich da.

Meiner Partnerin und besten Freundin Katrin Weber danke ich für die unendliche Unterstützung, Geduld und Liebe. Ohne dein Vertrauen in mich hätte ich dieses Ziel nie erreicht.

***Danke!***