

$\pi$ -konjugierte Polymere durch Ketalspaltung  
an cyclischen Poly-(keten-O,O-acetal)en

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum  
naturalium (Dr. rer.nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Marion Marschner  
geboren am 12.05.1974 in Gotha

Gutachter

1. Prof. Dr. Elisabeth Klemm
2. Prof. Dr. Thomas Heinze

Tag der öffentlichen Verteidigung: 12.12.2001

Für meine Eltern,  
Erich und Erika Marschner,  
als Dank für Ihre fortwährende Unterstützung.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt **Frau Prof. Dr. E. Klemm** für die Möglichkeit, meine Dissertation in ihrem Arbeitskreis an der Friedrich-Schiller-Universität anfertigen zu können. Vor allem möchte ich Ihr für die zahlreichen Diskussionen zu diesem interessanten Forschungsthema und die persönliche Unterstützung danken.

Für die Durchführung vieler Analysen und Messungen möchte ich mich herzlich bei Frau E. Arnold (Molmassenbestimmung), Frau U. Schneider (IR-Messung), Frau B. Lentvoigt (Elementaranalyse), Frau R. Schönfeld (Thermogravimetrie), Herrn Dr. habil Flammersheim und Frau Weiß (DSC-Untersuchungen) bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Günther für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen bezüglich der Nutzung spezieller NMR-Techniken sowie K. Feuerstein, U. Hallpap und B. Friedrich für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe (auch ehemaligen), besonders S. Sensfuss, U. Gorski und A. Kuse für die angenehme Zusammenarbeit.

Meinen Freunden und meiner Familie möchte ich für Ihre Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit danken. Dabei stehe ich in großer Dankeschuld bei René Dicke, Bettina Heise und meinem Freund Andreas Beyer, die mir bei der Durchsicht meiner Arbeit eine sehr große Hilfe waren und sehr viel Geduld bewiesen haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>17</b>
2.1	Keten-O,O-acetale . . . . .	17
2.1.1	Acetale allgemein . . . . .	17
2.1.2	Darstellung von cyclischen Keten-O,O-acetalen . . . . .	18
2.1.3	Eigenschaften . . . . .	19
2.2	Polymerisation von cyclischen Keten-O,O-acetalen . . . . .	19
2.2.1	Radikalische Polymerisation . . . . .	20
2.2.2	Kationische Polymerisation . . . . .	21
2.3	$\pi$ - konjugierte Polymere . . . . .	21
2.3.1	Poly-(acetylen) . . . . .	23
2.3.2	Poly(enol)e/ Poly(1,3-diketon)e . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>28</b>
3.1	Darstellung eines cyclischen Poly-(keten-O,O-acetal)s ohne Ringöffnung . . . . .	28
3.2	Synthese von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3- dioxolan) . . . . .	29
3.2.1	Synthese von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan . . . . .	29
3.2.2	Polymerisation von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan . . . . .	30
3.3	Ketalspaltung durch Umsetzung mit Kationen . . . . .	35
3.3.1	Umsetzung mit Iodtrimethylsilan . . . . .	36
3.3.2	Umsetzung mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat . . . . .	40
3.4	Ketalspaltung unter sauren Bedingungen . . . . .	45
3.4.1	Umsetzung mit Salzsäure . . . . .	45
3.5	Ketalspaltung unter basischen Bedingungen . . . . .	49

3.5.1	Umsetzung mit Kalium-tert-butylat und Silylierung mit Trimethyl- chlorsilan . . . . .	52
3.5.2	Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid . . . . .	55
3.5.3	Umsetzung mit Lithium-(diisopropyl)amid . . . . .	59
3.5.4	Bildung von tert-Butyldimethylsilylierten Poly-(enol)en . . . . .	70
3.5.5	Synthese verbrückter Poly-(silyl-enol-ether)n . . . . .	74
3.6	Cu-Komplexe der Poly-(enol)e . . . . .	77
3.6.1	Umsetzung mit CuCl <sub>2</sub> . . . . .	77
3.6.2	Umsetzung mit CuCl <sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridin . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie</b>	<b>82</b>
4.1	Einführung . . . . .	82
4.2	Besonderheiten für die Strukturbestimmung am Polymer . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>86</b>
5.1	Materialien . . . . .	86
5.2	Analytische Methoden . . . . .	86
5.3	Synthese von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	87
5.3.1	Synthese von 2-Brommethylen-4-phenyl-1,3-dioxolan . . . . .	87
5.3.2	Synthese von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan . . . . .	88
5.3.3	Kationische Polymerisation . . . . .	89
5.4	Ketalspaltung an Poly-(2-methyl-4-phenyl-1,3- dioxolan) unter milden Bedingungen . . . . .	89
5.4.1	Äquimolare Umsetzung mit Iodtrimethylsilan . . . . .	89
5.4.2	Katalytische Umsetzung mit Iodtrimethylsilan . . . . .	90
5.4.3	Äquimolare Umsetzung mit Triphenylmethyl-tetrafluoro borat . . . . .	91
5.5	Ketalspaltung an Poly-(2-methyl-4-phenyl-1,3- dioxolan) mit Salzsäure . . . . .	92
5.5.1	Katalytische Umsetzung mit Salzsäure bei Raumtemperatur . . . . .	92
5.5.2	Katalytische Umsetzung mit Salzsäure in der Siedehitze . . . . .	93
5.5.3	Äquimolare Umsetzung mit Salzsäure bei Raumtemperatur . . . . .	94
5.5.4	Äquimolare Umsetzung mit Salzsäure in der Siedehitze . . . . .	94
5.6	Ketalspaltung unter basischen Bedingungen . . . . .	95
5.6.1	Umsetzung mit Kalium-tert-butylat und anschließende Silylierung . . . . .	95

5.6.2	Umsetzung mit Kalium-tert-butylat unter veränderten Reaktionsbedingungen und anschließender Silylierung . . . . .	96
5.6.3	Umsetzungen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid bei Raumtemperatur . . . . .	97
5.6.4	Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in der Siedehitze (2h) . . . . .	98
5.6.5	Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in der Siedehitze (4h) . . . . .	99
5.6.6	Umsetzung mit Lithium-diisopropylamid (LDA) und Trimethylchlorsilan . . . . .	100
5.6.7	Umsetzung mit LDA bei 40 °C und Trimethylchlorsilan . . . . .	101
5.6.8	Umsetzung mit LDA bei 60 °C und Trimethylchlorsilan bei 0 °C . . . . .	102
5.6.9	Umsetzung mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan . . . . .	103
5.6.10	Umsetzung mit LDA und Dimethyldichlorsilan . . . . .	105
5.6.11	Synthese von Kupferkomplexen . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>108</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiele für Keten-O,O-acetale . . . . .	13
1.2	Cyclische Strukturen durch intermolekulare Wasserabspaltung . . . . .	14
1.3	Polymerisation von Keten-O,O-acetalen . . . . .	15
2.1	1,3-Dioxolane <b>VIII</b> , 1,3-Dioxane <b>IX</b> und 1,3-Benzodioxole <b>X</b> - Beispiele für cyclische Acetalstrukturen . . . . .	17
2.2	Frontalin (Aggregationspheromon des Kieferborkenkäfers) . . . . .	18
2.3	Stabilisierender Einfluss des Methyl-Substituenten in Nachbarstellung zum Ringsauerstoff . . . . .	20
2.4	trans-Poly-(acetylen) . . . . .	23
2.5	p-Dotierung von Poly-(acetylen) mit AsF <sub>5</sub> . . . . .	24
2.6	Tautomerengleichgewicht des Poly-(1,3-diketon)s . . . . .	25
2.7	Acetylaceton . . . . .	25
2.8	Auftreten cyclischer Strukturen nach Abbau von Poly-(ketendiethylacetal) . . . . .	26
3.1	Syntheseweg für die Bildung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	29
3.2	GPC-Analyse von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	31
3.3	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	32
3.4	<sup>13</sup> C-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	33
3.5	IR (Film auf KBr) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	33
3.6	Ketalspaltung mit Iodtrimethylsilan an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	36
3.7	<sup>13</sup> C-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Iodtrimethylsilan bei Raumtemperatur . . . . .	37
3.8	GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Iodtrimethylsilan bei Raumtemperatur . . . . .	38
3.9	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-Methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) katalytischen Mengen mit Iodtrimethylsilan bei -40 °C . . . . .	39

3.10	GPC-Analyse der katalytischen Umsetzung mit Iodtrimethylsilan an Poly-(2-Methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) bei -40 °C . . . . .	39
3.11	Übertragung der niedermolekularen Umsetzung mit Trityltetrafluoroborat auf Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	40
3.12	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Trityltetrafluoroborat . . . . .	41
3.13	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der 1.Fraktion . . . . .	42
3.14	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der 2.Fraktion . . . . .	43
3.15	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) von 2-Brommethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan . . . . .	43
3.16	Depolymerisationsmechanismus . . . . .	44
3.17	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der äquimolaren Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure bei Raumtemperatur . . . . .	46
3.18	Umwandlung des Poly-(keten-O,O-acetal)s in den Poly-(silylenolether) . . . . .	51
3.19	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Silylierung mit Trimethylchlorsilan . . . . .	52
3.20	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan . . . . .	53
3.21	GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan . . . . .	54
3.22	Erwartete Umsetzung mit NBA und Trimethylchlorsilan an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) . . . . .	55
3.23	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA und Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur . . . . .	56
3.24	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA (2h bei 65 °C) und Trimethylchlorsilan . . . . .	57
3.25	<sup>13</sup> C-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA (2h bei 65 °C) und Trimethylchlorsilan . . . . .	58
3.26	Postulierte Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan . . . . .	59
3.27	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 0 °C . . . . .	60
3.28	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 0 °C . . . . .	61
3.29	GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 0 °C . . . . .	61

3.30	<sup>1</sup> H-NMR (THF-d <sub>8</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 40 °C . . . . .	62
3.31	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (THF-d <sub>8</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA bei 60 °C und Silylierung bei 0 °C . . . . .	64
3.32	<sup>13</sup> C-NMR in ppm (THF-d <sub>8</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA bei 60 °C und Silylierung bei 0 °C . . . . .	65
3.33	Intermolekulare Wasserabspaltung im Poly-(enol) . . . . .	66
3.34	Intramolekulare Cyclisierung während der basischen Ketalspaltung an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s . . . . .	68
3.35	Intramolekulare Cyclisierung des Poly-(silylenolether)s durch Abspaltung von Trimethylsilanol . . . . .	69
3.36	Struktureinheiten des Polymers nach der Ketalspaltung mit LDA . . . . .	69
3.37	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan . . . . .	70
3.38	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (THF-d <sub>8</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan . . . . .	71
3.39	IR-Spektrum der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan (Film aus THF-Lösung auf KBr) . . . . .	72
3.40	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Dimethyldichlorsilan . . . . .	74
3.41	<sup>1</sup> H-NMR in ppm (THF-d <sub>8</sub> ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Dimethyldichlorsilan bei 60 °C . . . . .	75
3.42	IR-Spektrum der Umsetzung mit LDA und Dimethyldichlorsilan (Film auf KBr-Pressling) . . . . .	76
3.43	Umsetzung des Poly-(silylenolether)s mit CuCl <sub>2</sub> . . . . .	78
3.44	IR-Spektrum des Cu-Polymer-Komplexes . . . . .	78
3.45	ESR-Aufnahme des Cu-Polymer-Komplexes . . . . .	79
3.46	IR-Spektrum des Cu-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplexes . . . . .	80
3.47	ESR-Aufnahme des Cu-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplexes . . . . .	81
3.48	Kupfer-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplex . . . . .	81
4.1	FID einer niedermolekularen Verbindung . . . . .	83
4.2	FID einer hochmolekularen Verbindung . . . . .	84
4.3	gespreizter FID einer hochmolekularen Verbindung . . . . .	84

# Tabellenverzeichnis

3.1	NMR-Werte für <b>3</b> und <b>4</b> . . . . .	32
3.2	GPC-Analyse der Umsetzungen von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure (kat. und äquimolar) bei Raumtemperatur . . . . .	45
3.3	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure bei Raumtemperatur/ NMR-Signale in ppm . . . . .	46
3.4	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure in der Siedehitze/ GPC-Analyse . . . . .	47
3.5	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure in der Siedehitze/ NMR-Signale in ppm . . . . .	48
3.6	Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan bei unterschiedlicher Reaktionstemperaturen	54
3.7	GPC-Analysen der Umsetzung mit NBA und Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur . . . . .	56
3.8	GPC-Analysen der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA bei 65 °C . . . . .	58

# Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton
AIBN	Azobis-isobutyronitril
bipy	2,2'-Bipyridin
BuLi	Buthyllithium
CDCl <sub>3</sub>	deuteriertes Chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
COSY	COrrrelation SpectroscopY
Cu	Kupfer
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
DTBP	Di-tert-butylperoxid
ESR	Electron Spin Resonanz
g	Gramm
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HF	Fluowasserstoffsäure
HgCl <sub>2</sub>	Quecksilber-II-Chlorid
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	Hexamethyldisilazan (Bis-(trimethylsilyl)-amin)
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
IR	Infrarot
KBr	Kaliumbromid
K <sub>p</sub>	Siedepunkt
LDA	Lithiumdiisopropylamid

$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
MeOH	Methanol
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Natriumdisulfit
NBA	Natrium-(bistrimethylsilyl)amid
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
p	para
PD	Einheitlichkeit
PH	Phenyl
ppm	parts per million
p-TSS	p-Toluosulfonsäure
PVC	Poly-(vinylchlorid)
S/cm	Siemens pro Zentimeter (Einheit der elektrischen Leitfähigkeit)
$S_N$	nucleophile Substitution
T	Temperatur
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
THF- $d_8$	deuteriertes THF
TMCS	Trimethylchlorsilan
TOCSY	TOtal Correlation SpectroscopY
Trityl-tetrafluoroborat	Triphenylmethyl-tetrafluoroborat
$\delta$	chemische Verschiebung

# Kapitel 1

## Einleitung und Zielstellung

Der Grundstein für die Polyketenacetal- Chemie wurde von McElvain et al. in den 30iger Jahren gelegt. Die Darstellung und die Untersuchung der Eigenschaften von Keten-O,O-acetalen standen dabei im Vordergrund.

Neben offenkettigen Keten-O,O-acetalen, wie dem Ketendiethylacetal **I** [40, 31], wurden auch cyclische Keten-O,O-acetale, wie 2-Methylen-1,3-dioxolan **IIa** oder 2-Methylen-1,3-dioxan **IIb** [41], beschrieben (s. Abb. 1.1).

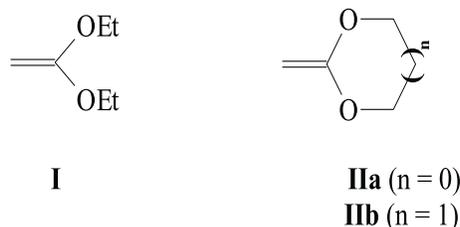


Abbildung 1.1: Beispiele für Keten-O,O-acetale

Bei der mit  $\text{CdCl}_2$  initiierten Polymerisation bilden die unsubstituierten cyclischen Keten-O,O-acetale unlösliche weiße Poly-(keten-O,O-acetal)e [31]. Bereits die Einführung eines Substituenten (Methyl-, Phenyl-Gruppe) am Acetalring, führt zu einer verbesserten Löslichkeit der Polymere in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran (THF), Methylenchlorid und Chloroform. Diese Polymere wandeln sich jedoch nach kurzer Lagerzeit in ein rotes Öl um. Die gleiche interessante Beobachtung machten Johnson [31] und McElvain [41] bei der Reaktion der Poly-(keten-O,O-acetal)e mit verdünnter Säure. Das entstandene Öl ist nur alkali-löslich. Aus diesen Beobachtungen schlussfolgerten sie die saure Hydrolyse der Acetale unter Bildung von Poly-(1,3-diketon)en (**IIIa**),

welche in der hoch konjugierter Enolform (**IIIb**) vorliegen. Durch intermolekulare Wasserabspaltung [31] werden unlösliche cyclische Systeme (**IV**) gebildet (s. Abb. 1.2).

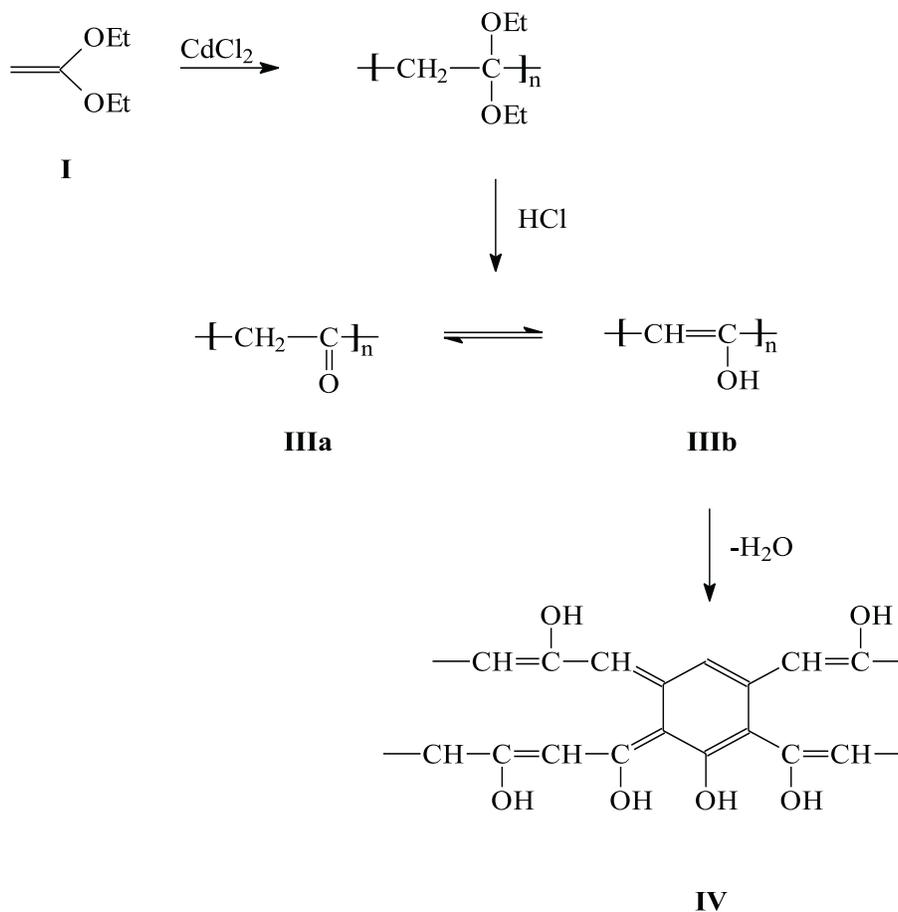


Abbildung 1.2: Cyclische Strukturen durch intermolekulare Wasserabspaltung

Erst in den 70iger Jahren wurden die Forschungen auf diesem Gebiet weitergeführt. Aufbauend auf den vorliegenden Beobachtungen wurde nun die Synthese löslicher Poly-(keten-O,O-acetal)e untersucht. Dabei stellten sich vor allem die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten der substituierten cyclischen Keten-O,O-acetale als wissenschaftlich interessant dar. Diese sind, je nach verwendetem Initiator in der Lage, ringhaltend und/oder ringöffnend zu polymerisieren [1, 19, 12] (s. Abb. 1.3).

Die Polymerisation unter Ringöffnung führt zu Esterstrukturen (**VI**) in der Hauptkette. Die dabei entstandenen Verbindungen sind thermisch sehr stabil [1], bieten Bakterien einen Angriffspunkt und können somit biologisch abgebaut werden. Ein Kationenstabilisierender Substituent, wie z.B. eine Phenyl-Gruppe, am benachbarten Kohlenstoff

des Estersauerstoffs fördert die photochemische Kettenspaltung.

Werden anstelle der Keten-O,O-acetale, O,S-, S,S- oder O,N-Ketenacetale vollständig ringöffnend polymerisiert, so entstehen Polythioester, Polydithioester und Polyamide. Diese sind sonst nur durch Polykondensationen darstellbar, die ihrerseits jedoch durch die aufwendige Monomerdarstellung begrenzt wird [8].

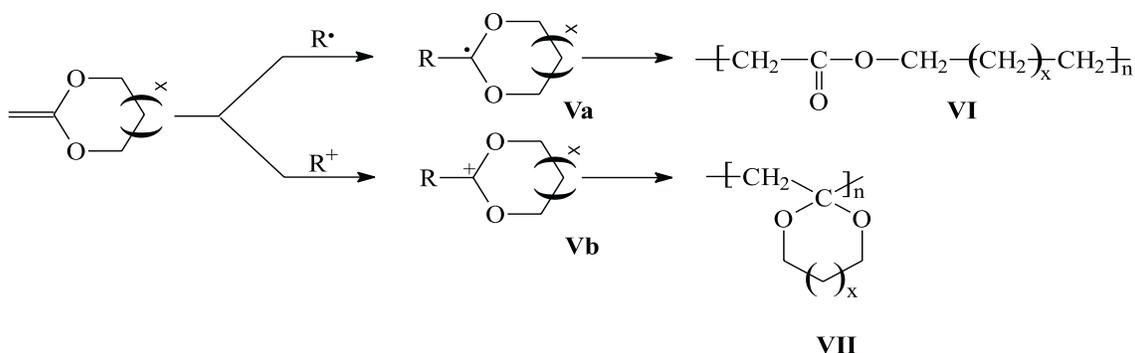


Abbildung 1.3: Polymerisation von Keten-O,O-acetalen

Auch die ringerhaltende 1,2-Vinylpolymerisation von cyclischen Ketenacetalen wurde sehr intensiv erforscht. Das Hauptproblem bestand in erster Linie darin, lagerfähige Polymere zu erhalten, da überschüssiger Initiator zur bereits zuvor beschriebenen Acetalspaltung und Abbaureaktionen führt (s. Abb. 1.2).

Die vollständig ringerhaltende Polymerisation von Keten-O,O-acetalen führt zu einem einheitlichen “Kopf-Schwanz”- Polymer (**VII**). Diese Polymere können z.B. in der Zahnmedizin als Füllmaterial eingesetzt werden.

Ausgehend von einheitlich ringerhaltenden Poly-(keten-O,O-acetal)en (**VII**) eröffnet sich ein neues Feld für die Darstellung von  $\pi$ -konjugierten Polymeren. Durch Ketalsspaltung sollte die Synthese von Poly-(1,3-diketon)en bzw. den entsprechenden Poly-(enol)en möglich sein. Aufgrund der Konjugation in der Hauptkette lassen diese Polymere interessante elektronische Eigenschaften erwarten, aus denen Anwendungen in der Mikroelektronik, Optik, Mikrowellen- und Elektrotechnik abgeleitet werden können. Außerdem sind interessante NLO-Eigenschaften denkbar.

## Zielstellung

Ziel der Arbeit ist die Synthese und Stabilisierung von Poly-(1,3-diketon)en bzw. ihrer Enolform ausgehend von Poly-(keten-O,O-acetal)en.

Im Vorfeld müssen geeignete Polymere gefunden werden, die stabil sind und eine einheitliche Poly-(keten-O,O-acetal)-Struktur besitzen ohne jegliche Estergruppen, die durch Ringöffnungspolymerisation gebildet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im ersten Teil der Arbeit diskutiert.

Im zweiten Teil werden Untersuchungen zur Ketalspaltung am Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) vorgenommen. Für die notwendige Spaltung des cyclischen Ketals kann auf vielfältige Reagentien der niedermolekularen Chemie zurückgegriffen werden. Deren Anwendung auf die polymeranaloge Umsetzung wird an gewählten Beispielen erläutert. Aus der niedermolekularen Chemie ist die Ausbildung eines Tautomerengleichgewichtes von Keto-/Enolverbindungen bekannt und so sollte mittels NMR-Spektroskopie die quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Keto-/ Enolstruktur vorgenommen werden.

Ein dritter Gesichtspunkt gilt der Bildung von metallierten Polymerkomplexen, denen die Poly-(1,3-diketon)- bzw. Poly-(enol)-Struktur zu Grunde liegt. Ausgehend von den synthetisierten Poly-(1,3-diketon) sollte die Bildung von Kupfer-Polymer-Komplexe untersucht werden. Durch Anbieten eines niedermolekularen Liganden, wie 2,2'-Bipyridin sollte auf die Löslichkeit der Metallkomplex des Polymers Einfluss genommen werden.

# Kapitel 2

## Literaturübersicht

### 2.1 Keten-O,O-acetale

#### 2.1.1 Acetale allgemein

Die Chemie und die Darstellung der Keten-O,O-acetale leitet sich von den niedermolekularen O,O-Acetalen ab. Neben einfachen offenkettigen Acetalen existieren auch Heterocyclen. Zu diesen Verbindungen gehören die wichtigen 1,3-Dioxolane **VIII**, 1,3-Dioxane **IX** und, die in zahlreichen Naturstoffen, wie z.B. den Alkaloiden, vorkommenden 1,3-Benzodioxole **X** (s. Abb. 2.1).

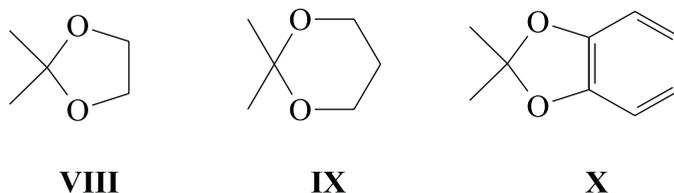


Abbildung 2.1: 1,3-Dioxolane **VIII**, 1,3-Dioxane **IX** und 1,3-Benzodioxole **X** - Beispiele für cyclische Acetalstrukturen

Weiterhin gehören Strukturen, welche als Spiro-O,O-acetale und Brücken-O,O-acetale bezeichnet werden und vor allem in Pheromonen vorzufinden sind, zu der genannten Verbindungsklasse (Abb. 2.2).

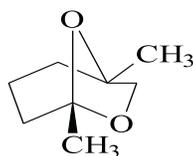


Abbildung 2.2: Frontalin (Aggregationspheromon des Kieferborkenkäfers)

Eine wichtige Rolle übernehmen Acetale auch innerhalb der Klasse der Kohlenhydrate, wobei die Bildung glykosidischer Bindungen zwischen den Zuckermolekülen zum Aufbau von Polysacchariden führen.

### 2.1.2 Darstellung von cyclischen Keten-O,O-acetalen

Eine besondere Stellung in der Verbindungsklasse der Acetale nehmen die Keten-O,O-acetale ein. Das Merkmal dieser Verbindungen ist die Doppelbindung am ehemaligen Carbonylkohlenstoff, die sich bei cyclischen Acetalen auch an einem anderen Kohlenstoff des Cycclus' befinden kann. Die Darstellung des ersten Falls erfordert zunächst die Acetalisierung einer Carbonylverbindung. In manchen Fällen ist eine Transacetalisierung vorteilhafter.

So können cyclische Keten-O,O-acetale aus  $\alpha$ -Halogenaldehyddiethyl- oder -dimethylacetalen mit 1,3- bzw. 1,5-Diolen unter Zugabe einer katalytischen Menge Säure, meist p-Toluolsulfonsäure (p-TSS) [2], oder durch Umsetzung des  $\alpha$ -Halogenaldehyds mit 1,3- bzw. 1,5-Diolen [17] synthetisiert werden. In manchen Fällen ist die Umsetzung der Carbonylverbindung mit einem Halogenhydrin in Gegenwart einer Base eine Möglichkeit, höhere Ausbeuten zu erreichen [47]. Sollen ungesättigte oder aromatische Ketone bzw. Aldehyde umgesetzt werden, so kann die Reaktion mit Alkoxy-trimethylsilanen bei tiefen Temperaturen, katalysiert durch Iodtrimethylsilan, erfolgen [54]. Der Einsatz substituierter Dirole führt dabei zu einem breiten Spektrum cyclischer Acetale.

Als zweiter Syntheseschritt schließt sich die Dehydrohalogenierung, z.B. unter Verwendung von Kalium-tert-butylat in tert-Butanol [2] an.

Um eine Substitution des Wasserstoff an der Doppelbindung durch Alkylgruppen zu erreichen, werden Acrolein oder seine  $\alpha,\beta$ -substituierten Derivate eingesetzt. Die anschließende Isomerisierung der Doppelbindung mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$  führt zum gewünschten Keten-O,O-acetal [17].

### 2.1.3 Eigenschaften

Die C-C-Doppelbindung ist elektronenreich und stark polarisiert. Deswegen sind Keten-O,O-acetale sehr reaktiv gegenüber Elektrophilen und mäßig reaktiv gegenüber Radikalen. Dieses Reaktionsverhalten wird maßgeblich durch Substituenten an der Doppelbindung und am Acetalring beeinflusst.

Keten-O,O-acetale mit zwei Chlor- oder einem Phenyl- Substituenten an der Doppelbindung zeigen nur geringe Tendenz zur Polymerisation [41]. Alkylgruppen hingegen bewirken die Aktivierung der Doppelbindung und so addiert 2-Methylen-1,3-dioxolan bereits Luftsauerstoff auf die Doppelbindung [39].

Alkyl- oder Phenylsubstituenten am Acetalring können bei der Polymerisation die Bildung einer stabilen Zwischenstufe bewirken. Dadurch kann mit einem Initiator, der sowohl ringerhaltende als auch ringöffnende Polymerisation einleitet, bevorzugt nur eine Polymerstruktur gebildet werden. Außerdem wird durch sie die Löslichkeit der Poly-(keten-O,O-acetal)e positiv beeinflusst.

Allgemein sind die Keten-O,O-acetale vor allem gegenüber Feuchtigkeit sehr empfindlich und es gelingt daher nicht immer, sie durch Zugabe von Aminen, wie N-Phenyl-2-naphthylamin oder Tributylamin, zu stabilisieren [68].

## 2.2 Polymerisation von cyclischen Keten-O,O-acetalen

Aus vielfältige Untersuchungen mit verschiedenen Initiatoren ergibt sich folgendes Polymerisationsverhalten. Die radikalische Initiierung leitet größtenteils die Polymerisation unter Ringöffnung ein, wohingegen kationische Initiatoren meist die Polymerisation unter Ringerhalt bewirken. Es können aber auch beide Strukturen nebeneinander in einem Polymer vorliegen. Dies hängt neben dem Initiator vom chemischen Verhalten des Keten-O,O-acetals ab.

Untersuchungen an 2-Methylen-1,3-dioxolan, 2-Methylen-4-methyl-1,3-dioxolan und 2-Methylen-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan, sowie an 2-Methylen-1,3-dioxan, 2-Methylen-4-methyl-1,3-dioxan, 2-Methylen-4,4,6-trimethyl-1,3-dioxan zeigen, dass die Methylsubstituenten am Acetalring, in Nachbarstellung zum Acetal-Sauerstoff, einen stabilisierenden Einfluss auf das durch die Addition an die Doppelbindung gebildete Kation (Abb. 2.2.1) haben. Die Stabilisierung bewirkt eine Verringerung der Aktivierungsenergie, einhergehend mit einer gesteigerten Reaktivität der Monomere.

Die Substitution von Wasserstoff durch Methyl-Gruppen an Position 5 des Dioxanringes hat diesen Einfluss nicht, wie ein annähernd äquivalentes Verhältnis von 2-Methylen-5,5-dimethyl-1,3-dioxan und 2-Methylen-1,3-dioxan im entsprechenden Copolymer zeigt [65].

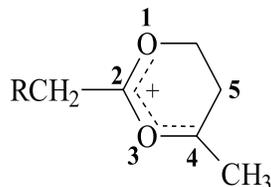


Abbildung 2.3: Stabilisierender Einfluss des Methyl-Substituenten in Nachbarstellung zum Ringsauerstoff

In Abb. 1.3 ist der Mechanismus für die radikalische und kationische Polymerisation von cyclischen Keten-O,O-acetalen zu sehen [11]. In den beiden nächsten Abschnitten wird kurz auf die Unterschiede beider Reaktionsverläufe eingegangen.

### 2.2.1 Radikalische Polymerisation

Die Initiierung der radikalischen Polymerisation kann thermisch mit Azobis-isobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid [1], tert-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBP 355) und Di-tert-butylperoxid (DTBP)[19] oder photochemisch mit Benzoinmethylether [12] erfolgen.

Der Angriff des Radikals auf die Doppelbindung führt zur Zwischenstufe (**Va**, s. Abb. 1.3), die unter sofortiger Ringöffnung weiter reagiert und einen Polyester bildet.

Siebengliedrige Acetale reagieren unter radikalischen Bedingungen vollständig zum ringgeöffneten Polymer, wohingegen die fünf- und sechsgliedrigen Acetale unter diesen Bedingungen Polymere mit gemischter (ringerhaltender und ringgeöffneter) Struktur bilden [1]. Durch stabilisierende Substituenten, höhere Polymerisationstemperaturen und geringere Monomerkonzentration kann der Grad an Ringöffnung erhöht werden [66]. So polymerisiert z.B. 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan bei 120 °C mit 2 Masse-% DTBP unter 100 %-iger Ringöffnung [2].

### 2.2.2 Kationische Polymerisation

Die kationische Polymerisation kann mit anorganischen Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [68] und Lewisäuren (FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>) [41] initiiert werden. Nach dem Angriff des Kations auf die Doppelbindung entsteht ein stabiles tertiäres Carbokation (**Vb**, s. Abb. 1.3), das mit einem zweiten Mol Keten-O,O-acetal unter Ringerhalt weiter reagiert, wobei das Poly-(keten-O,O-acetal) entsteht.

Die auf diese Weise entstandenen Poly-(keten-O,O-acetal)e sind nur kurze Zeit lagerfähig. Innerhalb von 24 Stunden wandeln sich die weißen amorphen Polymere in rotbraune Öle um. Ursache dafür sind Reste des Initiators, die die Acetalspaltung und den Abbau des Poly-(keten-O,O-acetal)s bewirken.

Mit sauer (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gewaschenen Glasperlen [68] konnte 2-Methylen-5,5-dimethyl-1,3-dioxan ohne anschließenden Polymerabbau polymerisiert werden. Eine verbesserte Methode ist die Polymerisation unter Verwendung saurer (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gewaschener Aktivkohle [69]. Mit ihr gelang die 1,2-Vinylpolymerisation von 2-Methylen-1,3-dioxolan, 2-Methylen-4,5-methyl-1,3-dioxolan, 2-Methylen-1,3-dioxan und 2-Methylen-4-methyl-1,3-dioxan. Jedoch sind diese Methoden nicht sehr komfortabel.

In der vorliegenden Arbeit wurde 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan als Monomer eingesetzt. Es polymerisiert radikalisch unter Ringöffnung mit 2 Masse-% DTBP bei 120 °C unter 100 %-iger Ringöffnung [2]. Das gleiche Ergebnis wird durch Bestrahlung in Gegenwart von Benzoinmethylether erhalten [12]. Die kationische Polymerisation mit BF<sub>3</sub>-Etherat und AlCl<sub>3</sub> bei -78 bzw. 25 °C führen zu Polymeren mit 14-90 % Ringöffnung [11]. Sauer gewaschener Aktivkohle führt zum Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit geringem Anteil an Ringöffnung [8].

Eigene Untersuchungen mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen(II)-hexafluorophosphat als Photoinitiator zeigten vollständige 1,2-Vinylpolymerisation von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan [35]. Diese einheitliche Polymerstruktur war grundlegende Voraussetzung für die vorliegende Arbeit.

## 2.3 $\pi$ -konjugierte Polymere

Aufgrund des graphit-ähnlichen Aufbaus wurde für Polymere mit konjugierten Doppelbindungen eine hohe elektrische Eigenleitfähigkeit vorausgesagt. Im Graphit sind die Kohlen-

stoffatome in zwei Dimensionen kovalent und in der dritten durch van der Waals-Kräfte gebunden, die konjugierten Doppelbindungen sind somit in Schichten angeordnet. Dadurch ergibt sich ein Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit, die in der Gitterebene  $10^4$  S/cm beträgt, zu der senkrecht dazu gemessenen elektrischen Leitfähigkeit von 1 S/cm. Tatsächlich unterscheiden sich jedoch die elektrischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren gegenüber Graphit, was am Beispiel des Poly-(acetylen)s in Abschnitt 2.3.1 kurz dargestellt werden soll.

Entsprechend den technischen Anwendungsfeldern, müssen leitfähige Polymere gute mechanische Eigenschaften haben und gegenüber Umwelteinflüssen stabil sein. Dies kann auch durch Block- oder Graftpolymerisation, durch Synthese eines leitfähigen Polymers in einem Gast oder durch einfaches Verblenden erreicht werden.

Bei Verblendungen werden die mechanischen Eigenschaften und das Fließverhalten durch die Matrix bestimmt. Dabei ist es möglich, dass die Steifheit des Leiterpolymers ansteigt und es zu isolierten Phasen kommt.

Die Leitfähigkeit von Kompositen wird durch das Filtern der Ladungsträger zwischen den Partikeln bestimmt. Bei kugelförmigen Füllstoffen steigt die elektrische Leitfähigkeit rapide an, wenn der Füllstoff ca. 20 Volumenprozent ausmacht. Dann bilden die Leiter ein kontinuierliches Netzwerk.

Die Diffusion von Dopanden in und aus dem leitfähigen Polymer ist wichtig für die mögliche Anwendung in Batterien, Leitern oder Halbleitern. Für Leiter und Halbleiter ist es essentiell, dass die Polymere gedopt werden können, anschließend diese Dopanden aber über Jahre nicht verlieren. Für Batterien ist allerdings die schnelle und rückführbare Auf- und Abnahme von Dopanden von Interesse. Die Unzugänglichkeit der Struktur gegenüber Sauerstoff und anderen abbauenden Substanzen ist ein wichtiger Faktor für die Stabilität. Die Sensibilität gegenüber Sauerstoff kann durch Spuren von Peroxid im Polymer (entsteht während des Produktionsprozesses) verursacht werden. Peroxide können durch Kontakt mit Hitze, Licht oder Katalysatoren (z.B. Übergangsmetalle) einen Polymerabbau initiieren. Ihr Zerfall führt zur Bildung von Radikalen, die eine Autobeschleunigung der Sauerstoffreaktion herbei führen, durch die ein Kettenbruch erfolgen kann.

Ein photochemisch induzierter Kettenbruch ist der wichtigste Abbauprozess in Polyinen. Die Zugabe von Additiven, die das Polymer stabilisieren, indem sie Licht absorbieren, freie Radikale abfangen oder Peroxide zerstören, ist unumgänglich.

Charakterisiert wird jedes konjugiertes Polymer durch die Bandlücke und das Ionisierungspotential. Das Ionisierungspotential ist wichtig für die Fähigkeit von Oxidationsmitteln

(Dopands),  $\pi$ - Elektronen abzuziehen, sowie für die Stabilität des Polymers gegenüber Luft. Leitfähige Polymere haben in der Regel ein geringes Ionisierungspotential und eine hohe Elektronenaffinität, d.h. sie sind Redox- Polymere, die Elektronen aufnehmen oder abgeben können. Allerdings ist weder das Ionisierungspotential noch das Oxidationspotential gut definiert.

Die Bandlücke bestimmt die Anzahl der elektronischen Defekte im nicht-gedopten Polymer und sein optisches Spektrum. Es gibt neutrale Defekte, Solitons und Polarons. Die Leitfähigkeit von nicht-gedopten Polymeren ist abhängig von der Zahl der Ladungsdefekte und ihrer Beweglichkeit. Die Anzahl von Ladungsträgern kann z.B. durch Photoleitfähigkeitsmessungen bestimmt werden.

Werden durch diese Messungen interessante Werte für ein Polymer festgestellt, so ist ihr Einsatz von großem Interesse, da dadurch im Vergleich zu herkömmlichen Leitern die Einsparung von Gewicht möglich ist.

### 2.3.1 Poly-(acetylen)

Der einfachste Vertreter der konjugierten Polymere ist das Poly-(acetylen) (s. Abb. 2.4).

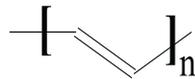


Abbildung 2.4: trans-Poly-(acetylen)

Es wurde erstmals von Natta et al. [45] und Shirakawa et al. [56, 57, 58, 28] durch Polymerisation von Acetylen dargestellt. Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte im Shirakawa-Poly-(acetylen) die cis-Konfiguration nachgewiesen werden [13]. Das cis-Isomer ist ein reiner Isolator mit einer Leitfähigkeit von  $10^{-10}$  S/cm.

Ursache für die geringe elektrische Leitfähigkeit ist das gefüllte Valenzband, aus dem nur mit hoher Aktivierungsenergie Ladungsträger freigesetzt werden können. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Poly-(acetylen)s wird durch Umwandlung des metastabilen cis-Poly-(acetylen) in das all-trans-Poly-(acetylen) bei höheren Temperaturen erreicht. Die dabei entstehenden Polymerdefekte, die hauptsächlich in Form ungepaarter Elektronen auftreten, führen zum Ansteigen der Leitfähigkeit auf  $10^{-6}$  S/cm. Somit ist das trans-Poly-(acetylen) ein Halbleiter. Die Leitfähigkeit kann durch Behandlung mit

Dotierungsmitteln, wie  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{I}_2$  und Lithiumnaphthalid weiter erhöht werden. Dabei steigt die Leitfähigkeitskurve als erstes mit Zunahme des Dotierungsmittels stark an, flacht dann ab, bis letztendlich ein asymptotischer Endwert erreicht wird. Geringe Mengen an Dotierungsmitteln führen zum Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei größeren Mengen tritt dieser Effekt nur noch in geringem Maße auf.

Dotierungen von cis-Poly-(acetylen) mit Iod oder  $\text{AsF}_5$  lassen die elektrische Leitfähigkeit auf 160 bzw. 1200 S/cm steigen. Im trans-Poly-(acetylen) werden für die gleichen Dotierungsmittel Werte von 500 und 1200 S/cm erhalten.

Die Dotierungsmittel erzeugen, anders als bei anorganischen Halbleitern, keine physikalischen Fehlstellen, sondern wirken oxidierend (p-dotierend) oder reduzierend (n-dotierend). Zu den p-Dotierungsmitteln gehören  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BF}_3$  und  $\text{I}_2$  und zu den n-Dotierungsmitteln Lithiumnaphthalid.

Die Dotierung kann auch elektrochemisch erfolgen, wobei n-Dotierungen thermodynamisch günstiger sind und spontan erfolgen, p-Dotierungen hingegen eine Energiezufuhr erfordern.



Abbildung 2.5: p-Dotierung von Poly-(acetylen) mit  $\text{AsF}_5$

Eine Erhöhung der Molmasse hat einen großen Einfluss auf die Morphologie: so neigen Poly-(acetylene) mit geringen Molmassen zur Bildung brüchiger Filme oder Pudern. Im Gegensatz dazu können aus hochmolekularen Poly-(acetylen), Fasern gewonnen werden [9]. Die Effekte auf die elektrische Leitfähigkeit sind jedoch gering. Als Ursache dafür wird der Ladungstransport zwischen und nicht entlang der Kette postuliert [55].

In inerter Atmosphäre ist das Poly-(acetylen) bis über 300 °C stabil. Danach wurde als Hauptabbauprodukt Benzen bestimmt [29]. Ursache ist ein thermisch induzierter willkürlicher Kettenbruch unter Bildung von Radikalen am Kettenende, gefolgt von intramolekularer Elektronenwanderung und Cyclisierung unter Bildung von Benzen [10]. Poly-(acetylen) ist instabil gegenüber Sauerstoff. Systematische Untersuchungen über kurzzeitige Kontaminierung mit Sauerstoff zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit zuerst ansteigt, bei längerer Reaktion jedoch schnell abfällt [50, 51]. Diese Beobachtungen stimmen mit dielektrischen Studien überein, bei denen die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen von Sauerstoff und Poly-(acetylen) vorgeschlagen werden [52].

Trotzdem erfolgt die technische Anwendung von Poly-(acetylen) z.B. in Batterien. Poly-(acetylen)/Li(n) und Poly-(acetylen)/AsF<sub>5</sub>(p) weisen eine elektrische Spannung von 4,4V auf. Sie besitzen so eine 40fach höhere Leistung und wiegen nur ein Zehntel des Blei/Bleioxid-Akkumulators.

### 2.3.2 Poly(enol)e/ Poly(1,3-diketon)e

Interessante elektronische Eigenschaften lassen demzufolge auch die Poly-(1,3-diketon)e erwarten, die durch Substitution eines Wasserstoffs des Poly-(acetylen)s durch eine Hydroxylgruppe abgeleitet werden können. Diese stehen mit ihrem Tautomer, dem Poly-(keton) im Gleichgewicht. Bei genereller Kopf-Schwanz-Verknüpfung entsteht so das Poly-(1,3-diketon) (s. Abb. 2.6).

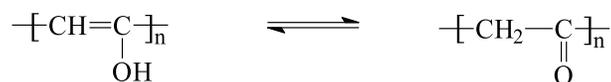


Abbildung 2.6: Tautomerengleichgewicht des Poly-(1,3-diketon)s

Die chemische Struktur findet sich bereits in einer einfachen niedermolekularen Verbindung, dem Acetylaceton wieder.

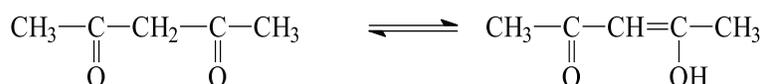


Abbildung 2.7: Acetylaceton

Die Lage des Tautomerengleichgewichtes in Abb. 2.7 liegt in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln auf der Seite des Enols.

Durch intermolekulare Chelatbildung über eine Wasserstoffbrückenbindung wird der polare Charakter der enolischen Hydroxygruppe maskiert und damit auch ihr hydrophiler Charakter geschwächt. Der stabilisierende Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf die Enolform ist um so größer, je weniger die intramolekulare Wasserstoffbrücke durch konkurrierende zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken mit den Lösungsmittelmolekülen

gestört wird. Weiterhin wird die Lage des Gleichgewichtes durch die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  bestimmt. Die Tendenz des Acetylacetons mit Lösungsmittelmolekülen zu chelatisieren ist Grundlage für das sehr gut ausgeprägte Komplexierungsverhalten mit Metallen, wie Silber, Kupfer, Eisen und Nickel.

Die Übertragung dieses Gedankens auf Makromoleküle führt zu Polymeren, die zum Einen konjugierte Doppelbindungen in der Hauptkette und zum Anderen komplexbildende funktionelle Gruppen in der Seitenkette tragen.

Die Idee, Poly-(1,3-diketon)e zu synthetisieren, ist nicht neu. So wurde die direkte Polymerisation von Ketenen untersucht. Ein amorphes Polyketen wurde durch Bortrifluorid-katalysierte Polymerisation von Keten bzw. Diketen [48] bzw. durch Bestrahlung von Keten mit Röntgenstrahlen [24] erreicht. Jedoch ist die Synthese durch Bildung von Dimeren und Oligomeren stark eingeschränkt. Die Behandlung von Keten mit KOH in polaren Lösungsmitteln oder ihre Bestrahlung in Lösung [53], sowie ihre Polymerisation mit  $\text{HgCl}_2$  [26] führen zu Polymeren mit Keton- und Esterstruktur [46].

Erste Versuche, Poly-(1,3-diketon)e durch polymeranaloge Umsetzung zu erhalten, wurden von Marvel [38] durchgeführt. Er oxidierte Poly-(vinylalkohol) mit Dichromat. Dabei trat als Hauptreaktion Kettenabbau auf, welcher durch Acetatfehlstrukturen induziert wurde.

Interessante Beobachtungen auf dem Gebiet der Poly-(ketenacetal)e wurden von McElvain [40] gemacht. Er berichtet, dass bei der kationischen Polymerisation von Ketendiethylacetal unlösliche rote Öle entstehen, denen die Struktur in Abb. 2.8 zugewiesen wird. Die auftretende Vernetzung zwischen den Ketten ist die Folge intermolekularer Wasserabspaltung.

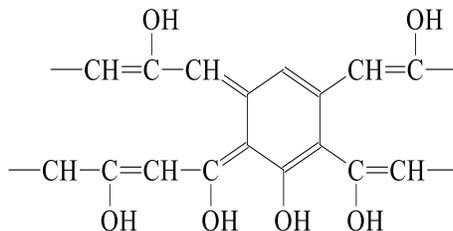


Abbildung 2.8: Auftreten cyclischer Strukturen nach Abbau von Poly-(ketendiethylacetal)

Auch bei der Polymerisation cyclischer Ketenacetale mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  wird die Bildung roter Öle, bedingt durch den willkürlichen hydrolytischen Abbau der Poly-(ketenacetal)e, beschrieben [69]. Den Produkten wird neben komplexen Strukturen auch die des Poly-(1,3-diketon)s zugewiesen; weitere Untersuchungen erfolgten allerdings nicht.

Olah et al. [49] führt die Umsetzung von Acetylchlorid mit Lewissäuren, wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$ , bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  im Autoklaven durch und erhält ein schwarzes unlösliches Polymer. Der Vergleich des IR-Spektrums mit dem des 2,4,6-Heptantrions zeigt eine signifikante Übereinstimmung, womit auf die Bildung von Poly-(keton)en geschlossen wird. Durch Verlängerung der Reaktionszeit wird ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes beobachtet, der mit dehydrativer Kondensation und einhergehender Vernetzung begründet wird. Dabei wird die Bildung aromatischer Strukturen angenommen.

Bei Verwendung von substituierten Acetylchlorid ist der gefundene Kohlenstoffgehalt der Polymere annähernd gleich dem berechneten Wert, was auf eine geringere Tendenz zur Kondensation schließen lässt [49].

Wudl et al. [67] beschreiben die Umsetzung von Poly-(ketendihexylacetal) mit Cyclopentanon und 57 %-iger Iodwasserstoffsäure bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  zu einem braun bis schwarz gefärbten festen Polymer. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des 2,4,6-Heptantrions überein und die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, analog zu den Ergebnissen von Olah et al., den Verlust von Wasser. Demzufolge wird auch hier die teilweise Aromatisierung angenommen. Im Gegensatz zu dem Polymer von Olah et al. ist dieses Polymer in DMSO, DMF und Pyridin löslich, nicht aber in Acetonitril, Wasser, Diethylether, Methanol, Toluol und THF. Angaben zur Molmasse des Poly-(keton)s fehlen.

Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Synthese löslicher Poly-(1,3-diketon)en bzw. ihrer Enolform. Derartige Polymere ziehen aufgrund der konjugierten Hauptkette ein großes Interesse auf sich, da sie z.B. als elektronenleitende Materialien eingesetzt werden können. Bisher beschriebene Synthesen führten zu unlöslichen [49] oder uneinheitlichen [67] Verbindungen oder es traten verstärkt Abbaureaktionen [38] auf.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ketalspaltung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) auf verschiedenen Wegen beschrieben. Die gleichzeitig im Folgeschritt angestrebte Stabilisierung ihrer Enolform sollte zur Bildung  $\pi$ -konjugierte Polymere führen, die anschließend zu polymeren Metallkomplexen umgesetzt werden können.

Grundlage für alle polymeranalogen Reaktionen ist ein formelreines Ausgangspolymer. Da die Keten-O,O-acetale sehr reaktive Verbindungen sind und sowohl unter Ringöffnung

als auch unter Ringerhalt polymerisieren, standen zunächst einige Voruntersuchungen im Vordergrund, damit keine Ringöffnungspolymerisation stattfindet.

# Kapitel 3

## Diskussion der Ergebnisse

### 3.1 Darstellung eines cyclischen Poly-(keten-O,O-acetal)s ohne Ringöffnung

Eines der einfachsten cyclischen Poly-(keten-O,O-acetal)e, das für die ringerhaltende Polymerisation in Frage kommt, ist das unsubstituierte Poly-(2-methylen-1,3-dioxolan). Jedoch ist das 2-Methylen-1,3-dioxolan so reaktiv, dass es spontan polymerisiert und die Reaktion somit nicht kontrolliert werden kann. Das gebildete Polymer ist hoch kristallin und dadurch unlöslich [41], wodurch Charakterisierung und Folgereaktionen behindert werden. Die Einführung eines Methylsubstituenten in den Acetalring führt zum 2-Methylen-4-methyl-1,3-dioxolan. Dieses Ketten-O,O-acetal kann zwar als Monomer isoliert werden, ist aber ebenfalls sehr reaktiv. Die kationische Polymerisation mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen(II)-hexafluorophosphat gelingt und es wird das ringerhaltende Polymer gebildet. Die Aufarbeitung des Polymers gestaltet sich jedoch problematisch, da kein Fällungsmittel existiert, in dem sich nicht klebrige Aggregate bilden und somit auch durch mehrmaliges Umfällen der Initiator nicht vollständig entfernt werden kann. Die vorhandenen Spuren an Initiator führten innerhalb von 1-2 Wochen zum Polymerabbau [31, 41, 68].

Erstaunlich ist, dass trotz der Carbokationen stabilisierenden Wirkung des Methylsubstituenten am Dioxolanring, keine Ringöffnungspolymerisation auftrat.

Da die Tendenz zur Ringöffnung auch vom Initiator bestimmt wird (s. Abschnitt 2.2), stellte sich bei diesen Untersuchungen Cumen-cyclopentadienyl-Eisen(II)-hexafluorophosphat als geeigneter Initiator für die 1,2-Vinylpolymerisation heraus. Durch die Einführung eines Phenylringes anstelle des Methyl-Substituenten am Dioxolanring gelingt die Darstellung des lagerfähigen, ringerhaltenden Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan). In den folgen-

den Abschnitten wird auf dessen Synthese genauer eingegangen.

## 3.2 Synthese von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

Die Darstellung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) beruht auf der Synthese des 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolans und dessen ausschließlicher 1,2-Vinylpolymerisation, wie in Abb. 3.1 dargestellt [37]. Entscheidend für die vorliegende Arbeit ist dabei die ausschließliche 1,2-Vinylpolymerisation des Ketenacetals. Teilweise auftretende Ringöffnung bedeutet die Bildung von Fehlstellen, die den Abbau des Polymers während der polymeranalogen Umsetzung bewirken würden.

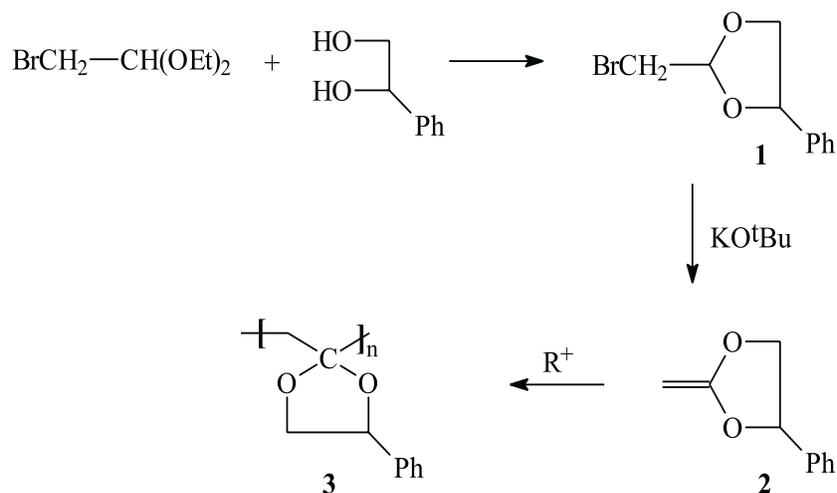


Abbildung 3.1: Syntheseweg für die Bildung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

### 3.2.1 Synthese von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan

Die Transacetalisierung des  $\alpha$ -Bromacetaldehyddiethylacetals mit 1-Phenyl-ethan-1,2-diol wurde unter Zusatz von p-Toluolsulfonsäure (p-TSS) ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt. Die kontinuierliche Entfernung des Ethanol erfolgte mittels Wasserabscheider. Nachdem 90 % der theoretisch berechneten Menge des Ethanol erhalten worden waren, färbte sich die Lösung zunehmend dunkler (Bildung von Bromacetaldehyd). Daher wurde die Reaktion zu diesem Zeitpunkt beendet.

Nach Aufarbeitung und Destillation wurde das 2-Brommethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan **1** mittels NMR-Spektroskopie untersucht (siehe dazu Abschnitt 5.3.1).

Die anschließende Bromwasserstoffeliminierung wurde durch Umsetzung mit Kalium-tert-butylat in ketyliertem THF bei 70 °C erreicht. Die Destillation des 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolans **2** erfolgte im direkten Anschluss an die Reaktion. Zu starkes Erhitzen während der Destillation führt bereits zur Polymerisation des Keten-O,O-acetals, weshalb die Destillation unter milden Bedingungen im Vakuum stattfinden muss. Die NMR-Ergebnisse (s. Abschnitt 5.3.2) beweisen die Struktur des gewünschten Produkts.

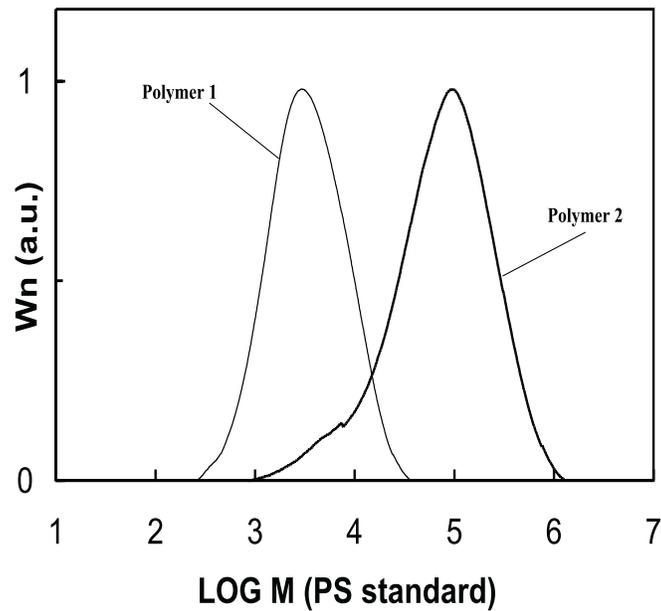
Das 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan kann durch Zugabe von 2 % trockenem Pyridin stabilisiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die Polymerisation stets direkt im Anschluss an die Synthese vorgenommen.

### 3.2.2 Polymerisation von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan

Wie bereits in Abbildung 1.3 gezeigt, können Keten-O,O-acetale unter Ringöffnung und/oder Ringerhalt polymerisieren. Die Ringöffnungspolymerisation wird bevorzugt durch radikalische Initiatoren eingeleitet. Demgegenüber begünstigt die Polymerisation unter kationischen Bedingungen die 1,2-Vinylpolymerisation.

Demzufolge wurde die kationische Polymerisation in eigenen Arbeiten genauer untersucht [37]. Dabei gelang die ausschließlich ringerhaltende Polymerisation von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan, durch photochemische Initiierung mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen(II)-hexafluorophosphat [37]. Der Nachteil dieser Methodik liegt in den geringen Molmassen der Polymere von  $M_n = 5000\text{--}11000$  g/mol. Die Änderung von photochemisch hin zu thermischer Initiierung mit  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  führte zu deutlich höheren Molmassen (bis zu  $M_n = 400000$  g/mol) bei einheitlicher ringerhaltender Struktur des Polymers. Zum Vergleich sind in Abb. 3.2 die Molmassenverteilungen des Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s nach photochemisch-initiiertem Polymerisation (Polymer 1) und thermischer Initiierung (Polymer 2) dargestellt.

Abbildung 3.2: GPC-Analyse von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)



Die Strukturaufklärung der Polymere erfolgt mittels NMR- und IR-Spektroskopie. In Tabelle 3.1 sind die Literatur-Werte für beide Strukturen aufgeführt [2]. Der Vergleich mit den Spektren in Abb. 3.3 und 3.4 zeigt die Übereinstimmung mit der Struktur **3**.

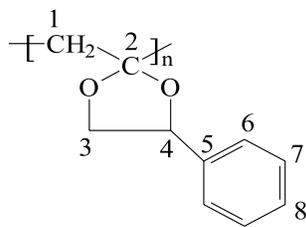
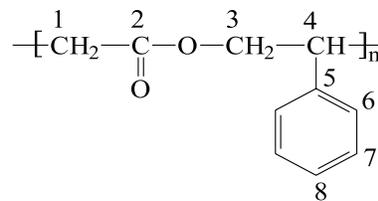
**3****4**

Tabelle 3.1: NMR-Werte für **3** und **4**

$^1\text{H}$ von <b>3</b>		$^{13}\text{C}$ von <b>3</b>		$^1\text{H}$ von <b>4</b>		$^{13}\text{C}$ von <b>4</b>	
H1	2,62	C1	45,5	H1	2,43	C1	36,8
H3	3,58	C2	110,0	H3	4,03	C2	170,7
H3'	4,07	C3	71,1	H3'	4,03	C3	40,6
H4	5,03	C4	76,4	H4	3,26	C4	67,1
H6-8	7,2	C5-8	126,1-138,8	H6-H8	7,16	C5-8	126,9-139,5

Im Protonenspektrum zeigt sich der Erhalt der Ketalstruktur an vier symmetrischen Signalen (H1, H3, H3' und H4) außerhalb des aromatischen Bereichs (Abb. 3.3). Das Auftreten eines doppeltes Signals der Protonen H3/H3' ist bedingt durch die Bildung von Diastereomeren aufgrund des chiralen Zentrums an C4. Die unerwünschte Ringöffnung würde zu einem Polyester führen, der nur drei Signale außerhalb des aromatischen Bereichs zeigt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR wird die Ketalstruktur unmittelbar durch das Signal des quartären Kohlenstoffs C2 bei 110 ppm und der Signale der Kohlenstoffe C3 und C4 bei 71,1 bzw. 76,4 ppm deutlich. Das Signal bei 76,4 ppm befindet sich unter den Signalen des deuterierten Chloroforms und wurde durch DEPT-Messungen nachgewiesen. Für die 1,2-Vinylpolymerisation darf kein Signal der Carbonylgruppe bei 170 ppm auftreten.

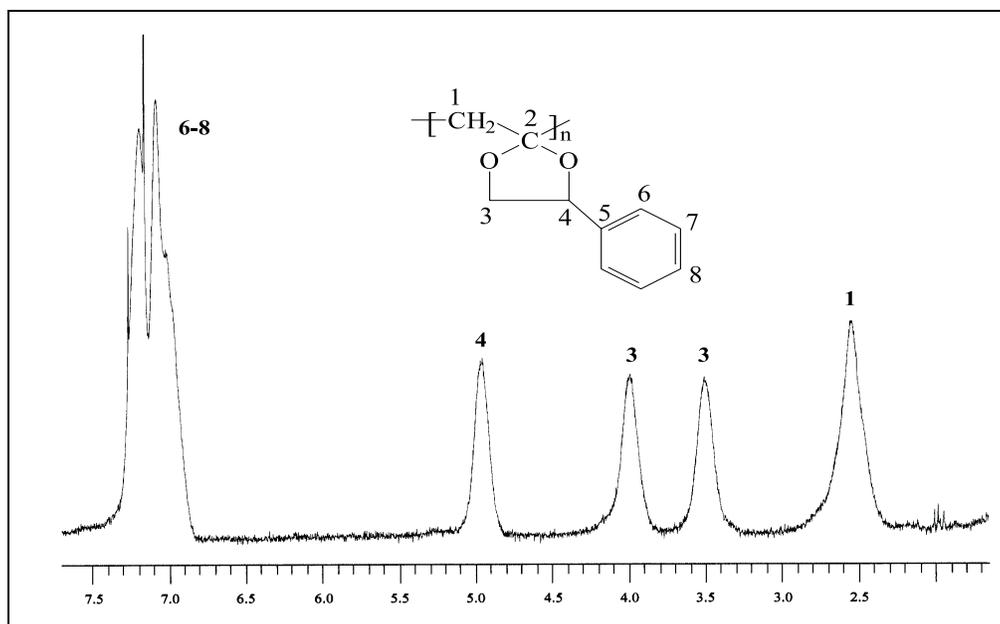
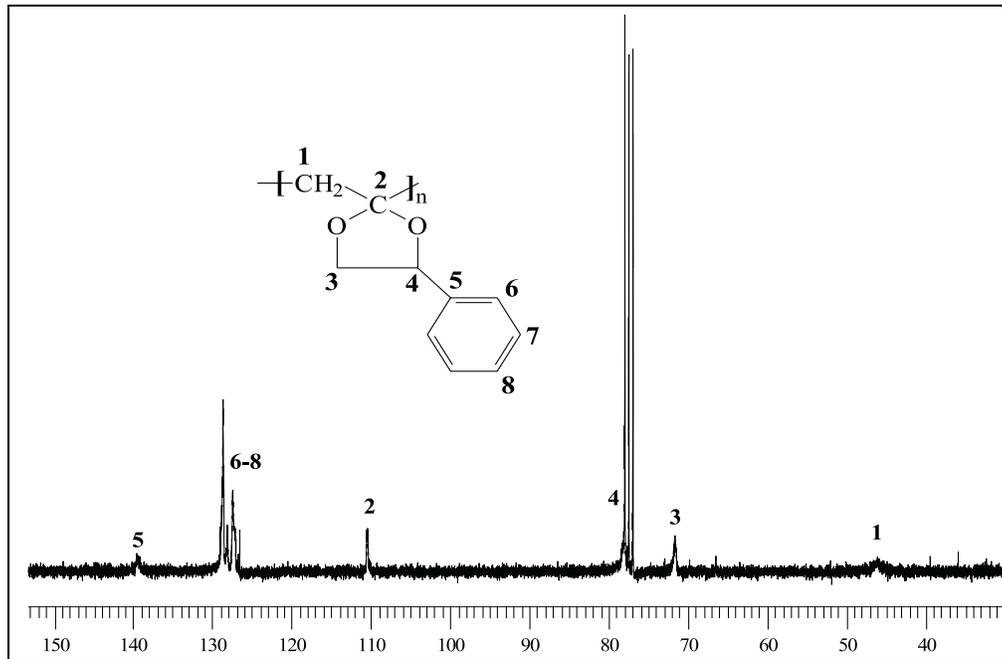
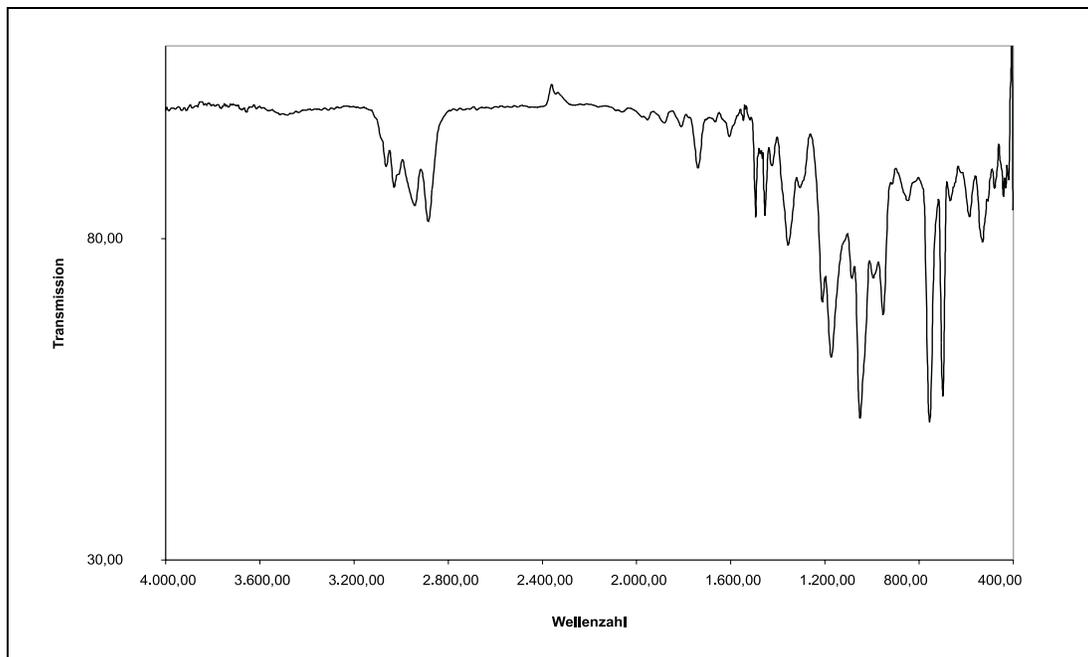
Abbildung 3.3:  $^1\text{H}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

Abbildung 3.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)



Zur Sicherung der carbonylfreien Struktur des Polymers wurden weiterhin IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 3.5: IR (Film auf KBr) von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)



Es sind die charakteristischen Aromaten-Schwingungen bei 3063, 3030  $\text{cm}^{-1}$  und das charakteristische Schwingungsbild des monosubstituierten Benzol-Ringes im Bereich von 2000 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Außerdem treten Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 2945 und 2884  $\text{cm}^{-1}$ , sowie die Schwingungen des Dioxolanringes bei 1356, 1210, 1173, 1086, 1051, 993 und 952  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Carbonylgruppe würde eine scharfe Bande bei 1740  $\text{cm}^{-1}$  zeigen, die jedoch nicht zu sehen ist.

Gegenüber den Poly-(keten-O,O-acetal)en, die mit  $\text{CdCl}_2$  oder Mineralsäuren erhalten wurden, ist das durch Polymerisation mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen(II)-hexafluorophosphat oder  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dargestellte Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) über Jahre stabil.

### 3.3 Ketalspaltung durch Umsetzung mit Kationen

Die Verwendung von Acetalen als Schutzgruppe spielt eine große Rolle in der niedermolekularen Chemie. Das Gelingen der Regenerierung zu Aldehyden bzw. Ketonen hängt von sterischen und elektronischen Faktoren ab. Offenkettige Acetale werden schneller hydrolysiert als cyclische und  $\alpha,\beta$ -Doppelbindungen beschleunigen die Acetalspaltung. Untersuchungen zeigen, dass Ketale und Acetale unterschiedlich schnell gespalten werden. Liegen beide Formen in einem Molekül vor, so findet die Reaktion bevorzugt am Ketal statt [14, 21].

Im einfachsten Fall einer Hydrolyse, d.h. wenn unter wässrigen Bedingungen gearbeitet werden kann, werden Säuren, wie z.B. Schwefelsäure [64] und Salzsäure [6, 5], neben organischen Säuren, wie Ameisensäure [18, 20] und Essigsäure [43, 61] eingesetzt. Alternativ gibt es die Möglichkeit, dass saure Ionenaustauscher [36] oder feuchtes Kieselgel, das zusätzlich mit geringen Mengen Oxalsäure oder Schwefelsäure versetzt werden kann, als Protonenlieferanten dienen [27].

Für cyclische Acetale werden daneben auch die Umsetzungen mit aktiviertem Zink in Methanol [15] und Pyridiniumtosylat in Aceton [60, 62] beschrieben. Unter neutralen Bedingungen gelingt die Hydrolyse mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat [3, 4, 63] und Iodtrimethylsilan [33, 34].

Anliegen der vorliegenden Arbeit ist die kontrollierte Ketalspaltung am Polymer zum Poly-(1,3-diketon)/ Poly-(enol). Aufgrund der nicht kontrollierbaren Umwandlung von Poly-(keten-O,O-acetal)en zu Poly-(1,3-diketon)en allein durch überschüssigen Initiator [31, 41] wurde nach Wegen gesucht, die Ketalspaltung unter milden Bedingungen durchzuführen. In den beiden folgenden Kapiteln werden dazu die Umsetzungen mit Iodtrimethylsilan und Triphenylmethyl-tetrafluorborat vorgestellt.

### 3.3.1 Umsetzung mit Iodtrimethylsilan

Iodtrimethylsilan wurde z.B. von Jung et al. [33, 34] für die Spaltung von niedermolekularen Ketalen zu Ketonen mit sehr hohen Ausbeuten eingesetzt. Aus diesen Beobachtungen heraus galt es, dieses Reagens polymeranalog einzusetzen, um unter möglichst milden Bedingungen eine Ketalspaltung zu erzielen. Der Mechanismus für die Umsetzung, übertragen aus der niedermolekularen Ketalspaltung auf das Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan), ist im Folgenden zu sehen:

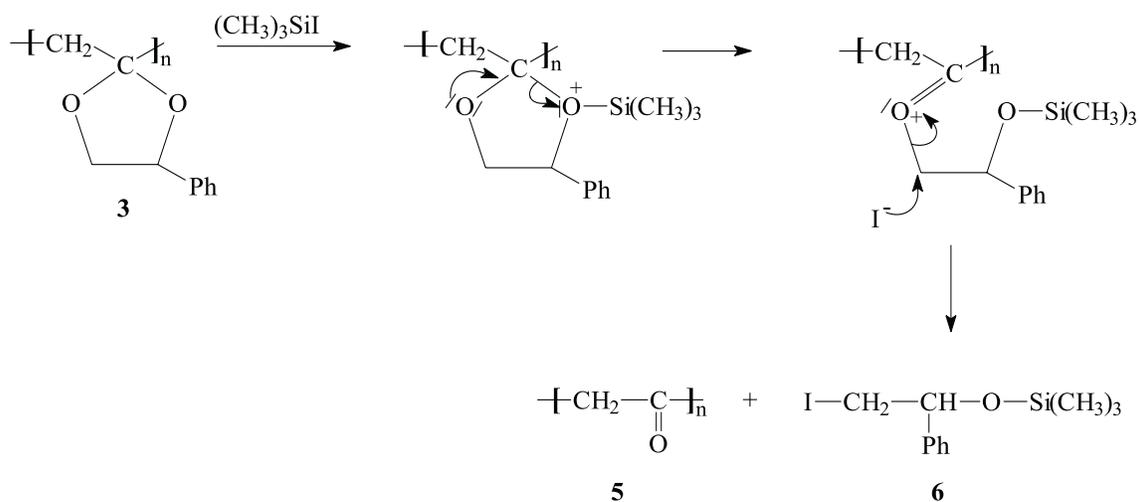
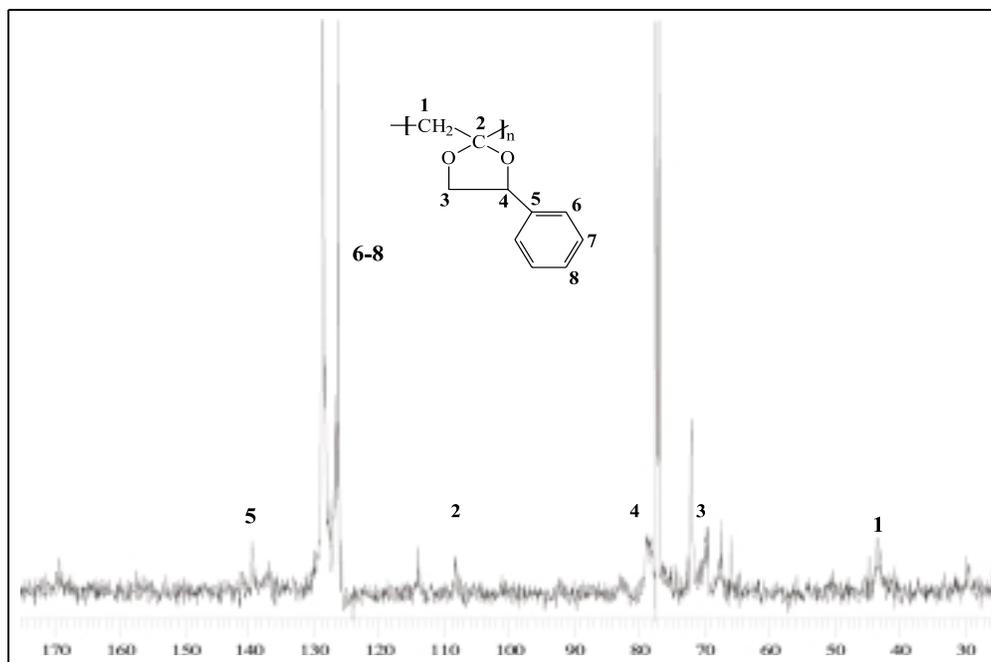


Abbildung 3.6: Ketalspaltung mit Iodtrimethylsilan an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

Die Umsetzung des Poly-(keten-O,O-acetal)s erfolgte, wie im Fall der niedermolekularen Ketale, bei Raumtemperatur. Das Iodtrimethylsilan wurde in Chloroform gegeben, welches zuvor mit geringen Mengen Hexen versetzt worden war, um gegebenenfalls vorhandene Iodwasserstoffsäure zu entfernen. Das Polymer wurde währenddessen in Chloroform gelöst und anschließend zugespritzt. Dabei änderte die Lösung ihre Farbe augenblicklich von hellrot zu dunkelrot. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion beendet und überschüssiges Iodtrimethylsilan durch Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung zerstört. Anschließend wurde die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung gewaschen und über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Fällung der eingengten Polymerlösung erfolgte in der 10fachen Menge kaltem Hexan. Da bereits während des Fällvorgangs das Polymer zusammenfiel und nur als Öl isoliert werden konnte, wurden verschiedene Fällungsmittel getestet. Einzig in kaltem Cyclohexan fiel das Polymer flockig, bildete jedoch noch vor Beendigung des Fällvorgangs klebrige Aggregate. Dadurch war eine vollständige Reinigung

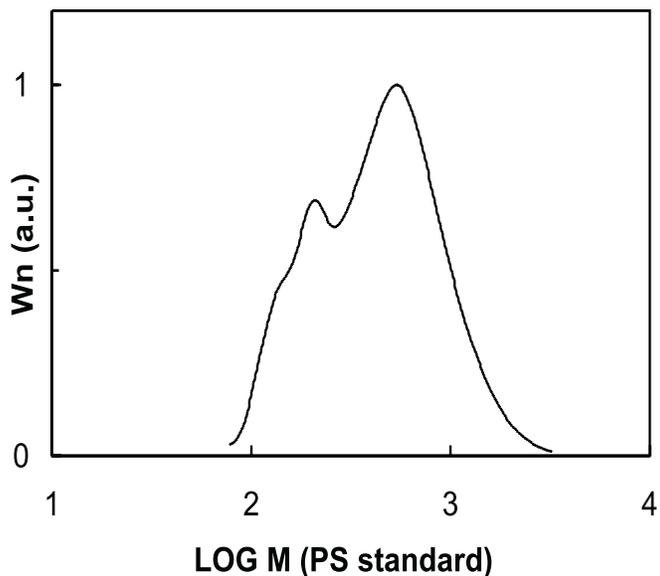
sehr schwierig. Auch weitere Umfällungsschritte brachten nicht den gewünschten Erfolg. Dennoch lassen sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wichtige Folgerungen ziehen: Für die erwartete vollständige Ketalsspaltung müssten die Signale des Dioxolanringes bei 71 und 76 ppm und die der Methyl-Gruppe bei 45 ppm sowie das Signal des quartären Kohlenstoffs des Ketalrings bei 110 ppm, verschwinden. Im vorliegenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.7) hingegen wird allein eine Verschiebung der Signale deutlich. Es treten alle Signale des Ausgangspolymers auf, nur mit einer Verlagerung um zwei bis drei ppm. Ein sehr breites Signal bei 170 ppm deutet auf eine Carbonylgruppe hin. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Ketalsspaltung partiell stattfindet. Dadurch befindet sich die Ketalstruktur in unterschiedlicher chemischer Umgebung (z.B. Keto-Gruppe). Dies führt zur Verschiebung der Signale des Dioxolanringes.

Abbildung 3.7:  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Iodtrimethylsilan bei Raumtemperatur



Zu einem unerwarteten Ergebnis führte die GPC-Analyse (Abb. 3.8). Trotz der breiten Signale im NMR-Spektrum, die eine hohe Molmasse erwarten lassen, zeigt die Polymerfraktion eine Molmassenverteilung unter 1000 g/mol. Das Maximum bei 200 g/mol und die Schulter bei 150 g/mol sind niedermolekularen Abspaltungsprodukten zuzuschreiben, die während der Reaktion und Aufarbeitung aus **5** entstehen.

Abbildung 3.8: GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Iodtrimethylsilan bei Raumtemperatur



Ein möglicher Grund für den Molmassenabbau könnte sein, dass die Menge an Hexen nicht ausgereicht hat, um die vorhandene Iodwasserstoffsäure zu zerstören. Daraufhin wurde die Reaktion, mit einer katalytischen Menge Iodtrimethylsilan wiederholt. Außerdem wurde die Temperatur auf  $-40\text{ °C}$  gesenkt, um durch eine verlangsamte Reaktion, die Produktvielfalt zu minimieren.

In Abbildung 3.9 ist das Protonenspektrum der erhaltenen Polymerfraktion abgebildet. Auch hier konnte durch mehrmaliges Umfällen kein sauberes Produkt erhalten werden, was durch die schmalen Signale, die niedermolekulare Verunreinigungen repräsentieren, deutlich wird. Die Signale des Edukts, Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan), sind wie zuvor vorhanden. Allerdings tritt ein neues Signal bei 3 ppm auf, was für die Methylenprotonen in Nachbarstellung zu Carbonylgruppen spricht.

Abbildung 3.9:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-Methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) katalytischen Mengen mit Iodtrimethylsilan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$

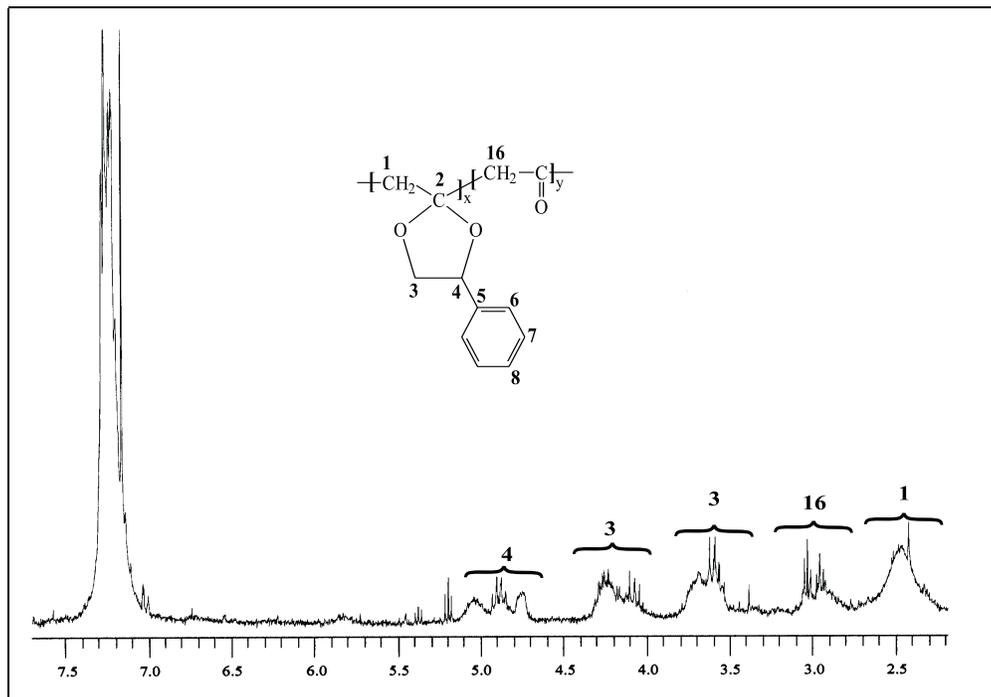
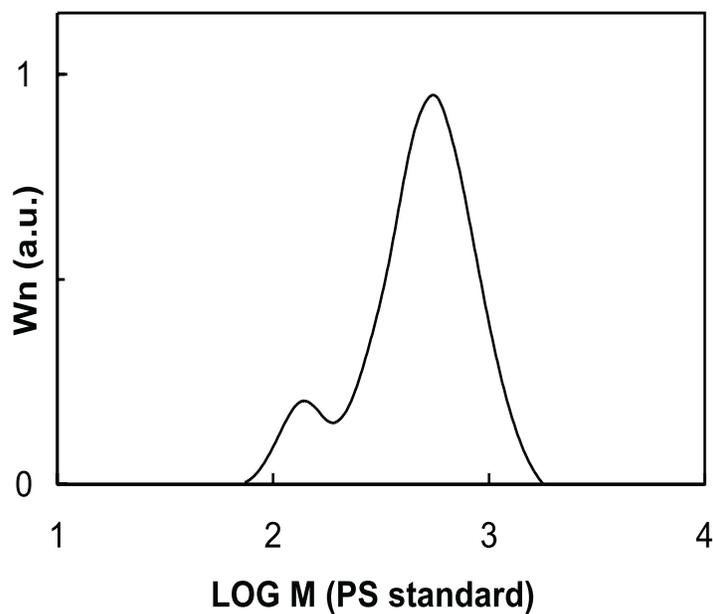


Abbildung 3.10: GPC-Analyse der katalytischen Umsetzung mit Iodtrimethylsilan an Poly-(2-Methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$



Die GPC-Analyse zeigt auch hier wieder einen Molmassenabbau auf unter 1000 g/mol. Trotz der erniedrigten Reaktionstemperatur und der geringen Menge Iodtrimethylsilans und daraus folgenden großen Überschusses an Hexen, tritt erneut starker Polymerabbau auf. Auf den Grund für dieses Reaktionsverhalten wird in Abbildung 3.16 eingegangen.

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen deutlich, dass eine kontrollierte Ketalspaltung am Polymer unter Verwendung von Iodtrimethylsilan nicht möglich ist, da neben der unvollständigen Überführung in das gewünschte Poly-(1,3-diketon) ein starker Molmassenabbau auftritt, trotz einheitlicher Ketalstruktur im Ausgangspolymer.

### 3.3.2 Umsetzung mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat

Zur weiteren Untersuchung der Ketalspaltung wurde im nächsten Schritt Triphenylmethyl-tetrafluoroborat (Trityltetrafluoroborat) eingesetzt. Abbildung 3.11 spiegelt den in der Literatur beschriebenen Mechanismus, übertragen auf die polymeranaloge Reaktion, wider [3, 4, 63].

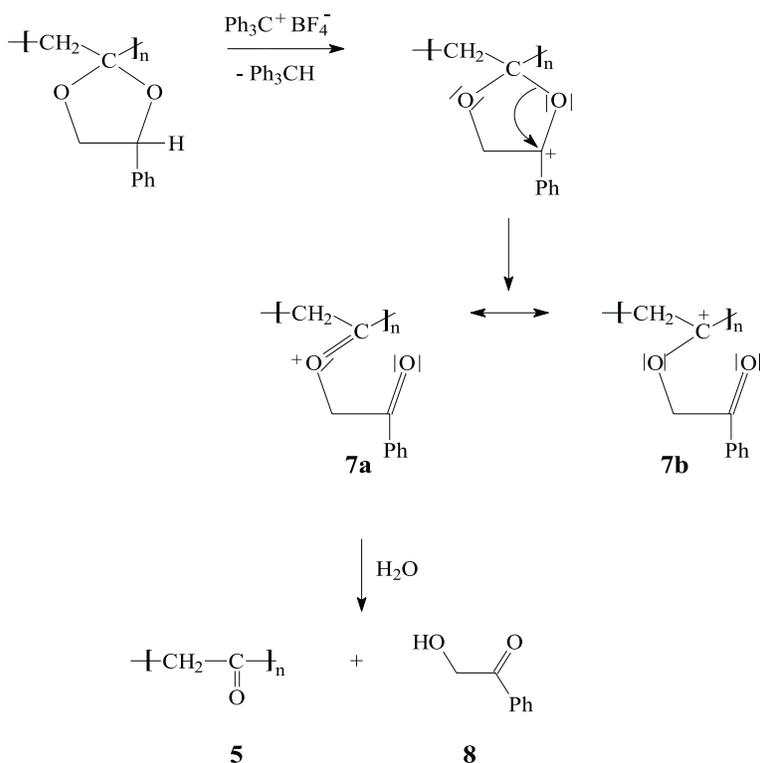


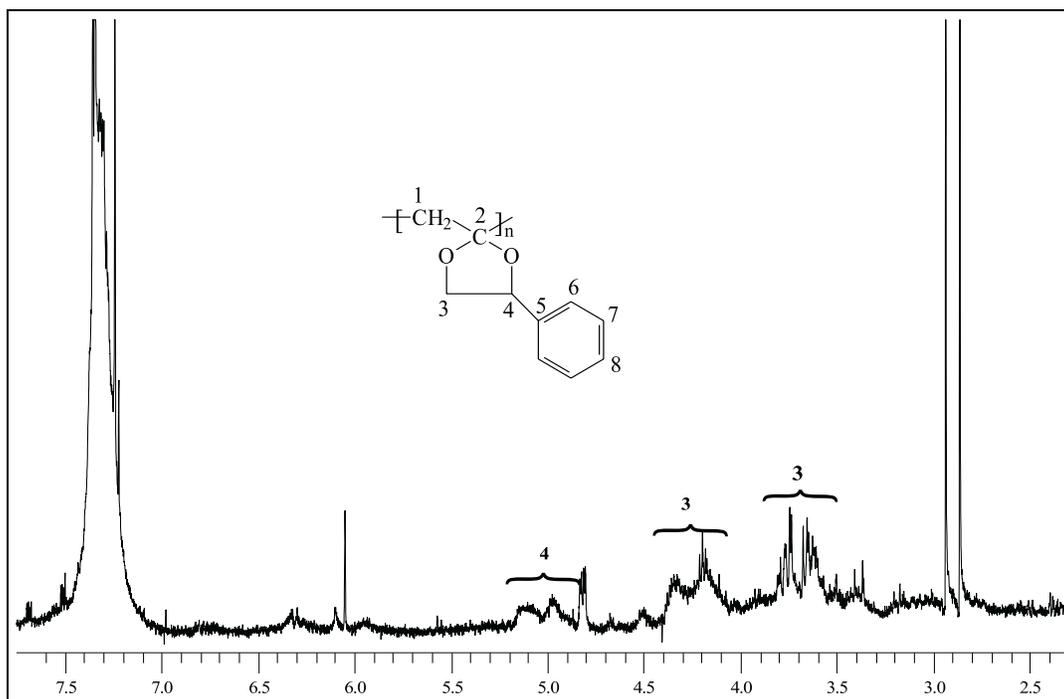
Abbildung 3.11: Übertragung der niedermolekularen Umsetzung mit Trityltetrafluoroborat auf Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

Barton et al. [4, 3] beschreibt die erfolgreiche Anwendung von Trityltetrafluoroborat bei der Deacetalisierung von Ketalen unter neutralen Bedingungen. Es erfolgt dabei die Oxidation der Ketale durch Hydridübertragung. Tian et al. [63] wenden diese Art der Ketal-spaltung auf ein Copolymer an.

Analog zu [63] erfolgte die äquimolare Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) bei Raumtemperatur. Das Polymer wurde unter Schutzgasatmosphäre in getrocknetem Chloroform aufgenommen. Ebenfalls unter Argon wurde Trityltetrafluoroborat eingewogen und gleichfalls in getrocknetem Chloroform gelöst. Nach Vereinigung beider Lösungen wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und durch Waschen mit 10 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser aufgearbeitet. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat eingeeengt und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Das Polymer fällt in hellbraunen Flocken aus. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt NMR-spektroskopisch untersucht.

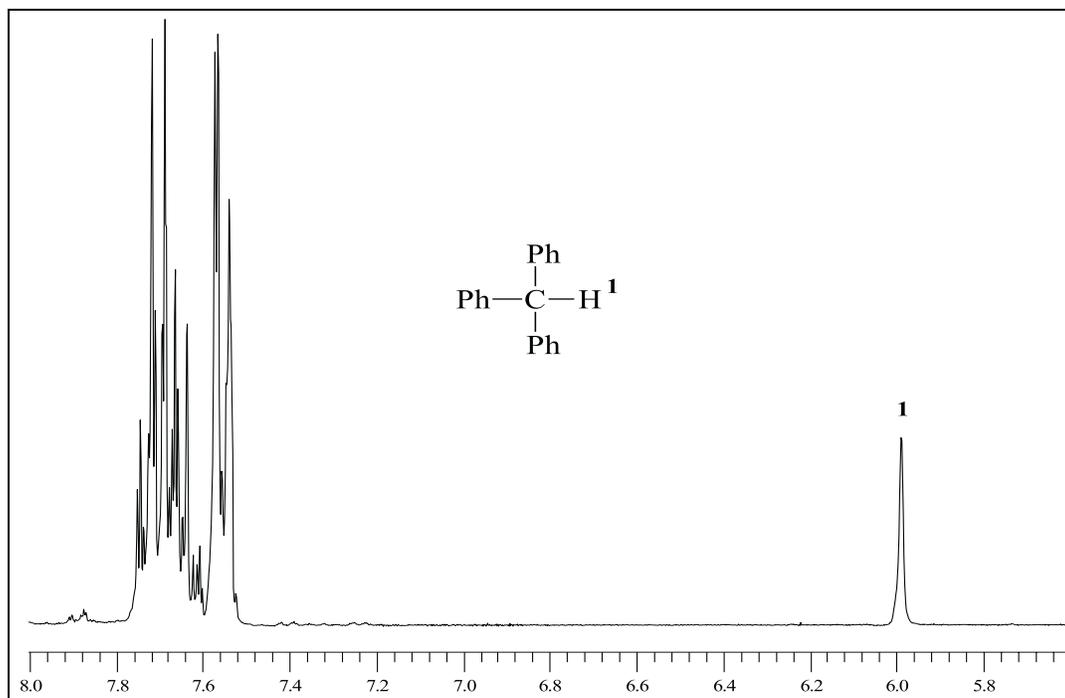
Im Protonenspektrum (Abb. 3.12) sind die Protonen der Ketalstruktur noch zu erkennen, womit eine unvollständige Ketalsspaltung einher geht. Gleichzeitig tritt, wie im Fall der Umsetzung mit Iodtrimethylsilan, ein Polymerabbau auf unter 1000 g/ mol auf. Demzufolge verläuft die Ketalsspaltung wiederum in Konkurrenz zur Abbaureaktion.

Abbildung 3.12:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Trityltetrafluoroborat



Um die Ursache für dieses Reaktionsverhalten zu ermitteln, erfolgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung. Die Voruntersuchungen zeigten, dass das beste Trennverhalten bei der Verwendung von Siliziumdioxid als stationäre Phase und Toluol als Elutionsmittel erreicht wird. Der Hauptteil der aufgetrennten Substanz befindet sich in der ersten Fraktion. Aus der NMR-Untersuchung (Abb. 3.13) wird die Struktur von Triphenylmethan deutlich.

Abbildung 3.13:  $^1\text{H}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der 1.Fraktion



Das Protonenspektrum der 2. Fraktion in Abbildung 3.14 erinnert aufgrund der Aufspaltung sehr an das Spektrum des 2-Brommethyl-4-phenyl-1,3-dioxolans (Abb. 3.15), das eine Zwischenstufe bei der Synthese des Ausgangspolymers ist. Die genauere NMR-spektroskopische Untersuchung (COSY, DEPT) zeigt, dass es sich um das 2-Triphenylethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan handelt.

Abbildung 3.14:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der 2.Fraktion

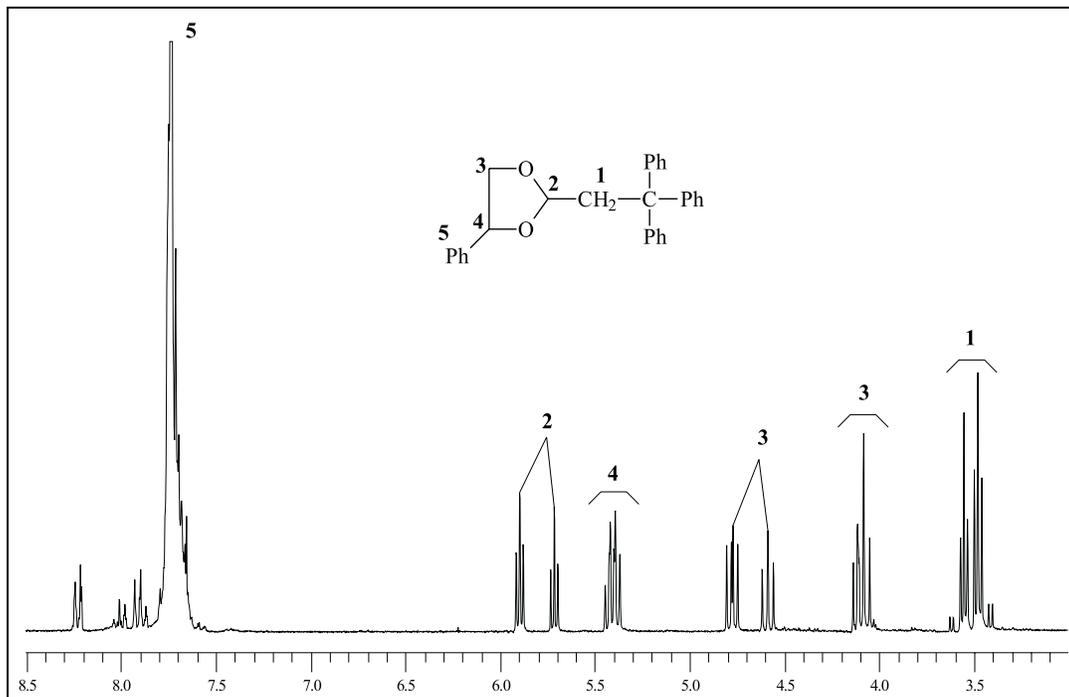
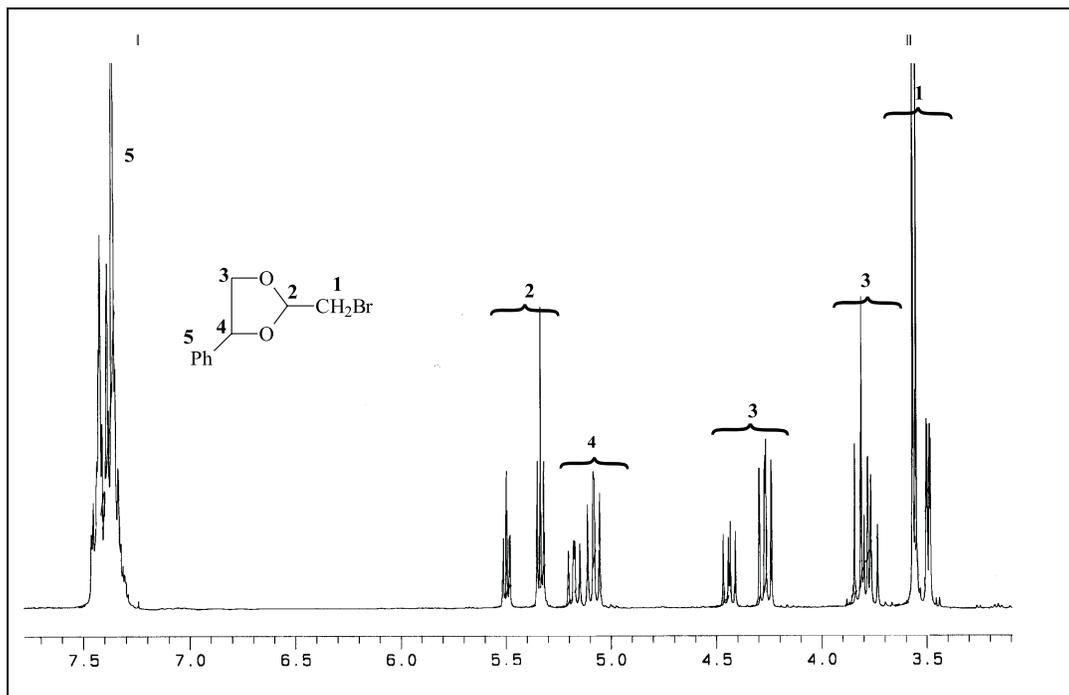


Abbildung 3.15:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) von 2-Brommethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan



Diese Verbindung kann nur entstehen, wenn sich das, während der Reaktion gebildete, Triphenylmethan auf die Doppelbindung des, durch den Abbau gebildeten, 2-Methylen-4-phenyl-1,5-dioxolans **9** addiert. Letzteres kann während der Umsetzung nur entstehen, wenn Depolymerisation stattfindet.

Nach der Hydridübertragung vom Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s auf das Trityl-Kation (vgl. Abb. 3.11) kann sich das gebildete Kation am Polymer zum Einen am Kohlenstoff der Hauptkette oder zum Anderen am Carbonyl-Sauerstoff stabilisieren. Erfolgt die erste Möglichkeit der Reaktion, wird die Depolymerisation des Polymers eingeleitet (s. Abb. 3.16).

Das gebildete Keten-O,O-acetal ist sehr reaktiv und reagiert daraufhin mit dem gebildeten Triphenylmethan zum 2-Tritylmethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan (s. Abb. 3.16). Dieser Abbaumechanismus wird erst durch Neutralisation des Kations beendet.

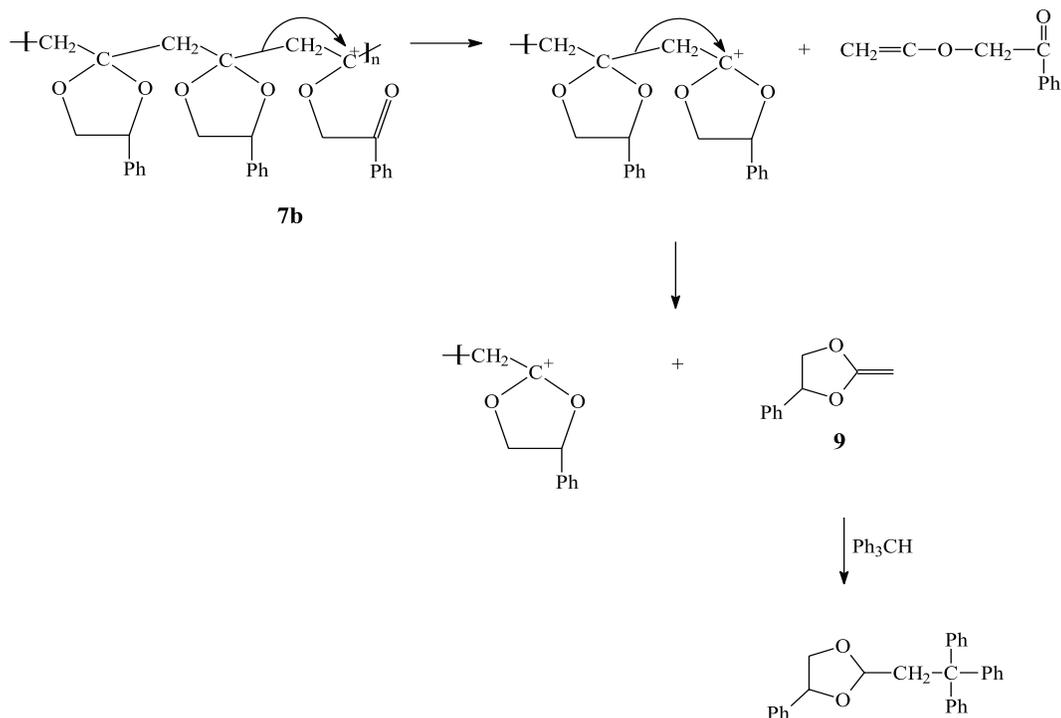


Abbildung 3.16: Depolymerisationsmechanismus

Die Umsetzung mit Iodtrimethylsilan, als auch mit Trityltetrafluoroborat führen nicht zur gewünschten Ketalspaltung. Weder durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen, noch durch geringe Konzentration des angreifenden Argens wird das Poly-(keton) mit entsprechender Molmasse erhalten. Die Untersuchung der Abbauprodukte lässt auf den Depolymerisationsmechanismus (s. Abb. 3.16) schließen.

## 3.4 Ketalspaltung unter sauren Bedingungen

### 3.4.1 Umsetzung mit Salzsäure

Da die bisherigen Reaktionen unter milden neutralen Bedingungen nicht erfolgreich waren wurde, in Anlehnung zur Umsetzung von Wudl [67] und den Beobachtungen nach der kationischen Polymerisation von Poly-(keten-O,O-acetalen), die Ketalspaltung mit einer Mineralsäure untersucht. Im vorliegenden Fall wurde die polymeranaloge Umsetzung an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit katalytischer und äquimolarer Menge Salzsäure gewählt. Dazu wurde das Polymer in Chloroform gelöst, mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 10 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die eingeeengte Chloroformlösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Heptan ausgefällt. Das Polymer fiel in Flocken und wurde nach dem Trocknen im Vakuum analysiert.

Die isolierten Polymere sind weiß bis leicht gelb gefärbt. Für die erwartete Molmasse nach vollständiger Ketalspaltung wurde aufgrund der Abspaltung des 1-Phenyl-ethan-1,2-diols ein, um den Faktor vier kleinerer Wert erwartet. In Tabelle 3.2 sind die Werte der GPC-Analysen des Ausgangspolymers und der Polymere nach den Umsetzungen mit HCl aufgeführt. In der zweiten Spalte sind die Molmassen angegeben, die ausgehend vom Ausgangspolymer bei vollständiger Ketalspaltung erwartet wurden.

Tabelle 3.2: GPC-Analyse der Umsetzungen von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure (kat. und äquimolar) bei Raumtemperatur

Daten	Ausgangspolymer	erwartete Werte	katalytisch	äquimolar
$M_n$ in g/ mol	270000	70000	53000	62900
$M_w$ in g/ mol	590000	150000	121000	380000

Die erhaltenen  $M_n$ -Werte zeigen einen Molmassenverlust, der annähernd dem erwarteten ist. Dies lässt auf die erfolgte Ketalspaltung schließen. Daher wurde auch ein sehr einfaches NMR- Spektrum erwartet, in dem der Acetalring, wenn überhaupt vorhanden, nur

einen geringen Anteil der Polymerstruktur ausmachen sollte. In Abbildung 3.17 ist das Protonenspektrum der äquimolaren Umsetzung bei Raumtemperatur zu sehen. In der sich anschließenden Tabelle 3.3 erfolgt die Zuordnung der Signale.

Abbildung 3.17:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der äquimolaren Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure bei Raumtemperatur

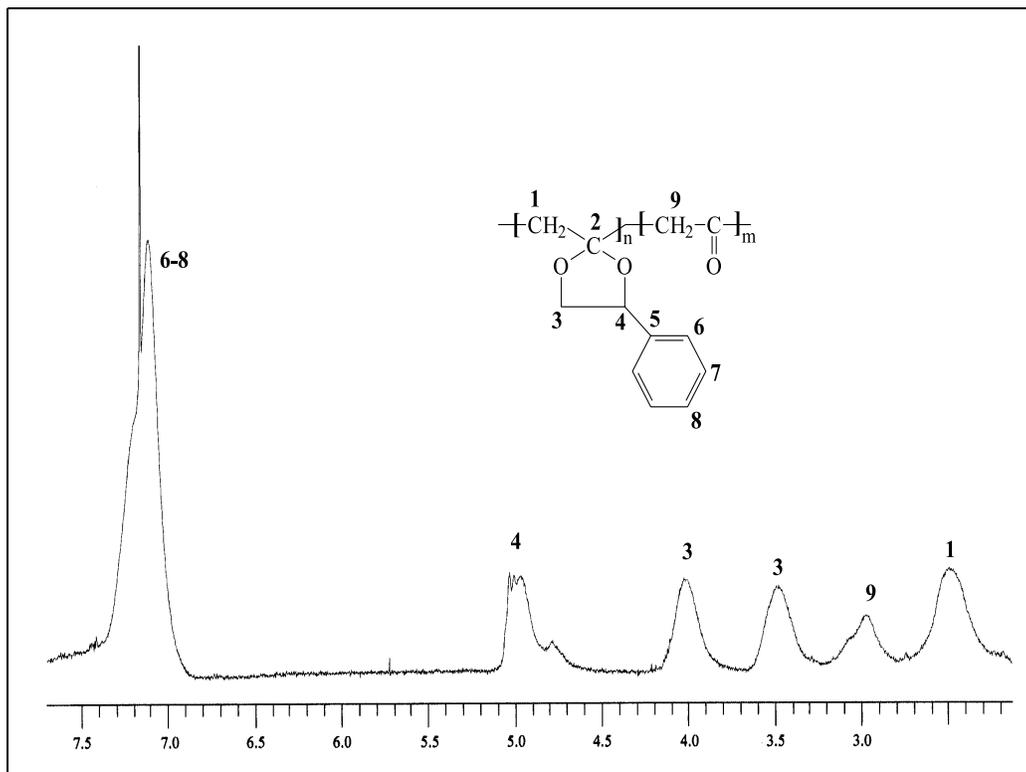


Tabelle 3.3: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure bei Raumtemperatur/  $\text{NMR}$ -Signale in ppm

Daten	Ausgangspolymer	katalytisch	äquimolar
H1	2,62	2,55	2,61
H9	/	3,07	3,06
H3	3,58	3,61	3,62
H3'	4,07	4,15	4,08-4,3
H4	5,03	4,86	5,05
H6-8	7,15-7,27	7,23-7,36	7,18-7,36

Die Signale des Ausgangspolymers sind deutlich zu sehen. Jedoch tritt ein neues Signal bei 3,06/ 3,07 ppm auf, dass der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Poly-(keton)s zugeordnet werden kann. Nach Vergleich der Peakflächen kann auf ein Verhältnis Poly-(keton)/Poly-(keten-O,O-acetal) zu Gunsten des Poly-(keten-O,O-acetal) geschlossen werden. Für den geringen Umsatz zum Poly-(keton) steht auch die Farbe der Polymere, da eine höhere Konjugationslänge auch eine stärkere Verfärbung (rot) zur Folge haben sollte.

Die Umsetzung wurde daraufhin erneut durchgeführt, allerdings wurden die Reaktionsmischungen zum Sieden erhitzt. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure in der Siedehitze/ GPC-Analyse

Daten	Ausgangspolymer	erwartete Werte	katalytisch	äquimolar
M <sub>n</sub> in g/ mol	50000	12300	1950	1500
M <sub>w</sub> in g/ mol	130000	32000	5100	4600

Die Werte der GPC-Analyse machen einen starken Molmassenabbau deutlich (Tab. 3.4). Der Molmassenabbau ist bei den Umsetzungen mit Salzsäure jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Ketalsspaltungen mit Iodtrimethylsilan bzw. Trityltetrafluoroborat. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Salzsäure nie wasserfrei eingesetzt wurde. Dadurch konnte der Depolymerisationsmechanismus zum Teil verhindert werden und es findet trotz der hohen Reaktionstemperatur kein Molmassenabbau unter 1000 g/ mol statt. Die NMR-Analysen zeigen, dass das erhaltene Polymer zum größten Teil aus der Ketalstruktur des Ausgangspolymers aufgebaut ist. In der nachfolgenden Tabelle sind die Signale, die aus den NMR-Spektren der katalytischen und äquimolaren Umsetzung mit Salzsäure in der Siedehitze entnommen werden konnten, aufgeführt. Die Lage der Signale und deren Integrale sind mit den Umsetzungen bei Raumtemperatur vergleichbar. Es kommt zu keinem signifikanten Ansteigen der Intensität des Signals bei 3,06 ppm.

Tabelle 3.5: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure in der Siedehitze/ NMR-Signale in ppm

Daten	Ausgangspolymer	katalytisch	äquimolar
H1	2,62	2,56	2,54
H9	/	3,06	3,05
H3	3,58	3,59	3,60
H3'	4,07	4,13	4,14
H4	5,03	5,03	5,00
H6-8	7,15-7,27	7,23-7,35	7,23-7,35

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle kationen-induzierte Ketalsspaltungen an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) nicht zum gewünschten Poly-(keton) führten. Ursache dafür ist die, in Konkurrenz zur Ketalsspaltung stattfindende Depolymerisation, die zur Bildung von Oligomeren führt, was die geringen Molmassen trotz deutlicher Ketalstruktur erklärt. Auch bei der katalytische Umsetzung ändern sich die Ergebnisse nicht, so dass angenommen werden kann, dass die Depolymerisation schneller abläuft, als die Ketalsspaltung.

### 3.5 Ketalspaltung unter basischen Bedingungen

Die im Kapitel 3.3 und 3.4 beschriebene Depolymerisation bei der kationen-induzierten Ketalspaltung ist auf die Bildung von Carbokationen in der Polymerkette zurückzuführen (Abb. 3.16). Die Kettenspaltung spielt deshalb auch bei geringen Mengen Ketal-Spaltungsreagens keine vernachlässigbare Rolle. Diese Ergebnisse führten dazu, die Ketalspaltung unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten.

Die Ketalspaltung verfolgt die Bildung von Poly-(keton)en, die aufgrund der Stabilisierung konjugierter C=C-Doppelbindungen in ihrer Enolform vorliegen sollten. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, diese Enole direkt zu bilden.

Bei der Deprotonierung am Methylen-Kohlenstoff durch Brönstedt-Basen wird ein Nucleophil erzeugt. Befindet sich in Nachbarschaft des anionischen Kohlenstoffs eine Carbonylgruppe, so wird die negative Ladung durch Resonanz stabilisiert. Demzufolge führt die Deprotonierung in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, zur Lokalisierung der negativen Ladung am Sauerstoff und damit zur Bildung eines Enolats. Dieses kann durch Umsetzung mit einer geeigneten Silylverbindung in den Silylenolether überführt werden (s. Abb. 3.18).

Um notwendige Konzentration an Anionen zu bilden, muss die Acidität der CH-aciden Verbindung die der konjugierten Säure der eingesetzten Base übertreffen. Ein quantitatives Maß für die Acidität ist der pKs-Wert. Definitionsgemäß bezieht sich dessen Bestimmung auf verdünnte wässrige Lösungen. Da nicht alle Verbindungen wasserlöslich sind, werden die Werte in organischen Lösungsmitteln bestimmt und auf Wasser extrapoliert. Um den Näherungscharakter deutlich zu machen, werden sie auch als pK-Werte bezeichnet. Für das gewünschte Poly-(keton) wurde Acetylaceton als Modellverbindung verwendet. Der pK-Wert liegt hier bei 9 [16]. Entsprechend dieser Kenntnisse müssen Basen eingesetzt werden, deren pK-Wert größer als 9 ist, um eine ausreichende Anionenbildung zu erreichen.

Neben der Basenstärke spielen jedoch auch Substituenten, die das gebildete Carbanion stabilisieren können, eine wichtige Rolle für den Reaktionsverlauf. Stabilisierend wirken Gruppen mit elektronenziehendem Charakter, wie Nitro- oder Keto-Gruppen, destabilisierend hingegen Phenyl- und Alkyl-Gruppen. In dem vorliegenden Fall der polymeranalogen Ketalspaltung am Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) bewirkt der Acetalring diese Stabilisierung, wenn auch die elektronenziehende Wirkung weniger stark, verglichen mit einer freien Carbonyl-Gruppe, ausgeprägt ist. Darüberhinaus führt die Ausbildung der

Doppelbindung zur Konjugation in der Hauptkette und somit zur weiteren Stabilisierung des sich bildenden Enolats.

Um eine Reaktion an der Polymerhauptkette, d.h. am Carbanion, zu verhindern, muss neben dem Einfluss der Base und des Substituenten auch das Lösungsmittel sorgfältig ausgewählt werden. Entsprechende Alkylierungen sind in der niedermolekularen Chemie weit verbreitet. Die Reaktion verläuft dabei nach einem  $S_N2$ -Mechanismus. Dieser wird besonders durch polare aprotische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF) begünstigt. Beide Lösungsmittel tragen aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten und fehlenden wasserstoffbrückenbildenden Gruppen dazu bei, dass nur das Kation solvatisiert wird und erhöhen dadurch die Reaktivität des Enolats. Polare protische Lösungsmittel solvatisieren sowohl das Enolat, als auch das Kation und führen damit zur verringerten Reaktivität des Enolats. Zwischen diesen beiden Lösungsmittelgruppen liegen die schwächer polar aprotischen Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran (THF) und Dimethoxyethan (DME). Sie komplexieren zwar das Metallion, können aber wegen der kleineren Dielektrizitätskonstanten höhere Aggregate schlecht trennen.

Das Enolat-Ion ist ein ambidenten Nucleophil. Es können demzufolge Reaktionen mit Elektrophilen am Sauerstoff und am Kohlenstoff stattfinden. Die Umsetzung am Sauerstoff wird dann bevorzugt sein, wenn das Enolat unsolvatisiert ("nackt") vorliegt und das entsprechende Alkylierungsmittel ein hartes Anion als Abgangsgruppe (Tosylat, Chlorid) trägt. Demzufolge sollten für die Umsetzung an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) Chlorsilane als Silylierungsmittel eingesetzt werden. Weiterhin spricht für die Reaktion am Sauerstoff, dass die Konjugation in der Hauptkette nicht gestört wird.

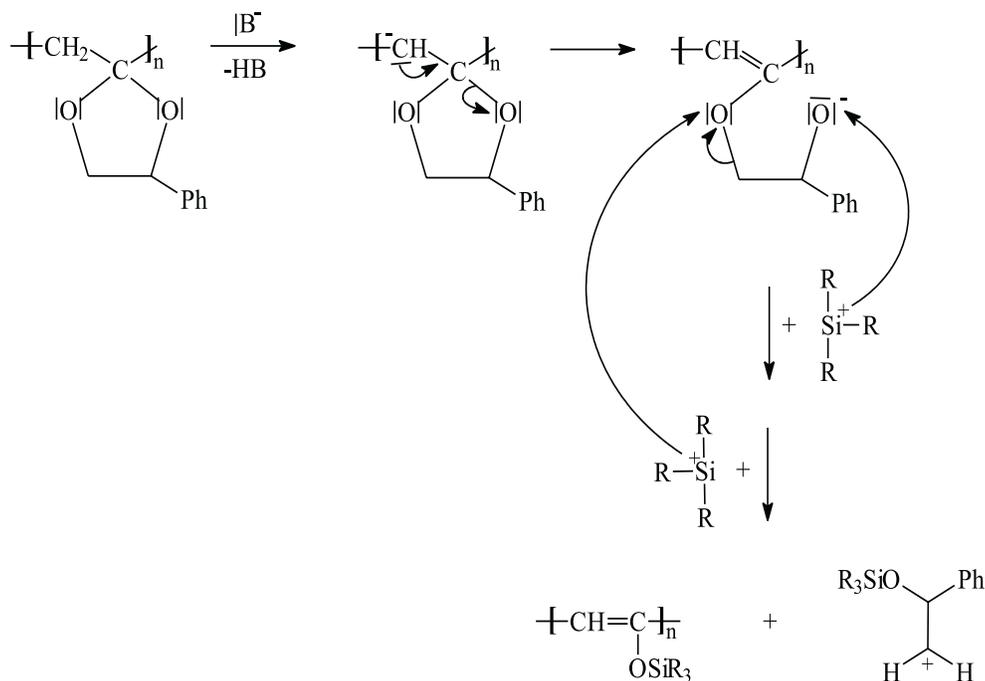


Abbildung 3.18: Umwandlung des Poly-(keten-O,O-acetal)s in den Poly-(silylenolether)

Die Überführung der vorgestellten Überlegungen auf die Reaktion an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wird in Abbildung 3.18 dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird der acide Wasserstoff in Nachbarstellung zur Ketalgruppe als Proton auf die Base übertragen. Der  $\alpha$ -Kohlenstoff erhält dadurch ein freies Elektronenpaar. Durch Ausbildung einer Doppelbindung zum Acetal-Kohlenstoff wird die negative Ladung auf einem Sauerstoff des ehemaligen Dioxolanringes übertragen und es entsteht ein Enolat. Bei Einsatz eines Überschuss der Silylverbindung sollte zuerst das Enolat unter Ausbildung eines Silylethers reagieren. Das zweite Mol der Silylverbindung sollte dann am zweiten Sauerstoff des ehemaligen Ketalrings angreifen und somit zur Spaltung des Ketals unter Ausbildung des Poly-(silylenolether)s führen.

Die Variation der eingesetzten Base und der Silylverbindungen führen zu einer Vielzahl von Reaktionen. Die wichtigsten Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

### 3.5.1 Umsetzung mit Kalium-tert-butylat und Silylierung mit Trimethylchlorsilan

Der pK-Wert des Acetylacetons von 9 wurde als Näherungswert angenommen und dem pK-Wert der Basen gegenübergestellt. Für Kalium-tert-butylat ist der pK-Wert 19. Dieser Unterschied in der Acidität erscheint ausreichend, um eine Deprotonierung mit Kalium-tert-butylat zu untersuchen. Die folgende Abbildung zeigt die Reaktionsgleichung dieser Umsetzung. Als Silylierungsmittel wurde Trimethylchlorsilan verwendet.

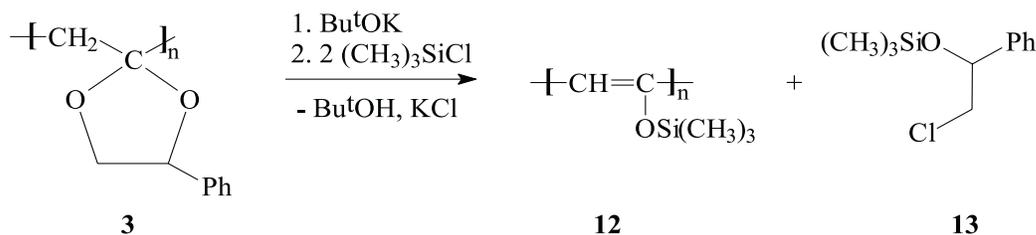
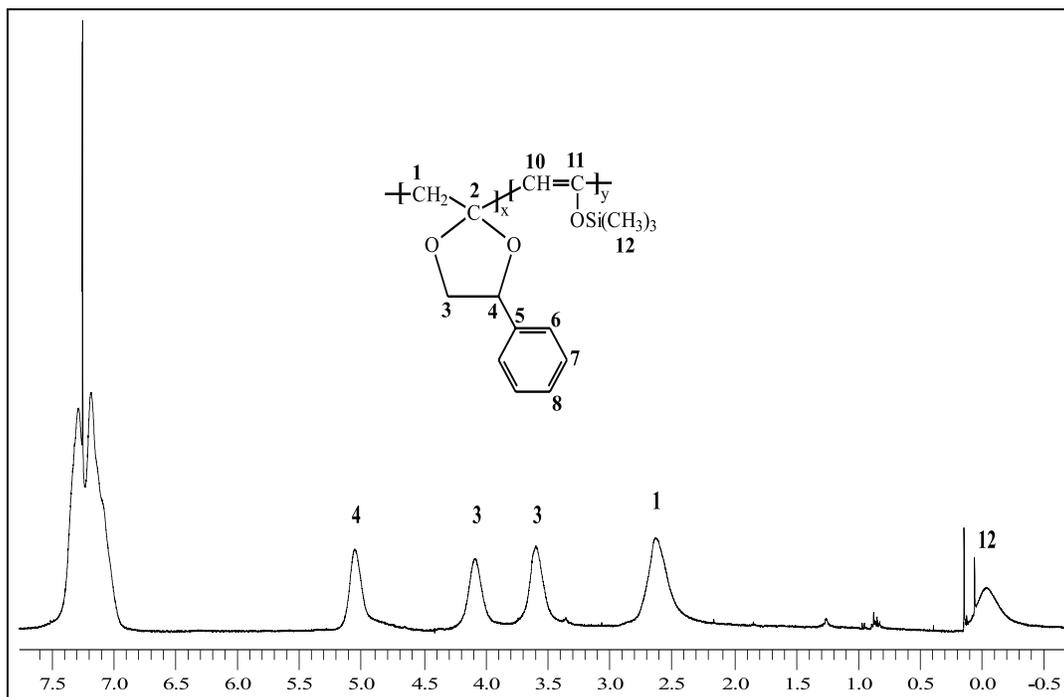


Abbildung 3.19: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Silylierung mit Trimethylchlorsilan

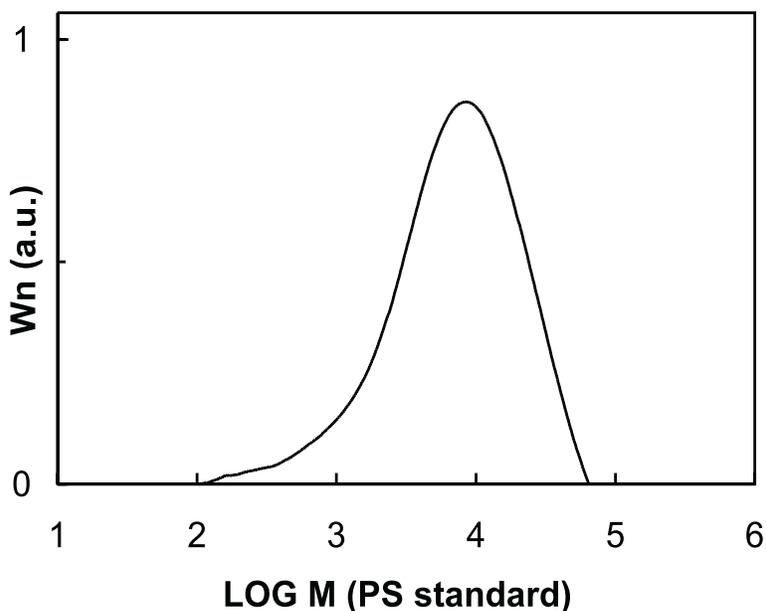
Für die Reaktion wurde das Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) unter Argon in ketyliertem THF gelöst und anschließend inert zu einer Suspension aus Kalium-tert-butylat in ketyliertem THF gegeben. Die weiße Suspension färbte sich bei der Zugabe der Polymerlösung augenblicklich dunkelrot und wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Trimethylchlorsilan zugegeben wurde. Nach weiteren 45 Minuten wurde die Lösung filtriert, um entstandenes Kaliumchlorid sowie unverbrauchtes Kalium-tert-butylat zu entfernen. Nach dem Einengen der dunkelroten Lösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Hexan ein braunes Polymer gefällt. Die Verfärbung der Substanz lässt auf eine höhere Konjugationslänge schließen, die mit einer Verschiebung der Absorption einher geht. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie ist in Abbildung 3.20 zu sehen. Dass die Silylierung am Polymer partiell erfolgreich war, beweist das breite Signal bei -0,1 ppm. Niedermolekulare Silylverbindungen würden bei Vorhandensein schmale Signale ergeben. Daneben sind die Protonen des Ausgangspolymers H1, H3, H3' und H4 deutlich sichtbar.

Abbildung 3.20:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan



Das Proton des tertiären Kohlenstoffs H10 ist im Spektrum nicht erkennbar. Ursache dafür ist die starre Polymerkette, an der dieses Proton gebunden ist. Derartige Protonen geben im Protonenspektrum sehr breite Signale. Diese können so breit werden, dass sie unter der Grundlinie liegen. Darüberhinaus ist dessen Fläche sehr gering, da es sich nur um ein Proton der Silylenolether-Struktur handelt, und somit nur zu einem Zehntel (bezogen auf die Gesamtstruktur) gebildet wird. Erwartet wurde das Signal im Bereich von 4-5 ppm. Um eine Aussage treffen zu können, wie groß der Anteil an Silylenolether im Polymer ist, wurden die berechneten Integrale (s. Abschnitt 4.2) der Protonen H4 und H12 verglichen. Daraus ergibt sich ein Silylierungsgrad von 10 Prozent der Gesamtstruktur. Die GPC-Analyse in Abb. 3.21 zeigt keinen Abbau unter 1000 g/mol. Sie bekräftigt somit den Mechanismus der Carbokationen-induzierten Depolymerisation (s. Abb. 3.16).

Abbildung 3.21: GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan



Die Ergebnisse zeigen, dass die basische Ketalspaltung unter Enolatbildung und anschließender Silylierung stattfindet. Allerdings erfolgt die Reaktion nur partiell. Daraufhin wurden mehrere Versuche durchgeführt, bei denen die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeiten variiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 aufgeführt, wobei  $\mathbf{T}_1$  die Zeit nach Zugabe der Polymerlösung und  $\mathbf{T}_2$  die Zeit nach der Zugabe der Silylverbindung ist. In der ersten Zeile sind die Werte für das Ausgangspolymer angegeben.

Tabelle 3.6: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Kalium-tert-butylat und Trimethylchlorsilan bei unterschiedlicher Reaktionstemperaturen

Versuch	$\mathbf{T}_1$	$\mathbf{T}_2$	$M_n$	$M_w$	Spalt./ Silylierung
A	/	/	28400	63300	- / -
1	10 Min. bei 65 °C	2h bei 25 °C	17000	42000	24 % / -
2	2h bei 65 °C	1h bei 0 °C	6100	22000	- / 13 %
3	5h bei 65 °C	1h bei 25 °C	6400	16400	16 % / -

Mit der Steigerung der Reaktionszeit von 10 Minuten auf 5 Stunden wird eine Erhöhung der Ketalspaltung auf bis zu 25 % erreicht. Die Molmassen nehmen zwar etwas stärker

ab, als es nach dem Grad der Silylierung bzw. Ketalspaltung zu erwarten wäre, aber es erfolgt kein unkontrollierter Abbau des Polymers. Eine vollständige polymeranaloge Umsetzung zum Poly-(silylenolether) ist leider nicht gegeben. Ein möglicher Grund ist die nicht ausreichende Basenstärke, da bereits der erste Reaktionsschritt, die Ketalspaltung, nicht vollständig erreicht wird. Für Folgeversuche wurden daher stärkere Basen eingesetzt.

### 3.5.2 Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid

Zunächst erfolgt die Ketalspaltung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NBA). NBA ist eine vielseitig einsetzbare starke Base [7]. Die angenommene polymeranaloge Umsetzung wird in der Reaktionsgleichung (Abb. 3.22) deutlich, bei der wiederum Trimethylchlorsilan als Silylierungsmittel eingesetzt wird.

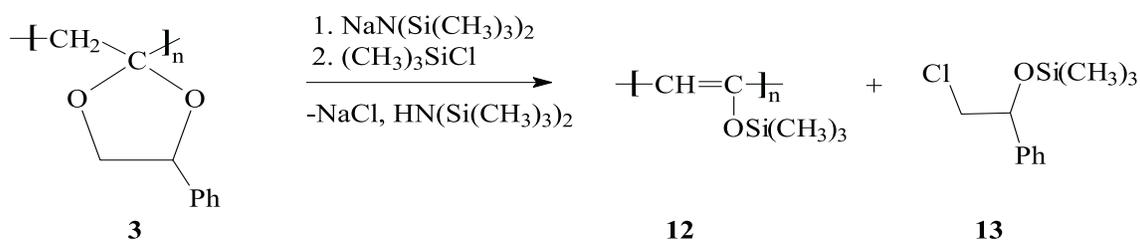


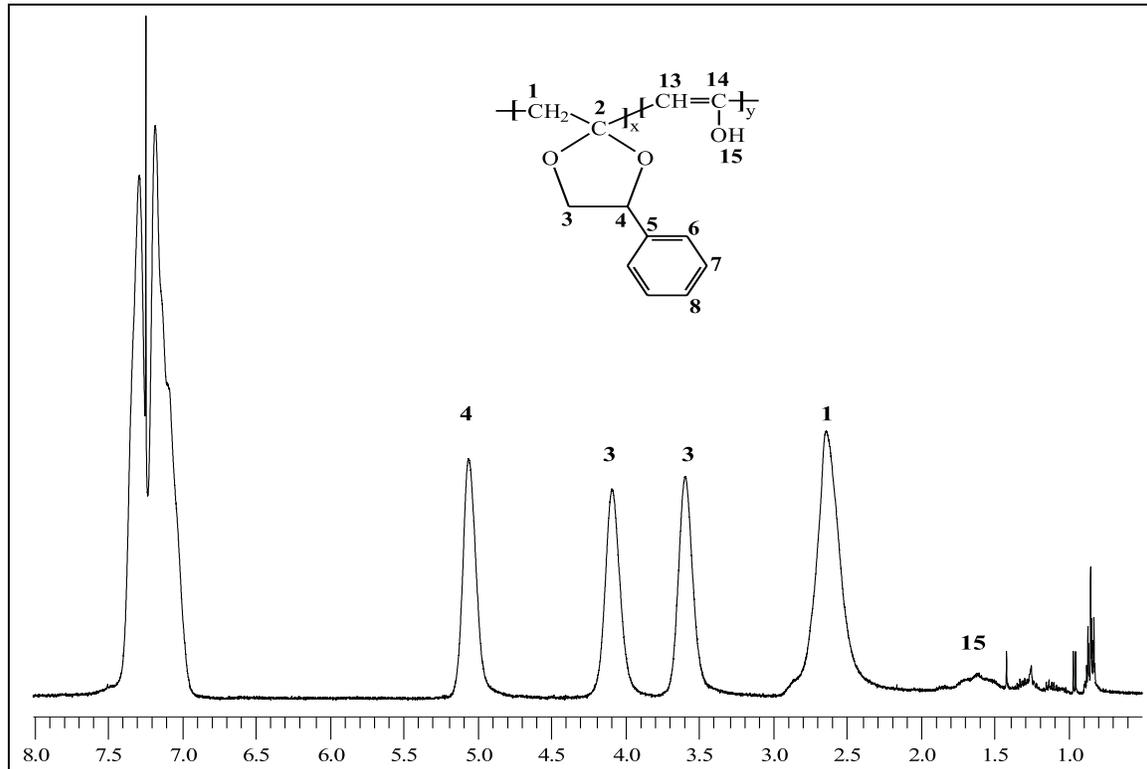
Abbildung 3.22: Erwartete Umsetzung mit NBA und Trimethylchlorsilan an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)

Bis zur Produktisolierung wird die Reaktion unter Argon durchgeführt. Das Polymer wird in ketyliertem THF gelöst und anschließend zum NBA in ketyliertem THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach orange ändert. Daran anknüpfend wird Trimethylchlorsilan zur Lösung gespritzt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht Natriumchlorid, das nach Beendigung der Reaktion abgetrennt wird. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt und in kaltem Hexan gefällt. Das erhaltene hellbraune amorphe Pulver wird im Vakuum getrocknet und mittels NMR- und GPC-Analyse untersucht.

Im Protonenspektrum (Abb. 3.23) sind die Signale des Ausgangspolymers H1, H3, H3' und H4 und ein schwaches Signal bei 1,6 ppm, das der Hydroxy-Gruppe der Enolstruktur H15 zugeordnet werden kann, zu sehen. Leider ist das Signal zu breit, um quantitativ

ausgewertet werden zu können. Das Fehlen eines Signals bei 0 ppm zeigt außerdem, dass die Silylierung nicht erfolgte.

Abbildung 3.23:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA und Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur



Die GPC-Analyse zeigt entsprechend der NMR-Spektren nur einen geringen Molmassenabbau. In Tabelle 3.7 sind die Werte für das Polymer vor (Ausgangspolymer) und nach der Umsetzung (1) zusammengestellt.

Tabelle 3.7: GPC-Analysen der Umsetzung mit NBA und Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur

Versuch	$M_n$ in g/mol	$M_w$ in g/mol	PD
Ausgangspolymer	28400	63300	2,2
1	14400	44500	3,0

Die Reaktion wurde unter veränderten Reaktionsbedingungen wiederholt, um eine möglichst vollständige Umsetzung des Polymers zu erreichen. So wurde die Reaktionslösung nach Zugabe der Polymerlösung für zwei bzw. vier Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, danach das Trimethylchlorsilan zugegeben und für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung erfolgte analog zur den vorangegangenen Ausführungen.

Da sich die NMR-Spektren der verschiedenen Umsetzungen kaum unterscheiden, werden nur die Spektren für die zweistündige Umsetzung in der Siedehitze aufgeführt.

Das Protonenspektrum zeigt ein breites Signal bei 0 ppm, das die partielle Silylierung am Polymer beweist. Daneben tritt bei 1,7 ppm weiterhin das Signal der nicht silylierten OH-Gruppe auf. Diese beiden Signale nehmen jedoch, bezogen auf die Signale des Ausgangspolymers, einen untergeordneten Stellenrang ein, d.h. die Polymerstruktur weist noch zum größten Teil Ketalstruktur auf. Die Berechnung (s. Abschnitt 4.2) der Integrale im NMR-Spektrum und die anschließende Auswertung ergeben eine Silylierung am Polymer von 9 %.

Abbildung 3.24:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA (2h bei 65 °C) und Trimethylchlorsilan

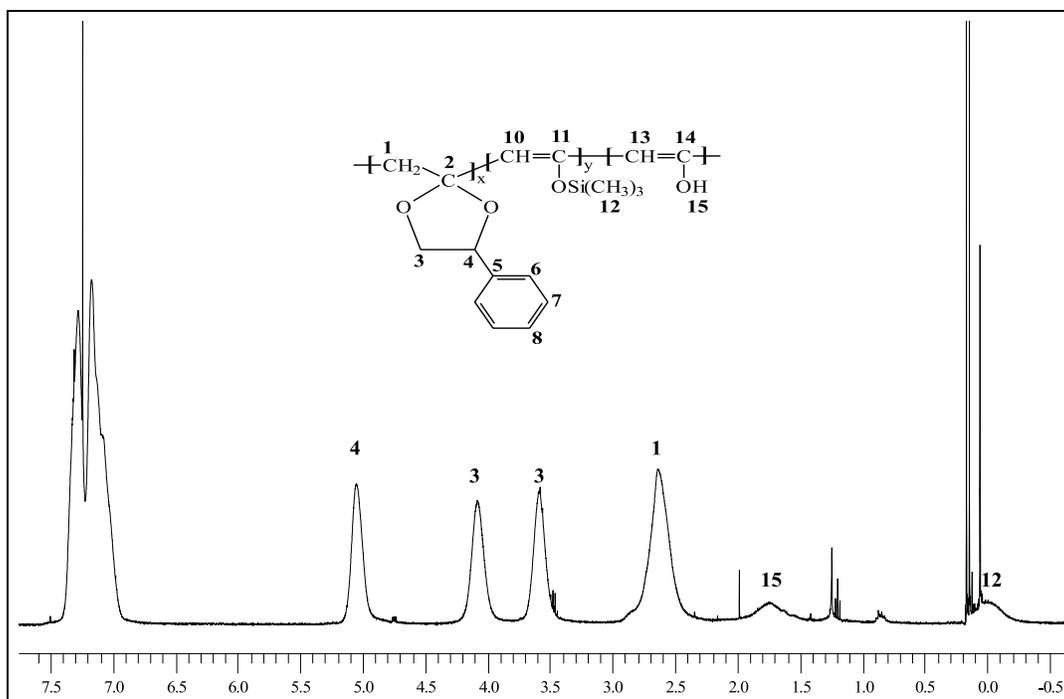
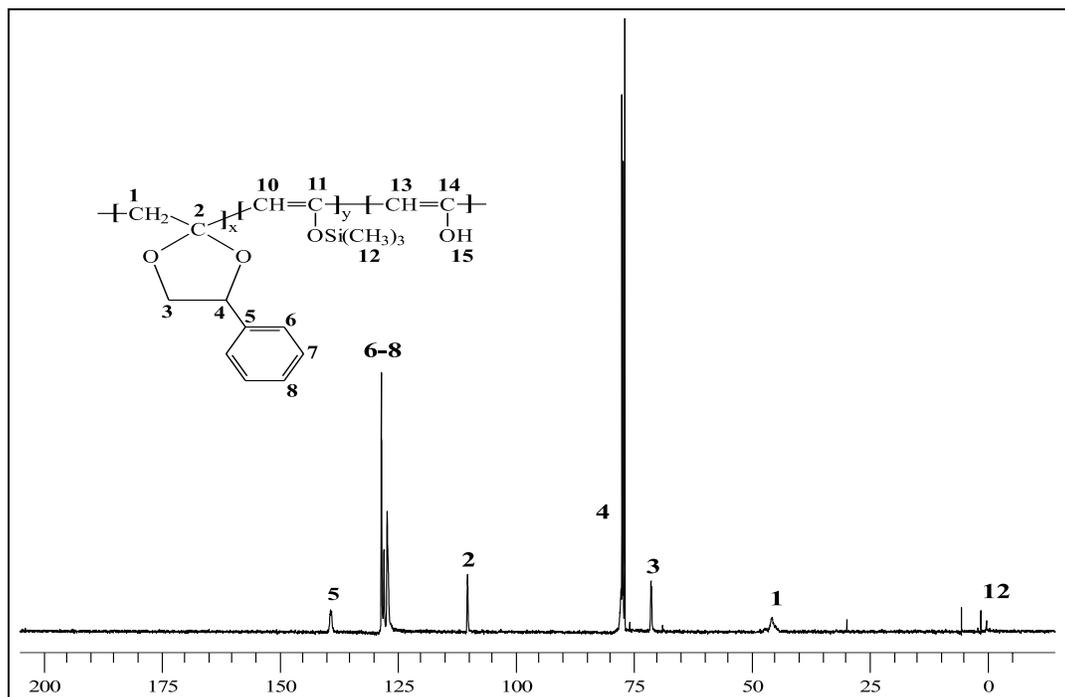


Abbildung 3.25:  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA (2h bei 65 °C) und Trimethylchlorsilan



Die Werte der GPC-Analyse sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt.

Tabelle 3.8: GPC-Analysen der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit NBA bei 65 °C

Versuch	$M_n$ in g/mol	$M_w$ in g/mol	PD
Ausgangspolymer	28400	63300	2,2
1 (2h)	17000	39700	2,3
2 (4h)	4000	11000	2,7

Die Erhöhung der Reaktionszeit auf vier Stunden führt zu vergleichbaren Ergebnissen, wie im Fall der Umsetzung bei Raumtemperatur. Eine Weiterführung dieser Methode verspricht deshalb nicht den gewünschten Erfolg.

### 3.5.3 Umsetzung mit Lithium-(diisopropyl)amid

Lithium-(diisopropyl)amid (LDA) ist bekannt als eine sehr starke Base mit einem pK-Wert von 35. In der niedermolekularen Chemie wird LDA für die Darstellung von Carbanionen häufig genutzt. Es wird dabei aus Diisopropylamin durch Deprotonierung mit n-Butyllithium (BuLi) in Diethylether erzeugt. Anschließend erfolgt die Zugabe der zu deprotonierenden Verbindung bei tiefen Temperaturen.

Für die Reaktion an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurde die Reaktion in THF durchgeführt, da das Ausgangspolymer nicht in Diethylether löslich ist. Die Umsetzungen bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfüllten nicht die Erwartungen der Ketalspaltung und so wurde die Reaktionstemperatur auf  $-5$  bis  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht. Außerdem musste die Base im Überschuss eingesetzt werden.

Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die polymeranaloge Umsetzung mit LDA.

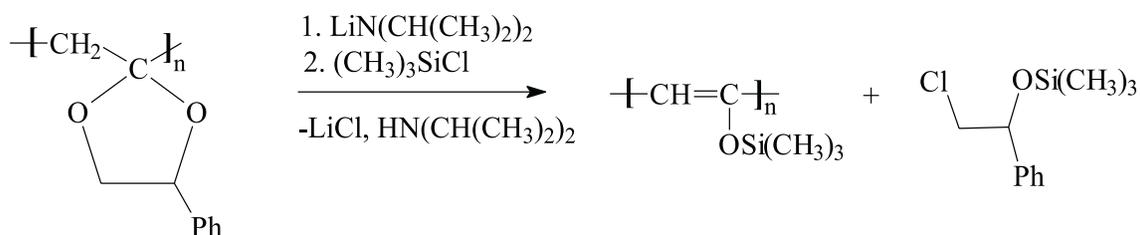


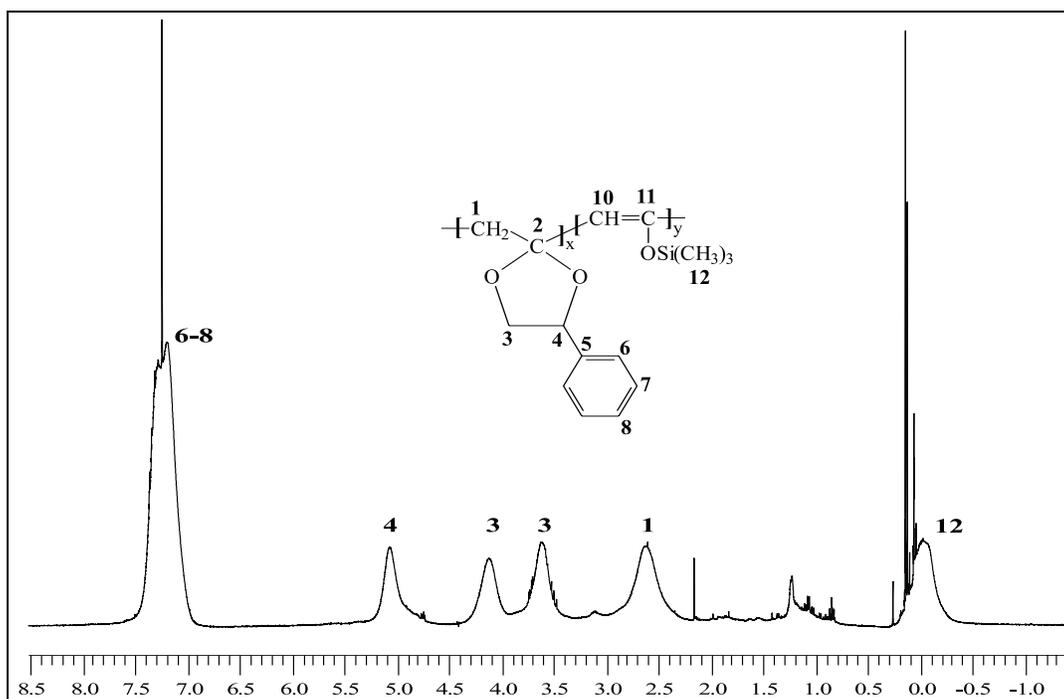
Abbildung 3.26: Postulierte Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan

Unter Argon wurde das Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) in ketyliertem THF gelöst. Zur Darstellung der LDA-Lösung wurden bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  frisch destilliertes Diisopropylamin und BuLi in ketyliertem THF unter Argon vorgelegt. Nach 20 Minuten wurde die Polymerlösung zugegeben. Während der Zugabe färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot.

Nach weiteren 20 Minuten unter Argon bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Eisbad entfernt und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Anschließend erfolgte nochmaliges Kühlen auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Zugabe des Trimethylchlorsilans. Während dieser Reaktion fiel Lithiumchlorid aus. Nach einer weiteren Stunde wurde die Reaktion beendet. Das LiCl wurde durch Absaugen der Lösung durch eine mit Kieselgel gefüllten Fritte abgetrennt. Anschließend wurde mit wenig ketyliertem THF gewaschen und die Lösung vollständig eingengt. Der dunkelrote Rückstand wurde in THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nach der Isolierung und Trocknen im Vakuum wurde ein hellbraunes amorphes Polymer erhalten.

In Abbildung 3.27 und 3.28 sind die entsprechenden NMR- Spektren abgebildet. Das Protonenspektrum in Abbildung 3.27 zeigt ein starkes Signal für die Protonen der Silyl-Gruppe bei 0 ppm. Durch den Vergleich der Integrale des berechneten NMR-Spektrums kann ein Silylierungsgrad von 10 % angegeben werden. Aus der gravimetrischen Bestimmung des Siliciumgehaltes wird ein Silylierungsgrad von 15 % bestimmt.

Abbildung 3.27:  $^1\text{H}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 0 °C



Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen analog zum Protonenspektrum die Signale des Ausgangspolymers und die des teilweise silylierten Poly-(enol)s. Es treten zwei Silicium-Signale auf, die zum Polymer gehören. Das spricht dafür, dass die silylierten Abschnitte des Polymers in unterschiedlicher Umgebung vorliegen, was konform geht mit einer statistisch ablaufenden Reaktion am Polymer.

Die GPC-Analyse in Abbildung 3.29 zeigt auch hier keinen Molmassenabbau unter 1000 g/ mol.

Abbildung 3.28:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$

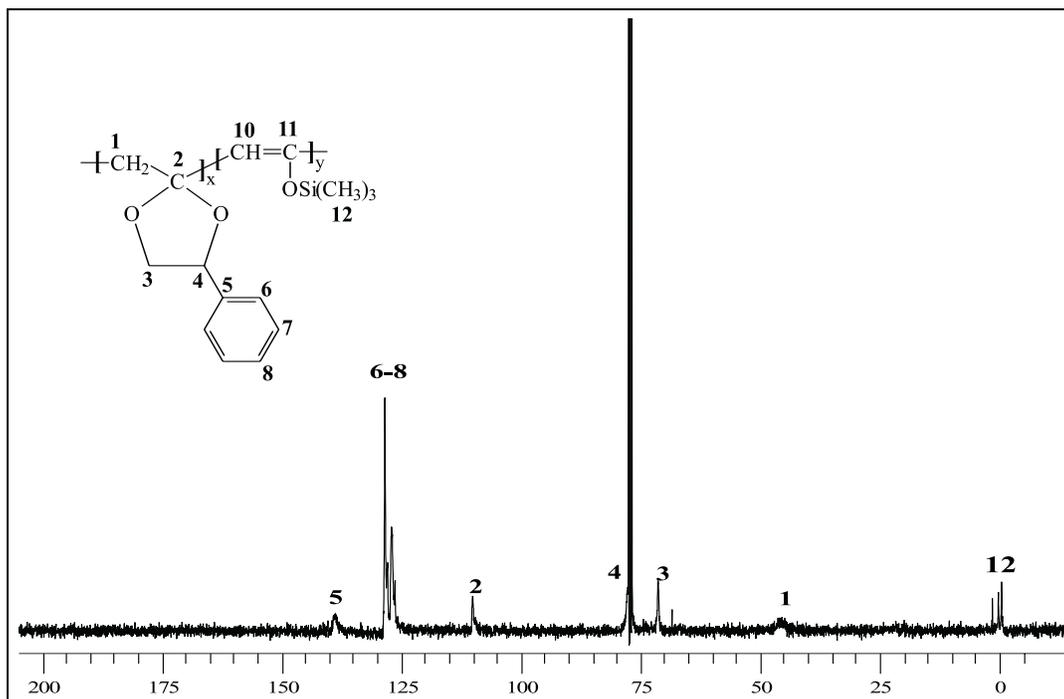
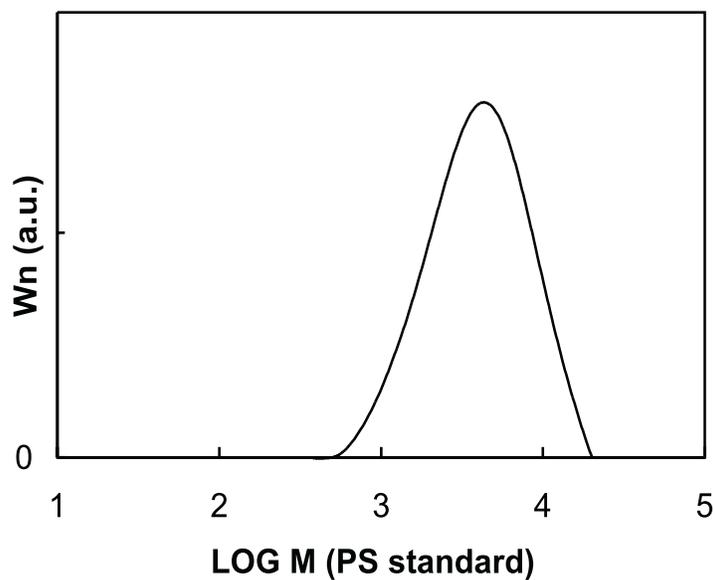
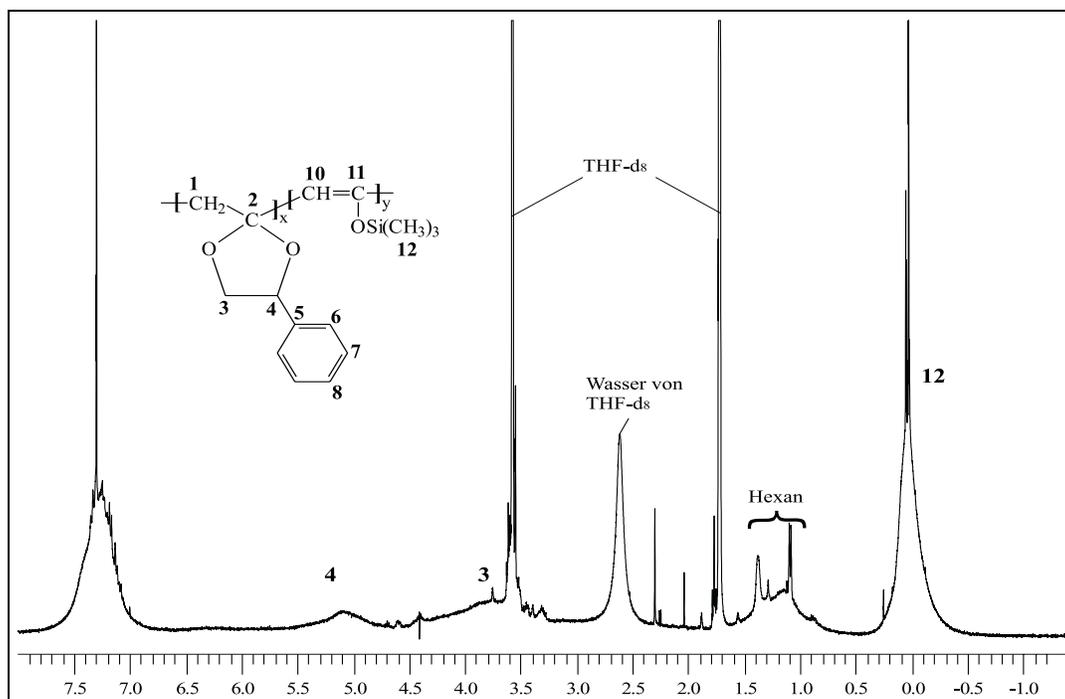


Abbildung 3.29: GPC-Analyse der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$



Analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit Kalium-tert-butylat und NBA wurden die Reaktionsbedingungen variiert, um die Ketalspaltung zu vervollständigen. Zunächst wurde die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 40 °C erhöht. Die frisch dargestellte LDA-Lösung in THF wurde unter Argon mit der Polymer-THF-Lösung versetzt und anschließend für eine Stunde bei 40 °C gerührt. Während der Zugabe der Polymer-Lösung verfärbte sich die Lösung von hellgelb zu dunkelrot. Im Laufe der Reaktion entstand ein dunkler Feststoff in der Lösung. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde bei 0 °C die doppelte äquimolare Menge an Trimethylchlorsilan zugespritzt. Nach einer Stunde wurde die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte gegeben, abfiltriert und mit wenig ketyliertem THF gewaschen. Das zuvor ausgefallene LiCl blieb auf der Fritte. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Anschließend wurde in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan ausgefällt. Das Polymer fiel flockig aus und war dunkelrot bis schwarz gefärbt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum wurde ein dunkelbraunes amorphes Polymer erhalten, welches mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde (Abb. 3.30).

Abbildung 3.30:  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Trimethylchlorsilan bei 40 °C



Im Gegensatz zur Umsetzung bei 0 °C zeigt dieses Protonenspektrum eine deutliche Veränderung der Struktur des Polymers. Während bei allen bisherigen Versuchen die Struktur des Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s den größten Anteil im Spektrum ausmachte, ist dies hier nicht mehr der Fall. So ist es erstmals gelungen, die Ketalspaltung zu einem höheren Prozentsatz zu erreichen. Die Molmasse des erhaltenen Polymers beträgt 2500 g/mol. Die Zuordnung der Signal ist allerdings nicht vollkommen möglich. Nähere Erläuterungen zur NMR- Auswertung erfolgen im Kapitel 4. Gesichert ist das Signal bei 0 ppm für die Trimethylsilyl-Schutzgruppe und das Signal bei 7,2 ppm für den Aromaten. Die vier symmetrischen Signale des Ausgangspolymers sind nicht mehr vorhanden, dafür aber breite Signale bei 1,2 ppm, 3,6 ppm und 5,1 ppm.

Da die Ketalspaltung und die Silylierung statistisch erfolgen, liegen bei einer unvollständigen Umsetzung Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)-Einheiten zwischen Enol- bzw. Silylenol- Struktur-Einheiten vor. Dadurch kann es zum Zusammenfallen der Signale der Protonen H3/H3' kommen. Damit können die Signale bei 3,6 ppm und 5,08 ppm den Protonen am Ketalring des Ausgangspolymers zugeordnet werden. Die CH<sub>2</sub>-Gruppe kann nicht mehr detektiert werden. Der Grund dafür liegt in dem höheren Grad der Ketalspaltung. Dadurch ist ein Ansteigen des Konjugationsgrades bedingt, wodurch die Starrheit der Kette zunimmt und Strukturelemente aus der Hauptkette sehr breite Signale geben, die dann unter der Grundlinie liegen. Das Signal bei 1,2 ppm entsteht durch eingelagertes Hexan, das nach dem Fällungsprozess, auch durch langes Trocknen im Hochvakuum oder Vakuum-Trockenschrank, nicht vollständig aus dem Polymer entfernt werden kann. Das relativ breite Signal bei 2,6 ppm stammt vom Wasser des deuterierten Tetrahydrofurans. Dies konnte durch Ausschütteln mit D<sub>2</sub>O bewiesen werden. Daneben existieren noch niedermolekulare Verunreinigungen, wie Diisopropylamin und Trimethylsilanol.

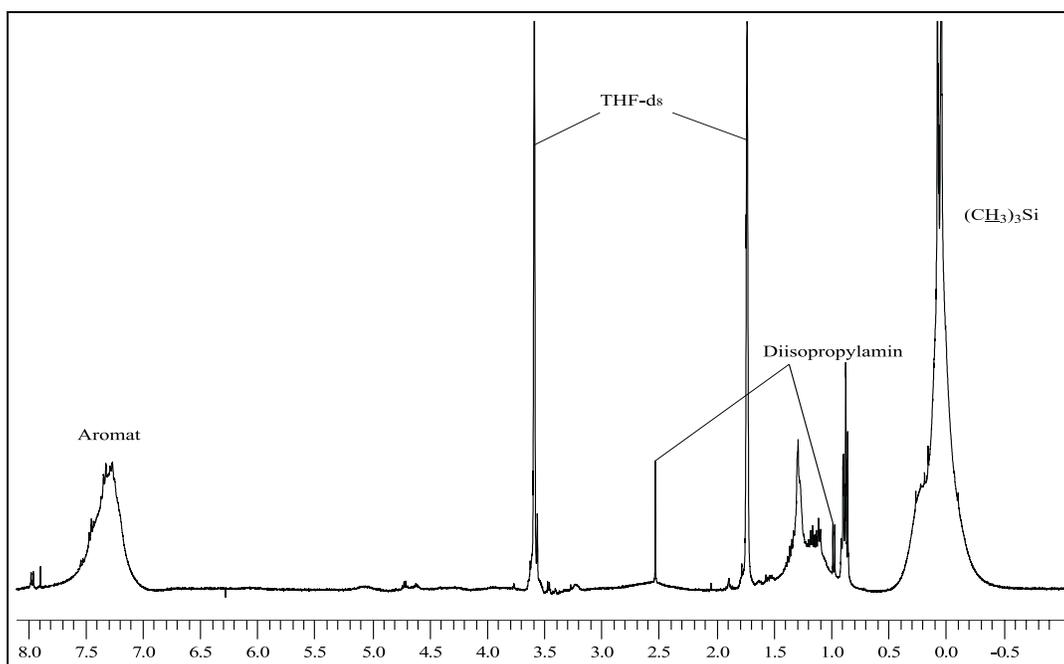
Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Ketalspaltung auf diesem Weg möglich ist. Es bedarf aber weiterer Untersuchungen, diese auch vollständig zu erreichen. Außerdem muss die Isolierung des Polymers optimiert werden, um die niedermolekularen Produkte vollständig zu entfernen.

Die Variation der Temperatur und der Reaktionszeiten bei der Umsetzung mit LDA sowie der anschließenden Silylierung eröffneten eine Fülle von Reaktionsansätzen. Das beste Ergebnis konnte erzielt werden, indem unter Argon zur frisch dargestellten LDA-Lösung die Polymer-THF-Lösung gespritzt und anschließend zwei Stunden bei 60 bis 65 °C gerührt wurde. Auch hier änderte sich während der Zugabe der Polymerlösung die Farbe der Reaktionsmischung von hellgelb nach dunkelrot, wobei während der zwei Stunden ein

schwarzer Feststoff ausfiel. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde zur Reaktionsmischung die äquimolare Menge an Trimethylchlorsilan zugegeben. Während dieser Reaktion wurde in zeitlichen Abständen jeweils noch zweimal die äquimolare Menge an Trimethylchlorsilan zugegeben, um eventuell durch den Argonstrom ausgetragenes Trimethylchlorsilan zu ersetzen. Die Isolierung erfolgte durch Absaugen der Lösung über einer mit etwas Aluminiumoxid beschichteten Fritte. Das ausgefallene LiCl wurde dadurch abgetrennt. Anschließend wurde das Aluminiumoxid mit ketyliertem Diethylether gewaschen und die vereinigten Lösungen eingeeengt, jedoch nicht bis zur Trockne. Zur eingeeengten Lösung wurde nochmals Diethylether gegeben und das restliche LiCl abgetrennt. Nun wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Die dunkelrote bis schwarze Substanz wurde in wenig ketyliertem THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Das Polymer fiel in dunkelbraunen Flocken aus, wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Leider gelang die vollständige Entfernung des Diisopropylamins auch nicht durch mehrmaliges Aufnehmen in wenig THF/Diethylether und anschließender Fällung in kaltem Hexan.

Im Protonenspektrum (Abb. 3.31) sind neben den Signalen des deuterierten Lösungsmittels, drei breite Polymersignale zu erkennen.

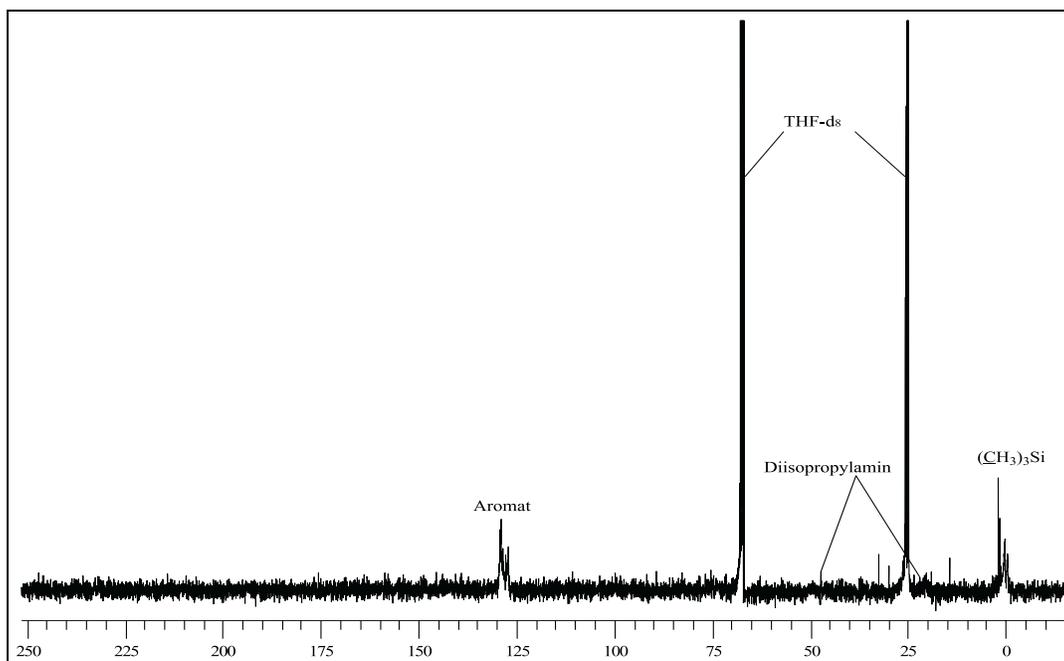
Abbildung 3.31:  $^1\text{H}$ -NMR in ppm (THF- $\text{d}_8$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA bei 60 °C und Silylierung bei 0 °C



Das Signal bei 0 ppm wird der Trimethylsilyl-Schutzgruppe und das Signal um 1,2 ppm eingeschlossenem Hexan zugeordnet. Darunter befinden sich auch die schmalen Signale des Diisopropylamins bei 1,1 ppm und bei 2,5 ppm. Daneben ergeben die aromatischen Protonen das Signal bei 7,3 ppm. Die Protonen H3, H3' und H4 der Ketalstruktur sind nicht vorhanden.

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.32) bestätigt die vollständige Ketalsspaltung, da auch nach langer Messzeit kein quartärer Kohlenstoff C2 sowie die Kohlenstoffe des Dioxolanringes C3 und C4 nicht zu sehen sind. Dagegen sind die Trimethylsilyl-Schutzgruppe und die aromatische Signale deutlich erkennbar.

Abbildung 3.32:  $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{THF-d}_8$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA bei 60 °C und Silylierung bei 0 °C



Dieses Ergebnis scheint widersprüchlich. Bei vollständiger Ketalsspaltung dürfte auch keine aromatische Struktur vorhanden sein. Dieser Widerspruch soll im Folgenden eingehend diskutiert werden:

Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale, das heißt, sie ist von unterschiedlichen Struktureinheiten umgeben. Daraus folgt eine uneinheitliche Struktur des Polymers.

Eine Teilstruktur des Polymers nach Umsetzung mit LDA und Trimethylchlorsilan ist die ungeschützte Enol-Struktur, die mittels IR-Spektroskopie bestimmt wurde. Ihre Bil-

dung beruht auf der Hydrolyse der Trimethylsilylether, die bereits durch Luftfeuchtigkeit initiiert wird. Diese Vermutung konnte durch Beobachtung der Substanz über mehrere Wochen bestätigt werden. Eine Langzeitstabilität war nicht gegeben, da sich in den Glaskolben Tropfen einer klaren Substanz bildeten, dessen IR-Spektrum Trimethylsilanol ergab. Eine Elementaranalyse konnte nicht durchgeführt werden, da die Masse der Probe stetig zunahm.

Die zweite Struktureinheit erklärt auch die aromatischen Signale in den NMR-Spektren. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten zwei Signale im aromatischen Bereich auf. Zum Einen bei 127,0 ppm und bei 128,8 ppm. Der Phenylring im Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) zeigt Signale bei 126, 127, 128 und 138 ppm. Demzufolge kann der ursprüngliche Phenylring im Polymer nicht mehr vorliegen. Das Auftreten der aromatischen Signale ist vielmehr auf eine intramolekulare Cyclisierung der Polymerkette zurückzuführen. Cyclisierungen dieser Art sind sowohl von Mc Elvain et al. [41, 31] als auch von Wudl und Khemani [67] beschrieben. Mc Elvain et al. beschreiben den willkürlichen Abbau von Poly-(keten-O,O-acetal)en direkt nach der Polymerisation mit anorganischen Säuren und Lewis Säuren. Dieser Abbau führt zu einem roten Öl, das aus niedermolekularen Polyhydroxyverbindungen besteht. Durch intermolekulare Wasserabspaltung bildet sich ein aromatisches System aus. Die Reaktion ist in Abbildung 3.33 zu sehen.

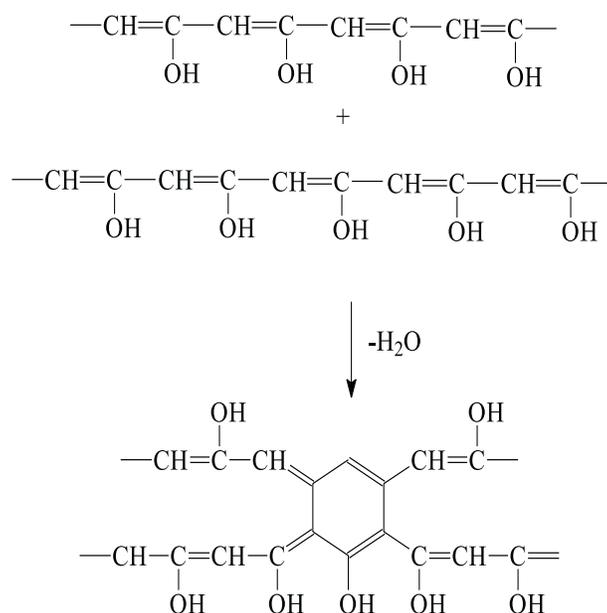


Abbildung 3.33: Intermolekulare Wasserabspaltung im Poly-(enol)

Wudl und Khemani beobachteten die intramolekulare Wasserabspaltung bei der Umsetzung von Poly-(dihexylacetal) mit Iodwasserstoffsäure. Dabei wird nach jeweils 17 Kohlenstoffatomen ein Aromat gebildet [67].

Eine Cyclisierung von  $\beta$ -Carbonylverbindungen im basischen Milieu beruht auf einer aldolartigen Umsetzung und wird ausführlich von Harris beschrieben [23].

Für eine aldolartige Cyclisierung bei der basischen Ketalsspaltung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA müsste das entstandene Lithiumsalz einen ausreichenden Elektronenzug ausüben, damit der Wasserstoff am  $\beta$ -Kohlenstoff acid genug ist, um abgespalten zu werden. Ist dies der Fall, so wird der nucleophile Angriff des gebildeten Carbanions am Acetal-Kohlenstoff eingeleitet. Die Bildung des aromatischen Systems begünstigt dabei die Abspaltung des Lithiumsalzes des 1-Phenyl-ethan-1,3-diols. Anschließend erfolgt die Reaktion mit der Silylverbindung. Eine Umlagerung und somit die Bildung einer Ketogruppe ist unter den wasserfreien Bedingungen unmöglich.

Analog dazu ist es möglich, dass das Enolat erst mit dem Silylierungsreagens reagiert und anschließend die Cyclisierung unter Abspaltung von Trimethylsilanol erfolgt. In den Abbildungen 3.34 bis 3.35 wird der postulierte Reaktionsmechanismus dargestellt. Die Tendenz zur Cyclisierung wird wahrscheinlich durch die Bildung des aromatischen Systems gegeben.

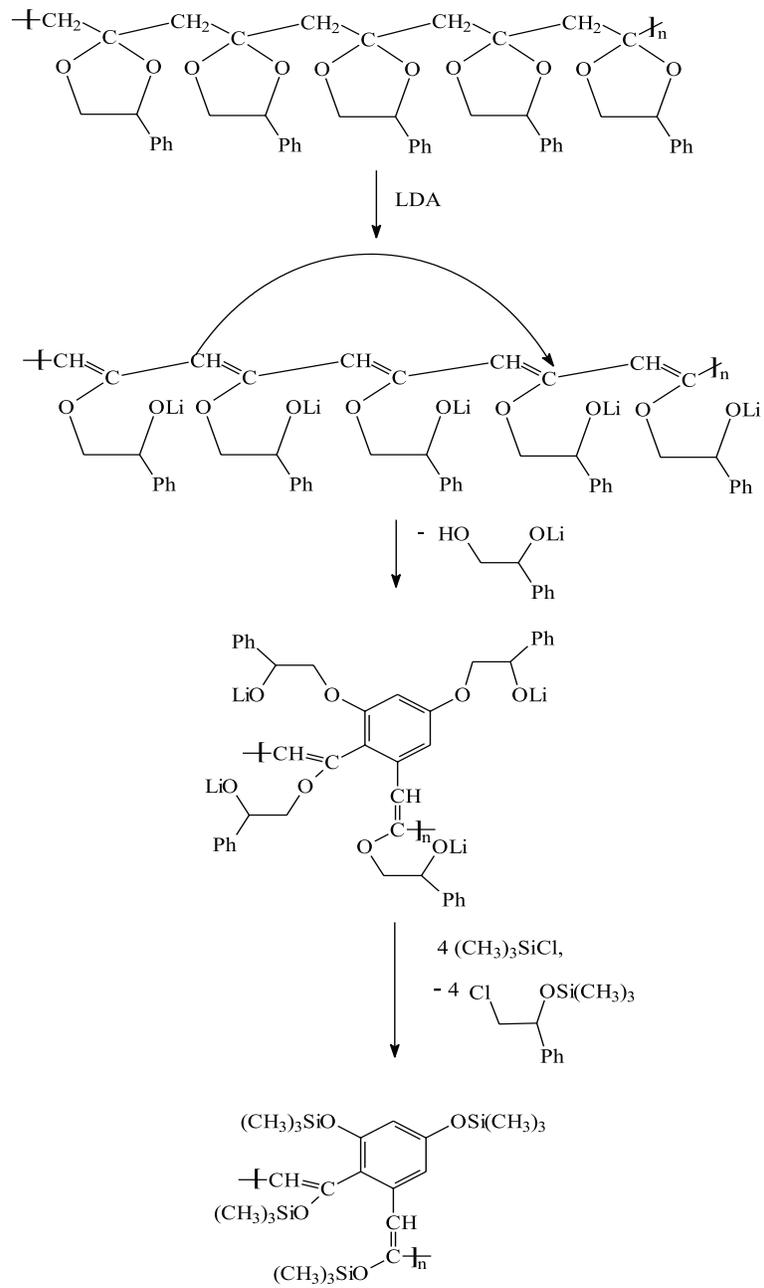


Abbildung 3.34: Intramolekulare Cyclisierung während der basischen Ketalsspaltung an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s

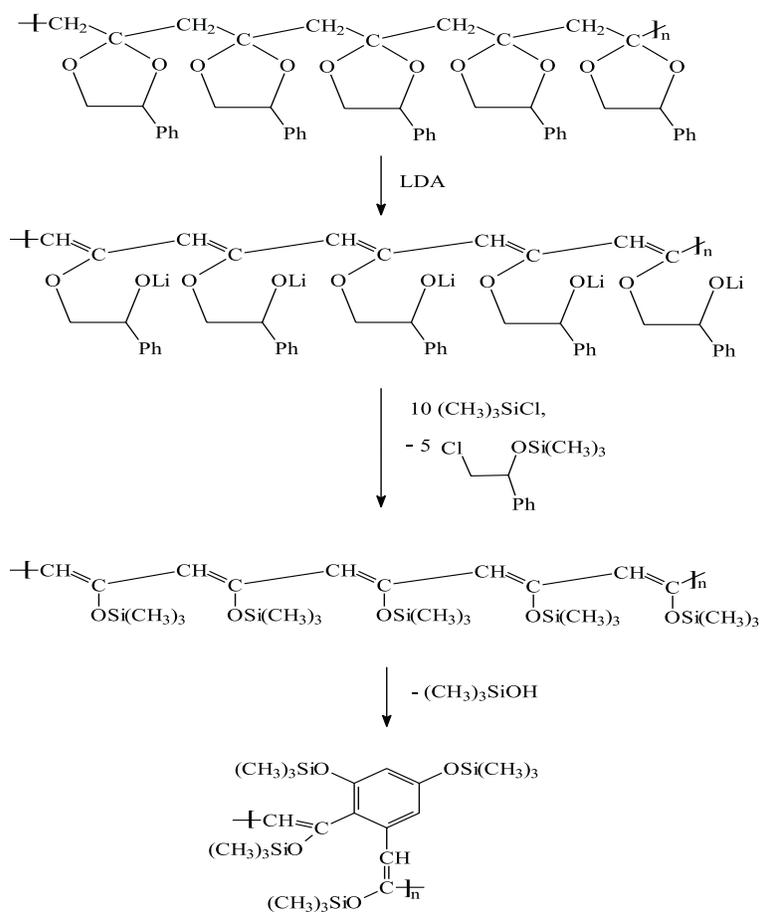


Abbildung 3.35: Intramolekulare Cyclisierung des Poly-(silylenoether)s durch Abspaltung von Trimethylsilanol

Eine intermolekulare Abspaltung von Trimethylsilanol ist auch denkbar. Allerdings würde das zur Vernetzung führen und Unlöslichkeit des Polymers wäre die Folge. Das erhaltene Polymer ist jedoch vollständig in THF löslich.

Das erhaltene Polymer besteht demzufolge aus den folgenden Struktureinheiten:

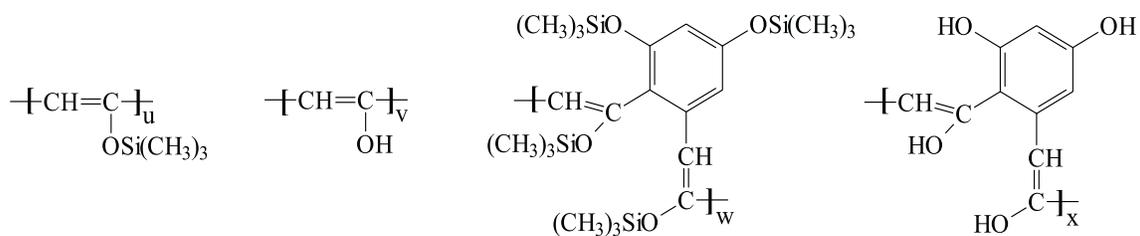


Abbildung 3.36: Struktureinheiten des Polymers nach der Ketalsspaltung mit LDA

Die Molmasse dieser Polymere liegt bei  $M_n = 1500$  g/mol und  $M_w = 3500$  g/mol. Alle vier Strukturen konnten mittels NMR- und IR-Spektroskopie (s. Abschnitt 5.6.8) bewiesen werden. Die Aufklärung der Sequenz entlang der Polymerkette war nicht möglich. Der Grund dafür wird in Kapitel 4 erläutert.

Das erhaltene Polymer wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Probeneinwaage gestaltete sich dabei sehr schwierig, da die Probe an Masse zunahm, was mit Aufnahme von Luftfeuchtigkeit verbunden ist. Bis  $120$  °C unterliegt die Probe einer geringfügigen Substanzabnahme von 3 %. Danach beginnt der stetige Abbau, der mit zwei Maxima, einem bei  $180$  °C und einem bei  $480$  °C, verbunden ist. Bei der ersten Stufe tritt ein Masseverlust von 30 % auf. Als Ursache dafür kann die Abspaltung der Silylschutzgruppe und Wasser angenommen werden, wobei zusätzliche Cyclisierung eintritt. Das entstandene Produkt unterliegt bei  $420$  °C einer weiteren Umwandlung bei der weiter 50 % der Masse verloren gehen. Bei  $550$  °C ist die Verbindung vollständig abgebaut.

Differential-Scanning-Calometrie-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden im Bereich von  $0$  bis  $100$  °C vorgenommen, allerdings konnte kein Tg-Wert bestimmt werden.

### 3.5.4 Bildung von tert-Butyldimethylsilylierten Poly-(enol)en

Wie bereits aus der niedermolekularen Chemie bekannt ist, sind Silylether mit größeren organischen Substituenten wesentlich stabiler gegenüber Hydrolyse als Silylether mit Methyl-Gruppen. Aus diesem Grund wurden weitere Ketalspaltungsreaktionen mit LDA durchgeführt, für die Silylierung aber tert-Butyldimethylchlorsilan eingesetzt (Abb. 3.37).

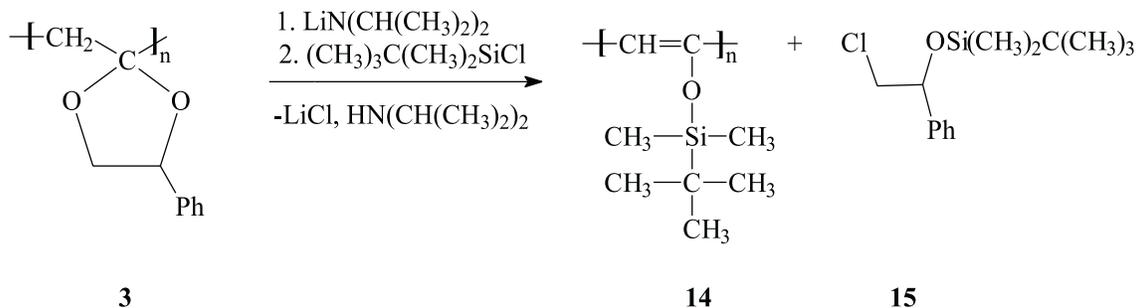
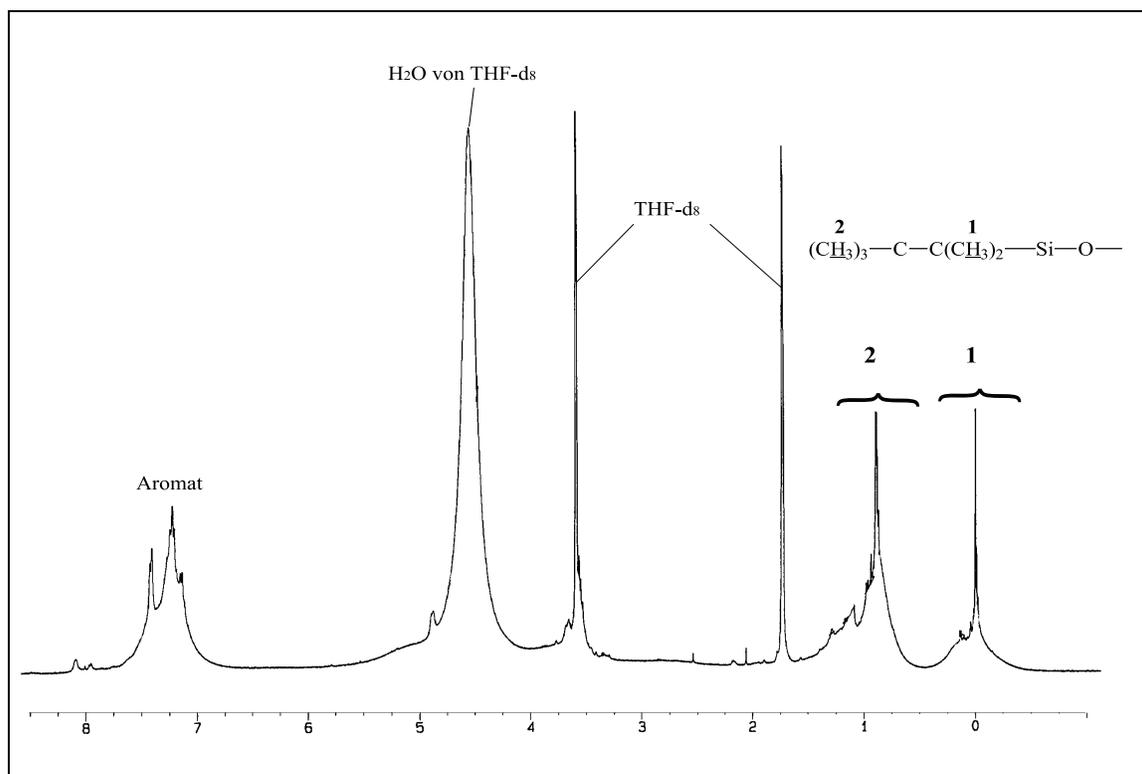


Abbildung 3.37: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan

Die Reaktion wird auch hier unter Schutzgas durchgeführt. Die LDA-Lösung wird in ketyliertem THF aus frisch destilliertem Diisopropylamin und BuLi unter Kühlung hergestellt. Nach 20 Minuten wird die Polymer-THF-Lösung zur LDA-Lösung gegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb nach dunkelrot. Anschließend wird für zwei Stunden bei 60 °C gerührt, wobei in der Lösung ein dunkler Feststoff entsteht. Da tert-Butyldimethylchlorsilan ein Feststoff ist, erfolgte die Zugabe zur warmen Polymer-Lösung. Nach weiteren zwei Stunden bei 60 °C und Abkühlen wird die Lösung auf eine Fritte mit etwas Aluminiumoxid gegeben, um so das entstandene LiCl zu entfernen. Es wird mit wenig ketyliertem Diethylether gewaschen und nochmals abfiltriert. Die vereinigten Lösungen werden eingengt, wobei kein weiteres LiCl anfällt. Anschließend wird die dunkelrot bis schwarz gefärbte Substanz im Vakuum getrocknet. Durch Aufnahme in wenig ketyliertem THF und Fällung in der 10fachen Menge kaltem Hexan wird das Polymer gereinigt. Das Fällern wird zweimal wiederholt. Nach dem Trocknen im Vakuum wird ein braunes amorphes Polymer erhalten.

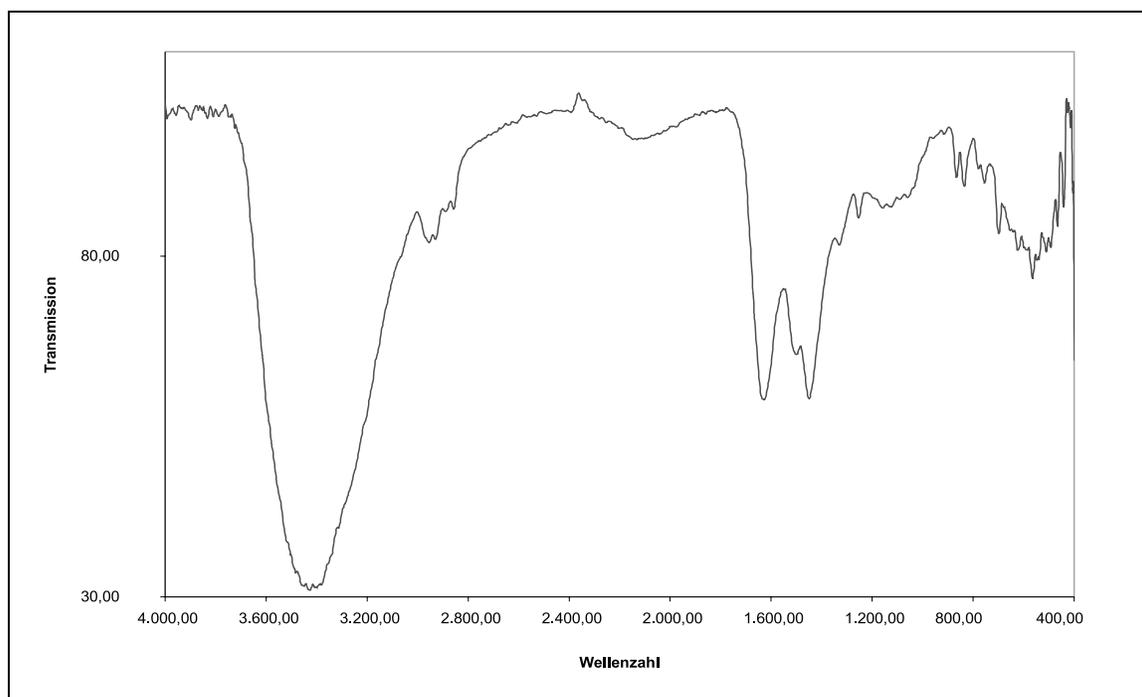
Abbildung 3.38:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{THF-d}_8$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan



Im Protonenspektrum (Abb. 3.38) ist das Signal bei 0 ppm den Methyl-Gruppen und bei 1 ppm der tert-Butyl-Gruppe der Silyl-Schutzgruppe zuzuordnen. Bei 4,5 ppm gibt das Wasser des deuterierten Tetrahydrofurans ein intensives Signal. Die Signale des Ausgangspolymers sind nicht vorhanden. Daneben treten wieder im Bereich von 7,1 bis 7,4 ppm aromatische Signale auf, die nicht auf den Phenylring des Ausgangspolymers zurückzuführen sind, sondern auf der intramolekularen Cyclisierung des Polymers basieren, die bereits in Abschnitt 3.5.3 diskutiert wurde.

In Abbildung 3.39 ist das IR-Spektrum des erhaltenen Polymers dargestellt. Vermessen wurde sowohl die NMR-Lösung, die nach Auftragen auf einen KBr-Preßling und Verdunsten des Lösungsmittels einen Film bildete, als auch der Feststoff in KBr. Der Vergleich der Spektren zeigt geringe Unterschiede in der Intensität der auftretenden OH-Bande. In dem vorliegenden Spektrum ist eine starke OH-Bande bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  und die Methyl-Gruppen der Schutzgruppe bei  $2870$  und  $2953\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Banden  $1629$  und  $1513\text{ cm}^{-1}$  können C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden, die vom Aromaten und der Enolform herrühren. Die Schwingungen bei  $1450$ ,  $1253$ ,  $865$  und  $835\text{ cm}^{-1}$  stammen von der Silyl-Schutzgruppe.

Abbildung 3.39: IR-Spektrum der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan (Film aus THF-Lösung auf KBr)



Auch hier treten im Polymer, wie bei der Silylierung mit Trimethylchlorsilan, die verschiedene Struktureinheiten auf. Die Molmasse des Polymers liegt bei  $M_w = 2100$  g/mol. Dieses Polymer ist erwartungsgemäß stabiler, jedoch nicht über Monate lagerfähig.

Thermogavimetrische Untersuchungen des Polymers zeigen auch hier zwei Phasenumwandlungen, eine bei 180 und 460 °C. Die erste Stufe kann mit dem Austreten des Silanols und Wasser interpretiert werden, wodurch eine zusätzliche Cyclisierung wahrscheinlich ist. Die entstandene Verbindung unterliegt bei 460 °C einer zweiten Umwandlung und wird anschließend vollständig abgebaut (bei 600 °C).

Im Bereich von 0 bis 100 °C konnte keine Glasübergangstemperatur bestimmt werden.

### 3.5.5 Synthese verbrückter Poly-(silyl-enol-ether)n

Um die Hydrolyse des Poly-(silyl-enol-ether)s zu verhindern, wurde die Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan als Silylierungsmittel untersucht.

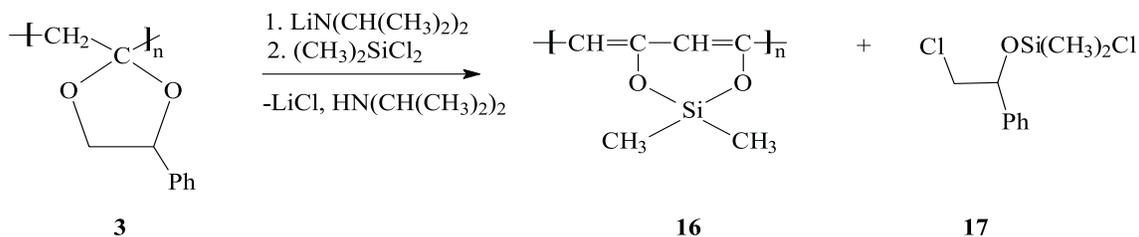


Abbildung 3.40: Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Dimethyldichlorsilan

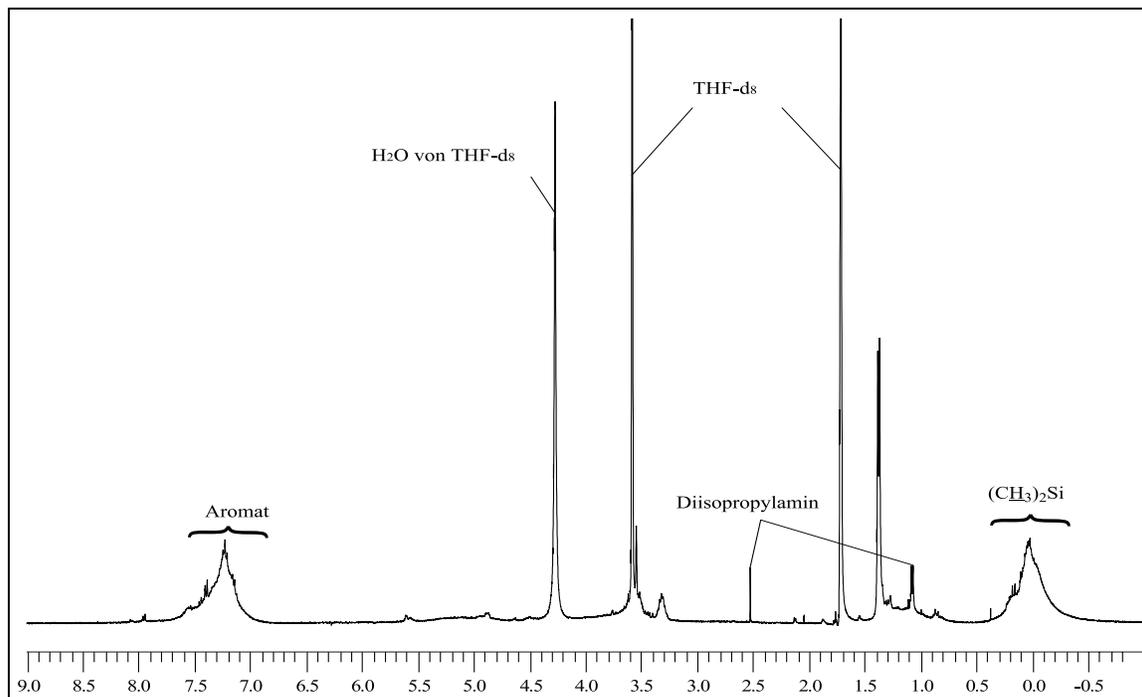
Es sollte damit eine Si-Brückung zwischen zwei benachbarten Hydroxy-Gruppen gebildet werden. Die Tendenz dieser Brückenbildung entlang einer Polymerhauptkette sollte durch die Bildung eines stabilen Sechsrings gegeben sein. Insofern sollte die Verbrückung auch nicht zwischen den Ketten stattfinden (Abb. 3.40).

Die Zugabe der Polymerlösung zur frisch hergestellten LDA- Lösung erfolgte wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Da das Dimethyldichlorsilan eine höher siedende Flüssigkeit ist, kann nach der Zugabe der doppelt-äquivalenten Menge der Silylverbindung die Reaktionsmischung weiter bei 60 °C für 2 Stunden gerührt werden. Zur Entfernung des entstandenen LiCl<sub>s</sub> und der Verbindung **17** wird die dunkelrote Lösung auf eine mit etwas Aluminiumoxid beschichtete Fritte gegeben, filtriert und mit wenig trockenem Diethylether gewaschen und nochmals filtriert. Die vereinigten Lösungen werden eingengt und die Substanz im Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgt die Aufnahme der dunkelrot bis schwarz gefärbten Substanz in wenig THF. Zur Reinigung wird in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Das Polymer fällt in braunen Flocken aus, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Trotz dreimaligen Umfällen gelingt es nicht, das Diisopropylamin vollständig aus dem Polymer zu entfernen.

Im Protonenspektrum sind zwei breite Polymersignale zu sehen (Abb. 3.41). Zum Einen die Methyl-Gruppen am Silicium bei 0 ppm und im Bereich von 7,2-7,4 ppm die Signale aromatischer Protonen. Daneben existiert ein relativ schmales Signal bei 4,3 ppm, das

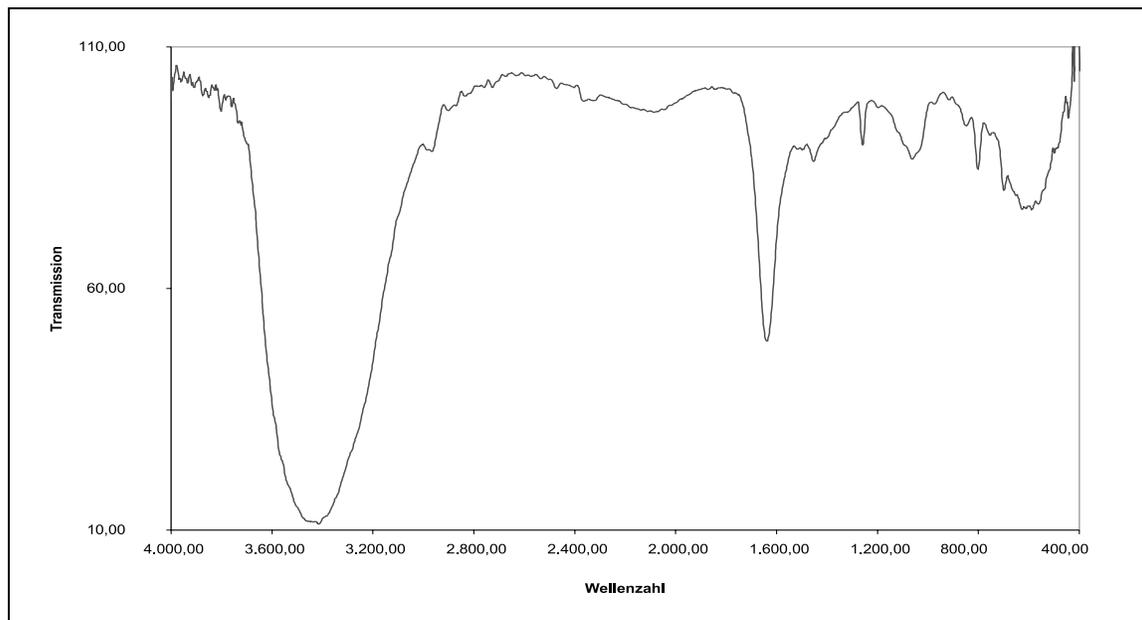
dem Wasser von THF- $d_8$  zugeordnet werden kann. Die chemischen Verschiebungen bei 1,1 und 2,5 ppm gehören zum Diisopropylamin.

Abbildung 3.41:  $^1\text{H-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ) der Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit LDA und Dimethyldichlorsilan bei 60 °C



Das IR-Spektrum besitzt nur wenige charakteristische Absorptionen, eine starken OH-Bande bei  $3414\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Bande bei  $1637\text{ cm}^{-1}$ , die den C=C-Doppelbindungen des Aromaten bzw. des Enols zuzuordnen sind. Daneben sind die Schwingungen bei  $1454$ ,  $1259$  und  $847\text{ cm}^{-1}$ , die von den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Silyl-Schutzgruppe stammen, zu sehen. Da die Bande der freien Hydroxy-Gruppen sowohl von unsilylierten Enolstrukturen, als auch von der aromatischen Struktur herrühren können, kann keine Aussage über den Silylierungsgrad der Enolstruktur getroffen werden.

Abbildung 3.42: IR-Spektrum der Umsetzung mit LDA und Dimethyldichlorsilan (Film auf KBr-Pressling)



Die Molmasse des Polymers liegt bei  $M_n = 2500$  g/mol und  $M_w = 8200$  g/mol. Dies ist im Vergleich zu den vorgestellten Silylierungen mit Trimethylchlorsilan und tert-Butyldimethylchlorsilan ein sehr gutes Ergebnis. Auch dieses Polymer ist stabiler, als der Poly-(silylenolether) mit Trimethylsilyl-Gruppen. Aber eine Stabilisierung über Monate ist nicht gegeben.

Die Thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen ein anderes Bild, wie bisher. Diesmal treten drei Phasenumwandlungen auf. Die erste bei 80 °C mit einem Masseverlust von 10 %, die zweite bei 110 °C mit 12 % und bei 170 °C mit 24 % Masseverlust. Danach wird die Substanz gleichmäßig abgebaut, wobei bei 600 °C noch kein vollständiger Abbau erreicht ist. Die DSC-Messung ergibt keine Glasübergangstemperatur, aber einen Schmelzpunkt bei 98 °C.

## 3.6 Cu-Komplexe der Poly-(enol)e

Die intermolekulare Metallkomplexierung von Poly-(enol)en führt zur Stabilisierung des konjugierten Systems und ist außerdem interessant für die Anwendung der Polymere als Leiterpolymer und NLO-Material.

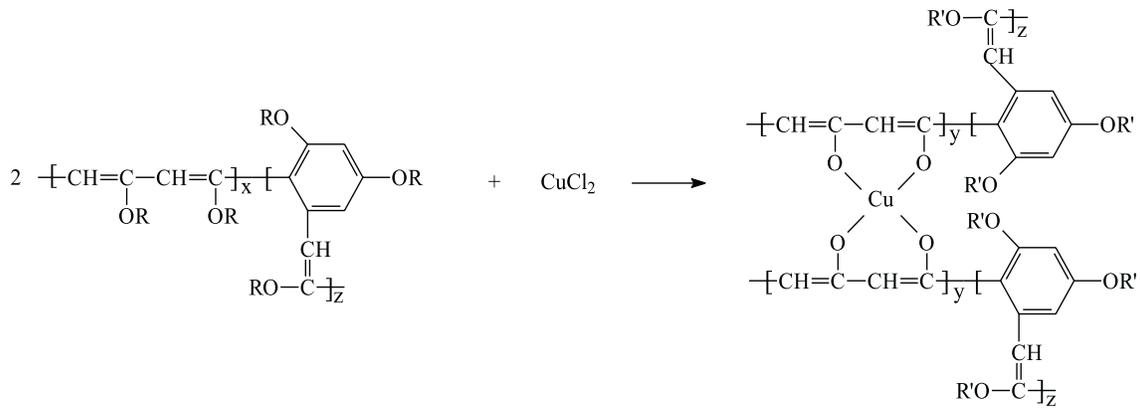
In der niedermolekularen Chemie sind Komplexe von 1,3-Diketo-Verbindungen hinreichend bekannt. Als Modellsubstanz dienen hier das Acetylaceton und seine Komplexe [32, 22]. Die Darstellung des Cu-acetylacetonats gelingt durch die Umsetzung des frisch dargestellten Kupfer-Tetramin-Komplexes mit frisch destilliertem Acetylaceton im wässrigen Medium. Das gebildete Kupferacetylaceton ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) fällt als blauer Niederschlag aus [25]. Umsetzungen mit Macrocylen oder Polymeren, die  $\beta$ -Diketon oder Triketon-Strukturen enthalten, beruhen auf der Reaktion eines Kupfersalzes mit der zu komplexierenden Verbindung unter kurzzeitigem Erhitzen [30, 44].

### 3.6.1 Umsetzung mit $\text{CuCl}_2$

Die Übertragung der genannten Reaktionsvorschriften auf den vorgestellten Poly-(silylenolether) bedarf der Spaltung der Silyl-Schutzgruppe. Versuche, dies durch Behandlung mit KF oder Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat vollständig zu erreichen, gelangen nicht. Zudem gestaltete sich die Aufarbeitung bzw. die Entfernung der Reagentien problematisch, da sie auch nicht durch mehrmalige Extraktion mit Wasser entfernt werden konnten.

Aus diesem Grund wurden Experimente durchgeführt, die Komplexierung ausgehend vom teilweise silyliertem Polymer zu erreichen. Dazu wurde der Poly-(silylenolether) in ketyliertem THF gelöst und anschließend  $\text{CuCl}_2$  zugegeben. Diese Mischung wurde für 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei bildete sich ein schwarzer Feststoff, der sich an der Glaswand absetzte. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, der erhaltene Feststoff mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da die erhaltene Substanz in keinem gebräuchlichen organischen Lösungsmittel löslich ist, wurde zur Strukturaufklärung ein IR-Spektrum aufgenommen und zur Bestätigung der Komplexierung mit Kupfer ein ESR-Messung vorgenommen.

Für die beschriebene Umsetzung wird die in Abbildung 3.43 aufgestellte Reaktionsgleichung vorgeschlagen. Durch das Waschen mit Methanol sollten auch die generelle Spaltung der Silylether erfolgen.

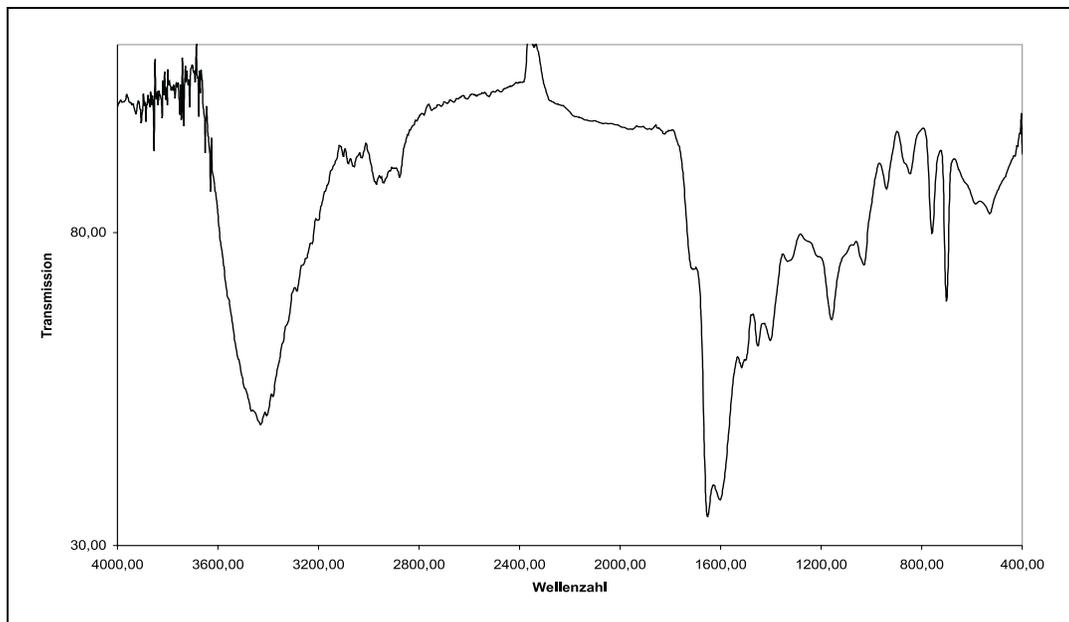


R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 R' = H

Abbildung 3.43: Umsetzung des Poly-(silylenolether)s mit CuCl<sub>2</sub>

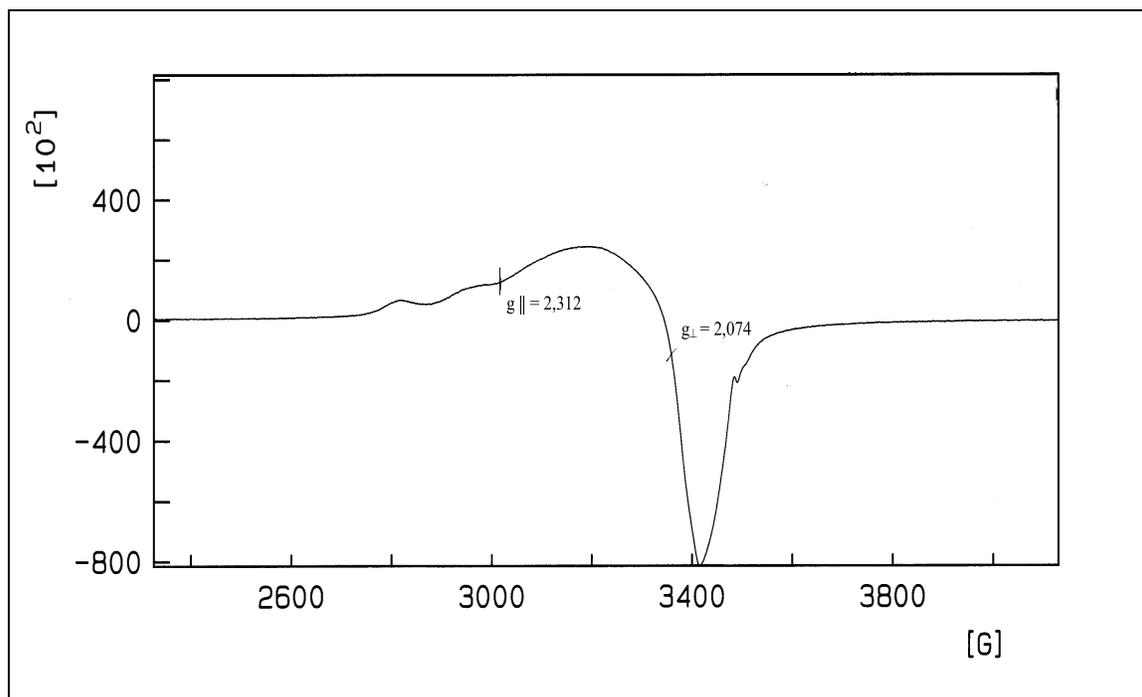
Das IR-Spektrum des erhaltenen Komplexes (Abb. 3.44) zeigt charakteristische Banden für die Enolform bei 3434 cm<sup>-1</sup> (OH-Schwingung) und 3065 cm<sup>-1</sup> (C=C) sowie der damit einhergehender Ketoform bei 2940/ 2877 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>-) und 1708 cm<sup>-1</sup> (C=O). Der Vergleich der Literaturdaten [42] zeigt die Komplexierung mit Kupfer durch die Banden bei 1651/ 1601 cm<sup>-1</sup> (Cu-O=C), 1516 cm<sup>-1</sup> (C=C) und 1451 cm<sup>-1</sup> (Cu-O-C).

Abbildung 3.44: IR-Spektrum des Cu-Polymer-Komplexes



Die Werte der ESR-Messung sind für jedes Metall und dessen chemischer Umgebung charakteristisch. Demzufolge müssten die erhaltenen Werte mit denen des  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  äquivalent sein. Eine Übereinstimmung ist jedoch aufgrund der Uneinheitlichkeit der Polymerstruktur nicht zu erwarten. Für den Cu-Komplex des Poly-(1,3-diketon)s wird  $g_{\parallel}$  mit 2,312 und  $g_{\perp}$  mit 2,074 bestimmt. Die Literaturwerte des  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  sind:  $g_{\parallel} = 2,254$  und  $g_{\perp} = 2,075$ . Der Vergleich zeigt eine gute Annäherung, wodurch die Bildung eines Sauerstoff-Kupfer-Komplexes am Polymer bestärkt wird.

Abbildung 3.45: ESR-Aufnahme des Cu-Polymer-Komplexes



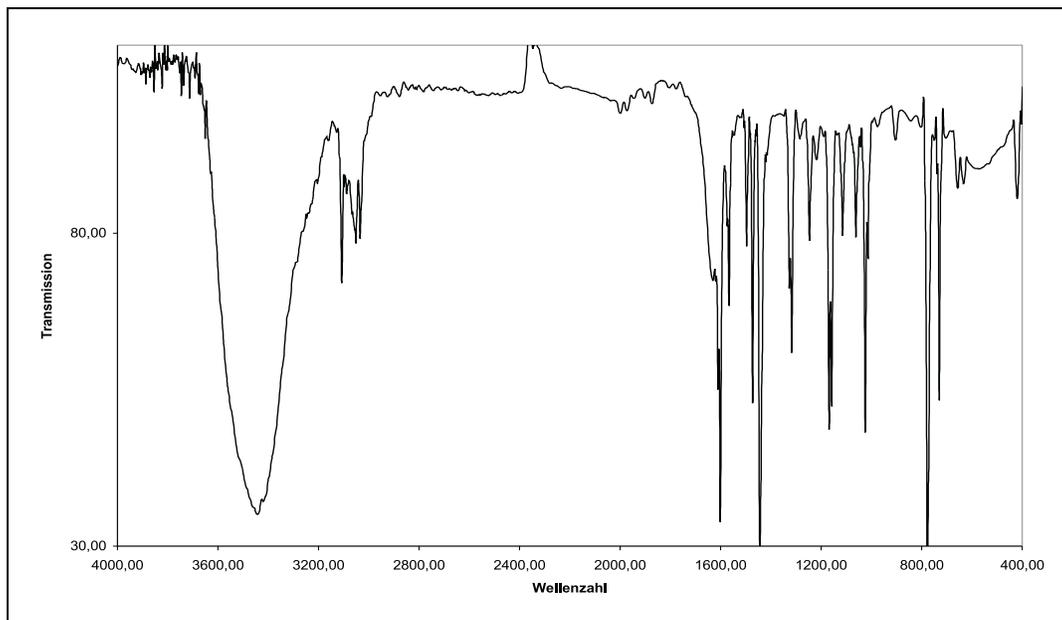
### 3.6.2 Umsetzung mit $\text{CuCl}_2$ und 2,2'-Bipyridin

Die Komplexierung nur mit  $\text{CuCl}_2$  führte zur Vernetzung zwischen den Polymerketten und somit zur Unlöslichkeit des Polymer-Kupfer-Komplexes. Der Austausch einer Polymerkette durch eine niedermolekulare Verbindung lässt demzufolge auf eine verbesserte Löslichkeit schließen. Aufbauend auf diesen Überlegungen wird 2,2'-Bipyridin als zweiter Ligand eingeführt.

Für die Umsetzung wird das Polymer in THF gelöst und mit  $\text{CuCl}_2$  und 2,2'-Bipyridin versetzt. Die Lösung wird für 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei fällt ein grüner Feststoff aus. Nach dem Abkühlen der Lösung wird dieser abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Lösungsversuche ergaben die Löslichkeit in DMSO.

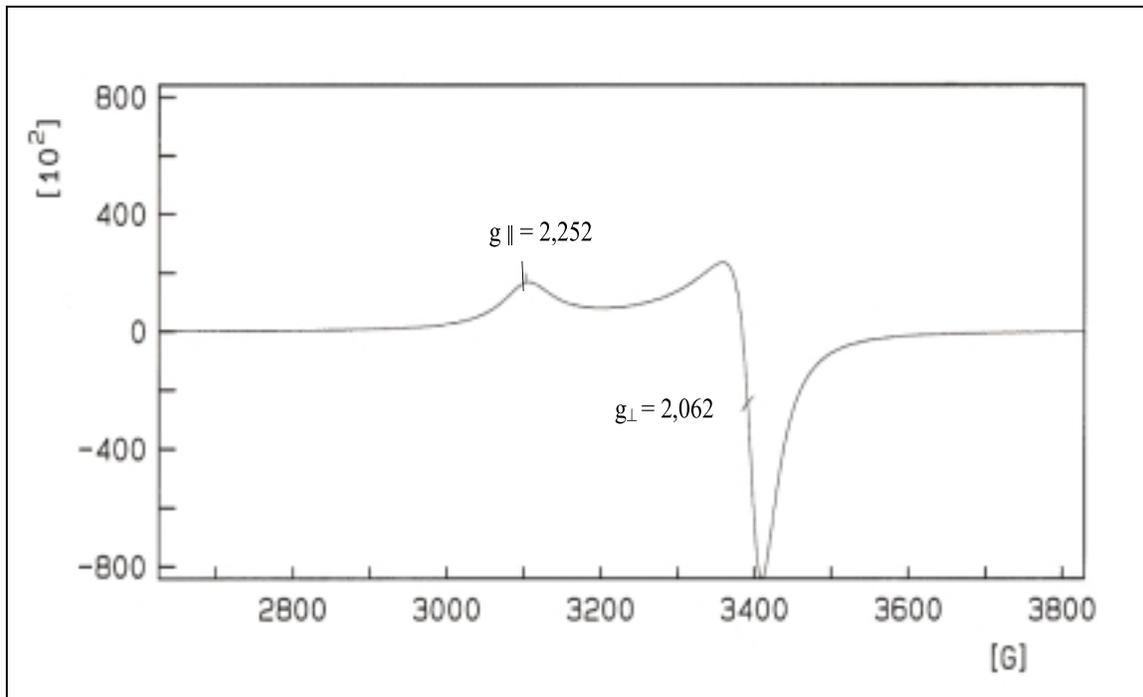
Das IR-Spektrum in Abbildung 3.46 zeigt auch eine starke OH-Bande bei  $3441\text{ cm}^{-1}$ , die zusammen mit den Schwingungen im Bereich von  $3100\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) auf die Enolstruktur bzw. hinweisen. Die Abwesenheit der Carbonyl-Schwingung und der Schwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe deutet daraufhin, dass in diesem Fall die Enolform bevorzugt wird. Die Banden im Bereich von  $3100\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) stammen gleichermaßen vom 2,2'-Bipyridin. Die  $\text{C}=\text{N}$  und die  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen des unkomplexierten 2,2'-Bipyridins werden bei  $1592$  und  $1552\text{ cm}^{-1}$  beschrieben. Durch die Komplexierung unterliegen diese Banden im vorliegenden Spektrum einer Verschiebung nach  $1601$  und  $1566\text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin wird die Komplexierung durch die Banden bei  $1630/1612\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}-\text{O}=\text{C}$ ),  $1496\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) und  $1443\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}$ ) angezeigt.

Abbildung 3.46: IR-Spektrum des Cu-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplexes



Mit Hilfe der ESR-Messung (Abb.3.47) werden  $g_{\parallel}$  mit 2,252 und  $g_{\perp}$  mit 2,062 bestimmt. Diese Werte zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  ( $g_{\parallel} = 2,254$  und  $g_{\perp} = 2,075$ ). Für einen  $[\text{Cu bipy}_2]^{2+}$ -Komplex werden  $g_1$  mit 2,065;  $g_2$  mit 2,078 und  $g_3$  mit 2,189 angegeben [59].

Abbildung 3.47: ESR-Aufnahme des Cu-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplexes



Die angenommene Struktur des Komplexes (s. Abb. 3.48) liegt zwischen der des Kupferacetylaceton- und des  $[\text{Cu bipy}_2]^{2+}$ -Komplexes, somit beweisen die sehr gute Annäherung der ESR-Werte, die Aussagen des IR-Spektrums sowie die Elementaranalyse (s. Abschnitt 5.6.11) die Komplexbildung des Polymers mit zweiwertigem Kupfer.

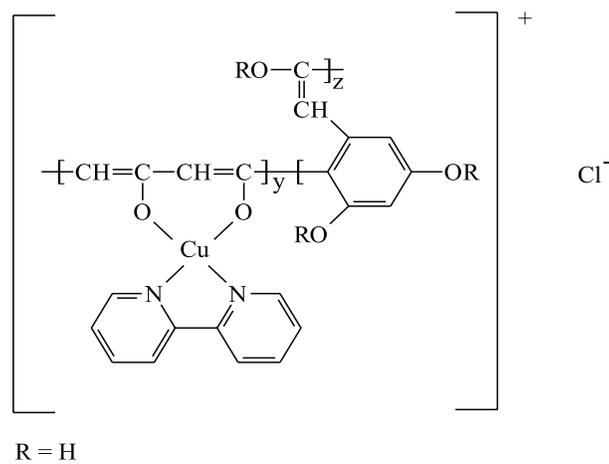


Abbildung 3.48: Kupfer-2,2'-Bipyridin-Polymer-Komplex

# Kapitel 4

## Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

### 4.1 Einführung

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Strukturaufklärung hauptsächlich die Nuclear Magnetic Resonanz-Spektroskopie (NMR) und die Infrarot-Spektroskopie (IR) verwendet. Beide Analysemethoden werden in der niedermolekularen organischen Chemie eingesetzt, um Struktureinheiten zu bestimmen. Mittels IR-Spektroskopie können jedoch keine Aussagen über die Verknüpfung der einzelnen Struktureinheiten miteinander gemacht werden. Mittels Kernresonanz-Spektroskopie hingegen ist dies zum größten Teil möglich.

Für die einzelnen Meßmethoden spielt die transversale Magnetisierung (Spin-Spin-Relaxation) eine wichtige Rolle. Diese Magnetisierung der Kernmomente unterliegt einer zeitlichen Änderung, der Relaxationszeit  $T_2$ .

Das NMR-Gerät nimmt den FID (Free Induction Decay) einer Substanz auf. Der FID ist ein zeitabhängiges Signal, das nach Fourier-Transformation das eigentliche Spektrum ergibt. In der folgenden Gleichung (die für eine Verbindung mit nur einem Proton, z.B.  $\text{CHCl}_3$ ) gilt, wird der Zusammenhang des FID's und der Relaxationszeit  $T_2$  deutlich.

$$\text{FID} = (\sin 2\pi\nu t) e^{-(t/T_2)}$$

$$\nu = \text{Frequenz}, t = \text{Zeit}$$

Je langsamer also die transversale Relaxation abnimmt, desto länger/größer wird der FID und damit verringert sich die Linienbreite. Begünstigt wird dieser Relaxationseffekt bei niedermolekularen Verbindungen durch die Brown'sche Molekularbewegung, die eine Abschwächung der Dipol-Dipol-Relaxation bewirkt. Somit werden kleine Linienbreiten erzeugt. Lösungsmittel- und Temperaturänderungen können einen positiven Einfluss auf den Relaxationsprozess haben, müssen aber nicht.

Diesen Zusammenhang zwischen Linienbreite ( $H_b$ ) und transversalen Relaxation ( $T_2$ ) gibt die folgende Gleichung wieder.

$$H_b = 1/\pi T_2$$

## 4.2 Besonderheiten für die Strukturbestimmung am Polymer

Beim Polymer ist die Bewegung des Moleküls, vor allem in der Hauptkette, stark eingeschränkt. Demzufolge ist die Linienbreite der Signale deutlich größer als bei niedermolekularen Verbindungen. Trotzdem können bei einigen Polymeren Aussagen über die Struktur der Hauptkette getroffen werden. Allerdings ist dafür ein langsam abklingendes FID-Signal notwendig.

In Abbildung 4.1 ist ein FID-Signal dargestellt, bei dem die Linienbreite des Signals 0,4 Hz beträgt. (Auf der x-Achse ist die Zeit in Sekunden angegeben.)

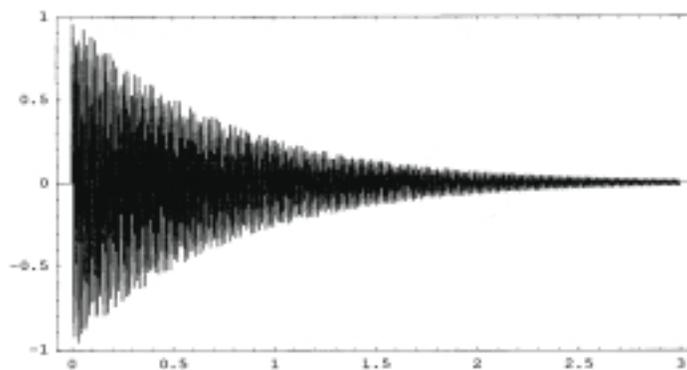


Abbildung 4.1: FID einer niedermolekularen Verbindung

In Abbildung 4.2 ist zum Vergleich ein FID-Signale einer Verbindung dargestellt, deren Linienbreite 10 Hz beträgt. (Auf der x-Achse ist die Zeit in Sekunden angegeben.)

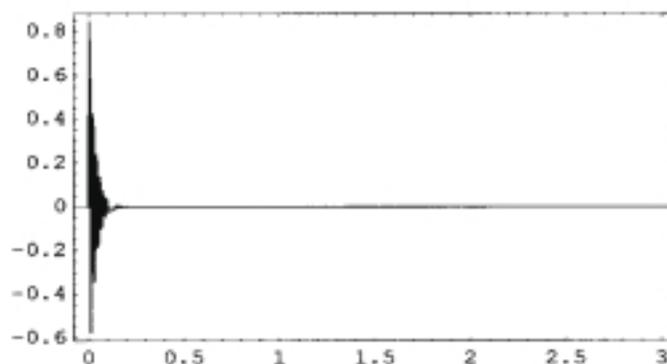


Abbildung 4.2: FID einer hochmolekularen Verbindung

Auf die vorliegende Arbeit bezogen ergibt sich folgende Problematik: Bei dem verwendeten Ausgangspolymer, dem Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan), liegen die Kopplungskonstanten zwischen 400 und 1000 Hz. Demzufolge klingt das FID-Signal noch früher ab, als in Abbildung 4.2 dargestellt. Mit diesem kurzem FID können nur wenige weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen, wie COSY (CORrelation SpectroscopY) und HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) vorgenommen werden.

Diese Experimente werden nach 40 ms gestartet, da die longitudinale Relaxation dann erst ausgebildet ist. In Abbildung 4.3 ist ein Ausschnitt des FID von Abbildung 4.2 zu sehen. Bei 40 ms ist das FID-Signal noch gleichmäßig und somit können COSY und HMQC aufgenommen werden.

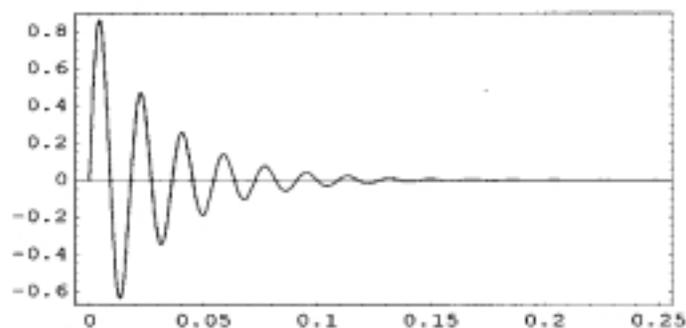


Abbildung 4.3: gespreizter FID einer hochmolekularen Verbindung

Mit diesen Methoden können allerdings nur Aussagen über die unmittelbaren Nachbarn getroffen werden. Andere Methoden, wie TOCSY (TOtal Correlation SpectroscopY) und HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) ermöglichen Aussagen über mehrere Bindungen hinweg.

Bei diesen Experimenten kann der FID mischzeitbedingt allerdings erst nach 50-100 ms aufgenommen werden. Bei hinreichend schneller transversalen Relaxation ist dann kaum noch Magnetisierung vorhanden, woraus extrem schlechte Signal-Rausch-Verhältnisse resultieren. Wie Abbildung 4.3 zeigt, ist der FID eines Polymers in diesem Zeitraum bereits am Abklingen bzw. abgeklungen. Das bedeutet, dass keine Signale detektiert werden können.

Aus diesem Grund war es nicht möglich eine Sequenzbestimmung des teilweise silylierten Polymers vorzunehmen.

Zur Bestimmung des Silylierungsgrades vom teilweise silylierten Polymer konnte neben der gravimetrischen Bestimmung des Gehaltes an Siliziumdioxid auch die NMR-Spektroskopie verwendet werden. Die Fläche des Signals der Trimethylsilyl-Gruppe (1/9) wurde dabei mit der Fläche des Signal des Wasserstoffs am C4 verglichen. Aufgrund der großen Linienbreite und der dadurch auftretenden Überlappung der polymeren Signale wurde eine Linienformanalyse (Deconvolution) der Spektren vorgenommen. Durch dieses Verfahren werden die Werte für die Fläche eines Signals genauer bestimmt, als durch die standardmäßige Integralsetzung. Die Linienformanalyse wurde mit der Standard Software XWINNMR vorgenommen.

# Kapitel 5

## Experimentelle Untersuchungen

### 5.1 Materialien

Zur Synthese eingesetztes Chloroform (puriss. p.a., Fluka) wurde zusätzlich mit ausgeheiztem Molsieb versetzt. Für die Reaktionen in THF wurde das Lösungsmittel frisch ketyliert eingesetzt. Der eingesetzte Diethylether wurde ebenfalls ketyliert. Das zur Fällung eingesetzte Hexan wurde zum Trocknen über KOH stehen gelassen und anschließend destilliert. Die verwendeten Slaze, Säuren und Basen wurden mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Für die kationen-induzierte Spaltung wurden folgende Chemikalien verwendet: Iodtrimethylsilan (Fluka), Hexen (Fluka), Natriumdisulfit, Trityltetrafluoroborat (Fluka), Salzsäure (32 %), Natriumhydrogencarbonat. Für die basische Ketalspaltung wurde eingesetzt: Kalium-tert.-butylat (Fluka), Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (Fluka), Lithium-diisopropylamid (Fluka). Kupfer-II-chlorid (Fluka) und 2,2'-Bipyridin (Fluka) wurden für die Komplexierung eingesetzt.

### 5.2 Analytische Methoden

#### IR-Spektroskopie

Gerät: FTIR Nicolet Impact 400

Zur Aufnahme der Spektren wurde die Probe entweder mit KBr in einem Verhältnis 1:200 gemischt und unter Vakuum zu einer Tablette gepresst oder die NMR-Lösung der Probe auf einen reinen KBr-Pressling aufgetragen und nach Verdampfen des Lösungsmittels vermessen.

## NMR

Gerät: Bruker AC 250 MHz bzw. 400 MHz

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{THF-d}_8$ .

## Elementaranalyse

Gerät: LECO-CHNS-932-Analyser

## Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Gerät: Perkin Elmer-DSC 2C

Mit Hilfe der DSC-Messungen wurden Glasübergangstemperaturen und Schmelzverhalten bestimmt.

## Gelpermeationschromatographie (GPC)

Kombination von Differentialrefraktometer und Universalviskosimeter-Detektion

Eluent: THF oder Chloroform

Referenz: Polystyrol-Standards

## Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Gerät: Eigenbauapparat FSU-Jena, elektromagnetisch kompensierte Thermowaage

Zur Aufnahme der Spektren wurden 5-8 mg Substanz auf einer Platinhalterung mit einer Heizrate von 10 K/ min unter Lufteinwirkung verbrannt.

## **5.3 Synthese von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)**

### **5.3.1 Synthese von 2-Brommethylen-4-phenyl-1,3-dioxolan**

Zu 50 g 1-Phenyl-ethan-1,2-diol (0,36 mol) wurden 71 g Bromacetaldehyddiethylacetal (0,36 mol) zugegeben. Unter Zugabe einer Spatelspitze p-TSS wurde die Mischung erhitzt. Der entstehende Ethanol wurde mittels Wasserabscheider kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nachdem 90 % des Alkohols entstanden waren, wurde die Reaktion beendet.

Die abgekühlte Lösung wurde in Chloroform aufgenommen und mit 10 %-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Über Nacht wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach der Filtration und der destillativen Entfernung des Chloroforms wurde die Verbindung im Vakuum destilliert.

$$K_{0,31Torr} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Auswaage: 62 g (71 %)

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,46-3,54 (2H, 1); 3,73-3,83 (1H, 3); 4,24-4,47 (1H, 3); 5,05-5,19 (1H, 4);  
5,31-5,49 (1H, 2); 7,28-7,41 (5H, 6,7,8)

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 32,52/ 32,79 (C1); 72,17/ 72,80 (C3); 78,52/ 79,29 (C4);  
102,48/ 102,84 (C2); 126,03/ 126,38 (C6); 128,27/ 128,44/ 128,60  
(C7, C8) 137,71/ 138,29 (C5)

### 5.3.2 Synthese von 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan

13,9 g (0,136 mol) Kalium-tert.-butylat wurden unter Argon in 250 ml ketyliertem THF suspendiert.

30 g (0,123 mol) 2-Brommethylen-4-phenyl-1,3-dioxolan wurden in 20 ml ketyliertem THF aufgenommen und unter Argon langsam bei Raumtemperatur zur Kalium-tert.-butylat-Suspension getropft. Danach wurde für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, um das entstandene Kaliumbromid zu entfernen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit 100 ml einer Hexan/ Benzol-Mischung (1:1) aufgeköcht und heiß filtriert, um das KBr vollständig zu entfernen. Nach dem Einengen der Lösung wurde die Verbindung im Vakuum destilliert.

$$K_{0,28Torr} = 58\text{-}62 \text{ }^\circ\text{C}$$

Auswaage: 13,4 g (67 %)

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,37-3,42 (2H, 1); 3,98-4,04 (1H, 3); 4,45-4,51 (1H, 3); 5,31-5,37  
(1H, 4); 7,24-7,44 (5H, 6-8)

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 53,76 (C1); 72,08 (C3); 78,77 (C4); 123,56 (C6); 128,70 (C8);  
128,75 (C7); 137,01 (C5); 164,02 (C2)

### 5.3.3 Kationische Polymerisation

Unter Rückfluß wurden zu 6,88 g (0,042 mol) 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan 10 mg  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Die Polymerisation setzte sofort ein, nachdem 4 ml trockenes Methylenchlorid zugegeben worden waren. Die entstehende Wärme führte dazu, dass das Methylenchlorid siedete. Nach beendeter Reaktion wurden noch mal 4 ml Methylenchlorid zugegeben und über Nacht weiter gerührt.

Die hochviskose Polymerlösung wurde mit Methylenchlorid verdünnt und in der 10fachen Menge kaltem Hexan oder Heptan gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde ein weises amorphes Polymer erhalten. Zur Verbesserung der Einheitlichkeit, wurde die Fällung noch ein bis zweimal wiederholt.

Auswaage: 6,2 g (91 %)

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,62 (2H, 1); 3,58 (1H, 3); 4,07 (1H, 3); 5,03 (1H, 4); 7,15- 7,27 (5H, 6-8)

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 45,63 (C1); 71,13 (C3); 77,20 (C4); 110,01 (C2); 126,96 (C6); 127,66 (C8); 128,20 (C7); 138,86 (C5)

IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3063, 3030 (=CH-, Aromat); 2945, 2884 (-CH<sub>2</sub>-);  
2000-1604 (Aromat, Ringschwingung);  
1494, 1455, 1424 (-CH<sub>2</sub>-);  
1356, 1210, 1173, 1086, 1051, 993, 952 (C-O-C);  
848 (=CH); 755, 698 (Aromat)

GPC-Analyse:  $M_n = 2800$  g/ mol  
 $M_w = 59000$  g/ mol  
PD = 2,0

## 5.4 Ketalspaltung an Poly-(2-methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) unter milden Bedingungen

### 5.4.1 Äquimolare Umsetzung mit Iodtrimethylsilan

0,7 g (0,004 mol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 8 ml Chloroform gelöst. Zu weiteren 3 ml Chloroform wurden 0,36 g Hexen gegeben. Anschließend erfolgte

die Zugabe von 0,71 ml (0,005 mol) Iodtrimethylsilan. Nach 10 Minuten wurde die Polymerlösung zugegeben. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von hellrot zu dunkelrot. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion durch Versetzen mit 5 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung beendet. Es wurde ein zweites Mal mit 5 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und anschließend zweimal mit 10 %-iger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels wurde die Lösung eingengt und in der 12fachen Menge kaltem Cyclohexan mehrmals gefällt. Dabei klumpt das Polymer zusammen und schließt Verunreinigungen mit ein.

Das Produkt ist nur in Chloroform vollständig löslich, zu geringem Anteil auch in Methanol und unlöslich in Hexan, Wasser, und Tetrachlorkohlenstoff.

Auswaage: 0,2 g

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,7-0,8; 1,17-1,48; 3,09-4,33; 4,94-5,13; 6,82; 7,24-7,44

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 14,4; 29,6; 43,3; 69,5; 71,9; 108,2; 113,8; 126,1-128,5; 136,8; 139,4; 169,0

GPC-Analyse des ausgefällten Produkts

$M_n = 300$ g/ mol	$M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 270000$ g/ mol
$M_w = 500$ g/ mol	$M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 590000$ g/ mol
PD = 1,6	PD(Ausgangspolymer) = 2,1

Elementaranalyse:	ber.:	C: 57,14	H: 4,80	
	gef.:	C: 47,14	H: 4,03	I: 28,07

### 5.4.2 Katalytische Umsetzung mit Iodtrimethylsilan

0,3 g (0,0018 mol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 7 ml Chloroform gelöst. Zu weiteren 3 ml Chloroform wurden 0,3 g Hexen gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,1 ml (0,0007 mol) Iodtrimethylsilan. Danach wurde die Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach 15 Minuten wurde die Polymerlösung zugegeben. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von hellrot zu dunkelrot. Nach 15 Minuten wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde zweimal mit 5 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal mit 10 %-iger  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung gewaschen. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und nach Entfernung des Trockenmittels wurde die Lösung eingengt

und in der 12fachen Menge kaltem Cyclohexan mehrmals gefällt. Dabei klumpt das Polymer zusammen und schließt Verunreinigungen mit ein. Die Löslichkeit verhält sich analog zum ersten Versuch mit Iodtrimethylsilan.

Auswaage: 0,1 g

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,83-0,86; 2,50; 3,01-3,13; 3,67-3,70; 4,12-4,31; 4,83-5,12 7,24-7,35

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 43,4; 68,0; 71,9; 111,6; 113,7; 126,1-126,6; 128,2-128,5; 132,3

GPC-Analyse des ausgefällten Produktes

$M_n = 450$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 270000$  g/ mol

$M_w = 560$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 590000$  g/ mol

PD = 1,2                      PD(Ausgangspolymer) = 2,1

### 5.4.3 Äquimolare Umsetzung mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat

2,9 g (0,018 mol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 45 ml trockenem Chloroform gelöst. 5,9 g (0,018 mol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat wurden unter Argon eingewogen und in 35 ml trockenem Chloroform gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen bei Raumtemperatur gemischt und für 30 Minuten gerührt. Danach wurde die organische Phase zweimal mit einer 10 %-igen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Über Nacht erfolgte die Trocknung mit  $\text{MgSO}_4$ . Die eingeeengte Chloroform-Lösung wurde in der 10fachen Mengen kaltem Hexan gefällt. Das abfiltrierte Polymer wurde im Vakuum getrocknet und anschließend analysiert.

Auswaage: 4,66 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,8-3,0; 3,3-3,8; 4,1-4,9; 4,8-5,0; 7,2-7,35

Säulenchromatographische Trennung:

stationäre Phase: Siliziumdioxid

mobile Phase: Toluol

1. Fraktion: 1,7 g Triphenylmethan

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,59 (H1); 7,14 (H3); 7,18 (H4); 7,26 (H5)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 56,8 (C1); 126,2 (C5); 128,2 (C4); 129,4 (C3); 143,9 (C2)

2. Fraktion: 0,5 g 2-Triphenylmethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,99-3,21 (H1); 3,61-3,72/ 4,14-4,25 (H3/H3'); 4,95-5,03 (H4);  
5,28- 5,50 (H2); 7,11-7,48 (H6-8)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 40,7/ 41,2 (C1); 71,9/ 72,6 (C3); 77,7/ 78,4 (C4); 105,3/ 105,6  
(C2); 125,9-129,8 (C6-8); 135,9 (C5)

3. Fraktion: 1,6 g Polymer

$M_n = 200$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 68000$  g/ mol

$M_w = 300$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 159000$  g/ mol

PD = 1,4                      PD(Ausgangspolymer) = 2,3

## 5.5 Ketalspaltung an Poly-(2-methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure

### 5.5.1 Katalytische Umsetzung mit Salzsäure bei Raumtemperatur

0,204 g (1,25 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 10 ml Chloroform gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 ml Wassers und zwei Tropfen Salzsäure. Die Reaktionsmischung wurde für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 10 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ - Lösung und destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die eingeeengte Chloroformlösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Heptan ausgefällt.

Auswaage: 0,145 g

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,55; 3,07; 3,61; 4,15; 4,86; 7,23-7,36

GPC-Analyse des ausgefällten Produkts

$M_n = 53300 \text{ g/mol}$        $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 270000 \text{ g/mol}$

$M_w = 121000 \text{ g/mol}$        $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 590000 \text{ g/mol}$

PD = 2,2                      PD(Ausgangspolymer) = 2,1

### 5.5.2 Katalytische Umsetzung mit Salzsäure in der Siedehitze

0,802 g (5 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 40 ml Chloroform gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 ml Wassers und 6 Tropfen konz. Salzsäure und das Erhitzen zum Sieden für zwei Stunden.

Danach wurde mit 10 %-iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die eingegangte Chloroformlösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Heptan ausgefällt.

Auswaage: 0,306 g

$^1\text{H}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,56; 3,06; 3,59; 4,13; 5,03; 7,23-7,35

$^{13}\text{C}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 44,2; 51,3; 71,3; 109,1-109,9; 126,6-128,3; 138,7

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3436 (OH); 3040 (Aromat);

2950, 2886(- $\text{CH}_2$ -); 1722 (C=O);

2000-1604 (Aromat, Ringschwingung);

1498, 1453, 1424 (- $\text{CH}_2$ -);

1357, 1210, 1159, 1086, 1050, 993, 960 (C-O-C);

755, 698 (Aromat)

GPC-Analyse des ausgefällten Produkts

$M_n = 1950 \text{ g/mol}$        $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 50000 \text{ g/mol}$

$M_w = 5100 \text{ g/mol}$        $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 130000 \text{ g/mol}$

PD = 2,6                      PD(Ausgangspolymer) = 2,6

### 5.5.3 Äquimolare Umsetzung mit Salzsäure bei Raumtemperatur

0,4 g (2,5 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml Chloroform gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 ml Wassers und 0,24 ml Salzsäure. Danach wurde die Reaktionsmischung für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit 10 %-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und destilliertem Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat.

Die eingeeengte Chloroformlösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Heptan ausgefällt.

Auswaage: 0,300 g

<sup>1</sup>H in ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2,61; 3,06; 3,62; 4,08-4,3; 5,05; 7,18-7,36

<sup>13</sup>C in ppm (CDCl<sub>3</sub>): 44,4; 51,8; 71,2; 106,8; 109,0; 126,5-130,9; 137,5

GPC-Analyse

$M_n = 62900$  g/mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 270000$  g/mol

$M_w = 380000$  g/mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 590000$  g/mol

PD = 6      PD(Ausgangspolymer) = 2,1

### 5.5.4 Äquimolare Umsetzung mit Salzsäure in der Siedehitze

0,802 g (5 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 40 ml Chloroform gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2 ml Wassers und 2 ml Salzsäure und das Erhitzen zum Sieden für zwei Stunden.

Danach wurde mit 10 %-iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die eingeeengte Chloroformlösung wurde in der 10fachen Menge kaltem Heptan ausgefällt.

Auswaage: 0,539 g

<sup>1</sup>H in ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2,54; 3,05; 3,60; 4,14; 5,00; 7,23-7,35

<sup>13</sup>C in ppm (CDCl<sub>3</sub>): 46,0; 56,5; 71,3; 108,6; 126,5-128,4; 137,7

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3462 (OH); 3027 (Aromat);

2957, 2880(-CH<sub>2</sub>-); 1722 (C=O);

2000-1604 (Aromat, Ringschwingung);  
 1498, 1459, 1424 (-CH<sub>2</sub>-);  
 1363, 1223, 1133, 1056, (C-O-C); 762, 704 (Aromat)

GPC-Analyse

$M_n = 1500$ g/ mol	$M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 50000$ g/ mol
$M_w = 4700$ g/ mol	$M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 130000$ g/ mol
PD = 3,1	PD(Ausgangspolymer) = 2,6

## 5.6 Ketalspaltung unter basischen Bedingungen

### 5.6.1 Umsetzung mit Kalium-tert-butylat und anschließende Silylierung

0,34 g (0,003 mol) Kalium-tert-butylat wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. 0,5 g (0,003 mol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst und zur Kalium-tert-butylat-Suspension gegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 0,37 ml (0,003 mol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und eingengt, um sie dann in der 10fachen Menge kaltem Hexan zu fällen.

Auswaage: 0.3 g

<sup>1</sup>H-NMR in ppm (CDCl<sub>3</sub>): (-0,2)-0,1 (H12); 2,4-2,7 (H1); 3,4-3,7 (H3); 4,0-4,2 (H3');  
 4,9- 5,1 (H4); 7,2-7,4 (H6-8)

<sup>13</sup>C-NMR in ppm (CDCl<sub>3</sub>): 0,1 (C12); 45,5 (C1); 71,1 (C3); 76,6 (C4); 109,9 (C2);  
 127,0- 128,2 (C6-8); 138,9 (C5)

GPC-Analyse

$M_n = 1500$ g/ mol	$M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 36000$ g/ mol
$M_w = 11600$ g/ mol	$M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 100000$ g/ mol
PD = 7	PD(Ausgangspolymer) = 2,9

Silylierung: 7 % (NMR-Bestimmung)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3405 (OH); 3062, 3031 (Aromat);  
 2946, 2883 ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ );  
 2000-1604 (Aromat, Ringschwingung);  
 1498, 1459, 1424 ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ );  
 1363, 1223, 1133, 1056 (C-O-C);  
 1252, 844 Trimethylsilyl;  
 762, 704 (Aromat)

### 5.6.2 Umsetzung mit Kalium-tert-butylat unter veränderten Reaktionsbedingungen und anschließender Silylierung

0,34 g (3 mmol) Kalium-tert-butylat wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst und zur Kalium-tert-butylat-Suspension gegeben und für 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 0,93 ml (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert und eingengt, um sie dann in der 10fachen Menge kaltem Hexan zu fällen.

Auswaage: 0.34 g

GPC-Analyse

$M_n = 17000$ g/ mol	$M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$ g/ mol
$M_w = 42000$ g/ mol	$M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$ g/ mol
PD = 2,5	PD(Ausgangspolymer) = 2,2

Ketalspaltung: 24 % (NMR-Bestimmung)

keine Silylierung

0,38 g (3,3 mmol) Kalium-tert-butylat wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst und zur Kalium-tert-butylat-Suspension gegeben und für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  wurden 0,93 ml (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde

die Lösung filtriert und eingengt, um sie dann in der 10fachen Menge kaltem Hexan zu fällen.

Auswaage: 0.32 g

GPC-Analyse

$M_n = 6100$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$  g/ mol

$M_w = 22000$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$  g/ mol

PD = 3,6                      PD(Ausgangspolymer) = 2,2

Silylierung: 13 % (NMR-Bestimmung)

0,38 g (3,3 mmol) Kalium-tert-butylat wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst und zur Kalium-tert-butylat-Suspension gegeben und für fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 0,93 ml (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert und eingengt, um sie dann in der 10fachen Menge kaltem Hexan zu fällen.

Auswaage: 0.34 g

GPC-Analyse

$M_n = 6400$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$  g/ mol

$M_w = 16000$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$  g/ mol

PD = 2,5                      PD(Ausgangspolymer) = 2,2

Ketalspaltung: 16 % (NMR-Bestimmung)

keine Silylierung

### 5.6.3 Umsetzungen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid bei Raumtemperatur

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt.

0,42 g (3 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. In 20 ml ketyliertem THF wurden 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) gelöst und zur Amid-Lösung gegeben. Anschließend wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 0,93 ml (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben wurden. Daran anschließend wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Polymer im Vakuum getrocknet und anschließend analysiert.

Auswaage: 0,26 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5-1,7 (H15); 2,4-2,8 (H1); 3,4-3,7/ 4,0-4,2 (H3/H3');  
5,0-5,2 (H4); 7,0- 7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 45,6 (C1); 71,1 (C3); 76,7 (C4); 110,0 (C2); 127,0-128,2/  
139,0 (Aromat)

GPC-Analyse

$M_n = 14400$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$  g/ mol

$M_w = 44500$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$  g/ mol

PD = 3,0      PD(Ausgangspolymer) = 2,2

keine Silylierung

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3445 (OH); 3063, 3031 (Aromat);

2943, 2883 ( $-\text{CH}_2-$ );

2000-1604 (Aromat, Ringschwingung);

1494, 1455, 1424 ( $-\text{CH}_2-$ );

1353, 1178, 1052, (C-O-C); 755, 698 (Aromat)

#### 5.6.4 Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in der Siedhitze (2h)

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 0,42 g (3 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. In 20 ml ketyliertem THF wurden 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) gelöst und zur Amid-Lösung gegeben. Anschließend wurde für zwei Stunden

zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden 0,93 ml (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für zwei Stunden gerührt. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Polymer im Vakuum getrocknet und anschließend analysiert.

Auswaage: 0,23 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,05-0,17 (H12); 1,6-1,8 (H15); 2,5-2,7 (H1); 3,5-3,6/ 4,0-4,2 (H3/H3'); 5,0-5,1 (H4); 7,1-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,1 (C12); 45,6 (C1); 71,1 (C3); 76,6 (C4); 110,0 (C2); 126,2- 128,2/ 138,8 (Aromat)

GPC-Analyse

$M_n = 17000$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$  g/ mol

$M_w = 39700$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$  g/ mol

PD = 2,3                      PD(Ausgangspolymer) = 2,2

Silylierung: 9 % (NMR-Bestimmung)

### 5.6.5 Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in der Siedehitze (4h)

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 0,42 g (3 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 5 ml ketyliertem THF vorgelegt. In 20 ml ketyliertem THF wurden 0,5 g (3 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) gelöst und zur Amid-Lösung gegeben. Anschließend wurde für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,86 ml (15 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Im Anschluss daran wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Polymer im Vakuum getrocknet und anschließend analysiert.

Auswaage: 0,2 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,05-0,1 (H12); 2,5-2,7 (H1); 3,5-3,6/ 4,0-4,1 (H3/H3'); 5,0-5,1

(H4) 7,1-7,4 (Aromat)  
 $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,09 (C12); 45,6 (C1); 71,1 (C3); 76,4 (C4); 110,0 (C2);  
 126,9- 128,2/ 139,0 (Aromat)

GPC-Analyse

$M_n = 4000$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 28400$  g/ mol

$M_w = 11000$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 63000$  g/ mol

PD = 2,7                      PD(Ausgangspolymer) = 2,2

Silylierung: 9 % (NMR-Bestimmung)

### 5.6.6 Umsetzung mit Lithium-diisopropylamid (LDA) und Trimethylchlorsilan

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 1 g (6 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst.

In einem Dreihalskolben wurden zu 35 ml ketyliertem THF 1,7 ml (12,3 mmol) Diisopropylamin gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 7,6 ml (12,3 mmol) einer 1,6 molaren Butyllithium Lösung. Nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe der Polymerlösung. Anschließend wurde 20 Minuten bei 0 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde wieder auf 0 °C gekühlt und 1,5 ml (12 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert, mit wenig THF gewaschen und eingengt. Anschließend wurde der Rückstand in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nachdem das Polymer abgetrennt worden war, wurde es im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 0,6 g

$^1\text{H}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,02-0,2 (H12); 0,8-1,2 (H15); 2,5-2,7 (H1); 3,5-3,7/  
 4,0-4,2 (H3/H3'); 5,0-5,2 (H4); 7,1-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C}$ -NMR in ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): -0,5/ 0,1 (C12); 45,8 (C1); 71,2/ 72,6 (C3); 73,9/ 74,3 (C4);  
 109,9 (C2); 126,1-128,2/ 138,8 (Aromat)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3412 (OH-)

3062,3032 (=CH, Aromat)

2960, 2880 (-CH<sub>2</sub>/ -CH<sub>3</sub>)

2761, 2721, (Diisopropylamin)

2000-1600, 756, 699 (Aromat)

1494, 1455, 1425 (-CH<sub>2</sub>/ -CH<sub>3</sub>)

1357, 1210, 1172, 1086, 1051, 993, 952 (C-O-C)

1252, 844 (Trimethylsilyl)

GPC-Analyse

$M_n = 1800$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 7900$  g/ mol

$M_w = 5000$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 16000$  g/ mol

PD = 2,7      PD(Ausgangspolymer) = 2,0

Silylierung: 15 % (NMR-Bestimmung)

10 % (gravimetrische Bestimmung)

### 5.6.7 Umsetzung mit LDA bei 40 °C und Trimethylchlorsilan

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 1 g (6 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst.

In einem Dreihalskolben wurden zu 35 ml ketyliertem THF 1,7 ml (12,3 mmol) Diisopropylamin gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 7,6 ml (12,3 mmol) einer 1,6 molaren Butyllithium Lösung. Wiederum nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe der Polymerlösung. Anschließend wurde für eine Stunde auf 40 °C erwärmt. Danach wurde wieder auf 0 °C gekühlt und 1,5 ml (12 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert, mit wenig THF gewaschen und vollständig eingengt. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nachdem das Polymer abgetrennt worden war, wurde es im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 0,7 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): 0,02-0,05 (H12); 1,0-1,4 (H15); 2,6; 3,3-3,7; 5,0-5,1;  
7,1-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): (-0,6)/ 0,6 (C12); 70,5; 72; 126,1/128,0/ 139 (Aromat)

GPC-Analyse

$M_n = 800$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 9300$  g/ mol

$M_w = 2500$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 26000$  g/ mol

PD = 3,1                      PD(Ausgangspolymer) = 2,8

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3433 (OH-)

2905, 2836 (- $\text{CH}_2$ / - $\text{CH}_3$ )

2761, 2721, (Diisopropylamin)

2000-1700, 753, 696 (Aromat)

1636 (=CH-)

1494, 1455, 1425 (- $\text{CH}_2$ / - $\text{CH}_3$ )

1357, 1210, 1172, 1086, 1051, 993, 955 (C-O-C)

1252, 1010, 843 (Trimethylsilyl)

Silylierung: 16 % (NMR-Bestimmung)

### 5.6.8 Umsetzung mit LDA bei 60 °C und Trimethylchlorsilan bei 0 °C

- Darstellung von **SiI**

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 1 g (6 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst.

In einem Dreihalskolben wurden zu 35 ml ketyliertem THF 1,7 ml (12,3 mmol) Diisopropylamin gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 7,6 ml (12,3 mmol) einer 1,6 molaren Butyllithium Lösung. Wiederum nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe der Polymerlösung. Anschließend wurde für zwei Stunden auf 60-65 °C erwärmt. Danach wurde wieder auf 0 °C gekühlt und 0,75 ml (6 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe weiterer 0,75 ml (6 mmol) Trimethylchlorsilan und nach weiteren 30 Minuten die Zugabe von 0,37

ml (3 mmol) des Silylierungsmittels. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert (mit Aluminiumoxid beschichtete Fritte), mit wenig trockenem Diethylether gewaschen und noch mal filtriert. Die vereinigten Lösungen wurden vollständig eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nachdem das Polymer abgetrennt worden war, wurde es im Vakuum getrocknet.

Zur vollständigen Entfernung des Diisopropylamins wurde das Waschen mit trockenem Diethylether, das Trocknen im Vakuum, die Aufnahme in THF und die Fällung in Hexan mehrmals wiederholt.

Auswaage: 0,4 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): 0,03-0,2 (H12); 1,0-1,4 (H15); 7,1-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): (-0,5)/ 0,25 (C12); 127,0/128,8 (Aromat)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3433 (OH-)

2905, 2836 (-CH<sub>2</sub>/ -CH<sub>3</sub>)

2761, 2721, (Diisopropylamin)

2000-1700, 753, 696 (Aromat)

1636 (=CH-)

1494, 1455, 1425 (-CH<sub>2</sub>/ -CH<sub>3</sub>)

1357, 1210, 1172, 1086, 1051, 993, 955 (C-O-C)

1252, 1010, 843 (Trimethylsilyl)

GPC-Analyse

$M_n = 5000$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 10000$  g/ mol

$M_w = 15000$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 20000$  g/ mol

PD = 2,9      PD(Ausgangspolymer) = 2,0

### 5.6.9 Umsetzung mit LDA und tert-Butyldimethylchlorsilan

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 1 g (6 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst.

In einem Dreihalskolben wurden unter Argon zu 35 ml ketyliertem THF 1,7 ml (12,3 mmol) Diisopropylamin gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 7,6 ml (12,3 mmol) einer 1,6 molaren Buthyllithium Lösung. Nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe der Polymerlösung. Anschließend wurde für zwei Stunden auf 60-65 °C erwärmt. Danach erfolgte die Zugabe von 1 g (6,6 mmol) tert-Butyldimethylchlorsilan. Anschließend wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert (mit Aluminiumoxid beschichtete Fritte), mit wenig trockenem Diethylether gewaschen und noch mal filtriert. Die vereinigten Lösungen wurden vollständig eingengt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nachdem das Polymer abgetrennt worden war, wurde es im Vakuum getrocknet.

Zur vollständigen Entfernung des Diisopropylamins wurde das Waschen mit trockenem Diethylether, das Trocknen im Vakuum, die Aufnahme in THF und die Fällung in Hexan mehrmals wiederholt.

Auswaage: 0,45 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): (-0,05)-0,1; 0,9-1,1; 4,5; 7,1-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): (-5,4)/ (-2,7); 127,3/ 128,9 (Aromat)

IR-Spektrum[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3420 (OH-)

2960,2830 (-CH-, Aromat)

2953, 2870 (-CH<sub>3</sub>)

1629 (C=C)

1513 (Aromat)

1450 (-CH<sub>3</sub>)

1253, 865, 835 (Silylschutzgruppe)

GPC-Analyse

$M_n = 1400$  g/ mol

$M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 940000$  g/ mol

$M_w = 2700$  g/ mol

$M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 1700000$  g/ mol

PD = 1,8

PD(Ausgangspolymer) = 1,9

### 5.6.10 Umsetzung mit LDA und Dimethyldichlorsilan

Alle Reaktionsschritte bis zur Isolierung des Polymers wurden unter Argon durchgeführt. 1 g (6 mmol) Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) wurden in 20 ml ketyliertem THF gelöst.

In einem Dreihalskolben wurden zu 35 ml ketyliertem THF 1,7 ml (12,3 mmol) Diisopropylamin gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 7,6 ml (12,3 mmol) einer 1,6 molaren Butyllithium Lösung. Nach 20 Minuten erfolgte die Zugabe der Polymerlösung. Anschließend wurde für zwei Stunden auf 60-65 °C erwärmt. Danach erfolgte die Zugabe von 0,37 ml (3 mmol) Dimethyldichlorsilan. Anschließend wurde eine Stunden bei 60 °C gerührt, bevor noch mal 0,18 ml (1,5 mmol) Dimethyldichlorsilan zugegeben wurden und für weitere 30 Minuten bei 60C gerührt wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert (mit Aluminiumoxid beschichtete Fritte), mit wenig trockenem Diethylether gewaschen und noch mal filtriert. Die vereinigten Lösungen wurden vollständig eingengt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und in der 10fachen Menge kaltem Hexan gefällt. Nachdem das Polymer abgetrennt worden war, wurde es im Vakuum getrocknet.

Auch durch mehrmaliges Waschen mit trockenem Diethylether, Trocknen im Vakuum, Aufnahme in THF und Fällung in Hexan mehrmals konnte das Diisopropylamin nicht vollständig entfernt werden.

Auswaage: 0,43 g

$^1\text{H-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): 0,02; 1,1/ 2,5 (Diisopropylamin); 4,3; 7,2-7,4 (Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$  in ppm (THF- $d_8$ ): (-3,7)/ (-1,5); 16,4/ 44,6 (Diisopropylamin) 124,3/ 125,8 (Aromat)

IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3414 (OH-)  
 2867/ 2957 ( $\text{CH}_3$ )  
 1637 (C=C)  
 1500 (Aromat)  
 1259, 847 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-Si}$ )

GPC-Analyse

$M_n = 2500$  g/ mol       $M_n(\text{Ausgangspolymer}) = 940000$  g/ mol  
 $M_w = 8200$  g/ mol       $M_w(\text{Ausgangspolymer}) = 1700000$  g/ mol

PD = 3,2

PD(Ausgangspolymer) = 1,9

### 5.6.11 Synthese von Kupferkomplexen

#### Umsetzung von SiI mit CuCl<sub>2</sub>

0,1 g **SiI** wurde in 5 ml ketyliertem THF gelöst und mit 0,06 mg trockenem CuCl<sub>2</sub> und 1 Tropfen Wasser versetzt. Anschließend wurde für 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde noch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff ist in keinem gebräuchlichen organischen Lösungsmittel löslich.

Auswaage: 0,05 g

IR-Spektrum[cm<sup>-1</sup>]: 3436 (OH-)

3060, 3030 Aromat

1649, 1600 C=C-Doppelbindung

ESR- Messung:  $g_{\parallel} = 2,319$ , (Lit.: 2,254) $g_{\perp} = 2,079$ , (Lit.: 2,075)

#### Umsetzung von SiI mit CuCl<sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridin

100 mg **SiI** wurde in 5 ml ketyliertem THF gelöst. Anschließend wurden 68 mg 2,2'-Bipyridin und 59 mg wasserfreies CuCl<sub>2</sub> zugegeben und für 40 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren der Lösung wurde ein grüner Feststoff erhalten, der vollständig in DMSO löslich ist.

Auswaage: 45 mg

ESR- Messung:  $g_{\parallel} = 2,252$  $g_{\perp} = 2,062$ 

Cyclovoltametrie      in DMSO nicht möglich (SO<sub>2</sub>-Entwicklung)  
keine Filmbildung möglich

Photoleitfähigkeitsmessungen: keine Messung möglich, da Substanz nicht filmbildend ist

Elementaranalyse: ber.: C: 55,72 H: 3,35 N: 9,28  
gef.: C: 41,30 H: 2,78 N: 9,09

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Die Überlegungen zur Synthese, Charakterisierung und Metallkomplexierung von Poly-(1,3-diketon)en bzw. Poly-(enol)en entwickelten sich aus dem stetig wachsendem Interesse an leitfähigen Polymeren. Diese Polymere verfügen über vollständige Konjugation in der Hauptkette und lassen somit interessante elektronische, photoelektronische und optische Eigenschaften erwarten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, lösliche Poly-(1,3-diketon)e durch gezielte Ketalspaltung an Poly-(keten-O,O-acetal)en darzustellen.

Für diese polymeranaloge Reaktion ist eine einheitliche Struktur des Ausgangspolymers zwingend erforderlich. D.h., dass das Monomer unter vollständigem Ringerhalt polymerisieren muss und das erhaltene Polymer stabil ist. Untersuchungen an fünfgliedrigen Ketten-O,O-acetalen zeigten, dass das unsubstituierte Monomer bereits während der Destillation polymerisiert. Aufgrund seiner hohen Kristallinität ist es nicht mehr löslich und steht somit für Folgereaktionen nicht zur Verfügung. Die Einführung eines Methyl-Substituenten am Dioxolanring führt zu einem zweiten Monomer. Dieses polymerisiert mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen-(II)-hexafluorophosphat photochemisch unter Ringerhalt. Allerdings kann kein Fällungsmittel gefunden werden, in dem das Polymer keine Aggregate bildet. Dadurch wird der Initiator nicht vollständig entfernt und so baut das Polymer nach 1-2 Wochen ab. Die Einführung des Phenyl-Substituenten am Dioxolanring führt zu einem Monomer, das mit Cumen-cyclopentadienyl-Eisen-(II)-hexafluorophosphat photochemisch unter Ringerhalt polymerisiert. Mit dem Wechsel zu  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , einem thermischen Initiator, kann die Molmasse ( $M_n$ ) von 5000 auf 400000 g/mol gesteigert werden. Die ausschließliche 1,2-Vinylpolymerisation wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie bewiesen.

An diese Arbeiten schlossen sich die polymeranalogen Umsetzungen mit Iodtrimethylsilan

[33, 34] und Trityl-tetrafluoroborat (Meerweinsalz) [3, 4, 63] an. Beide Reagentien werden in der niedermolekularen Chemie zur Spaltung von Acetalen und Ketalen unter milden Bedingungen eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten unter Argon bei unterschiedlichen Temperaturen (-70 bis 25 °C). Es tritt bei allen Umsetzungen ein deutlicher Molmassenabbau unter 1000 g/mol auf. Die säulenchromatographische Aufarbeitung einer Umsetzung mit Trityl-tetrafluoroborat und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Fraktionen, führen zu folgenden Überlegungen betreffend der Depolymerisation:

Durch Übertragung eines Hydrids des Poly-(keten-O,O-acetal)s auf das Trityl-tetrafluoroborat entsteht im Ketalring eine positive Ladung, die sich zum einen am Sauerstoff des Ketalrings oder am quartären Kohlenstoff der Hauptkette stabilisieren kann (s. Abb. 3.16). Ersteres führt zur gewünschten Ketalspaltung. Die zweite Möglichkeit, die positive Ladung in der Hauptkette, leitet jedoch die Depolymerisation ein, wobei das 2-Methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan entsteht, das wiederum mit dem entstandenen Triphenylmethan reagiert und das 2-Triphenylethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan bildet, was NMR-spektroskopisch bewiesen wurde.

Angeregt durch die gelungene Umsetzung von Poly-(dihexylacetal) mit Iodwasserstoffsäure und Cyclopentanon [67], wurde die Umsetzung von Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) mit Salzsäure untersucht. Dabei wurden unterschiedlichen Konzentrationen an Salzsäure eingesetzt und die Reaktionstemperatur bis auf 60 °C erhöht. Die erhaltenen Polymere konnten jedoch nicht vollständig in das Poly-(keton) überführt werden. Der auftretende Molmassenabbau ist nicht so stark, wie bei den Umsetzungen mit Iodtrimethylsilan und Trityl-tetrafluoroborat. Allerdings ist der Abbau größer, als nach dem Grad an Ketalspaltung erwartet wurde. Das erhaltene Polymer besitzt zum überwiegenden Teil die Struktur des Ausgangspolymers. Dass der Abbau nicht so ausgeprägt stattfand wie bei den vorangegangenen Umsetzungen (obwohl kationen-induziert) ist darauf zurückzuführen, dass die Salzsäure nie wasserfrei eingesetzt wurde. Durch Reaktion des gebildete Kations mit dem Wasser der Salzsäurelösung wurde die Depolymerisation unterdrückt.

Anhand dieser Ergebnisse zeigt es sich, dass die kationen-induzierte Ketalspaltung an Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) nicht ohne eintretende Nebenreaktion möglich ist. Daraus entwickelte sich eine neue Herangehensweise an die polymeranaloge Ketalspaltung: Die direkte Darstellung der Enolform durch Umsetzung mit Basen.

Die Deprotonierung am Methylen-Kohlenstoff des Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan)s durch Brönstedt-Basen erzeugt ein Nucleophil. Durch die Nachbarschaft zur Carbonylgruppe wird die negative Ladung am Sauerstoff lokalisiert und führt so zur Bildung eines Enolats. Dieses kann durch Umsetzung mit einer geeigneten Silylverbindung in den Si-

lylenoether überführt werden. Damit ist ein direkter Weg zur Darstellung der Enolform des Poly-(1,3-diketon)s möglich.

Als Basen wurden Kalium-*tert*-butylat, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Lithiumdiisopropylamid (LDA) eingesetzt. Zur Silylierung wurden Trimethylchlorsilan, *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan verwendet. Die Reaktionen mit Kalium-*tert*-butylat und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurden unter Variation von Temperatur und Reaktionszeiten durchgeführt, doch es zeigt sich nur partielle Silylierung des Polymers. Die Ketalstruktur ist im Protonenspektrum vordergründig. Die Molmasse nimmt zwar etwas mehr ab, als nach dem Grad der Silylierung/ Ketalsspaltung erwartet wurde, aber es tritt kein Abbau unter 1000 g/ mol auf.

Umsetzungen mit LDA werden für gewöhnlich bei -78 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur fand am Polymer keine Ketalsspaltung statt. Nach Variation der Reaktionsbedingungen gelang die erfolgreiche Ketalsspaltung mit LDA bei 60 bis 65°C. Die anschließende Silylierung mit Trimethylchlorsilan bei 0 °C führt zum silyliertem Poly-(enol). Aufgrund der geringen Stabilität der Trimethylsilylether an Luft kommt es zur teilweisen Abspaltung der Silyl-Schutzgruppe und so werden im IR-Spektrum auch OH-Schwingungen deutlich. Daraufhin wurden *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Dimethyldichlorsilan als Silylierungsreagens eingesetzt. Die erhaltenen Polymere mit *tert*-Butyldimethylsilyl als Schutzgruppe sind stabiler als die Trimethylsilylether, aber die Hydrolyse kann nicht unterbunden, sondern nur verzögert werden. Durch Dimethyldichlorsilan erfolgt eine Verbrückung nachbarständiger OH-Gruppen. Die Ausbildung von Si-Brücken zwischen den Polymerketten kann ausgeschlossen werden, da die erhaltenen Polymere weiterhin vollständig in THF löslich sind. Außerdem wird durch die Verbrückung entlang einer Kette ein Sechsring gebildet, der thermodynamisch begünstigt ist.

Im IR-Spektrum treten außerdem Aromaten-Schwingung auf, die nicht vom Ausgangspolymer stammen, sondern von einem Cyclisierungsprodukt. Dies wird auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Diese Cyclisierung wurde auch in anderen Literaturstellen, die sich mit der Synthese von Poly-(keton)en beschäftigen, beobachtet [49, 67]. In dem vorliegenden Fall tritt die Cyclisierung während der Ketalsspaltung/ Silylierung auf. Die möglichen Mechanismen sind in Abb. 3.34 und Abb. 3.35 zu sehen. Die Bildung dieser aromatischen Strukturen sollte thermodynamisch begünstigt sein. Dass keine vollständige Aromatisierung erfolgt liegt wohl daran, dass die polymeranaloge Reaktion statistisch abläuft.

Da der freie Enoether nicht zugänglich ist, wurde die Metallkomplexierung im Anschluss an die Bildung des Silylenoethers durchgeführt. Die Komplexierung gelang durch Umset-

zung mit Kupfer-(II)-chlorid. Der dabei entstandene Komplex fiel als schwarzer Feststoff aus und war unlöslich. Der Einsatz von 2,2'-Bipyridin als 2. Ligand führte zu einem Komplex, der in DMSO vollständig löslich ist. Durch ESR-Messungen konnte bei beiden Metallkomplexen der Einbau des zweiwertigen Kupfers nachgewiesen werden. Die Komplexierung ausgehend vom Silylenolether führt zu einer Verbindung, die neben der metallkomplexierten Enolstruktur auch aromatische Gruppen (aus intramolekularer Cyclisierung während der basischen Ketalspaltung) enthält und somit nicht einheitlich aufgebaut ist.

Da die Komplexe unlöslich bzw. nur in DMSO löslich und nicht filmbildend sind, konnten keine Cyclovoltametrie und keine Photoleitfähigkeit gemessen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die Ketalspaltung am Poly-(ketenacetal) nicht kationen-induziert möglich, da während der Reaktion eine Konkurrenz der Ladungsstabilisierung auftritt. Wird die positive Ladung am ehemaligen Carbonylkohlenstoff stabilisiert, so erfolgt Kettenabbau. Somit kann die Depolymerisation nicht verhindert werden. Durch die Umsetzung mit starken Basen kann die Ketalspaltung am Poly-(2-methylen-4-phenyl-1,3-dioxolan) erreicht werden. Die anschließende Silylierung des Enolats führt zum Poly-(silylenolether). Die Einheitlichkeit der Polymerstruktur wird jedoch durch aromatische Strukturen in der Polymerkette unterbrochen. Die Bildung des Aromaten wird anscheinend thermodynamisch begünstigt. Hinzukommt die Instabilität der Silylschutzgruppe, auch wenn größere Reste, wie tert-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppen verwendet werden. Die Komplexierung mit Kupfer-(II)-verbindungen gelingt nur ausgehend vom Poly-(silylenolether) mit Aromatenanteil. Demzufolge ist auch der gebildete Kupferkomplex nicht einheitlich aufgebaut.

# Literaturverzeichnis

- [1] W.J. Bailey, Z. Ni, and S-R. Wu. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.Ed.*, **20**:3021, 1982.
- [2] W.J. Bailey, S.-R. Wu, and Z. Ni. *Makromol.Chem.*, **183**:1913, 1982.
- [3] D.H.R. Barton, P.D. Magnus, G. Smith, and D. Streckert, G.and Zurr. *J.C.S. Perkin I*, page 542, 1972.
- [4] D.H.R. Barton, P.D. Magnus, G. Smith, and D. Zurr. *Chem. Comm.*, page 861, 1971.
- [5] G. Bchi and H. West. *J. Org. Chem.*, **34**:1122, 1969.
- [6] P.Z. Bedoukian. *Org. Synth. Coll.*, **3**:127, 1955.
- [7] H.J. Bestmann and G. Wlfel. *Chem. Ber.*, **117**:1250, 1984.
- [8] L. Cao and C.U. Pittman Jr. *J.Pol.Sci.: Polymer Chem.*, **37**:2823, 1999.
- [9] J.C.W. Chien and M.A. Schen. *J.Polymer Sci.*, **23**:2447, 1985.
- [10] J.C.W. Chien, P.C. Uden, and J.-L. Fan. *J.Polymer Sci., Chem.*, **20**:2159, 1982.
- [11] I. Cho and M.S. Gong. *J.Pol.Sci.: Lett.*, **20**:361, 1982.
- [12] I. Cho, B.-G. Kim, Y.-C. Park, c.-B. Kim, and M.-S. Gong. *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, **12**:141, 1991.
- [13] T.C. Clarke, C.S. Yannoni, and T.J. Katz. *J.Amer.Chem.Soc.*, **105**:7787, 1983.
- [14] E.H. Cordes and H.G. Bull. *Chem. Rev.*, 74:581, 1974.
- [15] E.J. Corey and R.A. Ruden. *J. Org. Chem.*, **38**:834, 1973.
- [16] D.J. Cram. *Academic Press*, New York:8–20,41, 1965.
- [17] J.V. Crivello, R. Malik, and Y.-L. Lai. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **34**:3091, 1996.

- [18] I. Crossland. *Org. Synth.*, **60**(6), 1981.
- [19] T. Endo, T. Yokozawa, and R. Hayashi. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **28**:3739, 1990.
- [20] F. Farina, M.V. Martin, M.R. Martin, and F. Sanches. *Synthesis*, page 642, 1977.
- [21] W. Franke, R. Kraft, D. Tietjen, and H. Weber. *Chem. Ber.*, 86:793, 1953.
- [22] Gmelin. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, volume 60 of B. Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [23] M.T. Harris and C.M. Harris. *Tetrahedron*, **33**:2159, 1977.
- [24] K. Hayashi. *U.S. At Energy Comm TID*, 1965.
- [25] B. Heyn, B. Hipler, G. eisel, H Schreer, and D. Walther. *Anorganische Synthesechemie - ein integriertes Praktikum. 2*. Springer Verlag, 1990.
- [26] Houben-Weyl. volume Bd XIV/2. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1991.
- [27] Huet, A. Lechevallier, M. Pellert, and J.M. Conia. *Synthesis*, page 63, 1978.
- [28] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda. *J.Polymer Sci., Chem.*, **12**:11, 1974.
- [29] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda. *J.Polymer Sci., Chem.*, **13**:1943, 1975.
- [30] Y. Ito, T. Sugaya, M. Nakatsuka, and T. Saegusa. *J. Am. Chem. Soc.*, page 8366, 1977.
- [31] P.R. Johnson, H.M. Barnes, and S.M. McElvain. *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**:964, 1940.
- [32] M.M. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, 81:3188, 1959.
- [33] M.E. Jung, W.A. Andrus, and P.L. Ornstein. *Tetrahedron Letters*, (48):4175, 1977.
- [34] M.E. Jung and M.A. Lyster. *J. Org. Chem.*, **42**(23):3761, 1977.
- [35] E. Klemm and M. Marschner. *Patent*, page DE 198 00 299 A1, 1998.
- [36] G. Maerkl and F. Kneidl. *Angew. Chem.*, (20):746, 1974.
- [37] M. Marschner. *Diplomarbeit*, 1997.
- [38] C.S. Marvel. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**:1045, 1938.
- [39] S.M. McElvain and C.L. Aldridge. *J.Am.Chem.Soc.*, **75**:3993, 1953.

- [40] S.M. McElvain and F. Beyerstedt. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**:529, 1936.
- [41] S.M. McElvain and M.J. Curry. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**:3781, 1948.
- [42] R. Mecke and E. Funck. *Z. Elektrochem.*, **60**:1124, 1956.
- [43] J. Meinwald and T.H. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**:1883, 1978.
- [44] K. Naka, A. Azuma, and Y. Chujo. *Polymer Bulletin*, **40**:701, 1998.
- [45] G. Natta, G. Mazzanti, and P. Corradini. *Atti Acad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Mat. nat.*, **25**:2, 1958.
- [46] G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, and M. Peraldo. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**:4742, 1960.
- [47] G.R. Newkome, J.D. Sauer, and G.L. McClure. *Tetrahedron Lett.*, page 1599, 1973.
- [48] R. Oda. *Makromol. Chem.*, **43**:149, 1961.
- [49] G.A. Olah, E. Zadok, R. Edler, D.H. Adamson, W. Kasha, and G.K.S. Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**:9123, 1989.
- [50] J.M. Pochan. volume **39**. Dekker, New York, 2 edition, 2000.
- [51] J.M. Pochan, H.W. Gibson, and F.C. Bailey. *J. Polymer Sci.:Lett.*, **18**:447, 1980.
- [52] J.M. Pochan, H.W. Gibson, F.C. Bailey, and D.F. Pochan. *Polymer*, **21**:250, 1980.
- [53] G. Pregaglia. *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **8**:45, 1968.
- [54] H. Sakurai, K. Sasaki, J. Hayashi, and A. Hosomi. *J. Org. Chem.*, **49**:2808, 1984.
- [55] M.A. Schen, F.E. Karasz, and J.C.W. Chien. *Makromol. Chem.*, **5**:217, 1984.
- [56] H. Shirakawa and S. Ikeda. *Polym J.*, **2**:231, 1971.
- [57] H. Shirakawa and S. Ikeda. *J. Polymer Sci., Chem.*, **12**:929, 2000.
- [58] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. *J. Chem. Soc.: Chem. Commun*, (578), 1977.
- [59] P. Spacu, V. Voicu, and I. Pascarn. *J. Chim. Phys.*, page 368, 1963.
- [60] R. Sterzycki. *Synthesis*, page 724, 1979.

- [61] J.C. Stowell and D.R. Keith. *Synthesis*, page 132, 1979.
- [62] V.M. Thuy, H. Petet, and P. Maitte. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **89**:759, 1980.
- [63] D. Tian, Ph. Dubois, and R. Jerome. *Macromolecules*, **30**:2575, 1997.
- [64] Witt and Braun. *Ber.*, **47**:3227, 1914.
- [65] Z. Wu, L. Cao, and C.U. Pittman Jr. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **36**:861, 1998.
- [66] Z. Wu and C.U. Pittman Jr. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **36**:873, 1998.
- [67] F. Wudl and K.C. Khemani. *J.Am.Chem.Soc.*, **111**:9124, 1989.
- [68] P.C. Zhu and Ch.U. Pittman. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **34**:169, 1996.
- [69] P.C. Zhu and C.U. Pittman Jr. *J.Pol.Sci.: Pol.Chem.*, **34**:73, 1996.

## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 20.10.2001

# Lebenslauf

Name Marschner, Marion

Geboren am 12.05.1974 in Gotha (Thüringen)

## Schulbildung:

1980-1990 Polytechnische Oberschule Reyher-Schule II Gotha

1990-1992 Gymnasium am Reileck (Halle/Saale)  
Abschluss: Abitur

## Studium:

1992-1997 Chemie-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Abschluss: Diplom-Chemikerin  
Diplom-Thema: "Untersuchungen zur Synthese von Poly-1,3-Diketonen"

1997-2001 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie  
und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 20.10.2001