

DISSERTATION

Synthese und strukturelle Untersuchungen an supramolekularen Poly(etherketon) - Poly(isobutylen) pseudo-block Copolymeren

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften
unter der Leitung von

o. Univ. Prof. Dr. Heinrich Gruber
und Univ. Doz. Dr. Wolfgang Binder
Institut 163

Institut für Angewandte Synthesechemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-naturwissenschaftliche Fakultät

von

DI Michael Kunz MBA

9426214

Margaretenstraße 121/6, A-1050 Wien

Wien, im Februar 2004



Bedanken möchte ich mich bei Herrn Univ. Doz. Dr. Wolfgang Binder für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und die rasche Korrektur der Arbeit. Herrn Prof. Heinrich Gruber danke ich für die Endkorrektur und dass er es mir ermöglichte, meine Dissertation an diesem Institut durchzuführen.

Besonderer Dank gilt meiner Projektkollegin Doris Machl, die mit mir zusammen alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit von den ersten Tagen bis heute geteilt hat. Vielen Dank auch an meine Laborkollegin Dominique Farnik, die mit ihrem Lächeln und ihrer fröhlichen Art meinen Laboralltag erleichtert hat. Christian Kluger möchte ich an dieser Stelle ganz besonders sowohl für die wissenschaftliche, als auch die soziale Unterstützung danken. Danke auch den restlichen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe Ruth Schlifke, Sonja Petrak, Laura Petraru, Viktor Shadurka und Harald Wutzel, sie alle haben Erfolge und Misserfolge mit mir geteilt, und somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meinen Wahlpraktikanten Thomas Rätzsch, Anna Innitzer und Diana Taryl Orski-Ritchie möchte ich für ihre praktische Unterstützung danken.

Ebenso möchte ich mich besonders bei Herrn Franz Kreiml, Frau Waltraud Alexander, Frau Isolde Hisch und Frau Ingeborg Rohrer bedanken, die mir mit enormen Einsatz in vielen technischen und administrativen Belangen zur Seite standen.

Mein ganz besonderer Dank richtet sich an meine Verlobte Elsa Vekiru für ihre Unterstützung und den Rückhalt auch während schwieriger Phasen meiner Arbeit.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Untersuchung neuartiger mikrophasenseperierender, supramolekularer Polyisobutylen (PIB) - Polyetherketon (PEK) pseudo-block-Copolymere. Dazu wurden telechele PIB- und PEK-Blöcke hergestellt. Die Verknüpfung der Polymerblöcke erfolgt hierbei durch drei verschiedene, zueinander komplementäre Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systeme, mit Bindungsstärken von 4M^{-1} - 10^6M^{-1} . Die Synthese der endgruppentelechelen PEK-Blöcke ($M_n=2000\text{-}30000\text{g/mol}$) erfolgte durch Polykondensation entsprechender Diphenole mit den jeweiligen aromatischen Difluoriden und anschließender Endgruppentransformation zu 2,4-Diaminotriazin- bzw. Barbiturat-telechelen PEK. Die Herstellung der PIB-Blöcke ($M_n=2000\text{-}10000\text{g/mol}$) erfolgte durch lebende kationische Polymerisation von Isobutylen und direktem Quench mit Allyltrimethylsilan zu Allyl-telechelem Polyisobutylen. Nach Transformation zu OH-telechelem PIB über Hydroborierung und Oxidation, erfolgte die quantitative Darstellung von Thymin-, Uracil- und Cytosin-terminierten PIB's durch Synthese von reaktiven Chloromethylether-Endgruppen und Kopplung mit den jeweiligen silylierten Pyrimidin-Nukleobasen. Die Herstellung von quantitativ N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-terminiertem PIB erfolgte durch direkten Aufbau an PIB-Br, welches aus PIB-OH durch eine Appel-Reaktion zugänglich ist. Alle hergestellten Polymere wurden mittels GPC-Analyse bezüglich Molmasse und Polydispersität charakterisiert. Die quantitative und eindeutige Endgruppenterminierung der Zielpolymere wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen. Die Bindungsstärken, der so erhaltenen selektiv komplementären Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systeme wurden mittels ^1H -NMR-Titrationen in CDCl_3 ermittelt. Die Ausbildung supramolekularer Assoziationen konnten in Lösung durch Solubilisierungseffekte und signifikante Viskositätsänderungen nachgewiesen werden. Durch DSC-, TEM- und SAXS-Untersuchungen wurden feste supramolekulare Polymermischungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass das System PIB-Cytosin/PEK-Triazin ($K_{\text{Ass}}=4\text{ M}^{-1}$) zwar in der Lage dazu ist Makrophasenseparation zu verhindern, die Stärke der Wechselwirkungen für die Bildung einer hochgeordnete Mikrostruktur jedoch zu gering sind. Die Systeme PIB-Thymin/PEK-Triazin ($K_{\text{Ass}}=842\text{ M}^{-1}$) bzw. PIB-Uracil/PEK-

Triazin ($K_{\text{Ass}}=509 \text{ M}^{-1}$) bilden hingegen makroskopisch homogene Systeme, welche eine lamellare Mikrostruktur aufweisen. Durch temperaturabhängige SAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei um Strukturen handelt, welche bei Temperaturen ab 110°C instabil werden.

Abstract

The aim of this work was the preparation and investigation of a new class of microphase separated, supramolecular polyisobutylene (PIB) – and polyetherketone (PEK) pseudo-block copolymers. Telechelic PIB- and PEK-blocks were synthesized bearing hydrogen-bonding units at their respective chain ends which feature association constants ranging from 4M^{-1} – 10^6M^{-1} . The preparation of endgroup-telechelic PEK-blocks ($M_n = 2000 - 30000\text{g/mol}$) was started by polycondensation of diphenoles with aromatic difluorides, followed by subsequent transformation into 2,4-diaminotriazine- and barbituric-telechelic PEK. Telechelic PIB-blocks ($M_n = 2000 - 10000\text{g/mol}$) were prepared by a direct quench of living polyisobutylene with allyltrimethylsilane yielding allyl-telechelic PIB's. Hydroboration of the double bond and subsequent oxidation yielded the OH-telechelic PIB's which were readily converted to thymine-, uracil- and cytosine-telechelic PIB's by preparation of reactive chloromethylether-endgroups and coupling with the corresponding silylated pyrimidine-nucleobases. The preparation of quantitative N,N'-bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamide-telechelic PIB was achieved subsequently starting from PIB-Br, which was obtained from PIB-OH via the Appel reaction. The purity of all polymers and the conversion of the end-groups were monitored via $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy, GPC-analysis as well as MALDI-TOF MS.

^1H -NMR-titrations were carried in CDCl_3 in order to obtain the binding constants of these selective complementary hydrogen bonding-systems. The formation of supramolecular association in solution was demonstrated by solubilisation-effects and increase of viscosity. In the solid state DSC-, TEM- and SAXS-investigations of supramolecular polymer mixtures showed a microphase separation depending on the nature of the hydrogen bond. The mixture consisting of PIB-cytosine/PEK-triazine ($K_{\text{Ass}}=4\text{ M}^{-1}$) can prevent macrophase-separation, but is not strong enough for the building of a highly ordered microstructure. The mixture consisting of PIB-thymine/PEK-triazine ($K_{\text{Ass}}=842\text{ M}^{-1}$) and PIB-uracil/PEK-triazine ($K_{\text{Ass}}=509\text{ M}^{-1}$) are able to build macroscopic homogenous materials with a highly ordered lamellar microstructure. Temperature dependent SAXS-measurements show that these structures are stable up to 110°C .

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Problemstellung	24
Allgemeiner Teil/Experimenteller Teil	Allg./Exp.
1. Konzept	25 110
2. Synthese telecheler Polyetherketone	28 113
2.1 Synthese von F- und OH-telechelen Polyetherketonen	29 113
2.1.1 Untersuchung von OH- und F- telechelen Polyetherketonen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie	33
2.2 Synthese von 2,4-Diaminon-[1,3,5]triazin-telechelen Polyetherketonen	41 117
2.2.1 Endgruppenfunktionalisierung durch Diaminotriazinaufbau am Polyetherketon	41 117
2.2.1.1 Synthese von 2,4-Diaminotriazinmodellverbindungen	42 117
2.2.1.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen aus CN-telechelen Polyetherketonen	43
2.2.2 Synthese von 2,4-Diamonitriazin-telechelen Polyetherketonen durch Kondensation mit 2,4-Diaminotriazinbausteinen	44 123
2.2.2.1 Synthese von kondensierbaren 2,4-Diaminotriazinbausteinen	45 123
2.2.2.2 Synthese von 2,4-Diamonitriazin-telechelen Polyetherketonen	46 125
3. Synthese telecheler Polyisobutylene	52 130
3.1 Synthese von Allyl-telechelen Polyisobutylenen	54 130
3.1.1 Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol	54
3.1.2 Synthese von Allyl-telechelen Polyisobutylenen	55
3.2 Synthese von OH-telechelen Polyisobutylenen	59 132
3.3 Synthese von Br-telechelen Polyisobutylenen	62 134
3.4 Synthese von Nukleobasen-telechelen Polyisobutylenen	63 135
3.4.1 Kopplung von Nukleobasen an Br-telechele Polyisobutylene	64 135
3.4.1.1 Synthese von 5-Methyl-1-octyl-1H-pyrimidin-2,4-dion	65 135
3.4.1.2 Synthese von Thymin-telechelen Polyisobutylen aus Br-telechelem Polyisobutylen	66
3.4.2 Kopplung von Nukleobasen über Chloromethylether-telechele Polyisobutylene	67 136

3.4.2.1	Synthese von 1-N-Dodecyloxymethyl-substituierten Nukleobasen	68	136
3.4.2.2	Synthese von 1,12-Bis-[(1-Methylenoxy)-(5-methyl-1H-pyrimidin-2,4-dion)]-dodecan	68	138
3.4.2.3	Synthese Nukleobasen-telecheler Polyisobutylene aus den entsprechenden Chloromethylethern	69	139
3.5	Synthese von N,N'-Bis-(6-(butyrylamino)-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen	74	142
3.5.1	Synthese von 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylenen	74	142
3.5.2	Synthese von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen	76	143
3.5.3	Synthese von N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen	77	145
4.	Charakterisierung und Assoziationsverhalten der telechelen Polyisobutylen-Polyetherketon-Polymere	81	148
4.1	Bestimmung der Bindungsstärken durch ¹ H-NMR-Spektroskopie	85	148
4.1.1	Bestimmung der Dimerisationskonstanten	87	148
4.1.2	Bestimmung der Assoziationskonstanten	91	153
4.2	Supramolekulare Assoziationseffekte in Lösung	96	
4.3	GPC-Studien in Chloroform	97	
4.4	Untersuchungen an festen Polymermischungen	99	161
4.4.1	Makroskopische und mikroskopische Beobachtungen an festen Polymermischungen	99	
4.4.2	DSC-Untersuchungen an Polymeren und festen Polymermischungen	102	
4.4.3	SAXS-Untersuchungen an festen Polymermischungen	103	161
4.4.3	Temperaturabhängige SAXS-Untersuchungen an festen Polymermischungen	108	
	Zusammenfassung		164
	Anhang		171
	Literaturverzeichnis		184

Einleitung

1987 ging der Nobelpreis für Chemie an die Herrn Cram¹, Pedersen² und Lehn³ für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Seither gehört dieses Gebiet auch in der makromolekularen Chemie zu einem rasant wachsendem und intensiv bearbeitetem Forschungsgebiet.^{4,5,6}

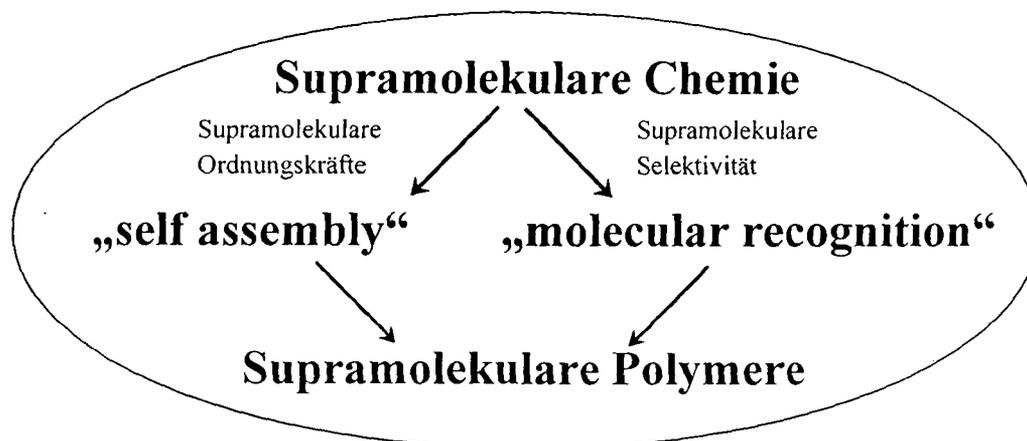


Abbildung 1: Supramolekulare Polymerchemie

Im Gegensatz zur molekularen Chemie, die auf einer vorwiegend kovalenten Bindung von Atomen beruht, kann man die supramolekulare Chemie als "Chemie jenseits des Moleküls" umschreiben und bezieht sich auf organisierte, komplexe Einheiten, die aus der Aggregation von zwei oder mehr Molekülen hervorgehen und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die entstehenden supramolekularen Einheiten werden als Übermoleküle⁷ bezeichnet, welche ebenso gut definierte Eigenschaften wie Moleküle besitzen. Zwei Haupteffekte sind es, wodurch die supramolekulare Chemie eine so breite Anwendung findet. Einerseits die molekulare Erkennung („molecular recognition“), welche die nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip funktionierende selektive Erkennung der Bindungspartner beschreibt. Andererseits die Selbstorganisation („self-assembly“) supramolekularer Bindungspartner zu hochgeordneten Strukturen.

Das Arbeitsgebiet der supramolekularen Polymerchemie befasst sich mit polymeren Materialien, deren Aufbau, Struktur und Eigenschaften maßgeblich durch diese beiden Effekte mitgestaltet wird. Durch starke Wechselwirkungen können sich dadurch aus

kleinen Fragmenten, lineare „Polymere“ mit hohem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) ausbilden (Abbildung 1a). Aber auch telechele Polymerblöcke können als Grundfragmente dienen, welche sich zu 1D-, 2D- bzw. 3D-Strukturen organisieren. (Abbildung 1b). Supramolekulare Polymere können aber auch durch supramolekular vernetzte Polymer- bzw. Oligomerstrukturen entstehen (Abbildung 1c).

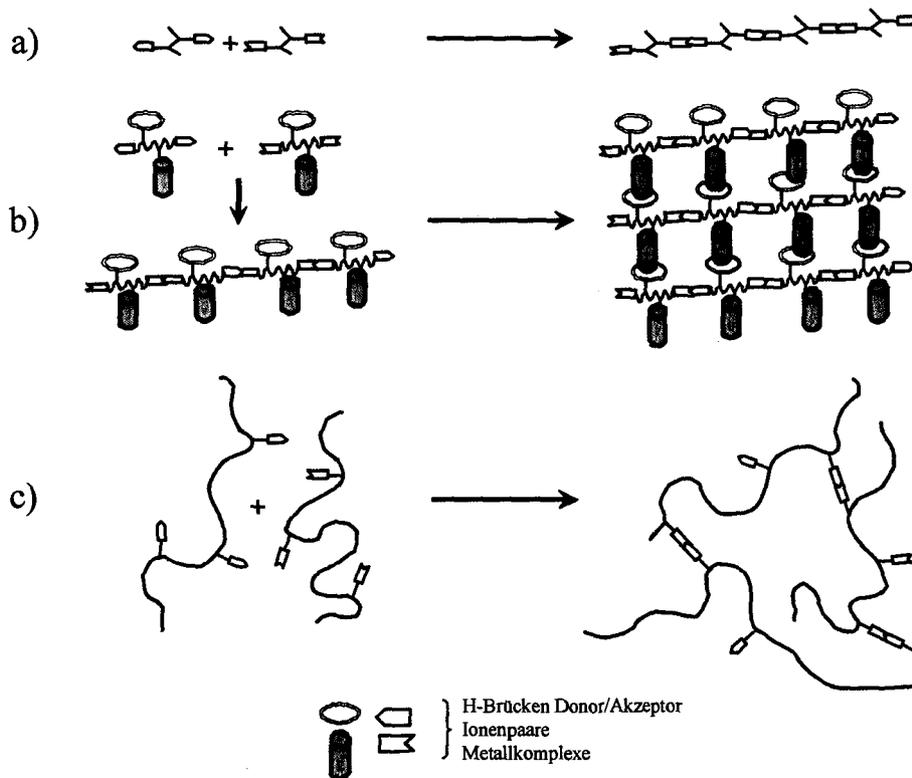


Abbildung 2: Supramolekulare Polymere

Die klassischen, nichtkovalenten Kräfte, welche zur Bildung von supramolekularen Assoziaten führen, kann man in 7 Klassen^{4,8} unterteilen, wobei sich die dabei ausbildenden Strukturen meist durch die Kombination mehrerer dieser Kräfte ausbilden:

Zu den *elektrostatischen Wechselwirkungen* gehören die Ion-Ion-, Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Ion-Ion-Wechselwirkungen sind davon, mit einer Bindungsenergie von 100-350 KJ/mol, die stärksten supramolekularen Kräfte (z.B. bei der Kristallisation von NaCl). Ion-Dipol-Wechselwirkungen haben eine Stärke 50-200 kJ/mol und sind oft in Metall-Komplexen zu finden. So zeigte z.B. Schubert

et.al.^{9,10}, dass durch derartige Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Ruthenium und Terpyridinen die Bildung von supramolekularen block-Copolymeren möglich ist, welche mit kovalenten Bindungen vergleichbare Verknüpfungsstärken besitzen. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gehören mit 5-20 KJ/mol zu den schwächsten elektrostatischen Wechselwirkungen und können z.B. zwischen Carbonyldipolen auftreten. *Kation- π -Wechselwirkungen* treten z.B. bei Ferrocen-Komplexen auf und haben Bindungsstärken von 5-80 KJ/mol. *π - π -Wechselwirkungen* (π - π -stacking)¹¹, mit Bindungsstärken von 0-50KJ/mol führen z.B. bei hocharomatischen Polymeren wie den Polyetherketonen zu geordneten Strukturen¹², bzw. zur Bildung supramolekularer Helices¹³. *Van der Waals-Wechselwirkungen* sind ungerichtete schwache Wechselwirkungen (<5 KJ/mol) welche in supramolekularen Assoziaten meist zusätzlich zu anderen Wechselwirkungen auftreten. *Hydrophobe Wechselwirkungen* mit Bindungsstärken von 1-10 KJ/mol sind zwar relativ schwache aber effektvolle Wechselwirkungen. Sie stellen z.B. die treibende Kraft bei der Selbstorganisation von amphiphilen Molekülen zu Mizellen^{14,15} dar. *Phasenseparationsprozesse* sind ein spezieller Fall von strukturbildenden Kräften, welche besonders in amphiphilen Systemen sowie Polymeren zur Geltung kommen. Die mit Abstand am meisten eingesetzte Wechselwirkung zur Ausbildung von synthetischen, supramolekularen Assoziaten stellt aber die *Wasserstoffbrückenbindung* dar.

Die Wasserstoffbrückenbindung kann zwischen Verbindungen, die acide Wasserstoffatome tragen (z.B. Amide, Amine, Säuren, Alkohole), und solchen, die freie Elektronenpaare an elektronegativen Elementen besitzen (generell Stickstoff oder Sauerstoff, im Besonderen z.B. Carbonylsauerstoff- oder Pyridinstickstoffatome), ausgebildet werden.¹⁶ (Abbildung 3)

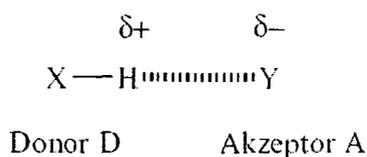


Abbildung 3: Wasserstoffbrückenbindung

Im Sinne der Molekülorbitaltheorie kann eine Wasserstoffbrückenbindung als 3-Zentren-4-Elektronenbindung aus dem σ -bindenden Orbital der X-H-Bindung und dem doppelt besetzten nichtbindenden Orbital des Akzeptors Y verstanden werden. Als Indiz für das Vorhandensein einer Wasserstoffbrücke gilt, wenn der Abstand Y-H kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ist, der Abstand X-H hingegen größer als im freien Molekül. Damit einher geht eine Verringerung der Elektronendichte am Wasserstoffatom und eine Schwächung der X-H Bindung. Die Gruppierung mit dem aciden Wasserstoffatom (Donor D), das Wasserstoffatom selbst und der Träger des freien Elektronenpaares (Akzeptor A) liegen vorzugsweise in einer Linie. Da dies eine effektive Überlagerung von Molekülorbitalen voraussetzt, besteht eine Wasserstoffbrücke, im Gegensatz zur elektrostatischen Wechselwirkung, nur bei Kontakt von Donor und Akzeptor.¹⁷ Sie ist fast immer, in Abhängigkeit der beteiligten Partner, zwischen 2,8-3,0 Å lang. Dementsprechend wird ihr neben einem elektrostatischen auch ein teilweiser kovalenter Charakter zugesprochen.¹⁸

Die Wichtigkeit und auch die Popularität von Wasserstoffbrücken in der supramolekularen Chemie sind vor allem auf die Kombination von vier Eigenschaften zurückzuführen, welche diese Wechselwirkungen gegenüber den oben angeführten nicht kovalenten Kräften einzigartig werden lässt:^{19,20,21,22,23,24}

- (a) Je nach Anzahl und Anordnung der beteiligten Donor/Akzeptor-Paare decken Wasserstoffbrückenbindungen Bindungsstärken von einigen wenigen bis zu 100 kJ/mol ab. Dadurch ist es möglich, die Bindungsstärke durch die Wahl des Donor/Akzeptor-Systems zu bestimmen.
- (b) H-Brücken sind durch die Elektronendichteverteilung entlang ihrer Achse über ihre lineare Orientierung hinaus gerichtete Wechselwirkungen. Dies ist vor allem für die Ausbildung von 2- und 3-dimensionalen Polymerarchitekturen von besonderer Bedeutung.
- (c) Durch die Anordnung der beteiligten Donor/Akzeptor-Paare ist es möglich selbstkomplementäre (z.B. AADD) oder selektiv komplementierende Bindungsmotive (z.B. ADA zu DAD) zu erhalten. Durch diese Selektivität sind gezielte supramolekulare Konstruktionen, ähnlich einem Baukastensystem, möglich.

(d) Wasserstoffbrückenbindungen sind dynamisch und reversibel. Sie können daher durch Temperatur oder Änderung der Ionenstärke aufgebrochen werden und sich durch ihre Selbstorganisationsneigung wieder von alleine ausbilden.

In Abbildung 4 sind einige Beispiele unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungssysteme zusammen mit den entsprechenden Assoziationskonstanten abgebildet.^{25,26,27}

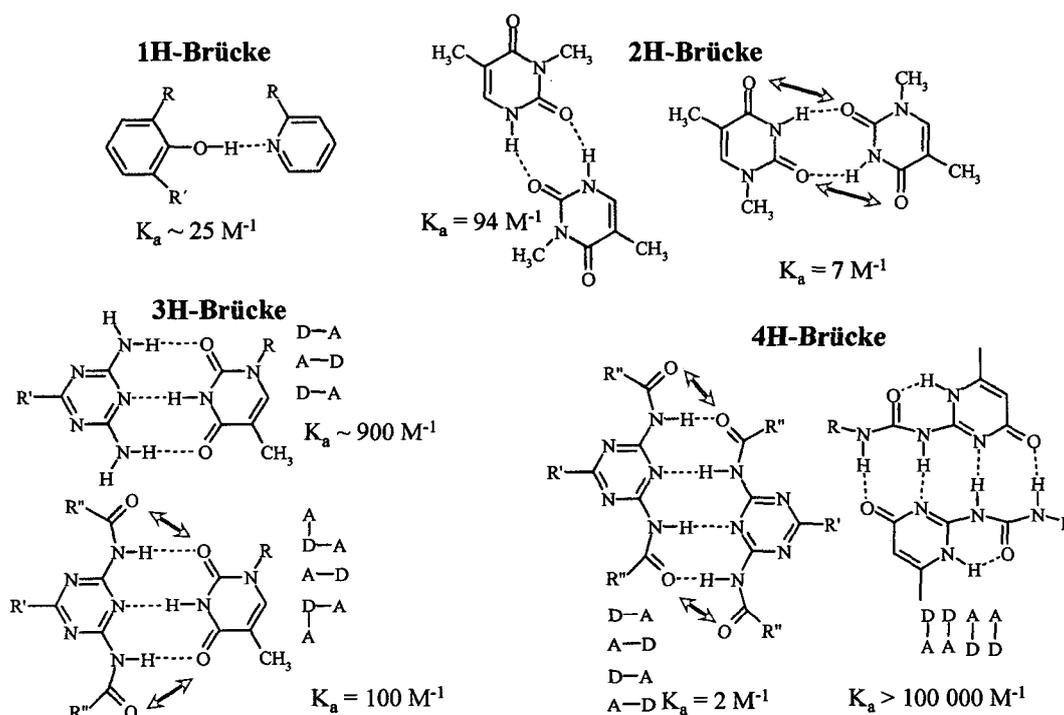


Abbildung 4: Wasserstoffbrückenbindungssysteme mit den jeweils entsprechenden Bindungskonstanten

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht unterliegt die Stärke der Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen einer Fülle von Einflüssen, wie etwa (a) der Anzahl und Sequenz der Bindungsstellen, (b) sterischen und elektronischen Einflüssen, (c) konformativen Einflüssen (Präorganisation), sowie (d) Tautomergleichgewichten.²⁸ Diese Faktoren erschweren eine zuverlässige Vorhersage über die Selektivität und Stabilität eines gegebenen Bindungsmusters und werden daher im Folgenden detaillierter beschrieben.

(a) Anzahl und Sequenz der Bindungsstellen

Die nahe liegende Vermutung, eine größere Zahl von Wasserstoffbrücken in einem Wirt-Gast-Komplex erhöhe dessen Stabilität, erweist sich als tendenziell richtig. Zum Beispiel sind Systeme mit zwei benachbarten Bindungsstellen im Mittel schwächer

gebunden als solche mit dreien oder vieren (siehe Abbildung 4). Auch bindet eine gegebene Sequenz ihre Komplementärverbindung stabiler als solche, die nur einen Ausschnitt des komplementären Motivs tragen.²⁹ Tatsächlich ist aber die Variationsbreite enorm und die Bereiche der gefundenen Assoziationskonstanten überschneiden sich beträchtlich. Die Zahl der Bindungen allein ist also nicht entscheidend, da hierbei die Sequenz der Bindungsstellen einen wichtigen Faktor darstellt. Durch die Polarität (Richtung) der Bindung und ihren elektrostatischen Anteil kommt es zu sekundären Wechselwirkungen:^{30,31} Sind zwei parallele Wasserstoffbrücken gleich gerichtet, so übt der Akzeptor des einen Bindungspartner auch eine Anziehung auf den diagonal benachbarten Donor des anderen Partner aus. Bei entgegen gesetzter Richtung kommt es dadurch zu einer elektrostatischen Abstoßung (Abbildung 5).

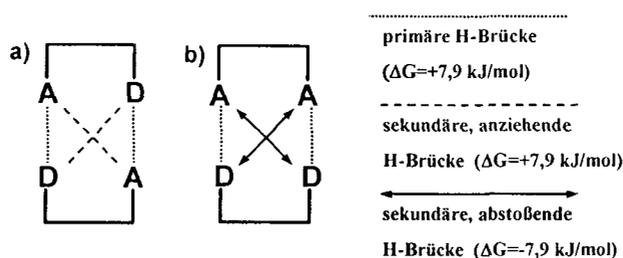


Abbildung 5: Primäre, anziehende (a) oder abstoßende (b) sekundäre Wechselwirkungen in einem System mit zwei Wasserstoffbrücken

Die sekundäre Wechselwirkung ist wegen der nichtlinearen Orientierung und des größeren Abstandes von Donor und Akzeptor schwächer als die primäre, kann aber trotzdem entscheidende Auswirkungen haben (vergl. Abbildung 4, Seite 5). Schneider et al.³² entwickelte über systematische Untersuchungen eine Inkrementmethode zur Abschätzung der Stabilität von Mehrfachwasserstoffbrückenkomplexen und gibt eine freie Enthalpie von $\Delta G_p = -7.9$ kJ/mol für jede primäre und ein $\Delta G_s = \pm 2.9$ kJ/mol für jede anziehende bzw. abstoßende sekundäre Wechselwirkung an. In Abbildung 6 sind mögliche Anordnung von über Wasserstoffbrücken gebundenen Assoziaten mit den entsprechenden Werten für ΔG und K_{Ass} angegeben.

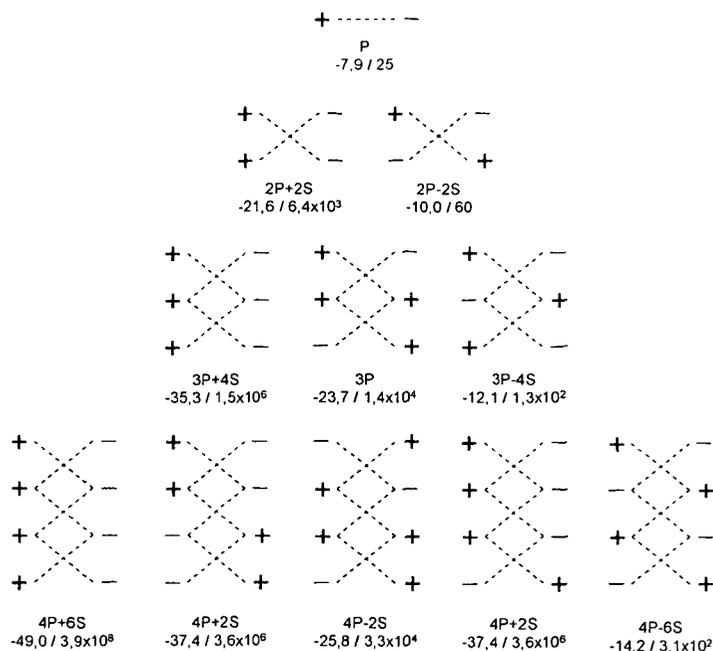


Abbildung 6: Mögliche Anordnung von Wasserstoffbrücken gebundenen Assoziaten mit den entsprechenden Werten für ΔG (kJ/mol) und K_{Ass} (M^{-1}). P = Primäre Wechselwirkung ($\Delta G = -7.9$ kJ/mol), S = Sekundäre Wechselwirkungen ($\Delta G = \pm 2.9$ kJ/mol), (+) = H-Brücken Donor, (-) = H-Brücken Akzeptor

(b) Elektronische und sterische Einflüsse

Neben den sequenzabhängigen sekundären Wechselwirkungen, die elektronischer Natur sind, spielt auch ihre unterschiedliche Elektronendichte an den Donor- und Akzeptorstellen, die bei Schneider³² nicht berücksichtigt wird, eine entscheidende Rolle für die Stabilität der entstehenden Komplexe. So bilden Carbonylverbindungen im Allgemeinen stärkere Wasserstoffbrücken als ihre Schwefel-Analoga aus, da Sauerstoff als elektronegativeres Element ein besserer H-Brücken-Akzeptor als Schwefel ist.³³

Weiters spielen aber auch die Eigenschaften der Substituenten eine entscheidende Rolle. So erhöhen elektronenschiebende Substituenten (z.B. $p\text{-OCH}_3$) die Elektronendichte in Pyridinsystemen und damit die Basizität des Pyridinstickstoffatoms. Dieses bildet dann stabilere Wasserstoffbrücken aus.³⁴ (siehe Abbildung 7)

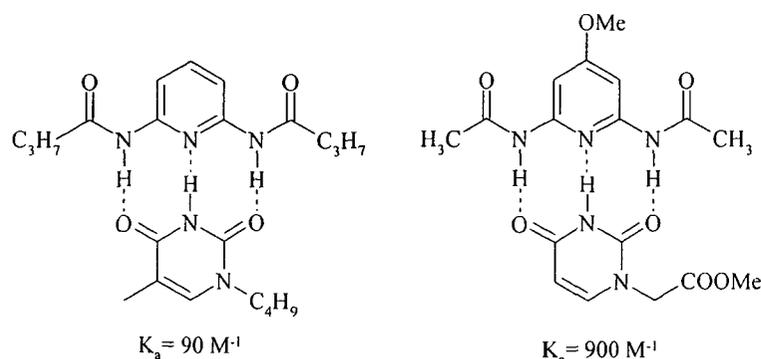


Abbildung 7: Einfluss von elektronenschiebenden Substituenten auf die Komplexstabilität

Unter sterischen Gesichtspunkten ist die Zugänglichkeit einer Wasserstoffbrückendomäne interessant. So variierte z.B. Kühl et. al.²⁹ die Substituenten in direkter Nachbarschaft zur Erkennungssequenz eines ADDA/DAAD-Paares und stellte die erwartete Abnahme der Assoziationskonstante mit wachsender sterischer Hinderung der Umgebung fest ($R_2 = t\text{-Butyl}$ bzw. $n\text{-Butyl}$, siehe Abbildung 8).

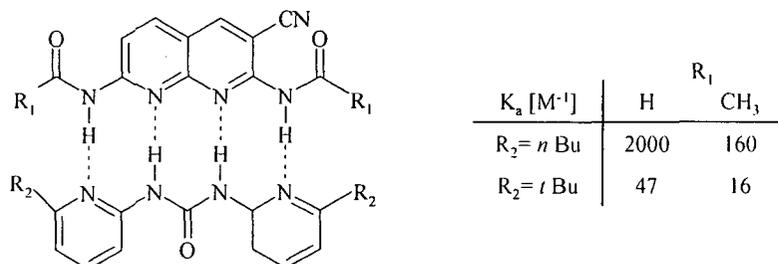


Abbildung 8: Einfluss der sterischen Abschirmung der Erkennungsdomäne auf die Komplexstabilität

(c) Präorganisation

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist nur mit einem geringen Energiegewinn verbunden. Darum muss sie, gerade bei bimolekularen Assoziationen und ausgedehnten Erkennungsdomänen, mit den Konformationsenergien der beteiligten Moleküle konkurrieren. Ist die bevorzugte Konformation eines Moleküls diejenige, aus der heraus die maximale Zahl von Wasserstoffbrücken gebildet werden kann, so spricht man von einer guten Präorganisation³⁵ des Moleküls für diese Bindung. Müssen dagegen Bindungen erst aus ihrer konformativ günstigsten Stellung herausgedreht oder muss ihre freie Rotation "eingefroren" werden, so geht dies zu Lasten der Komplexstabilität. Untersuchungen von Schneider³⁶ zeigen beispielsweise

bei einem vorgegebenen Gastmolekül eine Einbuße an freier Bindungsenthalpie von 1.3 kJ/mol für jede Methylengruppe einer Kette, die die Bindungsstellen des Wirtes trennt (Abbildung 9a)

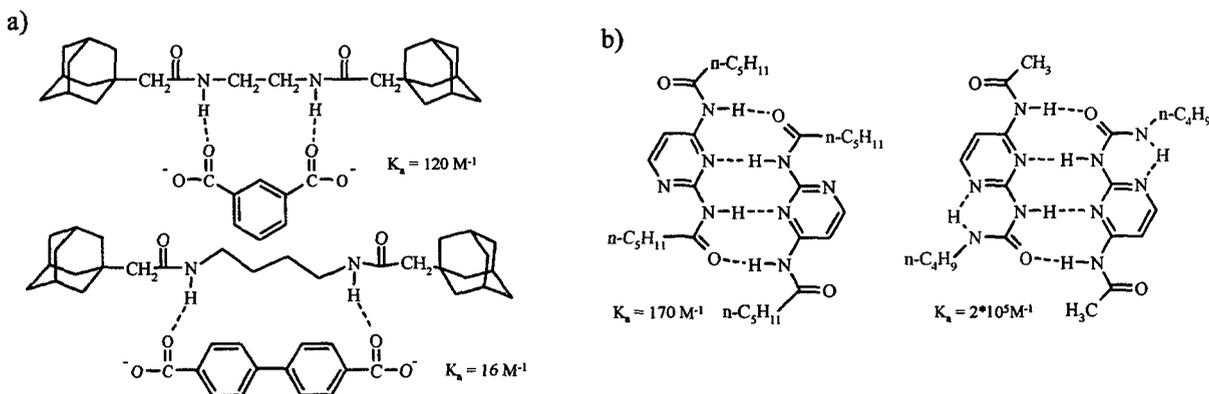


Abbildung 9: Einfluss der Präorganisation auf die H-Brücken Bindungsstärke: a) Einfluss von eingefrorener Rotation b) Einfluss intramolekularer H-Brücken

Ein Spezialfall von konstruktiver oder destruktiver Präorganisation ist das Auftreten von intramolekularen Wasserstoffbrücken. Diese bilden sich aus, wenn in einem Molekül Donor- und Akzeptoreinheiten so vorliegen, dass sie z.B. durch Rotation um eine Bindung miteinander Wechselwirken können ("intramolekulare Präorganisation"). Die entsprechende Konformation wird stabilisiert da diese Wasserstoffbrücke in einer unimolekularen Reaktion gebildet wird. Muss die intramolekulare Bindung gebrochen werden, um das Molekül in die für eine gewünschte Assoziation nötige Form zu bringen, so geschieht das auf Kosten der Komplexstabilität. Umgekehrt sorgt eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die eine zur Erkennung optimale Konformation stabilisiert, für eine stärkere Assoziation. 4H-DADA-Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptorsysteme (wie in Abbildung 8b) besitzen nach den theoretischen Berechnungen von Schneider *et.al.*³² Eigenassoziationskonstanten in der Größenordnung von 10^2 M^{-1} (siehe Abbildung 6, Seite 7). Meijer *et.al.*³⁷ zeigte, dass durch Präorganisation über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit einer optimalen Wechselwirkungskonformation, die Eigenassoziationskonstante eines 4H-DADA-Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptorsystem von 10^2 M^{-1} auf über 10^5 M^{-1} gesteigert werden kann (Abbildung 9b).

(d) Tautomerie

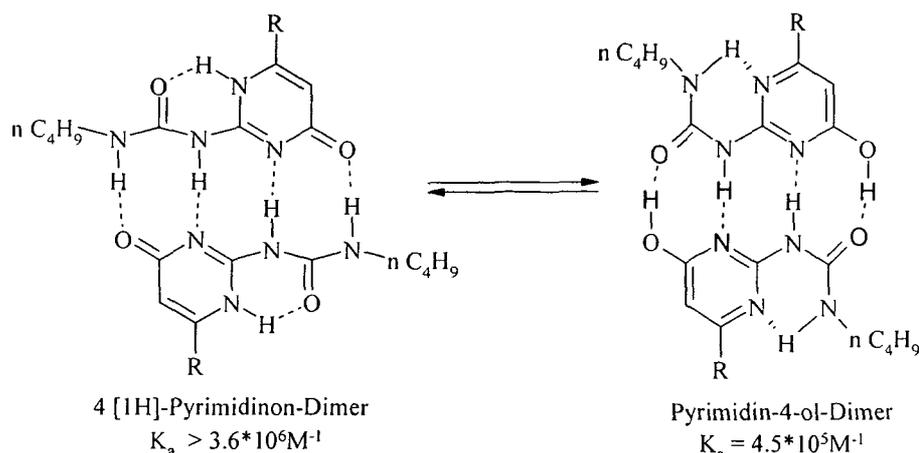


Abbildung 10: Mögliche Tautomere des 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinon nach Meijer

Bei Vorliegen über konjugierte π -Elektronensysteme verbundener Erkennungsstellen, können die Moleküle in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Von diesen stellt jede eine andere Erkennungssequenz dar, da jede Wanderung eines Protons eine Akzeptor- mit einer Donorstelle vertauscht. Daher geht durch Tautomerisierung Informationsgehalt verloren. Es ist zwar möglich, in einem Gastmolekül die komplementäre Anordnung von Donoren und Akzeptoren durch die Erkennungssequenz eines angebotenen Wirts zu erzwingen, doch ist dies wiederum mit Energieaufwand verbunden, welcher auf Kosten der Komplexstabilität geht. In Abbildung 10 sind die möglichen tautomeren Formen des von Meijer et.al.²⁷ entwickelten 4H-Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systems abgebildet. Dieses kann sich zwischen der bevorzugten 4-[1H]-Pyrimidinon-Form (DDAA-Motiv) und der Pyrimidin-4-ol-Form (ADAD-Motiv) tautomer umlagern. Durch das Auftreten intramolekularer Wasserstoffbrücken werden in beiden Fällen die theoretisch nach Schneider³² berechneten Assoziationskonstanten ($3,6 \cdot 10^6 \text{M}^{-1} / 3,1 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}$) übertroffen.

Die weitreichenden Effekte, welche die Wasserstoffbrücken in der supramolekularen Chemie durch ihre reversiblen, selbstorganisierenden Eigenschaften bewirken, führt letztlich die Natur im täglichen Leben vor. Neben der Erbgutstabilisierung und Übertragung durch DNA^{38,39,40} und der „Schlüssel-Schloß“-Funktionsweise von

Enzymen⁴¹ ist vielleicht der Aufbau des Tabak-Mosaik-Virus⁴² (Selbstorganisation von 2130 identischen Proteinmolekülen um einen RNA Strang aus 6400 Nukleotiden durch supramolekulare Kräfte) eines der eindrucksvollsten Beispiele für das Potential dieser Wechselwirkungen. Mit der Natur als Vorbild konnten schon einige Effekte der supramolekularen Chemie in der Polymerchemie umgesetzt werden. Das Polymer bringt dabei zusätzliche Eigenschaften in das supramolekulare Material, da zusätzlich zu den supramolekularen Effekten (self assembly, molecular recognition) auch die intrinsische Struktur (flexibel↔starr, molekulare Architektur, Glasübergangstemperaturen, definierte Positionierung der Wechselwirkungen) der Polymere, bzw. Phasenseparationsphänomäne die Eigenschaften des supramolekularen Materials bestimmen.

Ein Pionier, bei der Einführung des supramolekularen Konzepts in die makromolekulare Chemie war Stadler et.al..^{43,44,45,46,47} Unpolare Polydiene (z.B. Polybutadien) wurden mit Urazolgruppen, welche in der Lage sind dimere Wasserstoffbrückenkomplexe auszubilden, seitenkettig substituiert. Durch die sich dabei ausbildenden supramolekularen Vernetzungsstellen entstanden thermoreversible Netzwerke mit Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren.

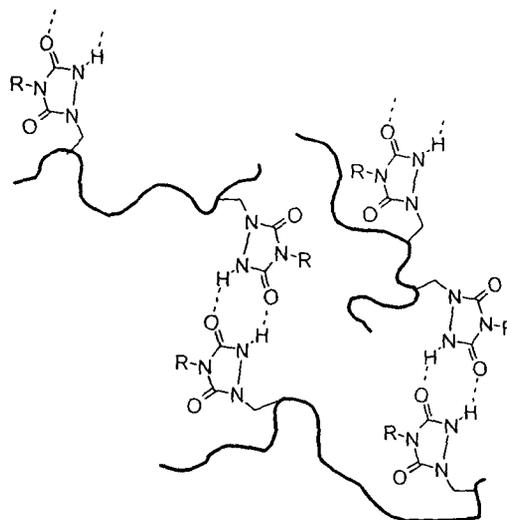


Abbildung 11: Urazol-Netzwerke nach Stadler

Lehn et. al. gelang die Ausbildung supramolekularer Polymere,⁴⁸ welche einige μm lange helicale Fäden ausbilden. (Abbildung 12) Als Donor/Akzeptor System benutzte er dazu ein komplementäres, chelatartiges Ligandensystem mit einer äußerst hohen Bindungskonstante ($K_{\text{Ass}}=10^8\text{M}^{-1}$). Durch Erweiterung dieses chelatartigen Rezeptors konnten auf synthetischem Wege selbst organisierende Doppelhelices hergestellt werden.^{49,50}

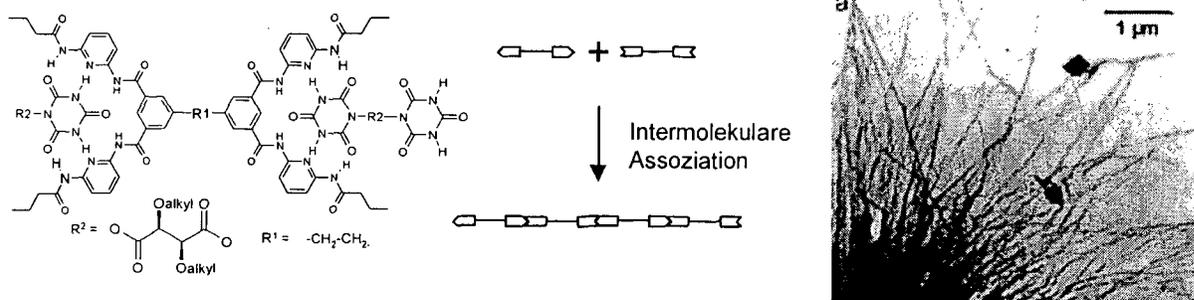


Abbildung 12: Supramolekulare Fäden nach Lehn

Einen bedeutenden Beitrag zur supramolekularen Polymerchemie leistete Meijer et.al mit der Entwicklung der schon in Abbildung 4 (Seite 5) und Abbildung 10 (Seite 10) vorgestellten 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinon-Gruppe.^{27,51,52} Diese vier Wasserstoffbrücken ausbildende Gruppe mit einem selbstkomplementären DDAA-Motiv besitzt eine Assoziationskonstante von über 10^6 M^{-1} . Durch end- oder seitenständiges Anbringen dieses Donor/Akzeptor-Systems an telechele Polymere können diese lineare, netzwerkartige oder helicale Strukturen ausbilden. Meijer zeigte, dass das Maß der Ausbildung solcher Assoziante, wie z.B. der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) bei linearen supramolekularen Polymeren (Abbildung 13a), in hohem Maß von der Stärke der Wechselwirkungen abhängt. Durch starke Wechselwirkungen kommt es dadurch zur Ausbildung hochmolekularen Assoziante, welche zu makroskopisch beobachtbaren Effekten, wie z.B. Steigerung der Viskosität oder Änderung des thermomechanischen Verhaltens,^{53,54,55,56} führen. Durch das Zusammenspiel mehrerer supramolekularer Kräfte ist mit Hilfe dieser Gruppe auch die Ausbildung von supramolekularen Helices möglich.⁵⁷ Dieser Prozess ist in Abbildung 13 b schematisch dargestellt.

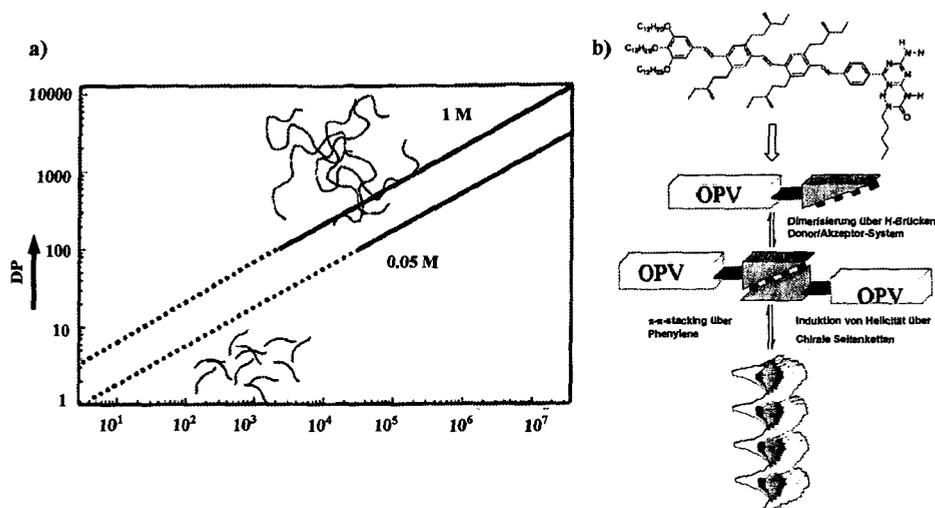


Abbildung 13: a) Theoretischer Zusammenhang zwischen Assoziationskonstante (K_a) und DP eines supramolekularen Polymers b) Supramolekulare Helices nach Meijer

Durch Seitenkettenmodifizierung von Polymeren bzw. durch Oberflächenmodifizierung von Mikropartikeln mit unterschiedlichen Donor/Akzeptor-Funktionalitäten (Thymin, Diaminotriazin, Diacyl-diaminopyridinen,...) zeigte Rotello *et.al.*^{58,59,60,61} eindrucksvoll die Selektivität und Reversibilität der Wasserstoffbrückenbindung und deren Einfluss zur Bildung hochgeordneter selbstorganisierender Systeme. In Abbildung 14 ist ein Diaminotriazin-seitenkettenmodifiziertes Polystyrol abgebildet. Dieses faltet sich in nicht protischen Lösungsmitteln mizellenartig über intramolekulare Wasserstoffbrücken. Durch selektive Erkennung von Flavin, welches ein zu Diaminotriazin komplementäres Donor/Akzeptor-Muster trägt, kommt es in einer Konkurrenzreaktion bezüglich den intermolekularen Wechselwirkungen zu einer Entfaltung des Polystyrols, wodurch ein supramolekulares Sensorsystem für Flavin geschaffen wurde.

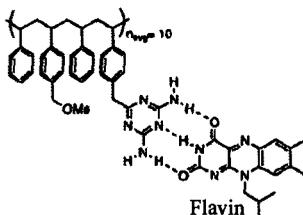


Abbildung 14: Schematische Darstellung der selektiven Erkennung bei supramolekularen Polymeren

Durch supramolekulare Prozesse ist die Möglichkeit gegeben hochgeordnete schaltbare Materialien herzustellen.^{62,63} Ikkala *et. al.*^{64,65,66} kombinierte z.B. das Ordnungsverhalten von Block-Copolymeren (Poly(4-vinylpyridine)-Polystyrol) mit dem schaltbaren Verhalten von supramolekularen Komplexen (Seitenkettenmodifizierung des Poly(4-vinylpyridine)-Blocks mit Alkylsulfonat-Anionen). Dadurch entstehen nanostrukturierte Materialien mit zusätzlichen supramolekularen Substrukturen. In diesen ionischen Subphasen kommt es hierbei durch die hohe Nahordnung, zur Ausbildung von elektrischer Leitfähigkeit. Da Wasserstoffbrücken ab einer bestimmten Temperatur aufbrechen, bzw. die Nanostruktur von Block-Copolymeren ab einer bestimmten Temperatur nicht mehr stabil ist (Order-Disorder-Temperatur, T_{ODT}), erreicht man eine durch Temperaturänderung schaltbare Leitfähigkeit.

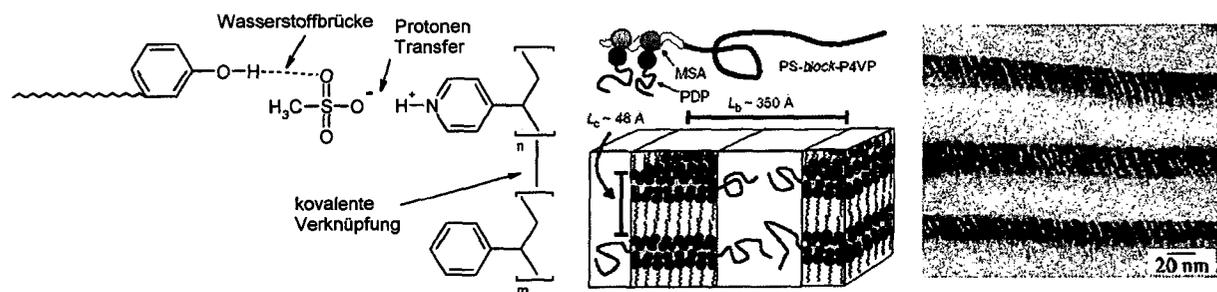


Abbildung 15: Schematische Darstellung schaltbarer supramolekularer Polymermaterialien nach Ikkala

Die zuvor vorgestellten supramolekularen Ordnungs-Konzepte, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden, münden auch in konkrete Anwendungen. Durch ihre Fähigkeit Polymere reversibel zu vernetzen werden nach dem von Stadler vorgestellten Konzept (Abbildung 11, Seite 11) thermoreversible Netzwerke mit vernetzungsgradabhängigen Eigenschaftsprofilen von thermoplastischen Elastomeren bis hin zu steifen Werkstoffen hergestellt.^{67,68} Konkrete Anwendungen finden supramolekulare Wasserstoffbrückenkomplexe auch zur Beeinflussung des rheologischen Verhaltens von industriell eingesetzten Polymeren.⁶⁹ Mülhaupt *et.al.*^{70,71} zeigte, dass in einer Schmelze von Polypropylen durch das Einextrudieren von langkettensubstituierten Cyanursäure- und 2,4,6-Triaminopyridinderivaten supramolekulare Strukturen^{72,73} im Nanobereich entstehen

(Abbildung 16). Diese führen zum Plastifizieren des Polypropylens und üben starken Einfluss auf dessen rheologische Eigenschaften aus.

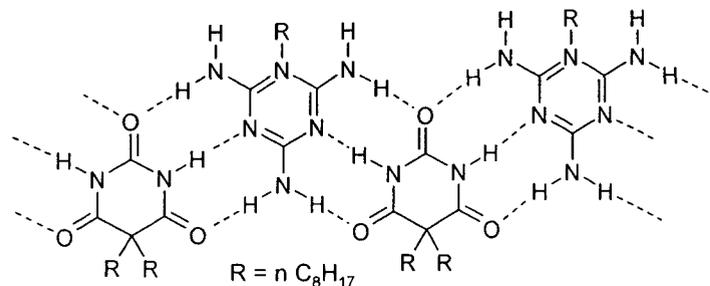


Abbildung 16: Supramolekulare Komplexe aus Cyanursäure-/2,4,6-Triaminopyridin-Derivaten

In der Sensortechnik werden hingegen Nanoröhren aus selbstorganisierenden cyclischen Peptiden, welche über selbstorganisierende Organoschwefel-Monoschichten an Goldoberflächen gebunden sind, eingesetzt. Ghadiri et.al.^{74,75} zeigte, dass hiermit diffusionskontrollierte, größensensitive Sensoren durch unterschiedlich große Peptidcyclen herstellbar sind.

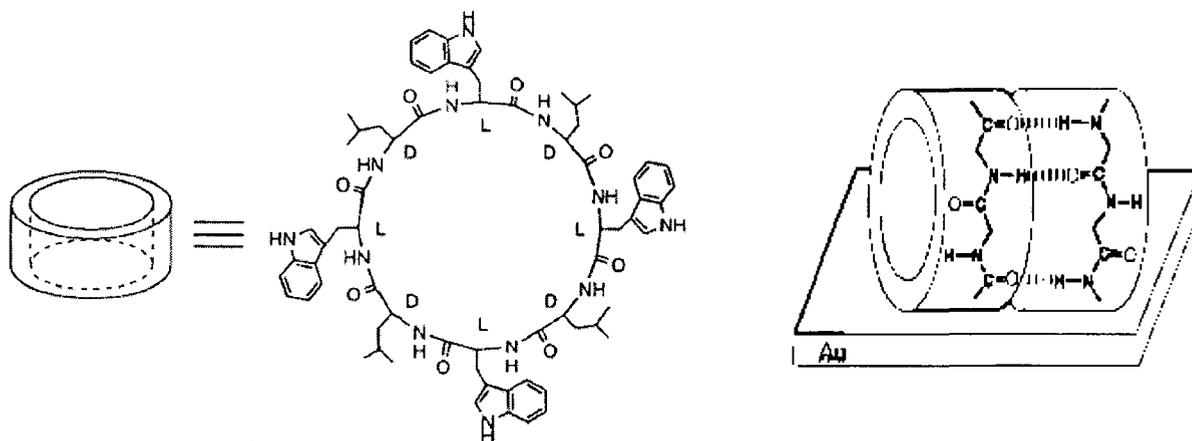


Abbildung 17: Sensoren aus supramolekularen Nanoröhren

Aktuelle Patente geben weitere Einsätze supramolekularer Polymere in der kosmetischen Industrie^{76,77} oder bei der Photoausarbeitung⁷⁸ an.

Phasenseparation ist ein supramolekulares Phänomen, welches spezifisch für Polymere eine wichtige, zusätzliche strukturbildende Kraft darstellt.^{79,80} Im speziellen spielt die Phasenseparation bei Block-Copolymeren eine bedeutende Rolle, da hier durch die

kovalente Verknüpfung der Blöcke, die Phasenseparation in der Ausbildung von geordneten Mikro- bzw. Nanophasen endet (Abbildung 18).⁸¹

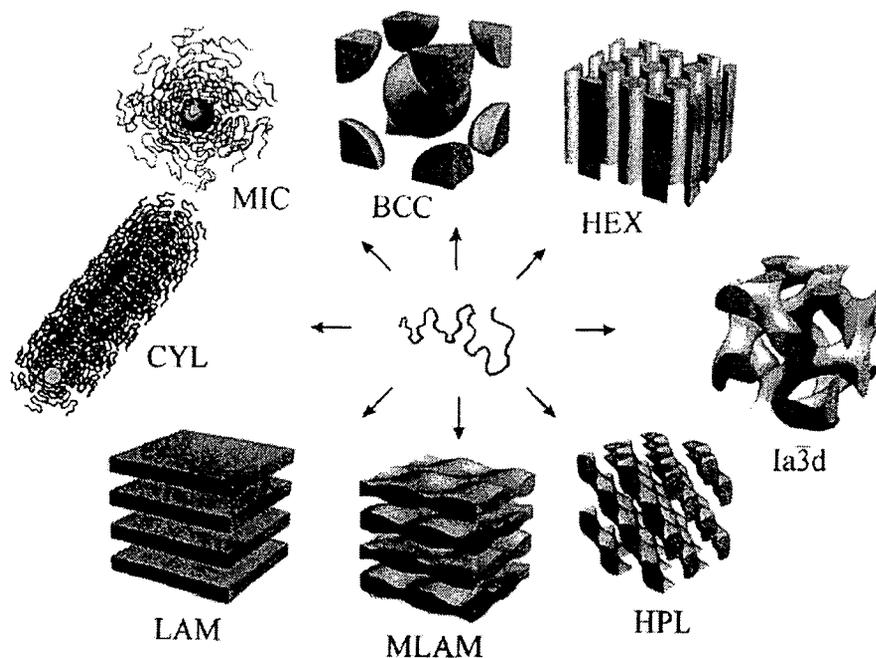


Abbildung 18: Übliche Morphologien mikrophasenseparierter Block-Copolymere: zentrisch gepackte Sphären (BCC), hexagonal geordnete Zylinder (HEX), Gyroid (Ia3d), hexagonal perforierte Lagen (HPL), modulierte Lamellen (MLAM), Lamellen (LAM), zylindrische Mizellen (CYL) und sphärische Mizellen (MIC).

Phasenseparation tritt auf, wenn die freie Gibbs'sche Mischungsenergie ΔG_M ($\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$) einen negativen Wert annimmt. ΔG_M und damit das Phasenseparationsverhalten solcher Blockcopolymerer wird durch vier Faktoren bestimmt:

- den gesamte Polymerisationsgrad N ($N = N_a + N_b$)
- die Architektur der Polymere (Di-, Tri-, Stern-Blockcopolymerer)
- die volumenmäßige Zusammensetzung f (Gesamtvolumen der Komponente A, $f_A = N_A/N$)
- den Flory Huggins A/B-Segment-Segment- Interaktionsparameter χ .

Prinzipiell gilt, dass die Mischbarkeit von Polymeren mit steigender Molmasse (N) und steigendem Flory Huggins Interaktionsparameter χ abnimmt. Nach einer Theorie von Leibler *et. al.*⁸⁰ kann man aus dem Produkt von $\chi \cdot N$ bei AB-Block-Copolymeren folgende Verallgemeinerung treffen:

- $\chi \cdot N \ll 10,5$ Es tritt keine Phasenseparation ein und man erhält eine homogene Phase.
- $\chi \cdot N \sim 10,5$ Es tritt Phasenseparation mit unscharfen Phasengrenzen, unter Bildung von Mischphasen auf. Dieser Bereich wird „weak segregation limit“ oder kurz WSL genannt.
- $\chi \cdot N \gg 10,5$ Es tritt spontane Phasenseparation mit scharfen Phasenübergängen ein. Dieser Bereich wird „strong segregation limit“ oder kurz SSL genannt.

Eine weit verbreitete Anwendung solcher mikrophasen strukturierter Block-Copolymere stellen z.B. die thermoplastischen Elastomere dar. Durch Kombination von elastischen Weichsegmenten mit assoziatbildenden Hartsegmenten erhält man thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe mit elastomeren Verhalten. Ein supramolekularer Zugang zu derartigen Werkstoffen stellt die Verknüpfung der Polymerblöcke durch Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systeme dar. Dadurch können Verknüpfungen mit unterschiedlichen Bindungsstärken erreicht werden, welche durch ihre Reversibilität und thermische Beeinflussbarkeit Werkstoffe mit neuen Eigenschaftsprofilen ergeben würden. Eine Hart-/Weichsegment Polymerkombination, welche infolge ihres unterschiedlichen chemischen Aufbaues sicherlich dem SSL-Bereich zuzuordnen ist, stellt Polyetherketon mit Polyisobutylen dar.

Aromatische Polyetherketone (PEK) stellen eine Klasse von Hochleistungspolymeren dar, die neben hohen Glas- und Schmelztemperaturen auch eine hohe mechanische Stabilität sowie eine hohe Lösungsmittel- und Chemikalienresistenz aufweisen. Sie erlauben Dauergebrauchstemperaturen von ca. 250°C und, je nach Typ, kurzzeitige Spitzenbelastungen von bis zu ca. 350°C. Darüber hinaus sind sie auf Grund ihrer aromatischen Struktur schwer entflammbar. Diesen positiven Eigenschaften verdanken die PEK ihr hohes kommerzielles Interesse.^{82,83,84,85,86}

Je nach Wahl der Monomere lässt sich eine Vielzahl von Polyetherketonen mit unterschiedlichen Strukturen aufbauen und so deren chemische und technische

Eigenschaften über einen breiten Bereich steuern. Die industriell hergestellten thermoplastischen PEK wie Kadel[®] (Amoco), Ultrapek[®] (BASF), Victrex[®] (ICI), Hostatec[®] (Hoechst) oder Areton[®] (DuPont) finden in der Elektronik, der Luft- und Raumfahrt, im Automobil- und Maschinenbau, sowie in der Medizin- und Membrantechnik vielfältige Anwendungen. Diese Materialien sind thermoplastisch durch z.B. Spritzgusstechnik verarbeitbar und sind nur in konz. Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure oder heißem Diphenylsulfon, Sulfolan und cyclischen Harnstoffen löslich.^{87,88,89}

Polyetherketone werden entsprechend ihrer Ether- und Ketofunktionen in der Hauptkette unterschieden (Abbildung 19).

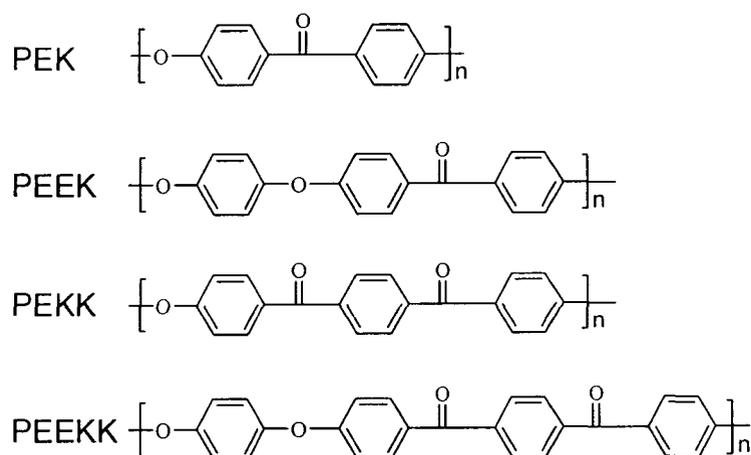


Abbildung 19: Strukturformeln zu Polyetherketonen

Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, ist der chemische Aufbau der Polyetherketone einfach. Die Phenylringe werden durch Ether (E)- und Keto (K)-Gruppen in verschiedener Reihenfolge miteinander verbunden. Die starren Keto- und Phenylgruppen bewirken eine hohe thermische Stabilität, während über die Ethergruppen bewegliche Einheiten eingebaut werden, die einen thermoplastischen Zustand unterhalb der Zersetzungstemperatur ermöglichen.

Die Glasübergangs- (T_g) und Schmelztemperaturen (T_m) der einzelnen Polyetherketone hängen vom Verhältnis der Ether- zu den Ketogruppen ab (Abbildung 20). Beide Temperaturen nehmen erwartungsgemäß mit steigendem Anteil an

Etherbausteinen ab. Dabei liegen die Glasübergangstemperaturen rund 200°C unter den Schmelztemperaturen.^{85,86}

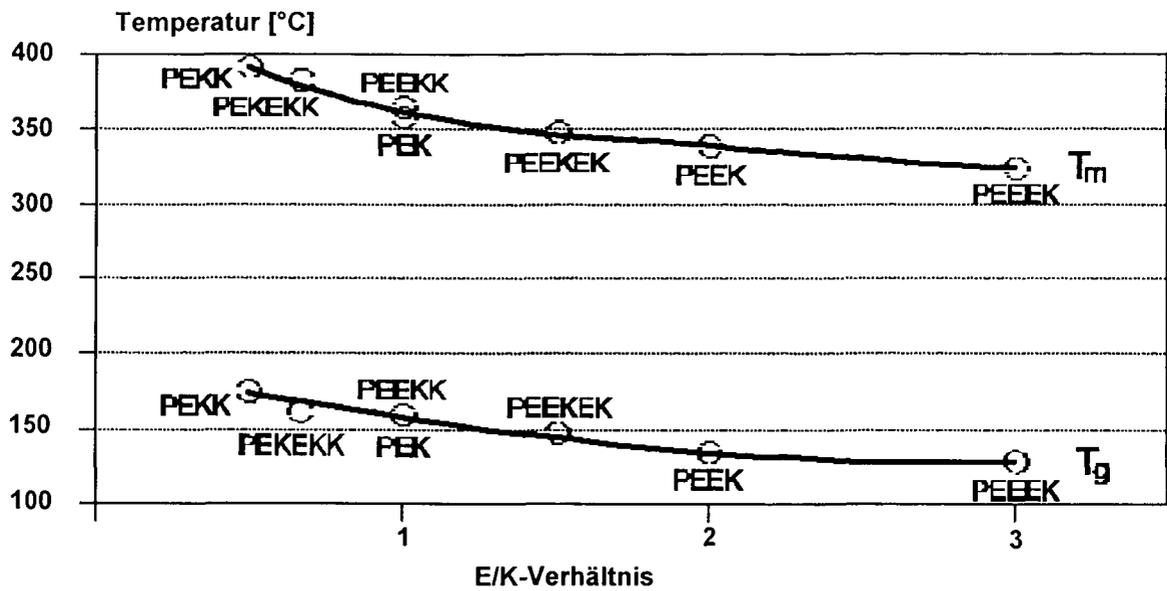
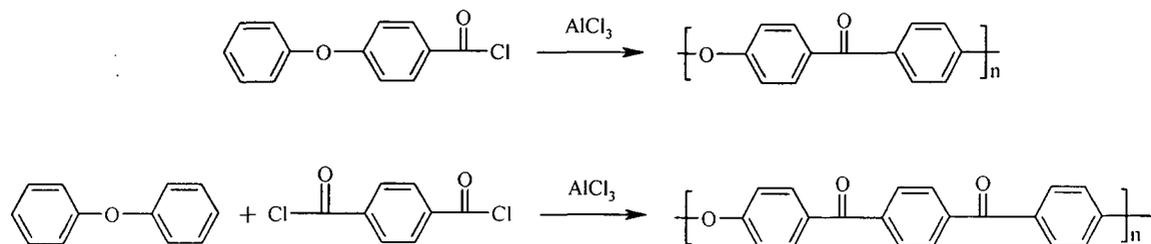


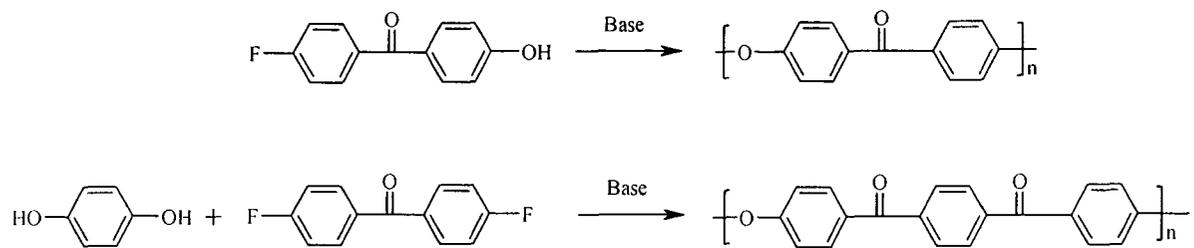
Abbildung 20: Glasübergangs- (T_g) und Schmelztemperaturen (T_m) verschiedener Polyetherketone in Abhängigkeit vom Ether (E)/Keton (K)-Verhältnis

Polyetherketone sind Polykondensationsprodukte, für deren Herstellung grundsätzlich mehrere Reaktionswege zur Verfügung stehen:

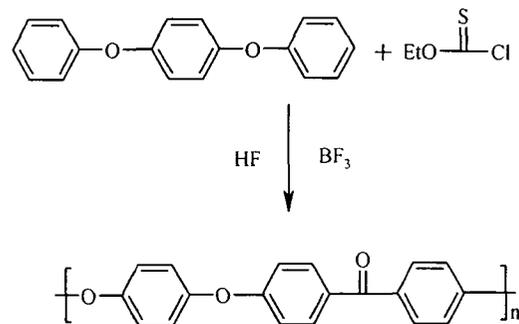
- Die elektrophile aromatische Substitution (Friedl-Crafts-Acylierung):^{90,91}



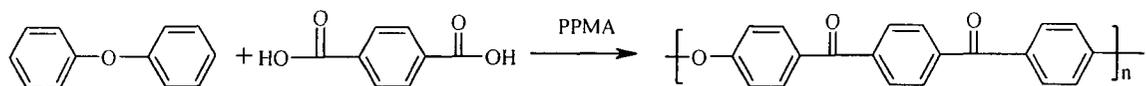
- Die nukleophile aromatische Substitution bifunktioneller Komponenten oder aromatischer Difluor- mit Dihydroxyverbindungen: ^{82,91,92,93,94}



- Polykondensation mit Alkylthiochlorformiat oder Dialkylthiocarbonat als Phosgen-Ersatz in HF/BF₃: ^{95,96}



- Durch Aktivierung der Dicarbonsäuren mittels Polyphosphorsäuren bzw. deren Substitute PPMA (Phosphorpentoxid/Methansulfonsäure 1/10) und Bildung der gemischten Anhydride mit anschließender Polykondensation durch Friedel-Craft-Acylierung: ⁹⁷



Wie sämtliche Polykondensationsprodukte besitzen auch Polyetherketone eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n \sim 2$). Die Steuerung des Molekulargewichtes erfolgt über die Variation der Molverhältnisse der Reaktionspartner. Eine Beziehung zwischen dem Molverhältnis der Monomere (q), dem Umsatz (p) und dem Polymerisationsgrad (DP) liefert hierbei die Carother's Gleichung: ⁹⁸

$$DP = \frac{1 + q}{1 + q - 2pq}$$

Um in üblichen organischen Lösungsmitteln lösliche Polyetherketone zu erhalten, muss man die Kristallisation der Hauptketten unterbinden. Dies kann durch den Einbau von nichtlinearen Bisphenolen wie Bisphenol A⁹⁹ oder Dihydroxynaphthalinen^{100,101}, oder durch den Einbau von Methyl- bzw. Alkylsubstituenten in den Phenylring^{102,103,104} geschehen. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Maskierung der Keto-Funktionalität durch 1,1-Ketale,¹⁰⁵ Cyanohydrine¹⁰⁶ oder Imine¹⁰⁷, wobei durch die nachfolgende Abspaltung der Maskierungsgruppen wieder hochkristalline, schwerlösliche Polyetherketone erhalten werden können.

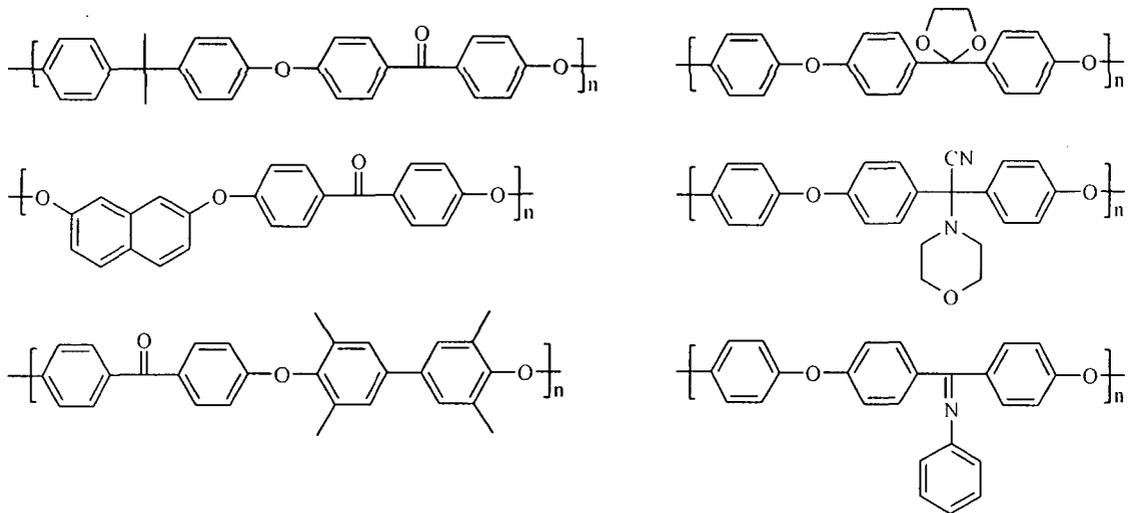


Abbildung 21: Strukturen löslicher Polyetherketone

Das Eigenschaftsprofil von Polyisobutylenen (PIB) unterscheidet sich stark von dem der Polyetherketone. Polyisobutylen ist ein rein aliphatisches, weiches, elastisches und chemisch inertes Polymer. Es ist weder toxisch noch reizend und besitzt eine hohe oxidations-, chemische und thermische Stabilität. Polyisobutylen besitzt eine breite Anwendungspalette welche von der Kosmetik-, über die Pharma- bis hin zur Dichtungs- und Verpackungsindustrie reicht.^{108,109}

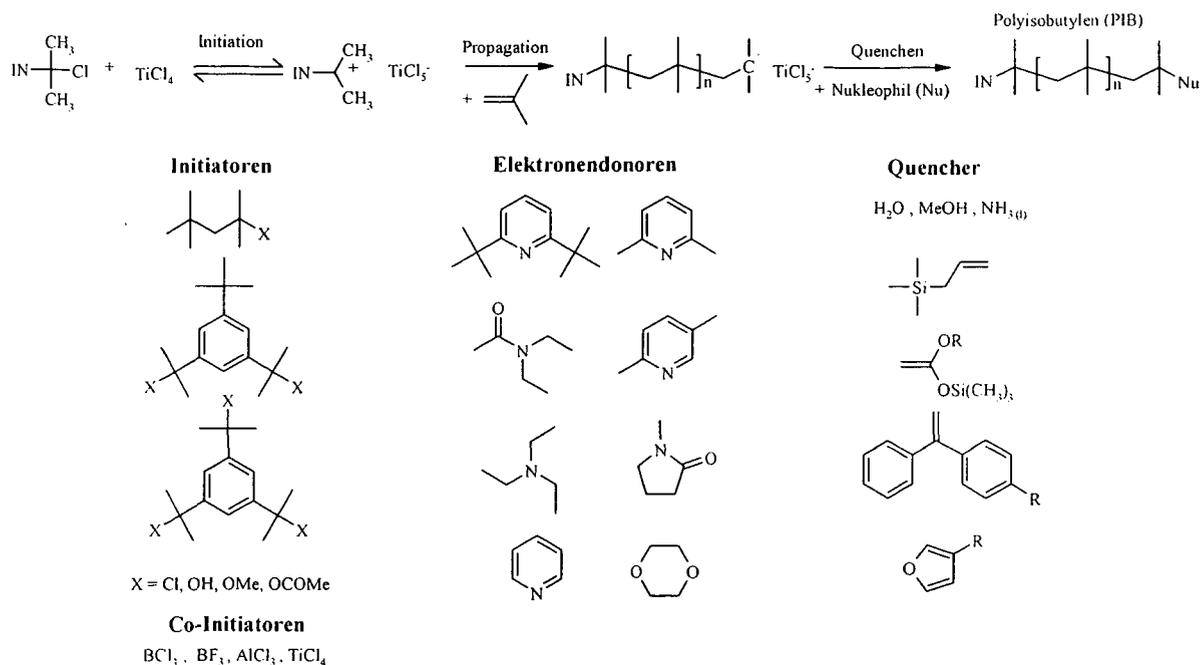


Abbildung 22: Prozess der lebenden kationischen Polymerisation von PIB mit üblichen Initiatoren, sterisch gehinderten Basen und Quenchern

Die Herstellung von Polyisobutylenen erfolgt durch kontrollierte, quasi lebende Polymerisation, wodurch Polymere mit niedrigen Polydispersitäten ($M_w/M_n < 1,3$) entstehen.¹¹⁰ Aktuelle Synthesetechniken verwenden tertiäre Chloride als Initiatoren,¹¹¹ welche über Lewis-Säuren wie z.B. $TiCl_4$ ^{112,113} aktiviert werden. Die Polymerisation findet bei tiefen Temperaturen ($< -70^\circ C$) in unpolaren Lösungsmittelmischungen unter Anwesenheit einer Reihe von Additiven, welche die kationische Gruppe stabilisieren, statt. Inerte Nukleophile^{114,115} (z.B. DMA, DMSO oder N-Methylpyrrolidone) und Elektronendonoren^{116,117} (z.B. 2,6-Di-tert. Butylpyridin) verschieben das Initiations-Gleichgewicht auf die Seite des unreaktiven Carbokation und wirken gleichzeitig als Protonenfänger. Nach Verbrauch aller Monomere kann die Reaktion durch Zusatz von Nukleophilen gezielt gequencht werden, wodurch indirekt ein Vielzahl von funktionellen Gruppen am Polymerende zugänglich werden.^{118,119} Mögliche Quenchreagenzien sind z.B. Methanol,¹²⁰ Allyltrimethylsilan (ATMS),^{112,121,122} bzw. Diphenylethylen (DPE)¹²³ und $DPE/NH_3(l)$ ¹²⁴.

Durch die supramolekulare Verknüpfung von Polyetherketonen und Polyisobutylenen zu pseudo-block-Copolymeren werden Werkstoffe mit neuartigem Eigenschaftsprofil erwartet. Dieses resultiert einerseits aus der Kombination der Eigenschaften dieser Polymere wie z.B. der Vereinigung der chemische Stabilität, Temperaturbeständigkeit, sowie der hohen mechanischen Beanspruchbarkeit der Polyetherketone mit der Elastizität und Verarbeitbarkeit bei niedrigen Temperaturen der Polyisobutylene. Andererseits kann aus der schaltbaren, phasenseparierten Mikrostruktur aus flexiblen und steifen Blöcken, deren dynamisches Verhalten durch supramolekulare Kräfte gesteuert werden.

Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Untersuchung supramolekular verknüpfter Polyisobutylen (PIB)-Polyetherketon (PEK) pseudo-block-Copolymere. Die Verknüpfung der Polyisobutylen-Polyetherketon-Blöcke soll durch drei unterschiedlich starke, komplementäre Wasserstoffbrücken Donor/Akzeptor-Systeme erfolgen (Abbildung 23). Dazu sollen Methoden zur Synthese von telechelen Polyisobutylen- und Polyetherketonblöcken entwickelt werden, welche quantitativ und eindeutig mit zueinander komplementären Wasserstoffbrücken Donor/Akzeptor-Systemen endgruppenfunktionalisiert sind. Durch Entwicklung geeigneter Präparationsverfahren sollen aus diesen Blöcken supramolekulare Materialien mit definierten, hochgeordneten Mikrostrukturen hergestellt werden.

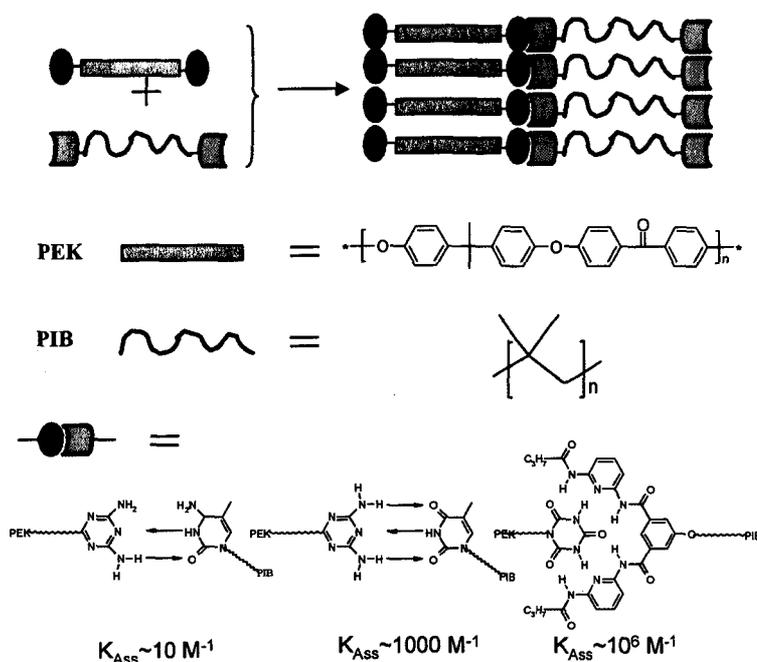


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Problemstellung

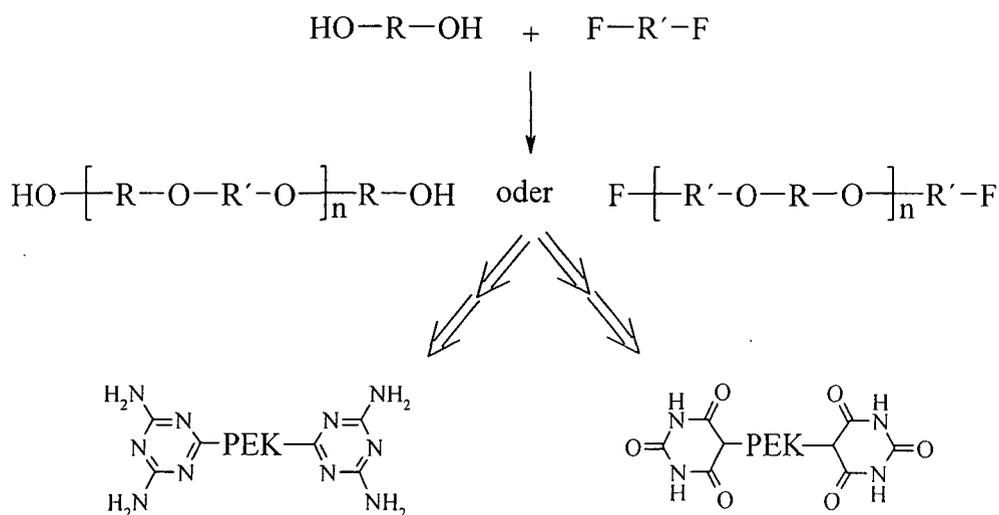
Das Assoziationsverhalten der so hergestellten supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon pseudo-block-Copolymere und deren strukturelles, thermisches und dynamisches Verhalten soll anschließend durch moderne analytische Methoden wie NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie, SAXS, DSC und TEM untersucht werden.

Allgemeiner Teil

1 Konzept

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung supramolekulare Polyisobutylen-Polyetherketon pseudo-block-Copolymere, mit unterschiedlich starker supramolekularer Verknüpfung durch Wasserstoffbrückenbildner herzustellen und deren Verknüpfungsstärke und strukturelles Verhalten zu untersuchen. Dazu müssen in einem ersten Schritt, durch Synthese und Endgruppenmodifikation Polyisobutylen- und Polyetherketonblöcke hergestellt werden, welche zueinander komplementäre Endgruppen tragen. Bei synthetischer Endgruppenchemie an Polymeren ist es im Allgemeinen schwer, Produkte von Edukten oder evtl. Nebenprodukten zu trennen. Daher ist bei den zu entwickelnden Synthesestrategien besonders darauf zu achten, Reaktionswege zu finden, welche zu eindeutigen und quantitativen Endgruppenfunktionalisierungen über geeignete Endgruppentransformationen führen.

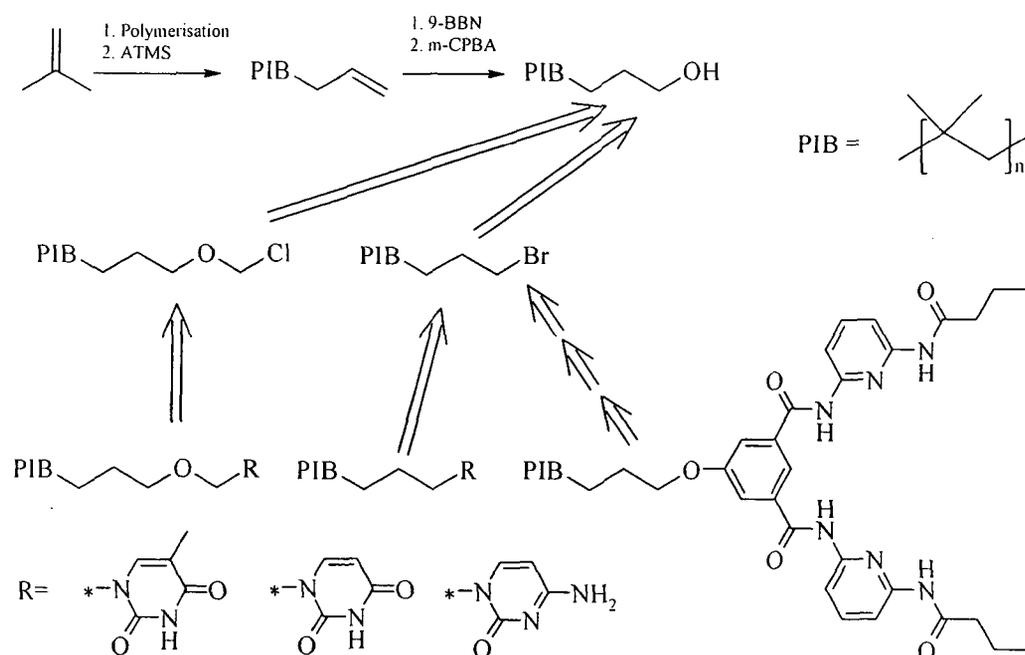
Alle Strategien zur Synthese endgruppenterminierter Polyetherketone (PEK) basieren auf der Endgruppentransformation von OH- bzw. F-telechelen Polyetherketonen (PEK-F bzw. PEK-OH). Diese können direkt aus der Polykondensation von Diphenolen mit aromatischen Difluoriden hergestellt werden.



Schema 1

Die Strategien zur quantitativen Synthese der gewünschten 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone (PEK-Triazin) gehen einerseits über den direkten Aufbau des heterocyclischen Ringes am Polyetherketon, andererseits wird auch das Konzept der Reaktion der OH- und F-terminierten Polyetherketone mit reaktiven 2,4-Diaminotriazinbausteinen verfolgt. Barbiturat-terminierte Polyetherketone werden nach einer literaturbekannten Vorschrift¹²⁵ über die entsprechenden Aldehyde durch eine Knoevenagelreaktion hergestellt.

Weiters müssen Polyisobutylenblöcke mit den zu den Polyetherketonblöcken komplementären H-Brücken Donor/Akzeptor-Endgruppen synthetisiert werden. Alle geplanten Strategien gehen von OH-telechelen bivalenten Polyisobutylenen (PIB-OH) aus. Diese synthetisiert man aus den entsprechenden Allyl-telechelen Polyisobutylenen, welche direkt aus der lebenden kationischen Polymerisation von Isobutylen durch Quenchen mit Allyltrimethylsilan (ATMS) erhalten werden.



Schema 2

Die Strategie zur Synthese von Pyrimidinnucleobasen-telechelen Polyisobutylenen nützt die bevorzugte nukleophile Substitution am N¹ des Thymins, Uracils bzw. Cytosins aus. Mögliche nukleophile und gut zugängliche Polyisobutylenendgruppen stellen hierzu Halogen- bzw. die noch reaktiveren Halomethyletherfunktionalitäten dar, welche aus PIB-OH zugänglich sind.

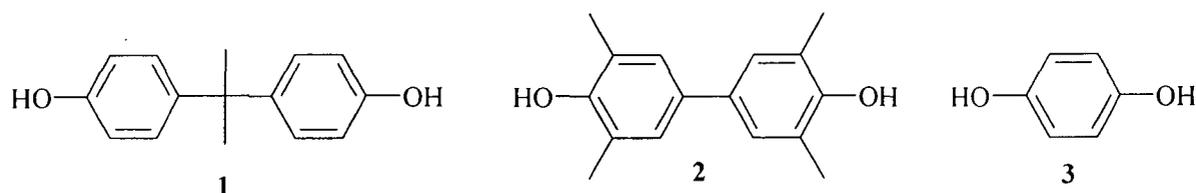
Bivalente N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechеле Polyisobutylene (PIB-Chelat) werden nach einer literaturbekannten Vorschrift¹²⁶ direkt an Br-telechelen Polyisobutylenen (PIB-Br) schrittweise aufgebaut. PIB-Br ist leicht aus der entsprechenden Hydroxyvorstufe durch eine Appel-Reaktion¹²⁷ mit CBr₄/Triphenylphosphin zugänglich.

Das Assoziationsverhalten der so hergestellten Polyisobutylen- und Polyetherketonblöcke bzw. die Struktur und das dynamische Verhalten der daraus entstehenden pseudo-block Copolymere kann anschließend mit Hilfe moderner analytischer Methoden (NMR-Spektroskopie, GPC, DSC, SAXS, TEM,...) charakterisiert werden.

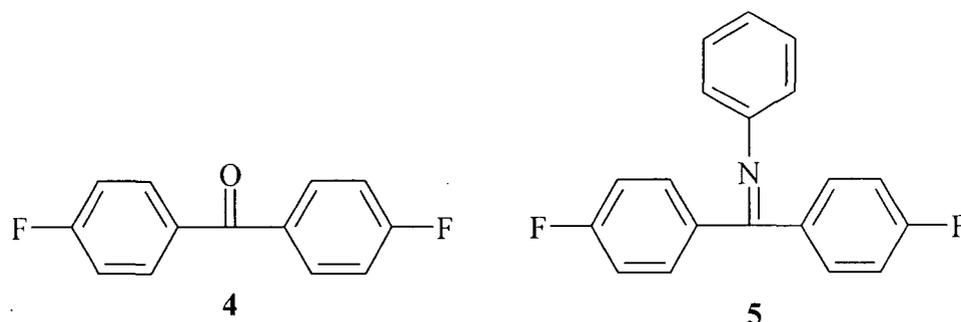
2 Synthese telecheler Polyetherketone

In dieser Arbeit werden ausschließlich Polyetherketone synthetisiert, welche in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder THF löslich sind. Dazu werden Monomerkombinationen ausgewählt, welche die Bildung hochkristalliner Polyetherketone, durch die Anwesenheit von Methylgruppen^{102,104,128} oder Ketiminfunktionalitäten^{129,130}, verhindern. Folgende Monomere werden in dieser Arbeit verwendet:

Diphenole:

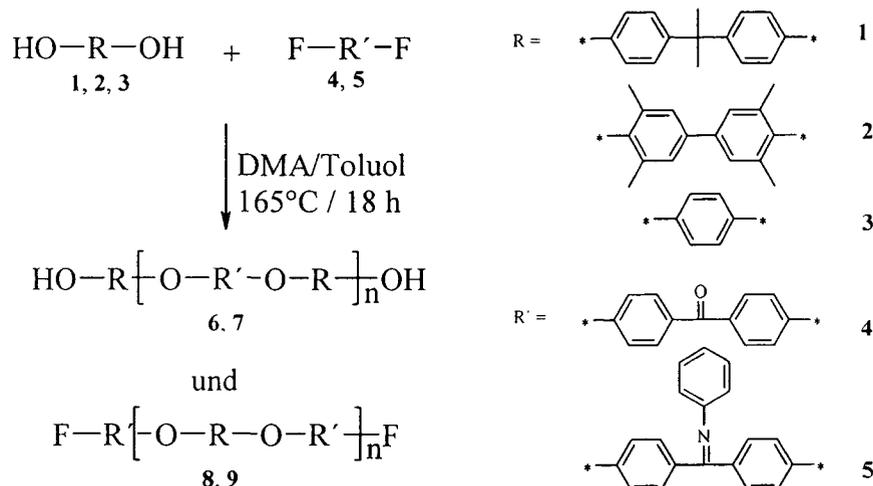


aromatische Difluoride:



Die Herstellung von Monomer **5** erfolgt nach Hedrick *et al.*¹³⁰ durch Umsetzung von Difluorobenzophenon (**4**) und Anilin in Toluol in Anwesenheit von Molekularsieb als saurer Katalysator. Monomer **5** wird nach Umkristallisieren in Hexan in 65% Ausbeute erhalten. Die Ketiminfunktionalität ist durch Behandlung des Polymers mit wässriger Salzsäure abspaltbar, wodurch in gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Polyetherketone entstehen.

2.1 Synthese von F- und OH-telechelen Polyetherketonen



Schema 3

Die Herstellung aller F- und OH-telechelen Polyetherketone (6-9) erfolgt nach einer Vorschrift von Kozuch et al.¹³¹ Die Berechnung des gewünschten Molekulargewichtes erfolgt, wie bei Polykondensationen üblich, über die Carother's Gleichung. Da es sich in dieser Arbeit um die Polykondensation eine AA/BB-Zweikomponentenpolykondensation handelt, ist bei der Berechnung besonders der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) von dem numerischen, durchschnittlichen Polymerisationsgrad (X_n) zu unterscheiden:¹³²

$$D_p = \frac{M_{(\text{Gewünscht})}}{M_{(\text{Repetiereinheit})}} \quad (1)$$

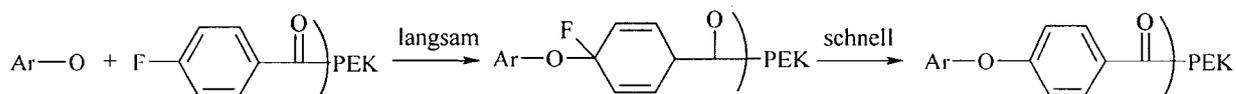
$$X_n = 2 * D_p \quad (2)$$

$$X_n = \frac{1+q}{1-q} \quad (3)$$

$$q = \frac{[\text{Monomer A}]}{[\text{Monomer B}]} = \frac{X_n - 1}{X_n + 1} \quad (4)$$

Da sich X_n auf die Monomere und nicht die Repetiereinheit bezieht, ist er doppelt so groß wie die durchschnittliche Anzahl der Repetiereinheiten (DP) (Gleichung 2). Weiters geht man bei der oben angeführten Gleichung 3 von einem vollständigen Umsatz während der Polykondensation aus. Bei der Herstellung von Polyetherketonen

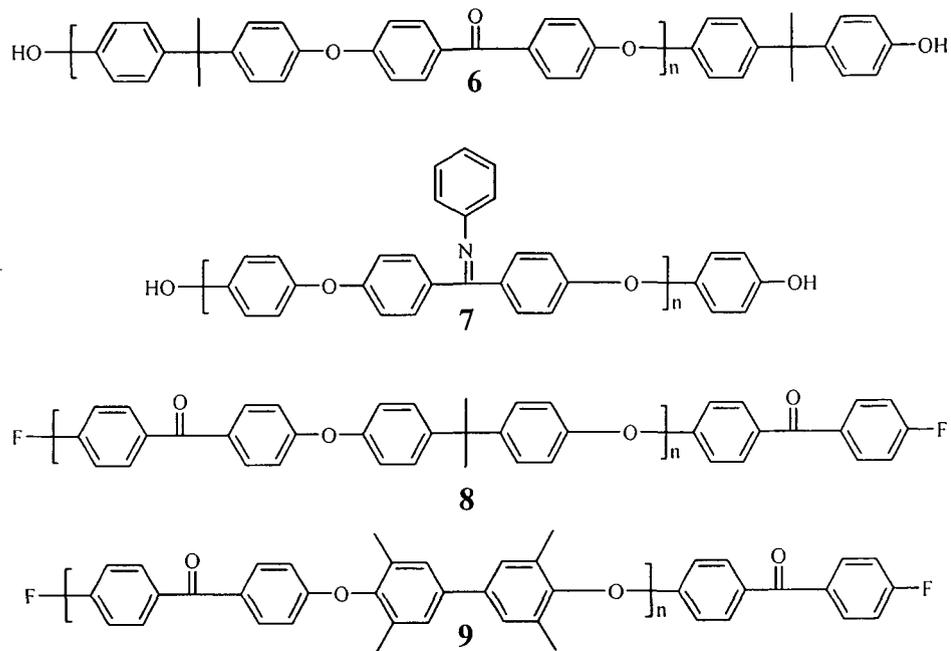
ist daher auf eine genaue Einwaage der Monomere zu achten, da schon kleine Abweichungen vom errechneten Monomerverhältnis einen deutlichen Einfluss auf die erzielten Molgewichte zeigen. Ob ein F- oder OH-telechelles Polyetherketon entsteht, wird durch das im Überschuss eingesetzte Monomer bestimmt. Für PEK-OH wird ein Überschuss an Diphenol-Monomer eingesetzt, für PEK-F ein Überschuss an Difluor-Monomer. Die Polykondensation findet in Dimethylacetamid (DMA) als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base bei 165°C statt. Um noch letzte Reste an Wasser azeotrop zu entfernen, wird das Reaktionsgemisch zuvor noch mit Toluol an einem Wasserabscheider erhitzt. Die Reaktion erfolgt nach einem S_NAr -Mechanismus bei dem das, durch das Kaliumcarbonat gebildete, Phenolat-Anion, das Difluor-Monomer angreift und der so gebildete Meisenheimer Komplex schnell zum entsprechenden Ether zerfällt. (Schema 4).¹³³ Durch die Bildung der Phenolat-Anionen färbt sich die Reaktionsmischung während der Polymerisation dunkelbraun.



Schema 4

Die Polymere werden durch Fällen der Reaktionsmischung in Methanol in Ausbeuten zwischen 78-95% erhalten, wobei ein Trend zu höheren Ausbeuten bei höheren Molekulargewichten feststellbar ist.

In folgendem Schema sind die hergestellten F- und OH-telechelen Polyetherketone (6-9) dargestellt:



Schema 5

In Tabelle 1 sind alle hergestellten Polyetherketone, charakterisiert durch Gel-permeationschromatographie (GPC), inherenter Viskosität (η_{inh}) und Glasübergangstemperatur (T_g) aufgelistet.

Tabelle 1: Hergestellte F- und OH-telechele Polyetherketone

Polymer	Parameter		Ausbeute		Charakterisierung				
	Monomer A	Monomer B	$\frac{[A]}{[B]}$	mmol [A]	M_n , GPC	M_w/M_n , GPC	η_{inh} , [dL/g] ^(a)	T_g [°C]	
OH-telechele PEK's									
6a	4	1	0.82	27.48	78%	3900	2.0	0.10	142
6b	4	1	0.96	26.78	93%	19500	2.6	0.39	144
6c	4	1	0.98	13.18	87%	32000	2.3	0.42	143
7a	5	3	0.83	8.63	83%	3400	2.1	0.09	150
7b	5	3	0.96	8.63	93%	15100	2.3	0.18	151
F-telechele PEK's									
8a	1	4	0.82	13.74	82%	3900	2.1	0.11	142
8b	1	4	0.96	13.74	95%	18000	2.2	0.37	144
9a	2	4	0.81	13.74	87%	4600	2.4	0.13	145
9b	2	4	0.96	13.74	94%	20000	2.3	0.38	145

a inherente Viskosität; 0,5% Lösung in Chloroform bei 25°C

Bei der Untersuchung der synthetisierten Polymere mit GPC wurden monomodale Polymere mit einer für Polykondensationen typischen Polydispersität von 2 bis 2,3 gefunden. Die in Tabelle 1 angegebenen, über die GPC ermittelten,

Molekulargewichte sind relativ zu Polystyrolstandards gemessen und ergeben tendenziell um 50-80% höhere Werte, als theoretisch berechnet. Eine mögliche Erklärung dafür stellt das kleinere hydrodynamische Volumen des flexibleren Polystyrols bei gleicher Molmasse dar. Die inherente Viskosität der hergestellten Polymere zeigt eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Polymeren aus der Literatur.^{104,128,132} Die durch DSC-Messungen erhaltenen Glasübergangstemperaturen entsprechen ebenfalls den in der Literatur angegebenen Werten von 141-153°C.^{104,128,132}

Die ^{13}C -NMR-Spektren der hergestellten Polymere zeigen alle Hauptresonanzen der Repetiereinheit. Zusätzlich konnten bei Polymeren bis zu einer theoretischen Molmasse von 3000g/mol eine vollständige Zuordnung der Endgruppensignale durchgeführt werden. Dadurch ist eindeutig nachgewiesen, dass unter den in dieser Arbeit gewählten Polymerisationsbedingungen nur eine Art von Endgruppe vorhanden ist. In Abbildung 24 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von PEK-F 8a dargestellt. Neben den 11 Signalen der Repetiereinheit sind die Signale der Endgruppe mit den typischen Fluorkopplungen mit Kopplungskonstanten von $^1J_{(\text{CF})}=254\text{Hz}$, $^2J_{(\text{CF})}=22\text{Hz}$, $^3J_{(\text{CF})}=9\text{Hz}$ und $^4J_{(\text{CF})}=3\text{Hz}$ zu sehen.

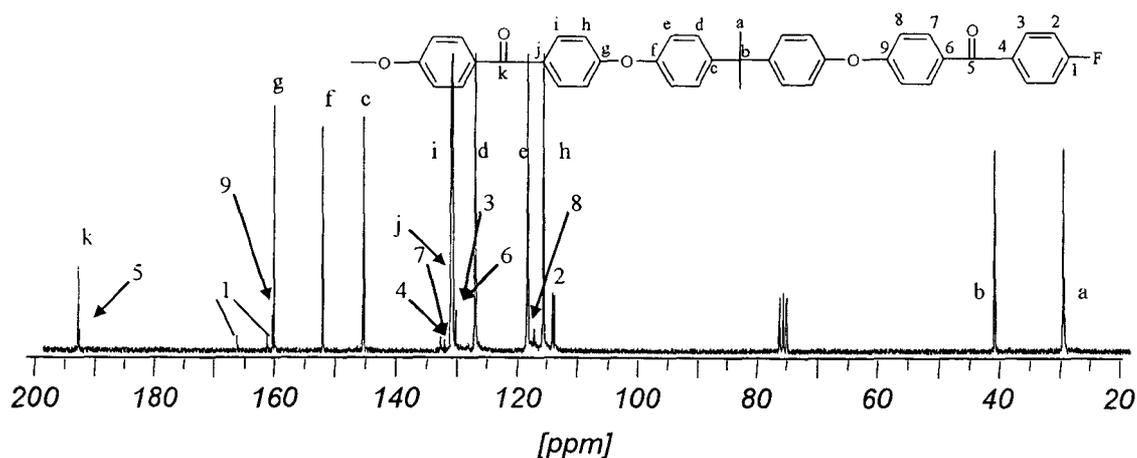
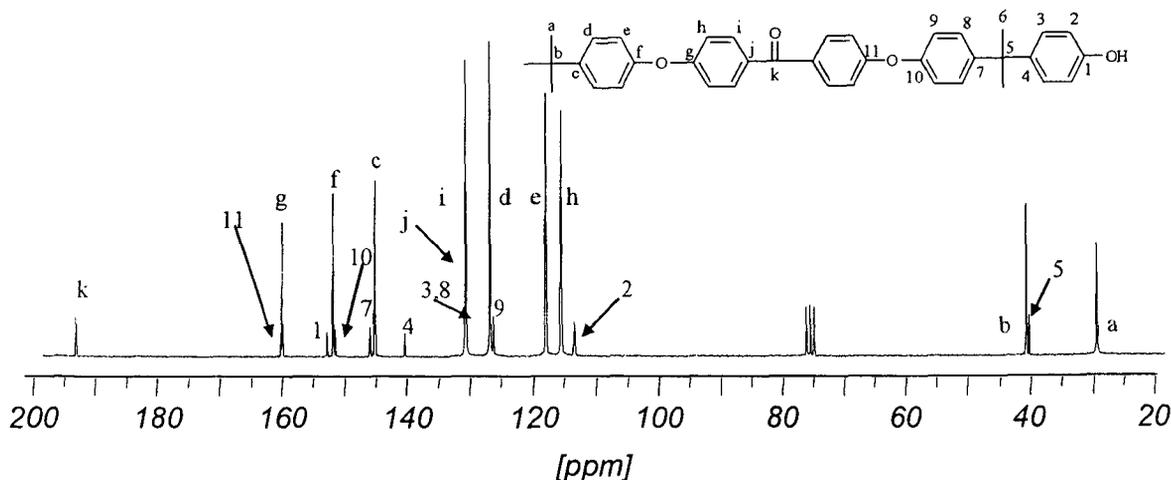


Abbildung 24: ^{13}C -NMR-Spektrum von F-techelem PEK 8a

Abbildung 25 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von OH-telechelen Polyetherketon 6a.

Abbildung 25: ^{13}C -NMR-Spektrum von OH-telechem PEK 6a

Eine substanzielle Analyse der Endgruppen kann auch über Massenspektrometrie erfolgen.

2.1.1 Untersuchung von OH- und F- telechelen Polyetherketonen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie

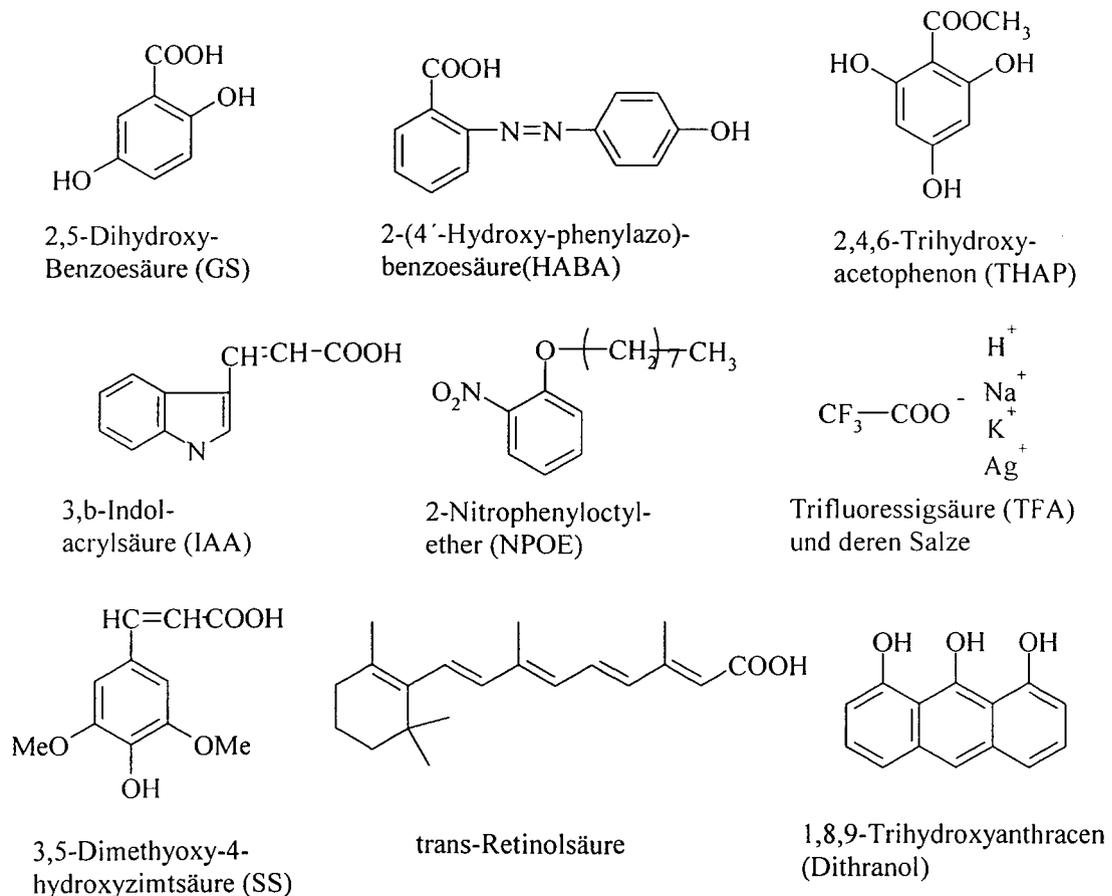
Die matrixunterstützte Laserdesorptionsflugzeitmassenspektrometrie (Engl.: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time of flight-mass spectrometry, MALDI-TOF-MS) ist eine schnelle, empfindliche und aussagekräftige Analysemethode zur Charakterisierung von synthetischen und biologischen Makromolekülen, welche in den letzten 15 Jahren stark an Bedeutung zugenommen hat.¹³⁴ Die Anwendung der Massenspektrometrie in der Polymercharakterisierung war bis dahin nur in sehr begrenzten Umfang möglich, wobei die vollständige, unzersetzte Überführung der Makromoleküle in die Gasphase die limitierende Stufe darstellte. Dieser Phasenübergang wurde zunächst durch die Verdampfung des Polymers erreicht, so dass in vielen Fällen nur Bruchstücke der Ursprungsmolekülketten untersucht werden konnten. Erst die Einführung neuer Analysetechniken, die ohne vorherigen Verdampfungsschritt arbeiten, hat der Polymeranalytik zusätzliche Möglichkeiten eröffnet. Schonende Verfahren wie die Felddesorption (FD), die „Fast Atom Bombardment“-Technik (FAB) und die Plasmadesorption (PD) gestatten die Ionisation intakter Polymerketten bis in den Bereich höherer Molekulargewichte (10^3 - 10^4 g/mol).¹³⁵ Trotzdem treten auch bei diesen schonenden Ionisierungstechniken neben

den Molekülonen Fragmente auf, die die Interpretation der Spektren erheblich erschweren. Durch die Entwicklung der noch schonenderen MALDI-Methode konnte dieses Problem gelöst werden. Diese wurde 1988 durch Karas und Hillenkamp¹³⁶ für die Analyse von Biopolymeren entwickelt und ab 1992¹³⁷ auf synthetische Polymere mit hohen Molekulargewichten übertragen.

Ein MALDI-TOF-Massenspektrometer besteht im Grundaufbau aus der matrixunterstützten Laserdesorptions/ionisations-Ionenquelle (MALDI) und einem Flugzeitanalysator (TOF). In der Ionenquelle werden gasförmige Ionen erzeugt, die im Analysator entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) aufgetrennt werden. Die Registrierung der Ionen erfolgt anschließend durch einen Detektor.

Bei der MALDI-TOF-Massenspektrometrie wird die zu untersuchende Probe gelöst und mit einem bis zu 1000 fachen Überschuss einer geeigneten, ebenfalls gelösten Matrix gemischt. Als Matrix dienen niedermolekulare organische Verbindungen, die im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge ausreichend absorbieren. Bei synthetischen Polymeren wird zu dieser Mischung oft ein Salz zugesetzt, um die Ionisierung des Analyten zu begünstigen. 0,5-1 μ L dieser Mischung wird auf dem Probenträger getrocknet und in eine unter Vakuum stehende Probenkammer des Massenspektrometers überführt. Durch Beschuss der Probe mit einem ca. 3 ns gepulsten Laser ($\lambda=337\text{nm}$) wird die Strahlungsenergie von der Matrix absorbiert, das Gitter im Festkörper zerstört und die Matrixmoleküle desorbiert. Bei diesem Phasenübergang werden die darin eingebetteten Analytmoleküle mitgerissen und ionisiert. Auf diese Weise wird eine effiziente und kontrollierte Energiezuführung ermöglicht, während die Analytmoleküle von einer übermäßigen Energie, die zu ihrer Fragmentierung führen könnte, geschützt werden. Außerdem scheint die Verdünnung die Assoziation der Analytmoleküle zu unterdrücken, die sonst zu schlechter desorbierbaren, größeren Aggregaten führen würden. Der Mechanismus des Desorptions- und Ionisationsschrittes ist noch nicht vollständig geklärt. Als gesichert jedoch gilt, dass hierbei der Wahl einer geeigneten Matrix eine entscheidende Rolle zukommt. Daher werden im Folgenden einige allgemeine Anforderungen an ein geeignetes Matrixmaterial aufgeführt.

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei der Matrix um kleine organische Verbindungen, die im Wellenlängenbereich des verwendeten Lasers gut absorbieren und im Vakuum eine sehr geringe Verdampfbarkeit besitzen. Weitere Voraussetzungen sind eine gute Löslichkeit mit dem Analyten im Matrixlösungsmittel, als auch eine gute Mischbarkeit mit dem Analyten im festen Zustand. Nur so ist eine gute Isolierung der Analytmoleküle voneinander gewährleistet, wodurch es zu einer Reduzierung der intermolekularen Kräfte kommt.¹³⁵ Leider lassen sich noch keine genaueren Aussagen treffen welcher Analyt mit welcher Matrix am besten desorbiert. Deswegen ist es notwendig, für jede neue Substanz nach einem „trial-and-error“-Verfahren eine neue Probenvorbereitung zu entwickeln, bei der auch das molare Verhältnis der Komponenten zueinander, sowie die Wahl des Lösungsmittels eine wichtige Rolle spielen. In folgendem Schema sind die für Polymere häufig verwendeten Matrixsubstanzen aufgelistet:



Schema 6

Die durch den Laserpuls erzeugten Ionen werden in einem anliegenden starken elektrischen Feld beschleunigt und in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) nach ihrer Flugzeit getrennt. Die ionisierten Moleküle haben nach Durchlaufen des Spannungsgefälles die gleiche, definierte kinetische Energie:

$$E_{\text{Kin}} = U \cdot z = \frac{m \cdot v^2}{2}$$

E_{Kin}	kinetische Energie
U	Beschleunigungsspannung
z	Elementarladung
m	Ionenmasse
v	Ionengeschwindigkeit

Dies bedingt in der nachfolgenden Driftstrecke (Flugrohr des Massenspektrometers) unterschiedliche Flugzeiten in Abhängigkeit vom Masse-zu-Ladungsverhältnis. Nach dieser definierten Flugstrecke treffen die Ionen auf einen Detektor. Die Aufnahme des Detektorsignals in Relation zur Flugzeit ergibt das TOF-Massenspektrum, wobei sich die Zeitachse in ein Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) umrechnen lässt. Nach obiger Gleichung ergibt sich durch Substitution von $v = \frac{L}{t}$:

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot U}{L^2} \cdot t^2$$

L	Länge der Driftstrecke
t	Flugzeit des Ions

In der Praxis wird das Massenspektrometer mit Hilfe von Standards kalibriert, indem die gemessenen Flugzeiten den bekannten Masse-zu-Ladungsverhältnissen zugeordnet werden. Flugzeitgeräte arbeiten gepulst, d.h. dass die Folge „Ionenerzeugung / Beschleunigung / Trennung“ in kurzen Zeitabständen wiederholt wird. Aufgrund dieses diskontinuierlichen Betriebsmodus lässt sich das TOF-Massenspektrometer besonders vorteilhaft mit dem ebenfalls gepulsten MALDI-Ionisierungsverfahren koppeln. Die weiteren Vorteile der MALDI-TOF-Methode liegen in der sehr hohen Transmission des Flugzeitmassenspektrometers (bis 100%) und in einem theoretisch nicht begrenzten Massenbereich. In Abbildung 26 ist der schematische Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers dargestellt.

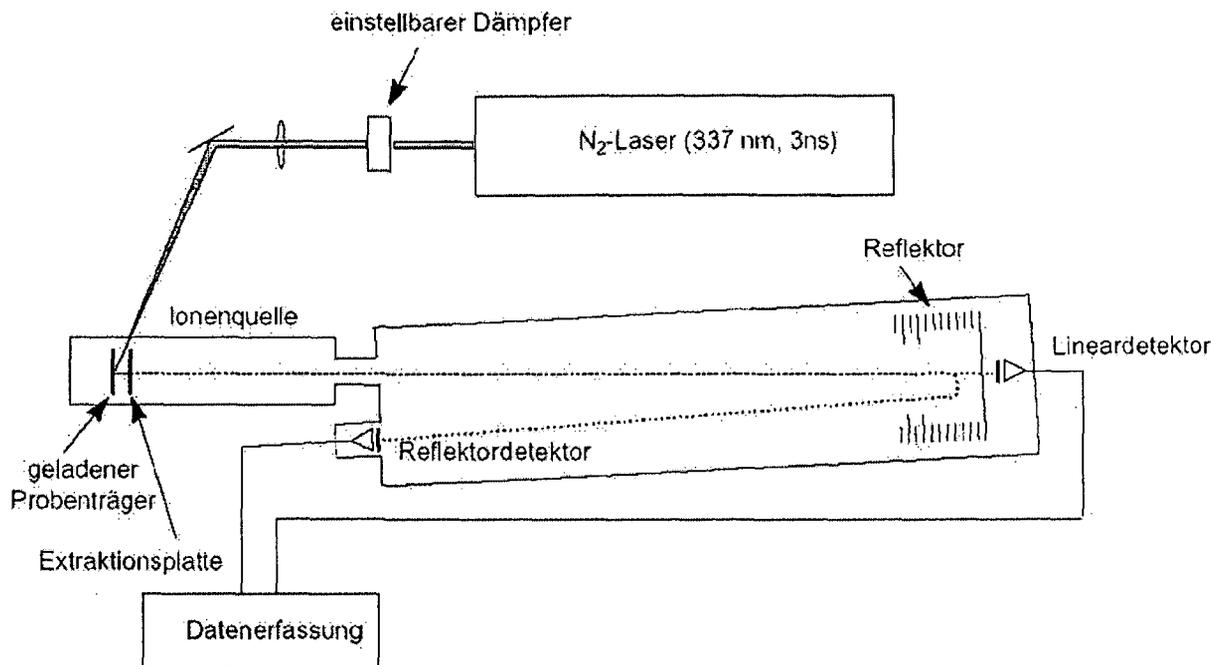


Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers

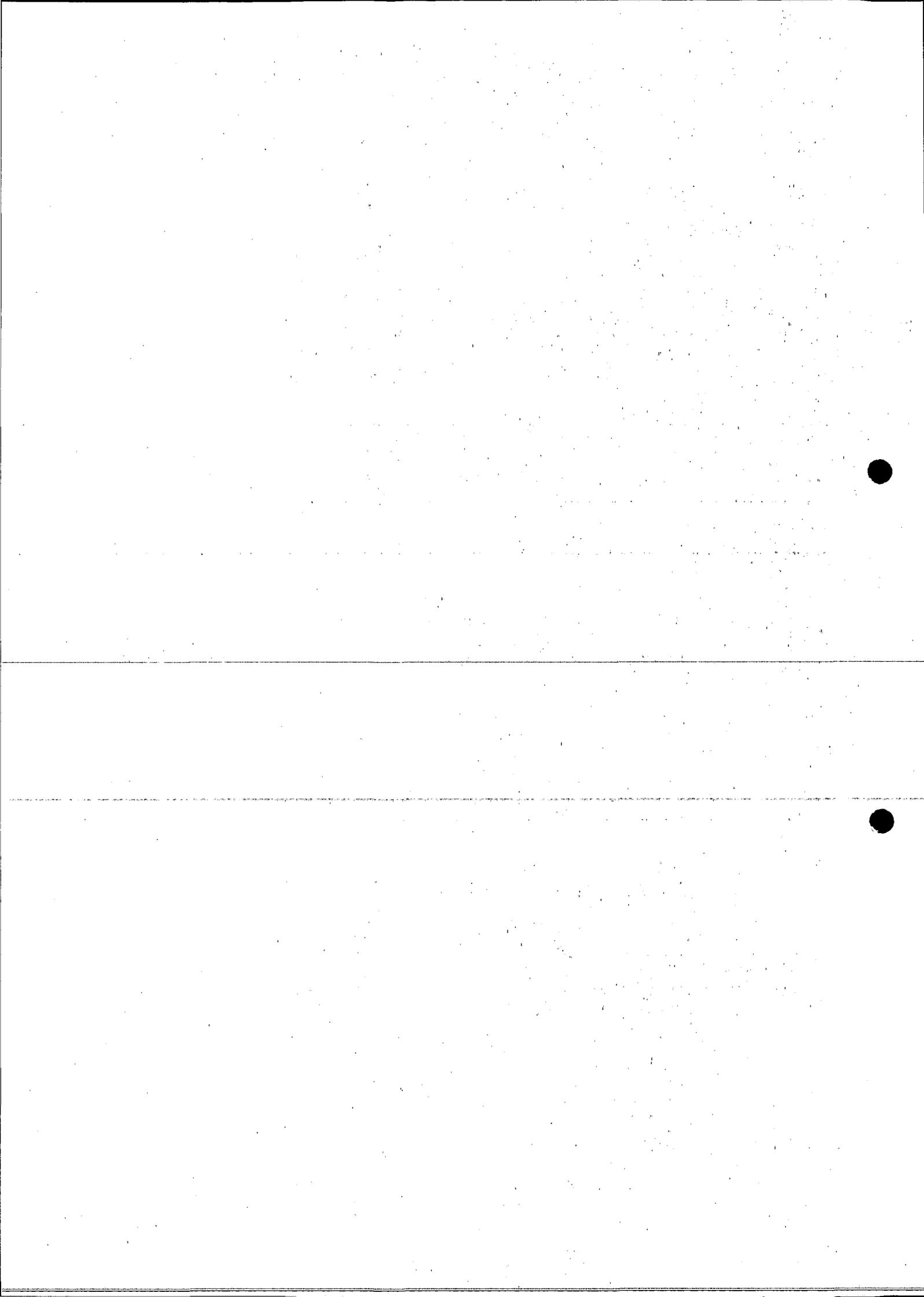
Flugzeitmassenspektrometer können im Linear- oder im Reflektorbetrieb eingesetzt werden. Der lineare Messmodus ist die einfachste Konfiguration eines Flugzeitmassenspektrometers. Dabei treffen die Ionen nach ihrer Beschleunigung und Durchlaufen der Driftstrecke auf einen am Ende des Flugrohrs befindlichen Detektor. Der Vorteil des Linearmodus besteht darin, dass ein Zerfall von Ionen nach der Beschleunigung keinen Einfluss auf das erhaltene Massenspektrum hat, da sich die Geschwindigkeit der Bruchstücke nach dem Zerfall nicht wesentlich ändert und sie so zum gleichen Zeitpunkt am Detektor ankommen, an dem auch das intakte Mutterion angekommen wäre. Die praktische Beschränkung des Linearmodus ist die relativ niedrige Auflösung, wofür eine Kombination experimenteller Faktoren wie z.B. der Zeitpunkt der Ionenerzeugung, die anfängliche Energieverteilung und die Coulombabstoßung verantwortlich sind.

Die durch die Energieverteilung der Ionen bedingte Auflösung kann durch die Anwendung eines Ionenreflektors deutlich verbessert werden. Der vor dem Lineardetektor angeordnete Reflektor besteht aus einem entgegengerichteten, leicht gewinkelten elektrischen Feld, das etwas höher als das Beschleunigungspotential eingestellt ist. Die Ionen dringen in den Reflektor ein, bis sie ihre kinetische Energie

vollständig abgebaut haben, werden anschließend umgelenkt und auf dem Reflektordetektor weiter beschleunigt. Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis, aber größerer kinetischer Energie dringen tiefer in das Reflektionsfeld ein und verzögern ihre Ankunft auf dem Reflektordetektor im Vergleich zu Ionen, die eine kleinere kinetische Energie besitzen. Dadurch werden die Ionen auf dem Reflektordetektor fokussiert und die Auflösung sowie die Massengenauigkeit gesteigert. Bei dieser Messanordnung geht aber der Vorteil der hohen Empfindlichkeit der Flugzeitmassenspektrometer verloren, da die vor dem Reflektor zerfallenen Ionen nicht detektiert werden können.

Mit der MALDI-TOF-Methode wurden mittlerweile Polymere im Molmassenbereich bis zu knapp 1.500.000 g/mol charakterisiert.¹³⁸ In der Regel ist die MALDI-TOF-Massenspektrometrie im Bereich der kleinen Molekulargewichte ($< 10^4$ g/mol) in der Lage, die genauen Massen der einzelnen Polymerketten innerhalb ihrer Massenverteilung nachzuweisen. Dies gestattet eine direkte Charakterisierung der Wiederholungseinheit und der Endgruppen. Zusätzlich ermöglicht die Auswertung der Spektren in diesem Bereich sowie in dem höheren, unaufgelösten Bereich die Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w . Mehrere klassische Polymere wie Polystyrol,^{139,140} Polyethylenglykol,^{137,140,141} Polymethylmethacrylat^{140,142} wurden mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie systematisch untersucht, und die daraus berechneten Molekulargewichte zeigen im Falle von engen Verteilungen eine gute Übereinstimmung mit den durch konventionelle Methoden erhaltenen Werte.¹⁴³ Wenn die Polydispersität einen Wert von ca. 1,2 erreicht, unterscheiden sich die mit MALDI und GPC gemessenen Molmassenmittelwerte jedoch um bis zu 20%. Bei breiteren Verteilungen liefern MALDI-Spektren unzuverlässige M_n - und M_w -Werte, welche viel kleiner als die durch konventionelle Methoden erhaltenen Werte sind.¹⁴³

Trotz dieser Einschränkung bei der Ermittlung von Molekulargewichtsmittelwerten ist die MALDI-Methode eine wertvolle und notwendige Ergänzung zu etablierten Methoden der Polymeranalytik geworden. Gegenüber diesen weist MALDI-MS fünf wesentliche Vorteile auf, die in einer kurzen Analysendauer (nach vollendeter Probenvorbereitung), in minimalem Substanzbedarf und in der hohen



Massengenauigkeit, -auflösung sowie -reproduzierbarkeit begründet sind.¹³⁵ Auf Grund dieser Vorteile und der Fülle der gelieferten Informationen stellt MALDI-MS eine wertvolle Ergänzung zu den konventionellen Methoden der Polymercharakterisierung dar. Da der Desorptions- und Ionisierungsprozess aber noch weitgehend ungeklärt ist, stellt jedes neue Polymersystem ein neues Problem dar. Daher kann von einer Routineanwendung der MALDI-MS in der Polymeranalytik noch keine Rede sein.

An den, in dieser Arbeit eingesetzten, Polymertypen, den Polyetherketonen und Polyisobutylenen, wurden bereits MALDI-TOF-MS-Experimente durchgeführt. Laut Literatur^{144,145,146} verläuft die Analyse der polaren Polyetherketone mit Dithranol, HABA oder TFA als Matrices ohne größere Probleme. Bis ins Jahr 2000 gelang es keiner Arbeitsgruppe MALDI-TOF-Massenspektren von dem sehr unpolaren und schwer ionisierbaren Polyisobutylen aufzunehmen. Danach gelang Keki et. al.¹⁴⁷ mit Hilfe einer Dithranol/AgTFA-Matrix OH-telecheler Polyisobutylene zu vermessen. Mittels dieser Matrix gelang dieser Gruppe im Jahr 2002¹⁴⁸ auch die Analyse Olefin- und Epoxy- telecheler Polyisobutylene. Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von Olefin- und Chlor-telechelen Polyisobutylenen wurde vor kurzem von Nonidez et. al.¹⁴⁹ durch Sulfonierung der Endgruppen mittels Acetylsulfat entwickelt.

In dieser Arbeit wurden die Massen der hergestellten OH- und F-telechelen Polyetherketone 6a und 8a mittels MALDI-TOF in einer trans-3-(3-Indolylacrylsäure-Matrix bestimmt.

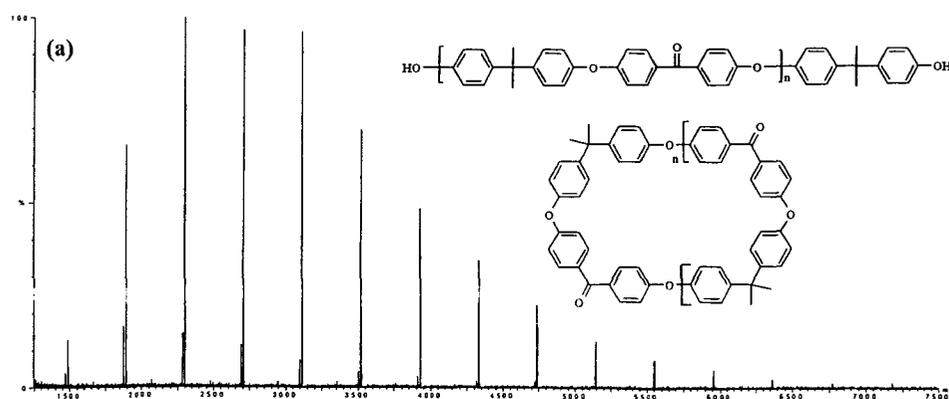


Abbildung 27: MALDI-TOF-Massenspektrum von OH-telechelem PEK 6a

In Abbildung 27 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum des OH-telechelen Polyetherketons **6a** gezeigt. Hierbei sind 2 Hauptserien eindeutig zu erkennen: Die intensivere Serie mit m/z -Werten von 1891.74 Da, 2297.84 Da, 2703.95 Da, usw. kann als die K^+ -ionisierte Polymerserie $[6a \cdot K]^+$ mit den berechneten theoretischen m/z -Werten von den 1891.71 ($n=4$), 2297.86 Da ($n=5$), 2704.02 Da ($n=6$) identifiziert werden. Die Serie mit niedrigerer Intensität mit m/z -Werten von 1875.76 Da, 2281.87 Da, 2687.92 Da, usw. kann als die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[6a \cdot Na]^+$ mit den berechneten theoretischen m/z -Werten von 1875.73 Da ($n=4$), 2281.89 Da ($n=5$), 2688.05 Da ($n=6$) identifiziert werden. Der Abstand zwischen den einzelnen Signalen entspricht dem m/z -Wert von 406.15, der Masse einer Repetiereinheit.

Zusätzlich zu den 2 Hauptserien ist eine niedrig intensive Nebenserie mit m/z -Werten von 1241.59 Da, 1647.69 Da, 2053.80 Da, usw. zu beobachten, welche als die cyclischen Nebenprodukte mit den berechneten theoretischen m/z -Werten von den 1241.50 Da ($n=3$), 1647.62 Da ($n=4$), 2053.77 Da ($n=5$) identifiziert werden können.

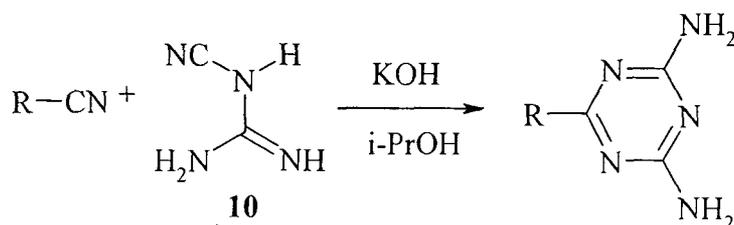
Das Fehlen weiterer Massenserien bestätigt das Ergebnis der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, dass ein Polyetherketon mit definierten OH-Endgruppen hergestellt wurde.

Die aus den Intensitäten der Serien errechneten Molekulargewichte von $M_w=3102.60$ g/mol (K^+ -Serie) und 3676.95 g/mol (Na^+ -Serie) sind stark unterschiedlich. Dies ist ein Zeichen dafür, dass Massendiskriminierung auftritt, welche auf z.B. starke Abhängigkeit der Ionisierbarkeit vom Polymerisationsgrad zurückgeführt werden kann. Daher eignet sich MALDI-TOF-Massenspektroskopie, bei den relativ hoch polydispersen Polyetherketonen, nicht zur Bestimmung der durchschnittlichen Molekülmassen oder der Polydispersität.

Das Massenspektrum des PEK-F **8a** liefert ein vergleichbares Ergebnis zum PEK-OH **6a**. (z.B. $[8a \cdot Na]^+$ für $n=3$: $m/z_{\text{gefunden}}=1459.62$ Da, $m/z_{\text{berechnet}}=1459.51$ Da)

2.2 Synthese von 2,4-Diaminon-[1,3,5]triazin-telechelen Polyetherketonen

Die einfachste Methode um 2,4-Diamino-[1,3,5]triazine herzustellen ist der Umsatz des korrespondierenden Nitrils mit Dicyandiamid (**10**) in Anwesenheit von KOH in aliphatischen Alkoholen wie Isopropanol²⁶ oder Pentanol¹⁵⁰ als Lösungsmittel.



Schema 7

In dieser Arbeit wurden alle 2,4-Diaminotriazine analog zu einer Vorschrift von Sijbesma *et al.*²⁶ in Isopropanol als Lösungsmittel hergestellt.

Zur Endgruppenmodifizierung der OH- und F-telechelen PEK mit 2,4-Diaminotriazinen wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt:

Endgruppenmodifizieren der PEK mit aromatischen Nitrilen und direkter Aufbau des 2,4-Diaminotriazin am Polymer

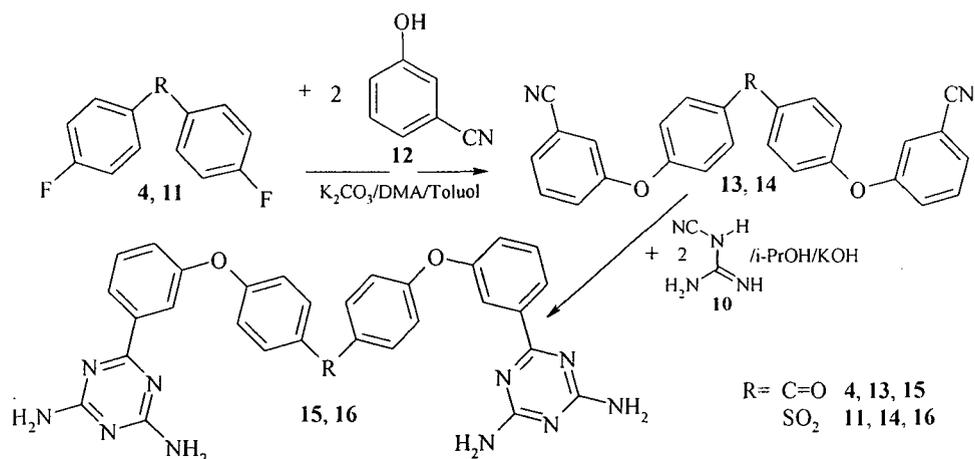
Herstellung von kopplungsfähigen 2,4-Diaminotriazinsubstraten und nachfolgende Kondensation mit den vorhandenen OH- und F-terminierten Polyetherketonen.

2.2.1 Endgruppenfunktionalisierung durch Diaminotriazinaufbau am Polyetherketon

Bevor die Endgruppenmodifikationen am Polyetherketon durchgeführt wurden, wurden die Modellsubstanzen **15** und **16** hergestellt, um Informationen über die Reaktionsführung und spätere Strukturaufklärung zu gewinnen. Weiters wurde 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (**18**) als chloroformlösliche Modellverbindung hergestellt, um in späterer Folge Studien der Bindungsstärke durch ¹H-NMR-Titrationen in CDCl₃ durchführen zu können.

2.2.1.1 Synthese von 2,4-Diaminotriazinmodellverbindungen

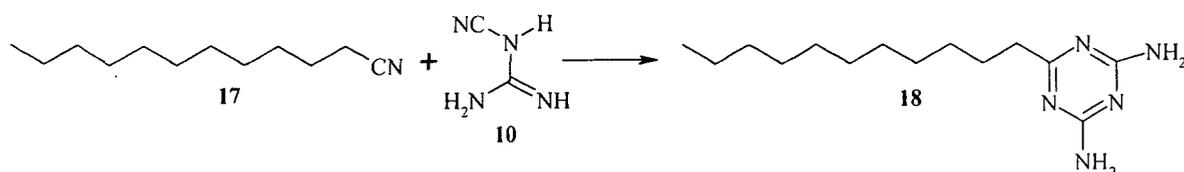
2.2.1.1.1 Synthese von 4,4'-Bis-[3-(2,4-Diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]-benzophenon (15) und -diphenylsulfon (16)



Schema 8

Zur Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon (4) bzw. Bis-(4-fluorophenyl)-sulfon (11) zum den entsprechenden Modellnitrilen 13 bzw. 14 wird bewusst das stärkere Nukleophil 3-Cyanophenol (12) eingesetzt. Der M/I-Effekt der Nitrilgruppe würde in ortho- oder para-Stellung zur CN-Gruppe zu einer Verringerung der Nukleophilie der Phenolatfunktionalität führen, während er in meta-Stellung die negative Ladung stärker am Sauerstoff lokalisiert. Die Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon (4) bzw. Bis-(4-fluorophenyl)-sulfon (11) mit 3-Cyanophenol (12) erfolgt analog zur Polyetherketonpolykondensation in absoluten DMA. Verbindungen 13 bzw. 14 können dabei nach chromatographischer Reinigung als weiße, klebende Feststoffe in 59% bzw. 63% Ausbeute erhalten werden. Die Dinitrile 13 bzw. 14 werden anschließend mit Dicyandiamid (10) und KOH in Isopropanol zu den Modellverbindungen 15 bzw. 16 umgesetzt und als hellbraune Kristalle in 76% bzw. 83% Ausbeute erhalten.

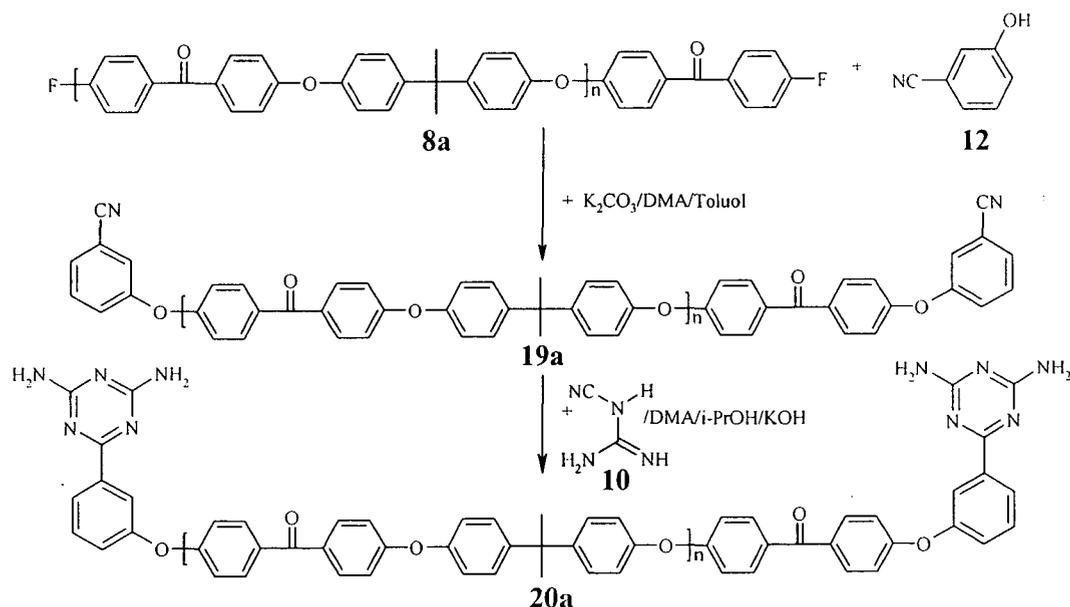
2.2.1.1.2 Synthese von 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)



Schema 9

Durch Umsatz von Dodecansäurenitril (17) mit Dicyandiamid (10) in Isopropanol wird das ausfallende 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18) nach 24 Stunden in 40% Ausbeute als weißes, kristallines Pulver isoliert. 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18) besitzt eine gute Chloroformlöslichkeit und ist daher für den Einsatz bei ¹H-NMR-Titrationsexperimenten gut geeignet.

2.2.1.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelnen Polyetherketonen aus CN-telechelnen Polyetherketonen



Schema 10

Die Synthese des CN-telechelnen Polyetherketons (PEK-CN) 19a erfolgt analog zur Synthese des Modellnitriles 13 unter den Bedingungen der Polyetherkondensation in DMA. Das PEK-CN 19a kann nach Fällen in Methanol in einer Ausbeute von 79% als weißes Pulver erhalten werden. Details der Charakterisierung sind in Tabelle 2 (Seite 47) enthalten. Sowohl ¹³C-NMR-Spektroskopie als auch MALDI-TOF-Massenspektroskopie bestätigen die vollständige und eindeutige Umwandlung der F-

Endgruppe zum gewünschten PEK-CN **19a**. In Abbildung 28 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Polymer **19a**, mit einer vollständigen Zuordnung der Signale der Repetiereinheit und der Endgruppen abgebildet.

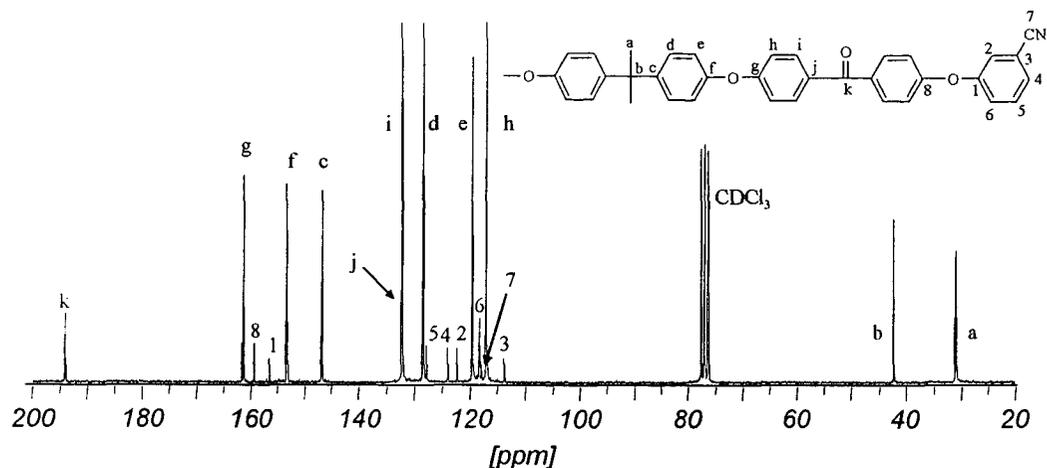


Abbildung 28: ^{13}C -NMR-Spektrum von CN-telechelem PEK **19a**

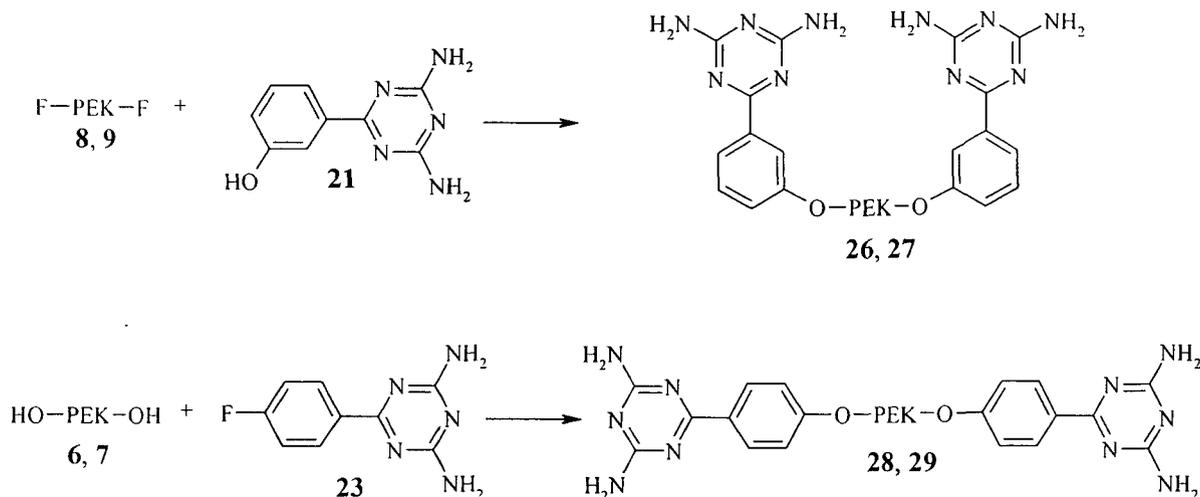
Der Aufbau von 2,4-Diaminotriazinen erfolgt im Allgemeinen in absolutem 2-Propanol oder 1-Pentanol. Polyetherketone sind aber in reinen Alkoholen unlöslich. Ein erster Versuch den 2,4-Diaminotriazinring am PEK-CN **19a** in reinem DMA aufzubauen scheiterte sowohl bei 120°C als auch bei Siedetemperatur, und das CN-telechele Polyetherketon **19a** wurde ohne Nebenprodukte wieder gewonnen.

Es zeigte sich, dass Polyetherketone bei Siedetemperatur in Mischungen aus 70% DMA und 30% 2-Propanol vollständig löslich sind. Es konnte jedoch beim Umsatz des CN-terminierten Polyetherketons **19a** mit Dicyandiamid (**10**) und KOH unter diesen Bedingungen selbst nach 5 Tagen bei Siedetemperatur keine vollständige Endgruppentransformation erreicht werden. Daher eignet sich diese Strategie nicht zum quantitativen Aufbau von 2,4-Diaminotriazinen auf Polyetherketonen.

2.2.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen durch Kondensation mit 2,4-Diaminotriazinbausteinen

Da aromatische 2,4-Diaminotriazine gut in DMA löslich sind, stellt der direkte Umsatz von F- oder OH- telechelen Polyetherketonen mit kondensierbaren 2,4-Diaminotriazinsubstraten eine erfolversprechende Strategie zur Synthese von 2,4-

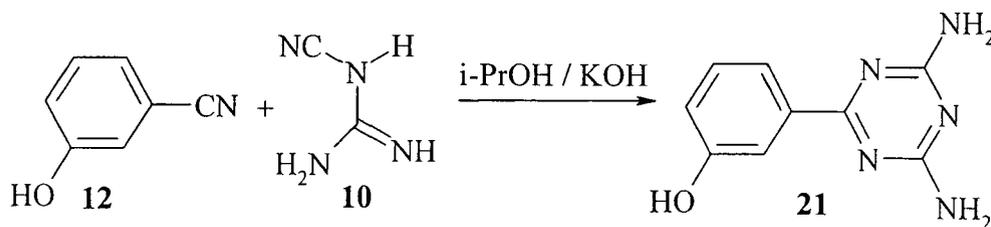
Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen dar. Daher wurden die in Schema 11 dargestellten Strategien gewählt:



Schema 11

2,4-Diaminotriazine sind funktionelle Gruppen mit einem ausgeprägten I⁻ und M⁻ Effekt. Aus denselben Überlegungen wie bei Modelltriazin **15** wird daher zur Umsetzung von PEK-F das stärkere Nukleophil 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**) eingesetzt. Für die nukleophile Substitution am 6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (**23**) durch PEK-OH ist jedoch eine Aktivierung des nukleophilen Zentrums durch Substitution in para-Stellung nötig.

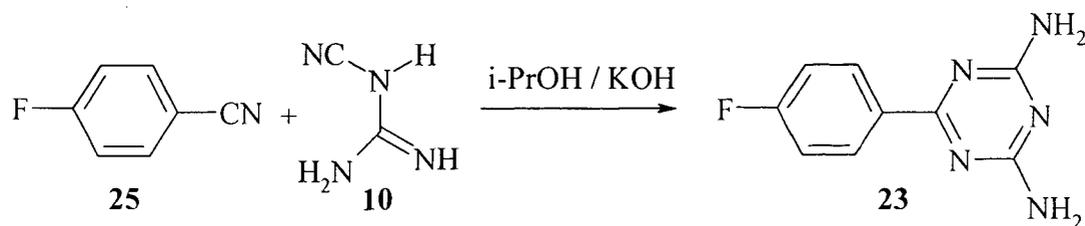
2.2.2.1 Synthese von kondensierbaren 2,4-Diaminotriazinbausteinen



Schema 12

3-Cyanophenol (**12**) wird mit Dicyandiamid (**10**) in Isopropanol mit KOH bei Siedetemperatur umgesetzt. Im Unterschied zu anderen 2,4-Diaminotriazinsynthesen ist in diesem Fall ein zusätzliches Equivalent an KOH einzusetzen, um die phenolische OH-Gruppe vollständig zu deprotonieren. Nach vollständigem Umsatz erhält man 3-

(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**) durch Ausfällen mit konz. Schwefelsäure und Umkristallisieren aus einem 2-Propanol/Wasser Gemisch in einer Ausbeute von 57% als weißes kristallines Pulver.

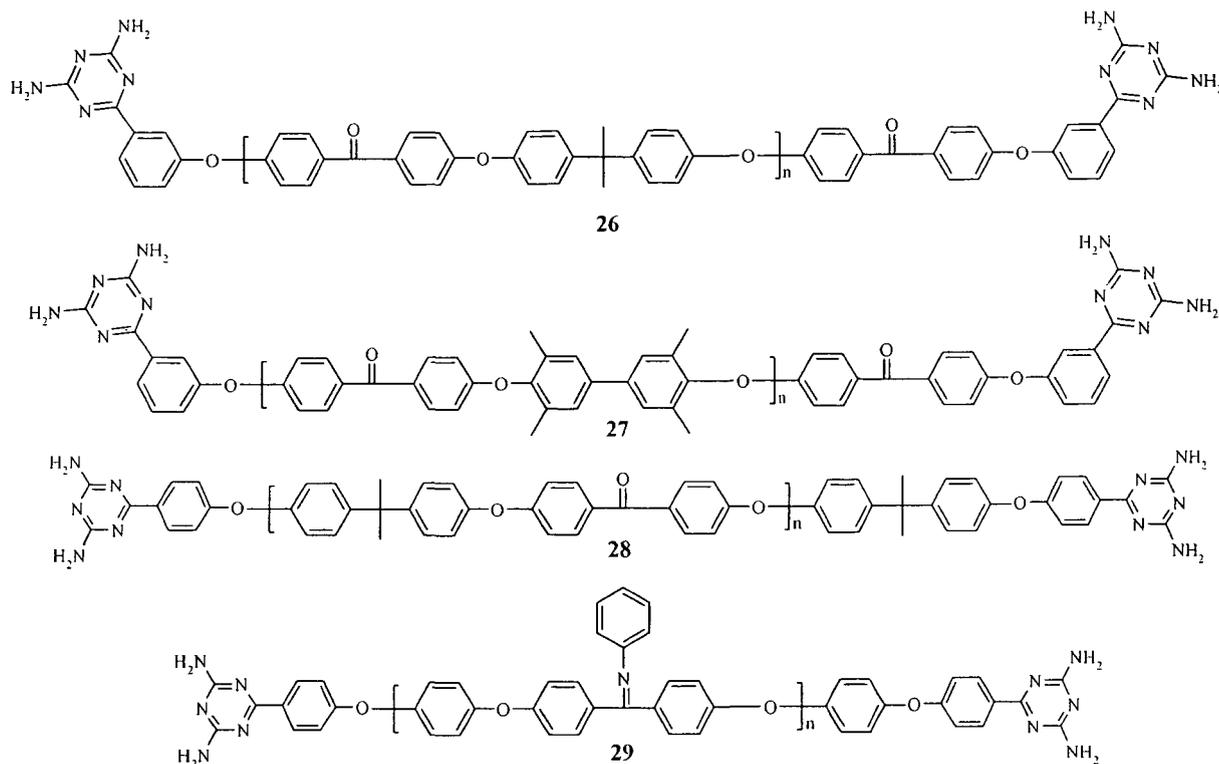


Schema 13

6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (**23**) wird analog zu 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**), aus 4-Fluorobenzonitril (**25**) und Dicyandiamid (**10**) in 2-Propanol hergestellt. Das reine Produkt **23** fällt direkt aus der Reaktionslösung aus und wird nach Waschen mit Wasser in 86% Ausbeute als weißes kristallines Pulver erhalten.

2.2.2.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen

Durch das Umsetzen von 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**) mit F-telechelen Polyetherketonen **8** und **9**, bzw. von 6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (**23**) mit OH-telechelen Polyetherketonen **6** und **7** unter Polykondensationsbedingungen in DMA und anschließendem Fällen der Polymere in Methanol erhält man quantitativ 2,4-Diaminotriazin-telechele Polyetherketone (**26-29**). In Schema 14 sind alle, auf diese Weise erhaltenen 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone (**26-29**) aufgelistet.



Schema 14

In Tabelle 2 sind alle hergestellten CN- und 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone (**19a**, **26-29**), charakterisiert durch Gelpermeationschromatographie (GPC), inherenter Viskosität (η_{inh}) und Glasübergangstemperatur (T_g) aufgelistet.

Tabelle 2: Hergestellte telechele Polyetherketone

Polymer	Parameter		Ausbeute	Charakterisierung			
	Edukt	Endgruppe		Mn, GPC	Mw/Mn, GPC	η_{inh} , [dL/g]	T_g [°C]
CN-telechele PEK's aus F-telechelen PEK's							
19a	8a	12	79%	4000	2.2	0.12	148
Triazin-telechele PEK's aus F-telechelen PEK's							
26a	8a	21	82%	4000	2.2	0.11	159
26b	8b	21	95%	18600	2.2	0.40	155
27a	9a	21	95%	4700	2.4	0.13	152
27b	9b	21	95%	20300	2.3	0.39	155
Triazin-telechele PEK's aus OH-telechelen PEK's							
28a	6a	23	65%	4100	2.1	0.12	159
28b	6b	23	75%	20000	2.5	0.40	157
28c	6c	23	87%	32300	2.3	0.43	154
29a	7a	23	90%	3500	2.2	0.10	160
29b	7b	23	93%	15300	2.3	0.18	161

(a) inherente Viskosität

In allen ^{13}C -NMR-Spektren der hergestellten 2,4-Diaminotriazininterminierten Polyetherketone mit einem Molekulargewicht kleiner als 3000g/mol konnten neben den Hauptsignalen der Repetiereinheit auch eine vollständige Zuordnung der Endgruppen vorgenommen werden. In keinem Spektrum sind noch Signale der Endgruppen der Ausgangspolymere bzw. Signale eventueller Seitenreaktionen zu sehen. Dies bestätigt die Vollständigkeit der Endgruppentransformation. In Abbildung 29 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Polymer 28a, mit einer vollständigen Zuordnung der Signale der Repetiereinheit und der Endgruppen abgebildet. Die typischen Resonanzen der 2,4-Diaminotriazin-Endgruppe sind bei 167ppm und 171ppm zu sehen.

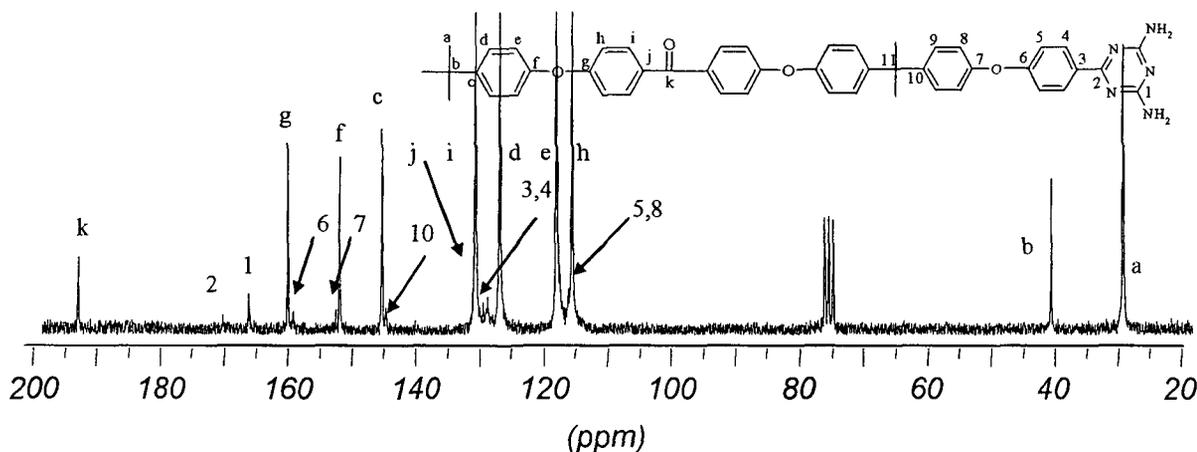
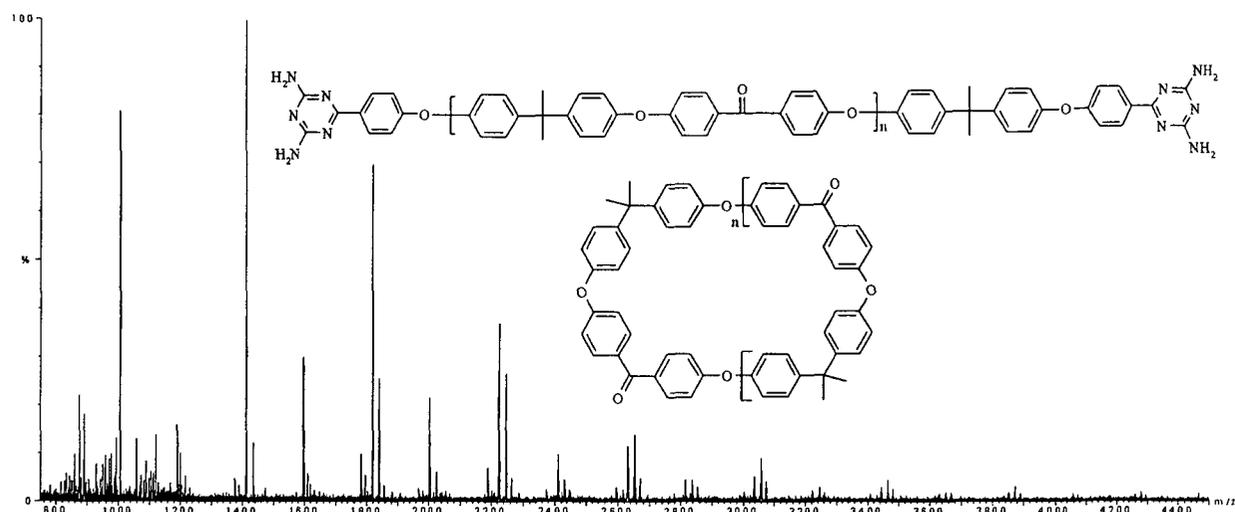


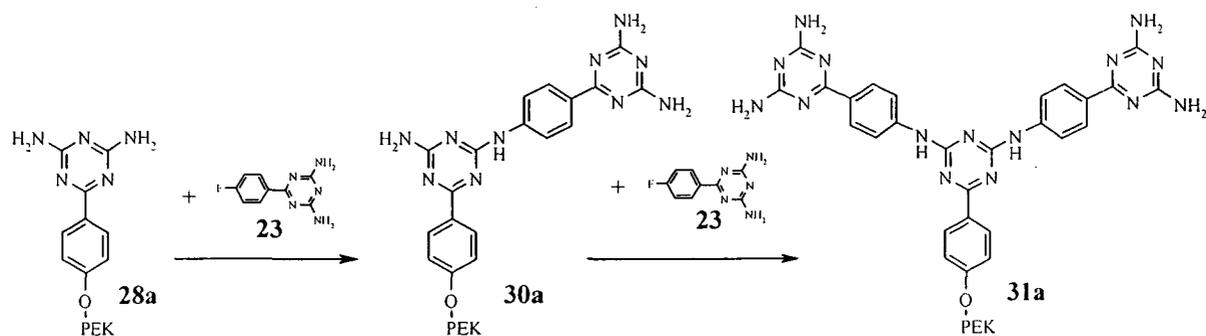
Abbildung 29: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,4-Diaminotriazin-telechelem Polyetherketon 28a

Zur vollständigen Charakterisierung wurden von Polymer 26a und Polymer 28a MALDI-TOF-Massenspektren aus einer trans-3-(3-Indolyl)acrylsäure-Matrix aufgenommen. In Vergleich zu den Aufnahmen der OH- und F-telechelen Polyetherketone, zeigte sich, dass das Desorptions- und Ionisationsverhalten der 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone viel stärker von der verwendeten Laserenergie bei der Desorption abhängt. Da vor allem höhere Molekulargewichte bei PEK-Triazinien kaum mehr desorbieren bzw. ionisieren sind keine sinnvollen Aussagen über die Polydispersität und die durchschnittlichen Molekulargewichte der gemessenen Proben möglich. In Abbildung 30 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum des 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketons 28a abgebildet.

Abbildung 30: MALDI-TOF-Massenspektrum von 2,4-Diaminotriazin-telechelem PEK **28a**

In diesen MALDI-TOF-Massenspektren sind einige Signalserien zu sehen. Die intensivste Signalserie mit m/z -Werten von z.B. 1411.60 Da, 1817.75 Da, 2223.91 Da, usw. kann als die H^+ -ionisierte Polymerserie $[28a \cdot H]^+$ mit den berechneten theoretischen m/z -Werten von den 1411.58 Da ($n=2$), 1817.73 Da ($n=3$), 2223.89 Da ($n=4$) identifiziert werden. Auch die entsprechenden Signale der K^+ -ionisierte Polymerserie $[28a \cdot K]^+$ (z.B. $n=4$: $m/z_{\text{berechnet}}=2261.85$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2261.81$ Da) und der Na^+ -ionisierten Polymerserie $[28a \cdot Na]^+$ (z.B. $n=4$: $m/z_{\text{berechnet}}=2245.87$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2245.90$ Da) sind vorhanden. Diese Serien weisen eindeutig das Vorhandensein des gewünschten Polymers **28a** nach. Zusätzlich fehlen jegliche Signale, die auf das Ausgangspolymer **6a** hinweisen (Abbildung 27, Seite 39), welches auf die Vollständigkeit des Umsatzes schließen lässt.

Zusätzlich zu diesen Hauptsignalen sind aber noch weitere Signalserien vorhanden. Die Serie mit m/z -Werten von 1596.66 Da, 2002.85 Da, 2408.92 Da, usw. kann als Hinweis auf die in Schema 15 dargestellte Nebenreaktion interpretiert werden:



Schema 15

Die H^+ -ionisierte Polymerserie des Nebenproduktes **30a**, welches aus der Reaktion des PEK-Triazin **28a** mit einem zusätzlichen Molekül an 2,4-Diaminotriazin **23** entsteht, hat berechnete theoretische m/z -Werten von 1596.65 Da ($n=2$), 2002.80 Da ($n=3$), 2408.96 Da ($n=4$)... Auch die entsprechende Na^+ -ionisierte Polymerserie $[30a \cdot Na]^+$ kann identifiziert werden (z.B. $n=3$: $m/z_{\text{berechnet}}=2024.79$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2024.84$ Da). Wenn ein nukleophiler Angriff der Amingruppen des PEK-Triazin **28a** am nukleophilen Zentrum des 6-(4-Fluoro-phenyl)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (**23**) möglich ist, so ist aus theoretischer Sicht auch die Addition eines zweiten Triazines **23** möglich. Entsprechende Signale der H^+ -ionisierten Polymerserie $[31a \cdot H]^+$ mit zwei zusätzlich addierten Triazinen wurden identifiziert. (z.B. $n=3$: $m/z_{\text{berechnet}}=2187.87$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2187.92$ Da).

Der Versuch diese Nebenreaktion über ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu detektieren scheitert. Wird reines 6-(4-Fluoro-phenyl)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (**23**) unter Polykondensationsbedingungen in DMA für 48 Stunden bei $165^\circ C$ erhitzt und nach Abdampfen des Lösungsmittels der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht, ist nur das reine Ausgangsprodukt **23**, ohne weitere Nebenprodukte zu identifizieren. Dies bestätigt, dass diese Nebenreaktion nur in sehr geringem Ausmaß (< 10 Mol%), unterhalb der Nachweisgrenze des ^{13}C -NMR-Spektrometers, auftritt.

Auf spätere Untersuchungen des supramolekularen Verhaltens der 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone sollte diese Nebenreaktion wenig Einfluss haben, da die entstehenden Produkte auch in der Lage sind entsprechend komplementäre Wasserstoffbrücken auszubilden.

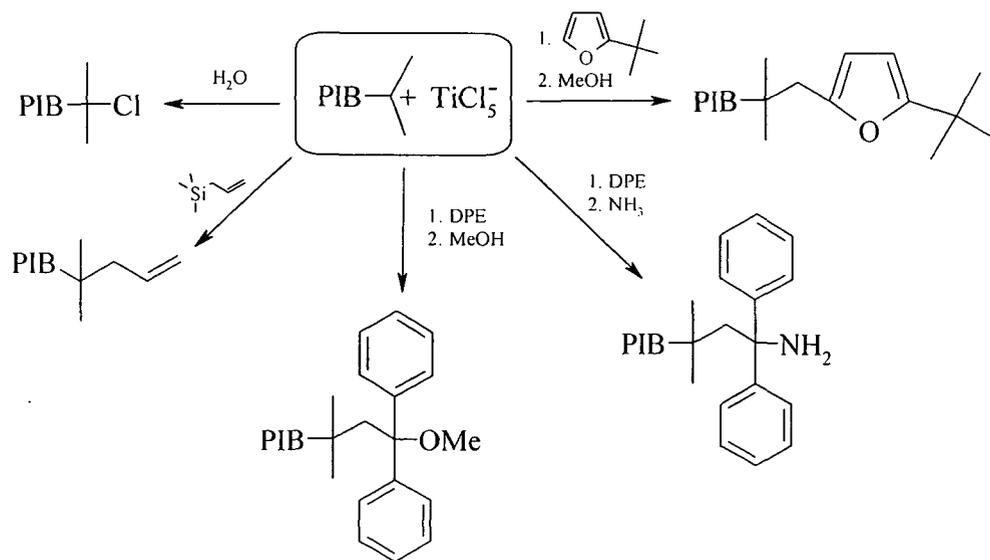
Die MALDI-TOF-MS-Untersuchung von 2,4-Diaminotriazin-telechelemm Polyetherketon **26a**, welches aus PEK-F **8a** und 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**) gewonnen wird, liefert vergleichbare Ergebnisse. Auch hier kann die oben entdeckte Nebenreaktion nachgewiesen werden. Bei einem intramolekularen Angriff einer Amin-Gruppe einer 2,4-Diaminotriazin-Endgruppe an eine F-Endgruppe führt dies in diesem Fall zur Ausbildung von cyclischen Nebenprodukten, bei intermolekularem Angriff zu einer Verdoppelung des Molgewichtes, welche aber in der GPC nicht detektiert wurde.

Da einerseits die Herstellung des 6-(4-Fluoro-phenyl)-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (**23**) mit besseren Ausbeuten möglich ist, als die Herstellung des 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (**21**), und andererseits die durch MALDI-TOF-MS identifizierte Nebenreaktion bei der Herstellung der 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone, ausgehend von PEK-OH keinen negativen Einfluss auf die späteren supramolekularen Untersuchungen hat, wurden alle supramolekularen Untersuchungen mit 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen, ausgehend von OH-telechelen Polyetherketonen durchgeführt.

3 Synthese telecheler Polyisobutylene

Die heutigen Techniken zur lebenden kationischen Polymerisation von Isobutylen zu Polyisobutylen wurde von Kennedy *et al.*^{108,109} in den 80er Jahren entwickelt. Im Prinzip können zwei unterschiedliche Strategien angewendet werden um einheitlich endgruppenfunktionalisierte Polyisobutylen herzustellen.

Beim direkten Quenchen des lebenden kationischen Polyisobutylenendes mit funktionellen Nucleophilen entstehen in einer „one-pot“-Reaktion quantitativ endgruppenfunktionalisierte Polyisobutylen. Dafür stehen aber nur eine geringe Anzahl von möglichen Quenchreagenzien wie z.B. Diphenylethylene¹⁵¹, Furane¹²³ oder Allyltrimethylsilane¹¹² zu Verfügung wodurch nur eine limitierte Anzahl an funktionalisierten Polyisobutylenen erhalten werden kann. Einige Beispiele sind in Schema 16 dargestellt.



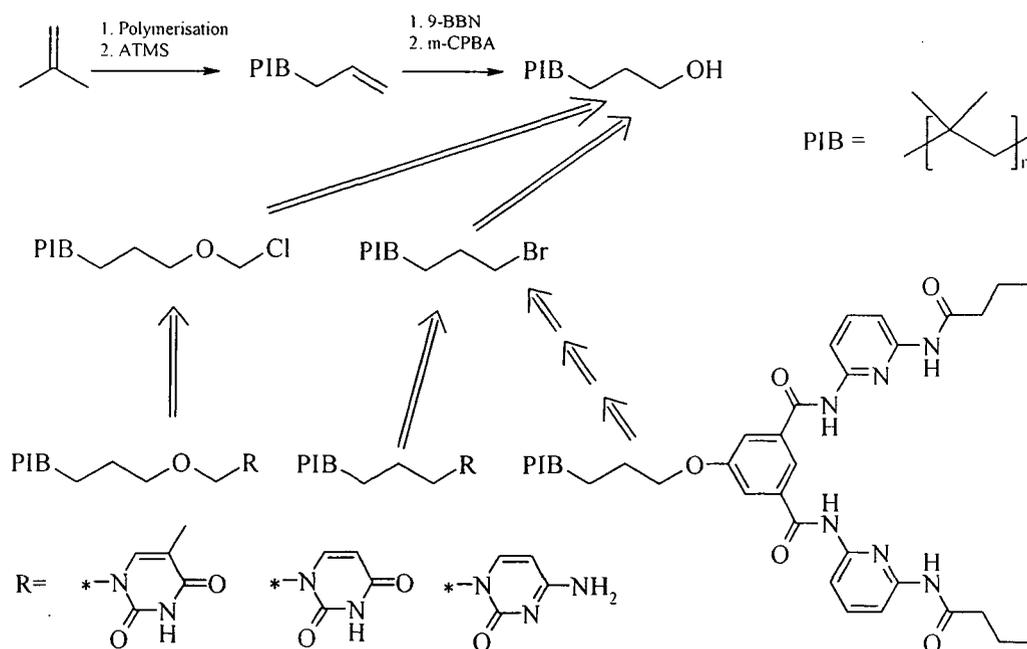
Schema 16

Der direkte Quench stellt aber zur Synthese von Nucleobasen- bzw. N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen keine umsetzbare Strategie dar, da diese sehr polaren Endgruppen unter Polymerisationsbedingungen nicht in dem bei der Polymerisation eingesetzten Lösungsmittelgemisch aus Methylenechlorid/Hexan löslich sind.

Die 2. Möglichkeit um quantitativ zu endgruppenfunktionalisierten Polyisobutylenen zu gelangen, stellt die Endgruppentransformation dar. Diese Strategie wird auch in

dieser Arbeit angewendet. Dabei steht das gesamte Spektrum der organischen Chemie zur Verfügung um diese Endgruppentransformationen durchzuführen. Eingeschränkt wird diese breite Reaktionspalette dadurch, dass nur Lösungsmittel in Frage kommen, in denen Polyisobutylen gut löslich ist. Weiters müssen die Endgruppentransformationen quantitativ und ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen, da es in der Praxis sehr schwer möglich ist, bei Polymerendgruppentransformationen entstehende Produkte von Edukten oder evtl. Nebenprodukten zu reinigen. Die gewählten Endgruppentransformationsreaktionen dürfen auch in keiner Weise mit dem Polymergrundkörper reagieren und bei diesem zu Polymerabbau oder Vernetzung führen.

Für die Herstellung der zu Untersuchenden supramolekular verknüpften Polyisobutylen-Polyetherketon pseudo-block-Copolymere ist es nötig die entsprechenden bivalenten endgruppenfunktionalisierten Polyisobutylenblöcke in einem Molmassenbereich von 3000-10000g/mol mit einer möglichst geringen Polydispersität zu synthetisieren.



Schema 17

Wie in Schema 17 dargestellt, gehen alle Strategien zur Synthese dieser Polyisobutylenblöcke von OH-telechelen bivalenten Polyisobutylenen (PIB-OH) aus. Diese synthetisiert man entsprechend der Literatur^{112,152} aus den entsprechenden Allyl-

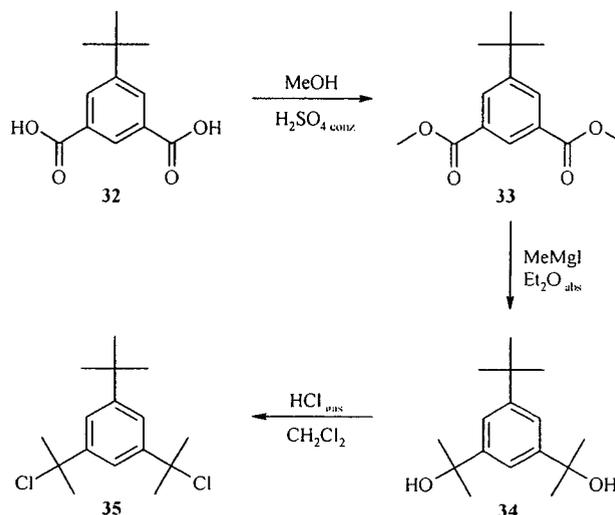
telechelen Polyisobutylenen (PIB-Allyl), welche direkt aus der lebenden kationischen Polymerisation von Isobutylen durch quenchen mit Allyltrimethylsilan¹¹¹ erhalten werden. Die in weiterer Folge benötigten Br-telechelen Polyisobutylene (PIB-Br) sind durch eine Appel-Reaktion¹²⁷ der PIB-OH mit CBr_4 /Triphenylphosphin zugänglich.

3.1 Synthese von Allyl-telechelen Polyisobutylenen

Als Starter für die lebende kationische Polymerisation von Isobutylen stellen tertiäre Chloride hervorragend geeignete Substanzen dar. Zur Herstellung von bivalenten Polyisobutylenen wird der bivalente Starter **35** aus 5-tert-Butyl-isophthalsäure (**32**) nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt.¹¹¹

3.1.1 Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (**35**)

Der bivalente Starter **35** wird aus 5-tert-Butyl-isophthalsäure (**32**) in einer dreistufigen Reaktion nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift von Faust *et al.*¹¹¹ dargestellt.



Schema 18

5-tert-Butyl-isophthalsäure (**32**) wird in Methanol mit konzentrierter H_2SO_4 unter Rückfluss verestert. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und 5-tert-Butyl-isophthalsäuredimethylester (**33**) in 88% Ausbeute erhalten.

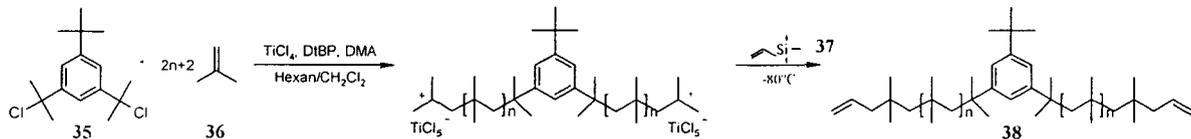
Zur Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-benzol (**34**) wird eine frisch bereitete Methylmagnesiumiodid-Lösung in absolutem Diethylether mit 5-tert-Butyl-isophthalsäuredimethylester (**33**) umgesetzt. Durch Hydrolyse wird der

entsprechende tertiäre Alkohol **34** gebildet, welcher durch Umkristallisieren aus Ethylacetat gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 88 % der Theorie.

1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-benzol (**34**) wird mit gasförmiger HCl in Dichlormethan hydrochloriert und das Reaktionsprodukt zweimal aus n-Hexan umkristallisiert, wobei die Temperatur 20°C nicht übersteigen darf. Man erhält 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (**35**) in 91% theoretischer Ausbeute.

Wichtig bei der Hydrochlorierung von **34** ist, dass das Produkt **35** während der gesamten Aufarbeitung keiner hohen Temperatur ausgesetzt wird, da es sonst zur Eliminierung von HCl kommt.

3.1.2 Synthese von Allyl-telechelen Polyisobutylenen



Schema 19

Die Synthese wird anhand einer gängigen Vorschrift^[11] in Hexan/Methylenchlorid durchgeführt, die 2,6-Di-tert-butylpyridin (DtBP) als „Protonenfänger“, Dimethylacetamid (DMA) als Ligand und Titantetrachlorid als Katalysator einsetzt. Als Quencher wird Allyltrimethylsilan (**37**, ATMS) eingesetzt, wodurch PIB-Allyl **38** erhalten wird.

Wie bei allen lebenden Polymerisationen ist auch bei dieser Reaktion das Molekulargewicht durch das Verhältnis von Starter zu Monomer steuerbar. Dieses Verhältnis stellt bei der lebenden kationischen Polymerisation gleichzeitig den durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) dar. Dieser lässt sich wie folgt aus dem gewünschten Molekulargewicht ($M_{\text{Zielpolymer}}$) errechnen:

$$(\text{DP}) = \frac{M_{\text{Zielpolymer}} - M_{\text{Startereinheit}} - 2 \times M_{\text{Allylendgruppe}}}{M_{\text{Isobutylen}}}$$

(DP)	DP des Zielpolymers
$M_{\text{Zielpolymer}}$	gewünschtes Molekulargewicht
$M_{\text{Startereinheit}}$	Molekulargewicht der Startereinheit
$M_{\text{Allylendgruppe}}$	Molekulargewicht der Allylendgruppe
$M_{\text{Isobutylen}}$	Molekulargewicht von Isobutylen

Sämtliche für die Polyisobutylen synthese verwendeten Apparaturen, werden in heißem Zustand zusammengebaut, über eine „Vakuumlíne“ evakuiert und mit Argon belüftet. Dies soll verhindern, dass weder Wasser noch Sauerstoff in den Polymerisationsvorgang eingreifen können. Die synthetisierten Polymere **38a-d** werden durch Umfällen in Aceton gereinigt und je nach Größe und dadurch gegebene Löslichkeit in einer Ausbeute von 80-95% der Theorie erhalten.

Bei der lebenden Polymerisation von Isobutylen (**36**) muss auf mehrere Faktoren geachtet werden. Wichtig ist einerseits die absolute Reinheit der eingesetzten Substanzen (Lösungsmittel und Reagenzien). Weiters spielt die Temperaturkonstanz während der Polymerisation eine wichtige Rolle. Zum einen bedingt eine hohe Reaktionstemperatur ($> -50^{\circ}\text{C}$) eine sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit, was zu niedrigem Polymerisationsgrad und hoher Polydispersität führen kann. Bei sehr niedrigen Temperaturen läuft die Polymerisierung jedoch sehr schnell ab. Dabei ist es möglich, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Ionisierung des Starters gleich oder geringer der Geschwindigkeitskonstante der Propagation (Kettenwachstum) ist. Dies führt zu sehr schnellem Wachstum bereits initiiertter Ketten, während ein Teil des Starters noch in seiner inaktiven Form vorliegt („dormant form“). Dieses führt ebenso zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung.

In Tabelle 3 sind alle hergestellten Allyl-telechelen Polyisobutylene **38a-d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 3: Hergestellte Allyl-telechelen Polyisobutylene

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung					
	Edukt	DP _{Th.}	M _{n, Th.}		M _{n, NMR}	M _{n, GPC}	M _w /M _{n, GPC}	M _{n, MALDI}	M _w /M _{n, MALDI}	T _g [°C]
38a	35	38	2431	81%	2150	2370	1.2	-(a)	-(a)	-68
38b	35	45	2823	91%	2599	2870	1.3	2048	1.1	-(a)
38c	35	57	3496	72%	3048	3150	1.3	-(a)	-(a)	-(a)
38d	35	184	10622	95%	9164	9210	1.2	-(a)	-(a)	-(a)

a nicht gemessen

Die mittleren Molekulargewichte lassen sich praktisch durch GPC durch Vergleich mit Polyisobutylenstandards, oder mittels ¹H-NMR-Spektroskopie aus dem Verhältnis der Endgruppenintegrale gegenüber den Polymerkettenintegralen bestimmen. Wie aus

Tabelle 3 hervorgeht gibt es im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Molekulargewicht ($M_{n, Th}$), welches sich aus dem Verhältnis des Starters zum Monomer ergibt und den durch 1H -NMR-Spektroskopie bzw. durch GPC analysierten durchschnittlichen Molekulargewichten ($M_{n, NMR}$ bzw. $M_{n, GPC}$). Es fällt auf, dass die durch die GPC bestimmten Molekulargewichte tendenziell etwas höher sind als jene, welche durch 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Eine mögliche Ursache liegt hierfür in der Eichung der GPC auf rein aliphatische Polyisobutylenstandards. Durch den Einsatz des relativ steifen, aromatischen Starters 35, kann dies, vor allem bei niederen Molekulargewichten zu einem höheren hydrodynamischen Volumen führen, welches die leicht erhöhten Molekulargewichte in der GPC erklären würden.

In Abbildung 31 ist ein typisches 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Allyl-telechelen Polyisobutylen 38a, mit einer Zuordnung aller Signale abgebildet.

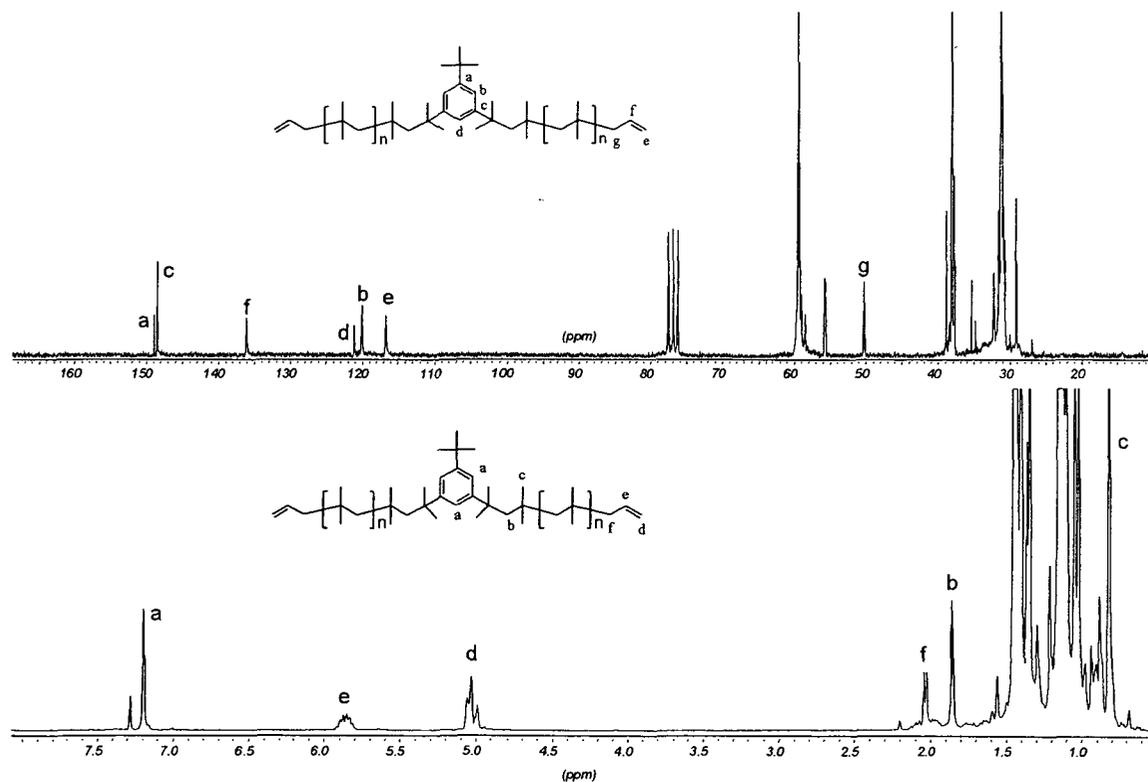


Abbildung 31: 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Allyl-telechelen Polyisobutylen 38a

Zur vollständigen Charakterisierung wurde von Polymer **38b** ein MALDI-TOF-Massenspektrum aus einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix aufgenommen, welches in Abbildung 32 dargestellt ist.

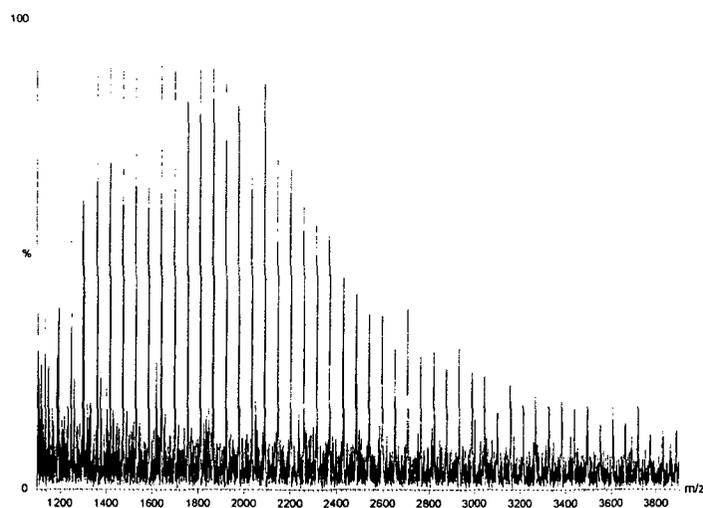
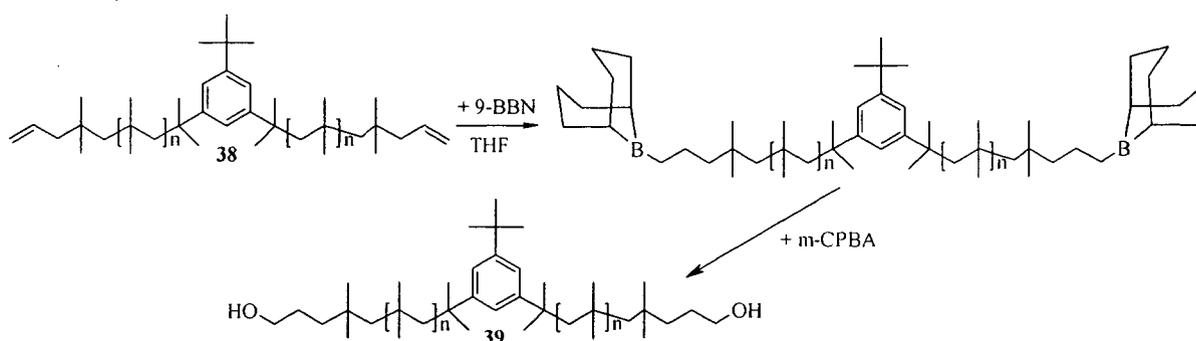


Abbildung 32: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Allyl-telechelem PIB **38b**

Abbildung 32 zeigt eindeutig die Ag^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{38b} \cdot \text{Ag}]^+$ (z.B. für $n=20$ $m/z_{\text{berechnet}}=1526.4$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=1526.5$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen der Masse der Repetiereinheit von 56 Da. Das in Tabelle 3 angeführte, aus den MALDI-TOF-MS-Daten berechnete, durchschnittliche Molekulargewicht von Polymer **38b** liegt etwa 800 Da unter jenem, welches durch GPC erhalten wurde. Mögliche Erklärungen stellen einerseits das vorher beschriebene erhöhte hydrodynamische Volumen, andererseits die bei MALDI-TOF-MS oft auftretende, und in Kapitel 2.1.1 beschriebene Massendiskriminierung bei höheren Molekulargewichten dar.

3.2 Synthese von OH-telechelen Polyisobutylenen



Schema 20

Die Herstellung von PIB-OH **39a-d** erfolgt nach einer modifizierten Variante von Ivan et al.¹⁵² In einer heiß zusammengebauten und mit Argon gespülten Reaktionsapparatur wird PIB-Allyl (**38**) in absolutem THF mit einer 0.5M 9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan-Lösung (9-BBN) bei Raumtemperatur boriiert und anschließend unter Eiskühlung mit 3-Chlorperoxybenzoesäure (m-CPBA) oxidiert. Die OH-telechelen Polyisobutylene **39a-d** werden dabei mit 100% Ausbeute erhalten. Entscheidend bei dieser Reaktion ist wasserfreies Arbeiten, da selbst geringste Mengen an Feuchtigkeit die Addition von 9-BBN an die Doppelbindung verhindern.

Für die Hydroborierung wurde anstatt 9-BBN auch BH_3 in Form eines Boran-Dimethylsulfid-Komplexes ($\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$), als hydroborierendes Reagenz eingesetzt. Dieses zeigt eine geringere Sensitivität gegenüber der Anwesenheit von Feuchtigkeit und es kann z.B. auf das heiße Zusammenbauen der Apparatur bzw. das Spülen mit Argon verzichtet werden. Wie die Integrale der Endgruppen in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, kommt es bei der Oxidation der so erhaltenen Boran-telechelen Polyisobutylene nur zu einem 60-80% Umsatz zu den gewünschten Hydroxylgruppen. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, der so erhaltenen, 60-80% OH-telechelen Polyisobutylenen ist im Vergleich zu mit 9-BBN boriierten Polyisobutylenen, ein zusätzliches Signal bei 12.3 ppm zu sehen ist, welches gut zu der Verschiebung einer aliphatischen Methylgruppe passen würde. Eine Erklärung für die niedrige Transformationsausbeute

mit BH_3 ist daher eine teilweise Eliminierung des entstandenen Boranes unter Bildung der entsprechenden aliphatischen Verbindungen.¹⁵³

Die Oxidation der hydroborierten Polyisobutylene wird in der Literatur ausschließlich mittels $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ beschrieben^{112,152}. Dabei wird in die Reaktionsmischung Wasser eingebracht. Dies senkt jedoch die Löslichkeit von Polyisobutylene beträchtlich, wodurch die Reaktionslösung heterogen wird. Bei dieser Methode muss man daher mit sehr großen Lösungsmittelmengen arbeiten, um die Abscheidung des Polymers an der Glaswand zu vermeiden, da ansonsten mit unvollständiger Reaktion zu rechnen ist. 3-Chlorperoxybenzoesäure stellt ein weiteres literaturbekanntes Oxidationsmittel für Organoborane dar.¹⁵⁴ Durch Einsatz der in THF sehr gut löslichen 3-Chlorperoxybenzoesäure kann man die Oxidation homogen durchführen, wodurch man die Lösungsmittelmengen reduzieren kann und kürzere Reaktionszeiten erhält. Da jedoch mit teilweise 30%igen m-CPBA-Lösungen gearbeitet wird, muss darauf geachtet werden, dass die bei der Reaktion entstehende Wärme, gut abgeführt wird.

In Tabelle 4 sind alle hergestellten PIB-OH **39a-d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte sowie deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 4: Hergestellte OH-telechele Polyisobutylene

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung					
	Edukt	DP_{Th}	$M_{n, \text{Th}}$		M_n , NMR	M_n , GPC	M_w/M_n , GPC	M_n , MALDI	M_w/M_n , MALDI	T_g [°C]
39a	38a	38	2467	100%	2355	2570	1.2	– (a)	– (a)	– (a)
39b	38b	45	2860	100%	2607	2640	1.2	1994	1.1	-62
39c	38c	57	3533	100%	3112	3250	1.3	– (a)	– (a)	– (a)
39d	38d	184	10659	100%	9228	9520	1.2	– (a)	– (a)	– (a)

a nicht gemessen

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht gibt es im generellen eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Molekulargewicht, welches sich aus dem Verhältnis des Starters zum Monomer ergibt und den durch ^1H -NMR-Spektroskopie bzw. durch GPC erhaltenen durchschnittlichen Molekulargewichten. In Abbildung 33 ist das ^1H - und ^{13}C -Spektrum des OH-telechelen Polyisobutylene **39a**, mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

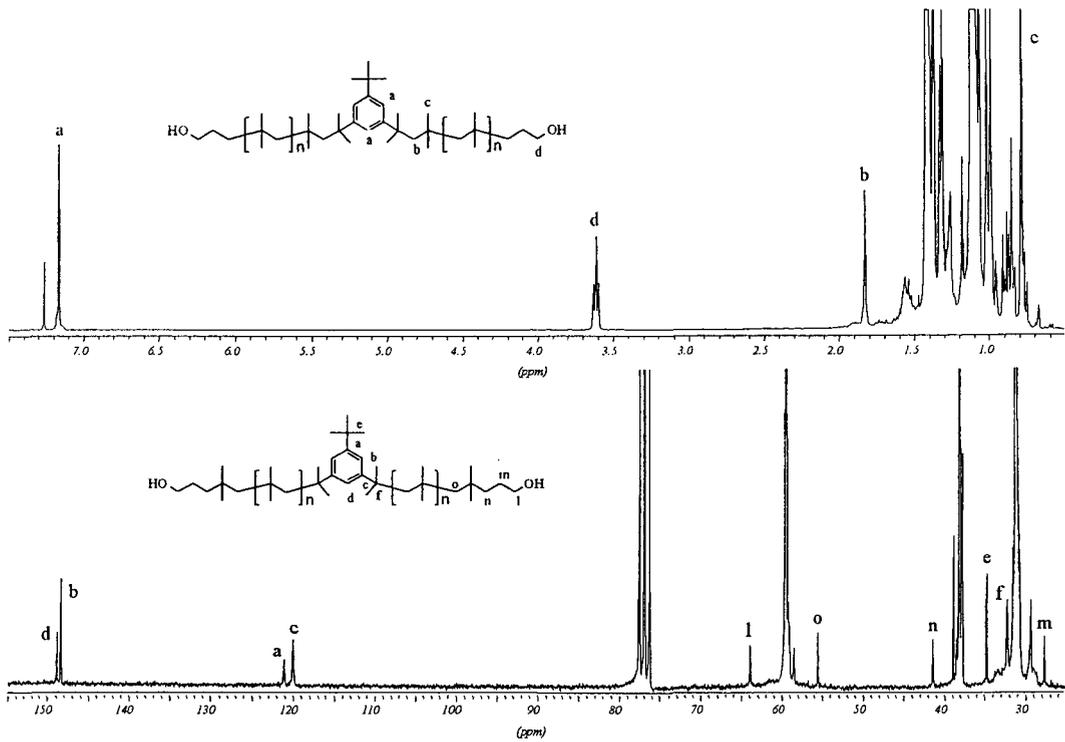


Abbildung 33: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von OH-telechelem Polyisobutylen 39a

Zur vollständigen Charakterisierung wurde von Polymer 39b ein MALDI-TOF-Massenspektrum aus einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix aufgenommen, welches in Abbildung 34 dargestellt ist.

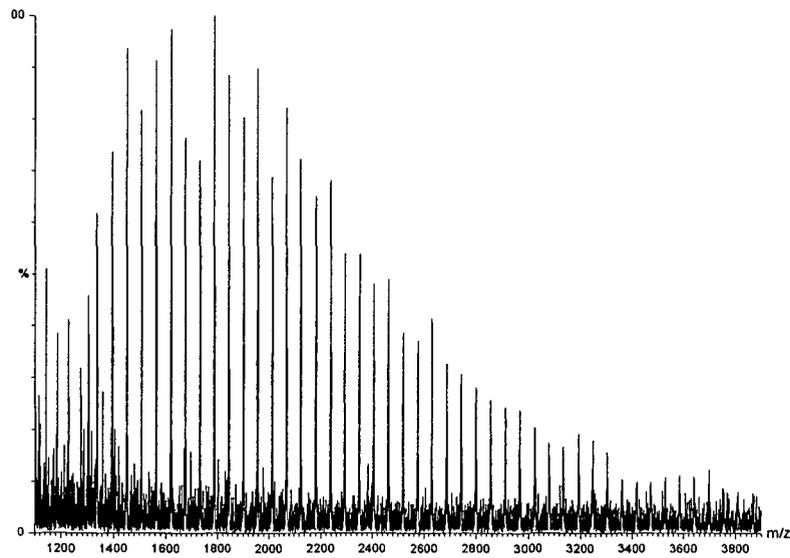
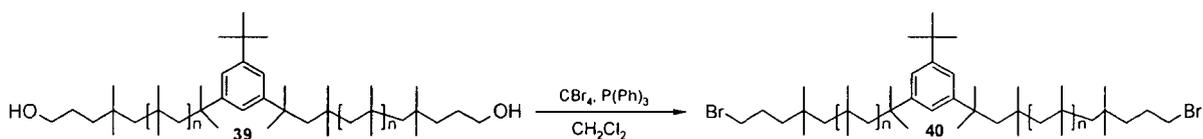


Abbildung 34: MALDI-TOF-MS-Spektrum von OH-telechelem PIB 39b

Abbildung 34 zeigt eindeutig die Ag^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{39b} \cdot \text{Ag}]^+$ (z.B. für $n=20$ $m/z_{\text{berechnet}}=1562.4$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=1562.4$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen der Masse der Repetiereinheit von 56 Da. Das in Tabelle 4 angeführte, aus den MALDI-TOF-MS-Daten berechnete durchschnittliche Molekulargewicht von Polymer **39b** liegt etwa 600 Da unter jenem, welches durch GPC erhalten wurde. Mögliche Erklärungen stellen einerseits das vorher beschriebene erhöhte hydrodynamische Volumen, andererseits die bei MALDI-TOF-MS oft auftretende, und in Kapitel 2.1.1 beschriebene Massendiskriminierung bei höheren Molekulargewichten dar.

3.3 Synthese von Br-telechelen Polyisobutylenen



Schema 21

Die in weiterer Folge benötigten Br-telechelen Polyisobutylene **40a** und **40d** werden durch eine Appel-Reaktion¹²⁷ der PIB-OH **39** mit CBr_4 zugänglich. OH-telechele Polyisobutylene **39a** und **39d** werden dabei mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin in absolutem Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Alkoholen **40a** und **40d** umgesetzt. Die Rohprodukte werden mittels Chromatographie über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat gereinigt und in 95-97% theoretischer Ausbeute erhalten.

In Tabelle 5 sind alle hergestellten Br-telechelen Polyisobutylene **40a** und **40d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 5: Hergestellte Br-telechele Polyisobutylene

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung		
	Edukt	DP_{Th}	$M_n, \text{Th.}$		M_n, NMR	M_n, GPC	$M_w/M_n, \text{GPC}$
40a	39a	38	2593	97%	2396	2470	1.2
40d	39d	184	10785	95%	9326	9390	1.2

In Abbildung 35 ist das ^1H - und ^{13}C -Spektrum des Br-telechelen Polyisobutylen **40a** mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

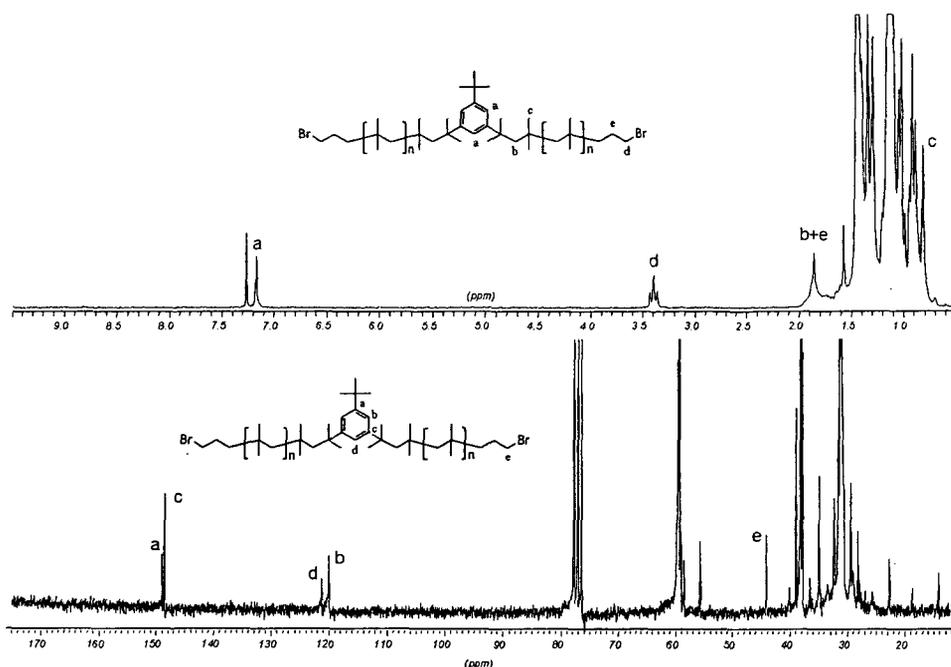
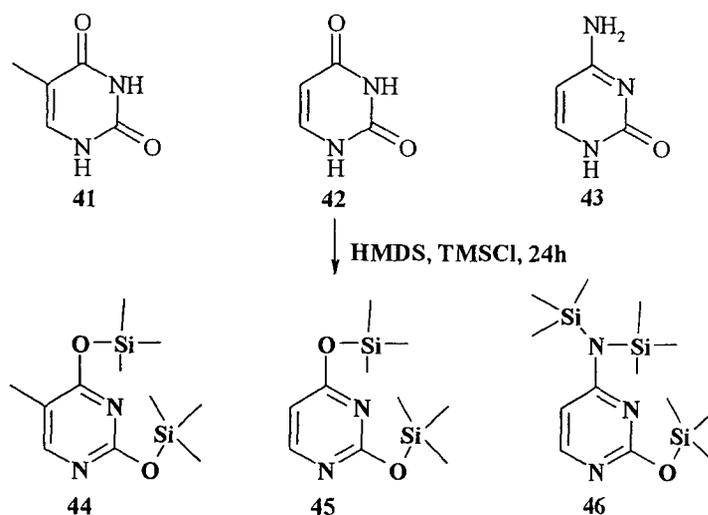


Abbildung 35: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Br-telechelem Polyisobutylen 40a

3.4 Synthese von Nucleobasen-telechelen Polyisobutylenen

Die Pyrimidin-Nucleobasen Thymin (41), Uracil (42) und Cytosin (43) sind hochpolare Substanzen, welche im Allgemeinen nur in stark polaren, protischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMA oder DMF gut löslich sind.

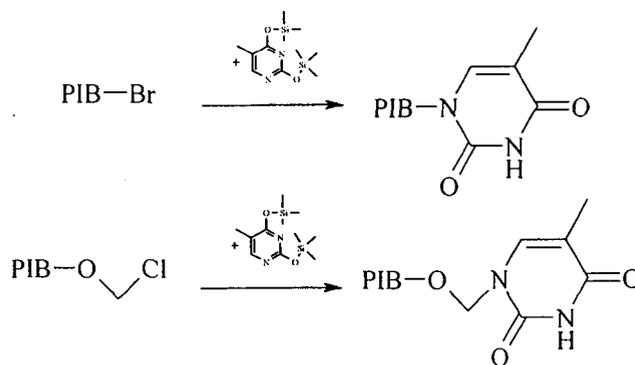


Schema 22

Um durch nukleophile Substitution N¹-substituierte Nucleobasen zu erhalten, müssen diese mit einer Trimethylsilangruppen geschützt werden. Dies geschieht durch Erhitzen unter Rückfluss der Nucleobasen in überschüssigem Hexamethyldisilazan (HMDS) unter Anwesenheit von geringen Mengen an Trimethylchlorsilan und katalytischen Mengen an Ammoniumsulfat unter Feuchtigkeitsausschluß.¹⁵⁵ Die so erhaltenen trimethylsilylgeschützten Nucleobasen (**44-46**) können nach Abdampfen des überschüssigen HMDS direkt für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

Trimethylsilylgeschützten Nucleobasen können durch Nucleophile am N¹ und N³ angegriffen werden, wobei im Allgemeinen der Angriff an N¹ bevorzugt stattfindet.

In dieser Arbeit wurden, wie in Schema 23 anhand von Thymin dargestellt, zwei Strategien zur Kopplung von Pyrimidin-Nucleobasen an Polyisobutylen verfolgt. Einerseits über die Vorbrücken-Methode¹⁵⁶ durch direkten nukleophilen Angriff an Br-telecheles Polyisobutylen **40**, andererseits durch nukleophilen Angriff an Chloromethylether der entsprechenden Polyisobutylene.¹⁶²

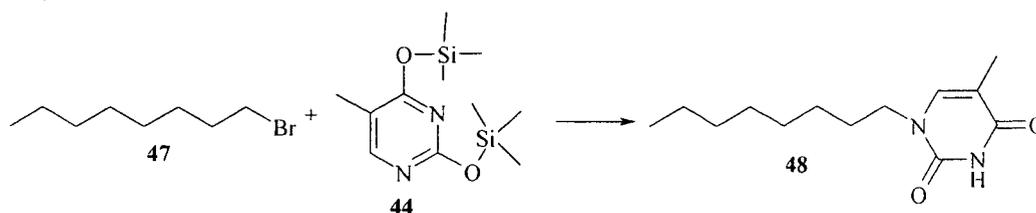


Schema 23

3.4.1 Kopplung von Nucleobasen an Br-telechele Polyisobutylene

Vor der Kopplung von Br-telechelen Polyisobutylenen an silylierte Nucleobasen wurden die Reaktionsbedingungen an einer Modellschubstanz optimiert.

3.4.1.1 Synthese von 5-Methyl-1-octyl-1H-pyrimidin-2,4-dion (48)



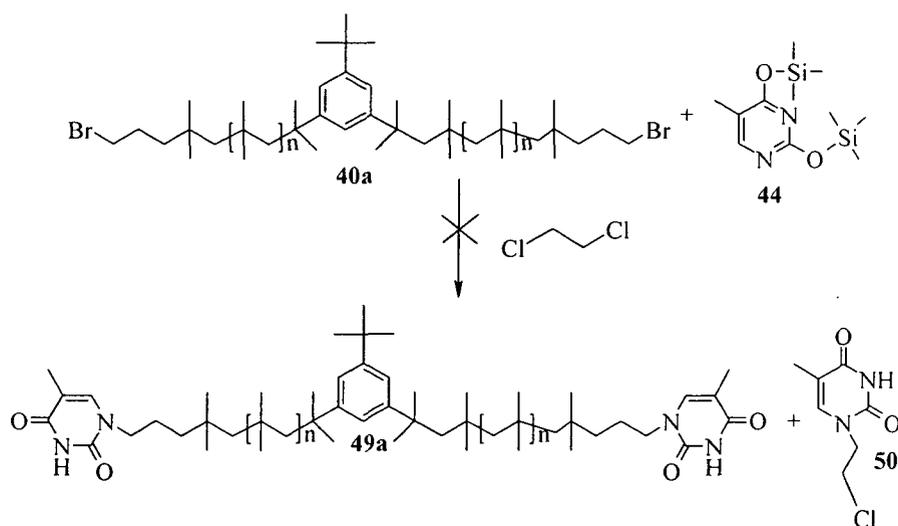
Schema 24

Die Kopplungen von aliphatischen Halogeniden an silylierte Nucleobasen sind seit langem bekannt und erfolgt fast ausschließlich in DMSO oder DMF als Lösungsmitteln mit Kaliumcarbonat als Base.^{156,157,158,159,160,161}

Da Polyisobutylen nicht in reinem DMF und DMSO löslich ist, muss ein Lösungsmittel gefunden werden, in welchem das apolare Polyisobutylen und das polare silylierte Thymin (44) löslich ist, und die Reaktion quantitativ ohne Nebenreaktionen abläuft. Erste Versuche, die Kopplung in THF/DMF-Mischungen (1:1 bis 1:4) bei Siedetemperatur durchzuführen brachten selbst nach 20 Tagen keine quantitativen Umsätze.

1,2-Dichlorethan erweist sich als geeignetes Lösungsmittel, da es als einziges Lösungsmittel den Löslichkeitsansprüchen beider Reaktionspartner gerecht wird. Durch Umsetzen von equimolaren Mengen von silylierten Thymin (44) mit Octylbromid (47) erhält man nach 24 stündiger Reaktion bei Siedetemperatur und anschließender Hydrolyse der Schutzgruppen das gewünschte 5-Methyl-1-octyl-1H-pyrimidin-2,4-dion (48) in 86% Ausbeute.

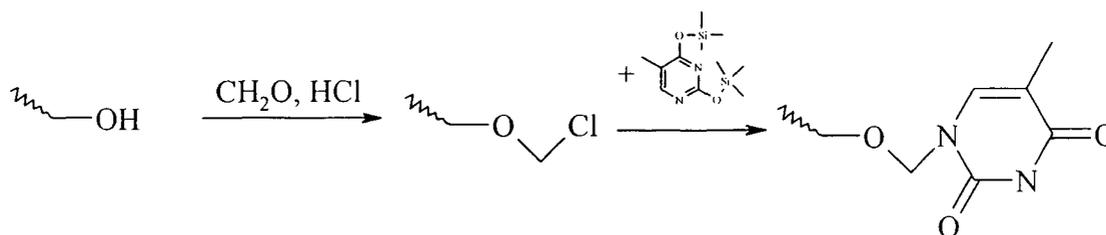
3.4.1.2 Synthese von Thymin-telechelen Polyisobutylen aus Br-telechelem Polyisobutylen



Schema 25

Bei der Reaktion von PIB-Br **40a** mit einem 10 fachen Überschuss an silyliertem Thymin kommt es in Dichlorethan nach 20 tägigem Umsatz bei Siedetemperatur nur zu einer 20%igen Transformation der Endgruppe zum gewünschten Produkt **49a**. Daher ist diese Reaktion zur quantitativen Thymin-Terminierung von Br-telechelem Polyisobutylen **40a** ungeeignet. Durch die langen Reaktionszeiten kommt es des Weiteren zu einer Nebenreaktion des Lösungsmittels mit dem silyliertem Thymin **44**. Das durch Nebenreaktion entstehende 1-(2-Chloro-ethyl)-5-methyl-1H-pyrimidin-2,4-dion (**50**) kann durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit der Literatur¹⁶² eindeutig identifiziert werden.

3.4.2 Kopplung von Nucleobasen über Chloromethylether-telechele Polyisobutylene



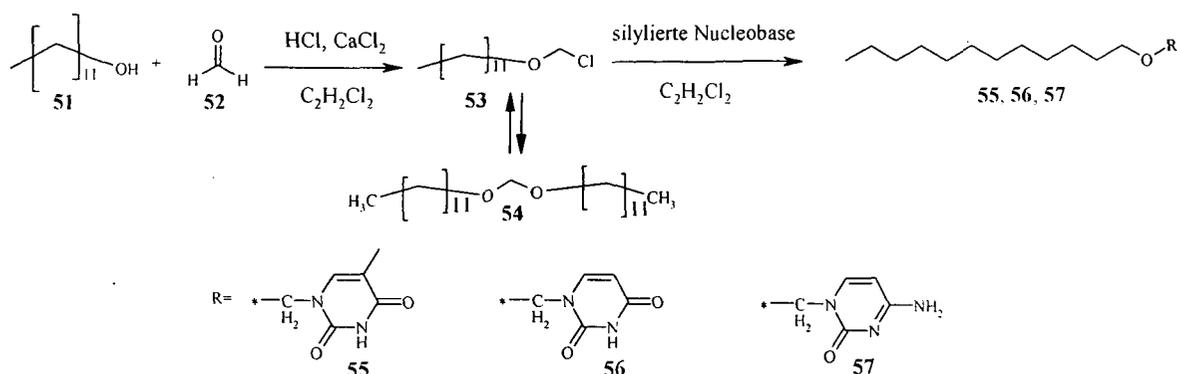
Schema 26

Die Nucleophilie von Halomethylethern liegt weit über denen, einfacher Alkylhalogenide, da die reaktive Methylengruppe durch die $-I$ -Effekte des Sauerstoffes und des Halogenes doppelt aktiviert wird.¹⁶³ Weiters sind Chloro- und Bromomethylether synthetisch sehr leicht aus den korrespondierenden Alkoholen in chlorierten Lösungsmitteln quantitativ herstellbar, und können meist ohne Zwischenreinigung direkt weiterverwendet werden.^{163,164,165,166,167}

Die Kopplung der Halomethylether mit silylierten Pyrimidin-Nucleobasen verläuft laut Literatur in chlorierten Lösungsmitteln quantitativ und ohne Auftreten von Substitution am N^3 der Pyrimidin-Nucleobasen.^{163,164,165}

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen werden einige Modellverbindungen nach einer Vorschrift von Warshawsky *et.al.*¹⁶³ synthetisiert, welche später aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Chloroform zur genauen Bestimmung der Assoziationskonstanten eingesetzt werden.

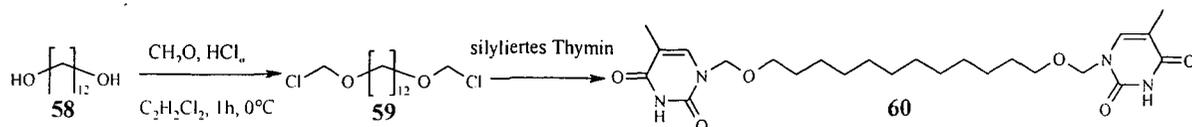
3.4.2.1 Synthese von 1-N-Dodecyloxymethyl-substituierten Nucleobasen



Schema 27

Der Umsatz des Dodecanol (**51**) mit Paraformaldehyd (**52**) oder Dioxan zu den gewünschten Chloromethylether **53** erfolgt durch Einleiten von gasförmiger HCl in Anwesenheit eines Wasserbinders wie Kalziumchlorid. Bei zu kurzer Reaktionsführung lassen sich im Reaktionsgemisch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bis zu 40% Methylen-1,1-bisalkylether **54** als Zwischenprodukte, anhand ihrer charakteristischen Signale (Singlett bei 4.65ppm des $\text{O-CH}_2\text{-O}$ und Triplet bei 3.50ppm der $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2$)¹⁶⁸, nachweisen. Diese setzen sich jedoch bei weiterer Reaktion zum gewünschten Produkt **53** um und nach 60minütiger Reaktion erhält man quantitativ den gewünschten Chloromethylether **53**. Nach kurzem Durchleiten von Stickstoff um das gesamte gelöste HCl-Gas zu entfernen, wird das Reaktionsgemisch direkt mit den silylierten Nucleobasen vereinigt und bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Hydrolyse der Silylschutzgruppen und Reinigung durch Säulenchromatographie erhält man die gewünschten Produkte **55**, **56** oder **57** in 90% Ausbeute.

3.4.2.2 Synthese von 1,12-Bis-[(1-Methylenoxy)-(5-methyl-1H-pyrimidin-2,4-dion)]-dodecan

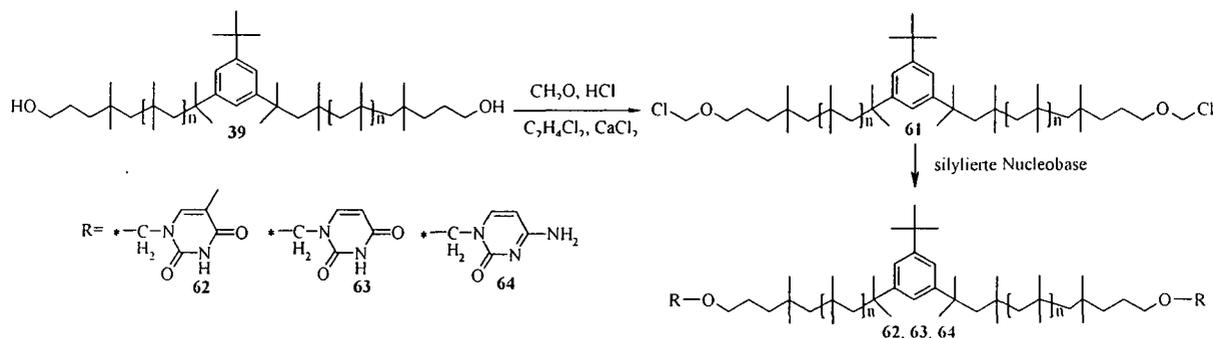


Schema 28

1,12-Bis-[(1-Methylenoxy)-(5-methyl-1H-pyrimidin-2,4-dion)]-dodecan (**60**) wird analog zu 1-Dodecyloxymethylthymine (**55**) durch Herstellen des entsprechenden 1,12-

Dodecanbis-(chloromethylether) **59** aus 1,12-Dodecanol (**58**) und Formaldehyd (**52**), und anschließendem Umsatz mit silyliertem Thymin **44** hergestellt. Das saubere Dithymin **60** erhält man nach Umkristallisieren aus einem Dichlorethan/Methanol-Gemisch in 80% Ausbeute.

3.4.2.3 Synthese Nucleobasen-telecheler Polyisobutylene aus den entsprechenden Chloromethylethern



Schema 29

Die Herstellung des benötigten Chloromethylether-telechelen Polyisobutylens **61** erfolgt analog zu den Modellverbindungen durch Durchleiten von HCl-Gas durch eine Lösung von PIB-OH **39** und Paraformaldehyd.¹⁶⁹ Die bei den Modellverbindungen **55-57** auftretenden Methylen-1,1-bisalkylether Zwischenprodukte können bei der Umsetzung der Polyisobutylene allerdings nicht festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der geringen Konzentration der OH-Endgruppen. Die Vollständigkeit der Endgruppentransformation wird vor dem weiteren Umsatz mit silylierten Nucleobasen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, durch vollständiges Verschwinden des CH₂-OH-Signals (3,62ppm) und Erscheinen des O-CH₂-Cl-Signals (5,51ppm) überprüft.

Das PIB-OCl **61** wird analog zur Modellreaktion bei Raumtemperatur mit den entsprechenden silylierten Nucleobasen (Thymin, Uracil bzw. Cytosin) umgesetzt. Nach Hydrolyse der Silylschutzgruppen und Reinigung durch Chromatographie über Kieselgel mit THF/CHCl₃, erhält man die gewünschten Produkte **62**, **63** oder **64** in etwa 90% Ausbeute.

Da Polyisobutylene mit einem Molekulargewicht über 5000 g/mol nicht vollständig in 1,2-Dichlorethan löslich sind, ist diese Methode für Molekulargewichte über 5000 g/mol nicht anwendbar. Auch Versuche in anderen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlorethan oder THF brachten bei höheren Molekulargewichten keine vollständigen Umsätze.

In Tabelle 6 sind alle hergestellten Nucleobasen-telechelen Polyisobutylene **62a-c**, **63b** und **64a-b** sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 6: Hergestellte Nucleobasen-telechelen Polyisobutylene

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung					
	Edukt	DP _{Th.}	M _{n, Th.}		M _{n, NMR}	M _{n, GPC}	M _w /M _{n, GPC}	M _{n, MALDI}	M _w /M _{n, MALDI}	T _g [°C]
Thymin-terminierte PIB's										
62a	39a	38	2743	85%	2547	2760	1.2	2189	1.11	-(a)
62b	39b	45	3136	84%	2911	3210	1.2	-(a)	-(a)	-(a)
62c	39c	57	3809	87%	3416	3560	1.2	-(a)	-(a)	-63
Uracil-terminiertes PIB										
63b	39b	45	3108	89%	2883	3200	1.1	2483	1.1	-54
Cytosin-terminierte PIB's										
64a	39a	38	2713	82%	2516	2850	1.1	2207	1.1	-(a)
64b	39b	45	3106	86%	2881	3180	1.2	-(a)	-(a)	-54

a nicht gemessen

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht gibt es im generellen eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Molekulargewicht, welches sich aus dem Verhältnis des Starters zum Monomer ergibt und den durch ¹H-NMR-Spektroskopie bzw. durch GPC erhaltenen durchschnittlichen Molekulargewichten. In Abbildung 36 sind die ¹H-NMR-Spektren der Chloromethylether-, Thymin-, Uracil- und Cytosin-telechelen Polyisobutylene, mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

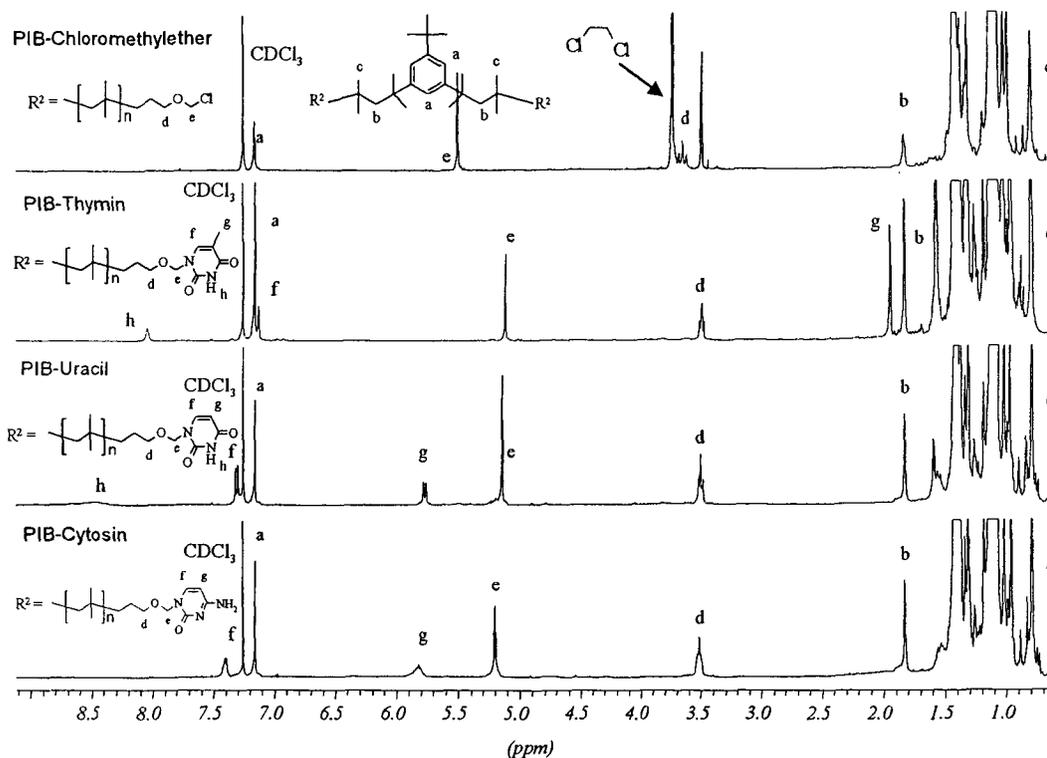


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyisobutylene 61a, 62a, 63b und 64a

In Abbildung 37 sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Chloromethylether-, Thymin-, Uracil- und Cytosin-telechelen Polyisobutylene, mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

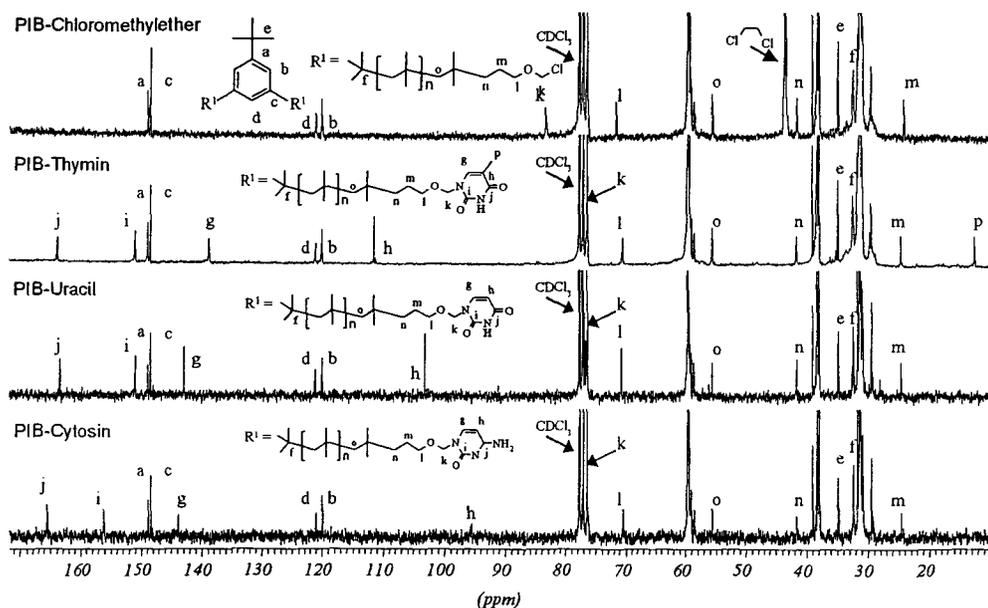


Abbildung 37: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Polyisobutylene 61a, 62a, 63b und 64a

Zur vollständigen Charakterisierung wurden von allen Nucleobasen-telechelen Polyisobutylenen MALDI-TOF-Massenspektren aus einer Dithranol/ CF_3COOAg / CF_3COONa -Matrix aufgenommen, welche in Abbildung 38 dargestellt sind.

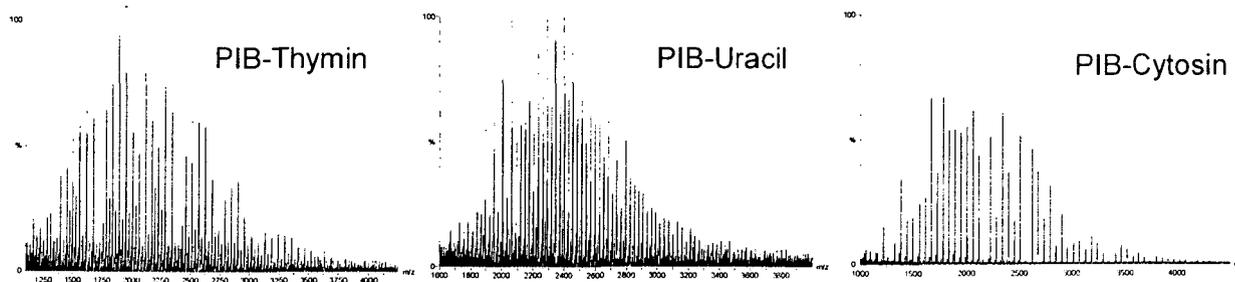


Abbildung 38: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Nucleobasen-telechelen PIB's **62a**, **63b** und **64a** aus einer Dithranol/ CF_3COOAg / CF_3COONa -Matrix

Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Thymin-telechelen Polyisobutylen **62a** zeigt eindeutig die Ag^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{62a}\cdot\text{Ag}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=2399.16$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2399.23$ Da) und die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{62a}\cdot\text{Na}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=2315.24$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2315.36$ Da). Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Uracil-telechelen Polyisobutylen **63b** zeigt eindeutig die Ag^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{63b}\cdot\text{Ag}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=2371.12$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2371.09$ Da) und die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{63b}\cdot\text{Na}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=2287.21$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2287.29$ Da). Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Cytosin-telechelen Polyisobutylen **64a** zeigt ausschließlich die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{64a}\cdot\text{Na}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=2285.24$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=2285.19$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen in allen Spektren der Masse der Reptiereinheit der Isobutylen-Einheit von 56 Da.

Werden die Proben **62a**, **63b** und **64a** aus einer reinen Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix, also in Abwesenheit von Na^+ , aufgenommen, erhält man für die Thymin- und Uracil-telechele Polyisobutylen **62a** und **63b** ein ungewöhnliches Verhalten:

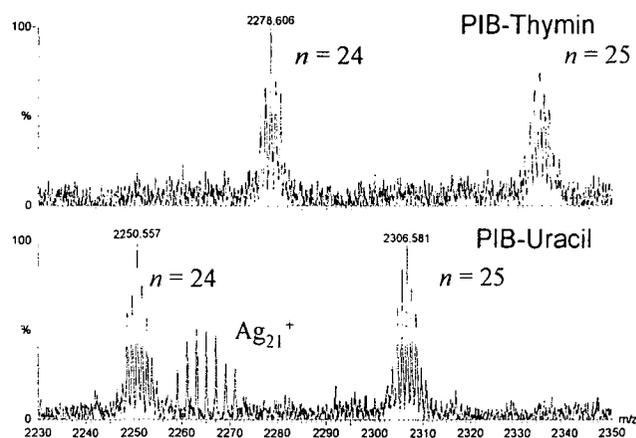


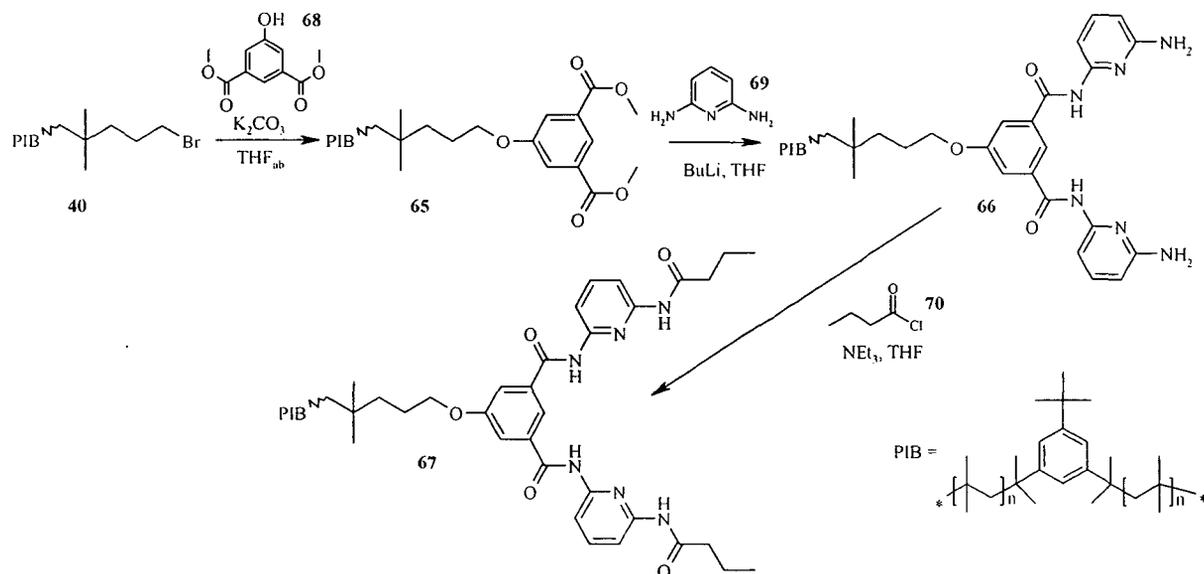
Abbildung 39: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Thymin- und Uracil-telechelen PIB **62a** und **63b** aus einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix

Abbildung 39 zeigt einen vergrößerten Bereich der in einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix aufgenommenen Massenspektren der Polymere **62a** und **63b**. Die Spektren zeigen jeweils nur eine Hauptserie an Signalen, mit einer Massendifferenz von 56 Da, der Masse der Repetiereinheit, an. Die Massendifferenz der korrespondierenden Hauptsignale der beiden Spektren beträgt 28 Da, die Masse zweier Methylgruppen, durch welche sich Dithymine von Diuracilen unterscheiden. Im Spektrum des Uracil-terminierten Polyisobutylen **63b** sind des Weiteren die Signale eines Ag_{21}^+ -Clusters zu sehen, mit welchem eine exakte interne Kalibrierung durchgeführt werden konnte. Die gefundenen Signale bei $m/z=2278.61$ Da bzw. $m/z=2250.56$ Da lassen sich aber nicht mit den erwarteten Ag^+ -ionisierten Polymerserien (z.B. $[62a \cdot Ag]^+$, $n=28$, $m/z=2287$ Da bzw. $[63b \cdot Ag]^+$, $n=28$, $m/z=2259$ Da) oder den Na^+ - (z.B. $[62a \cdot Na]^+$, $n=29$, $m/z=2259$ Da bzw. $[63b \cdot Na]^+$, $n=30$, $m/z=2287$ Da) bzw. H^+ -ionisierten Polymerserien (z.B. $[62a \cdot H]^+$, $n=32$, $m/z=2299$ Da bzw. $[63b \cdot H]^+$, $n=32$, $m/z=2271$ Da) erklären. Stattdessen entstehen bei der Ionisierung mit einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix Ionen, welche 3 Silberatome enthalten. Offensichtlich kommt es bei der Probenpräparation oder der Bestrahlung mit dem Laser, zu einem Austausch des aciden Wasserstoffs ($CO-NH-CO$) gegen Ag und bei der folgenden Ionisation zur Addition eines Ag^+ -Ions. Dies führt zu einfach geladenen Ionen, deren Massen exakt den gefundenen Signalen entsprechen. Zum Beispiel hätte ein derartiges Ion des Thymin-telechelen Polyisobutylen **62a** mit $n = 24$ ($[C_{130}H_{240}N_4O_6Ag_2 \cdot Ag]^+$)

ein $m/z_{\text{berechnet}}=2278.606$ Da, welches sehr gut mit dem gefundenen Wert $m/z_{\text{gefunden}}=2278.579$ Da übereinstimmt. Unterstützt wird diese Interpretation der Signale auch dadurch, dass beim Massenspektrum des Cytosin-telechelen Polyisobutylen **64a** nur die Ag^+ -ionisierten Polymererien $[\mathbf{64a}\cdot\text{Ag}]^+$ zu finden ist, da Cytosin keine ähnlich aciden Wasserstoffe wie Thymin oder Uracil besitzt.

3.5 Synthese von N,N'-Bis-(6-(butyrylamino)-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen

Die Synthese der bivalenten N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylene **67 a** und **67d** (PIB-Chelat) erfolgt nach einer von Christian Kluger in seiner Diplomarbeit entwickelten Synthese ausgehend von PIB-Br **40a** und **40d**. Sie wird im Folgenden kurz beschrieben.^{126.169}



Schema 30

3.5.1 Synthese von 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylenen

Die Br-telechelen Polyisobutylene **40a** und **40d** werden in absolutem THF mit Kaliumcarbonat, 18-Krone-6 und 5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester (**68**)

umgesetzt. Um quantitative Umsätze zu erreichen ist für Polymere mit einem Molekulargewicht von 3000 g/mol 36 Stunden, für ein Molekulargewicht von 10000 g/mol 72 Stunden nötig. Die Rohprodukte werden durch Chromatographie über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat gereinigt und die veretherten Polyisobutylene **65a** und **65d** in einer Ausbeute von 91-92% der Theorie erhalten.

In Tabelle 7 sind die hergestellten 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylene **65a** und **65d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

In Abbildung 40 ist das ^1H - und ^{13}C -Spektrum des 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylen **65a**, mit direkter Zuordnung aller Signale abgebildet.

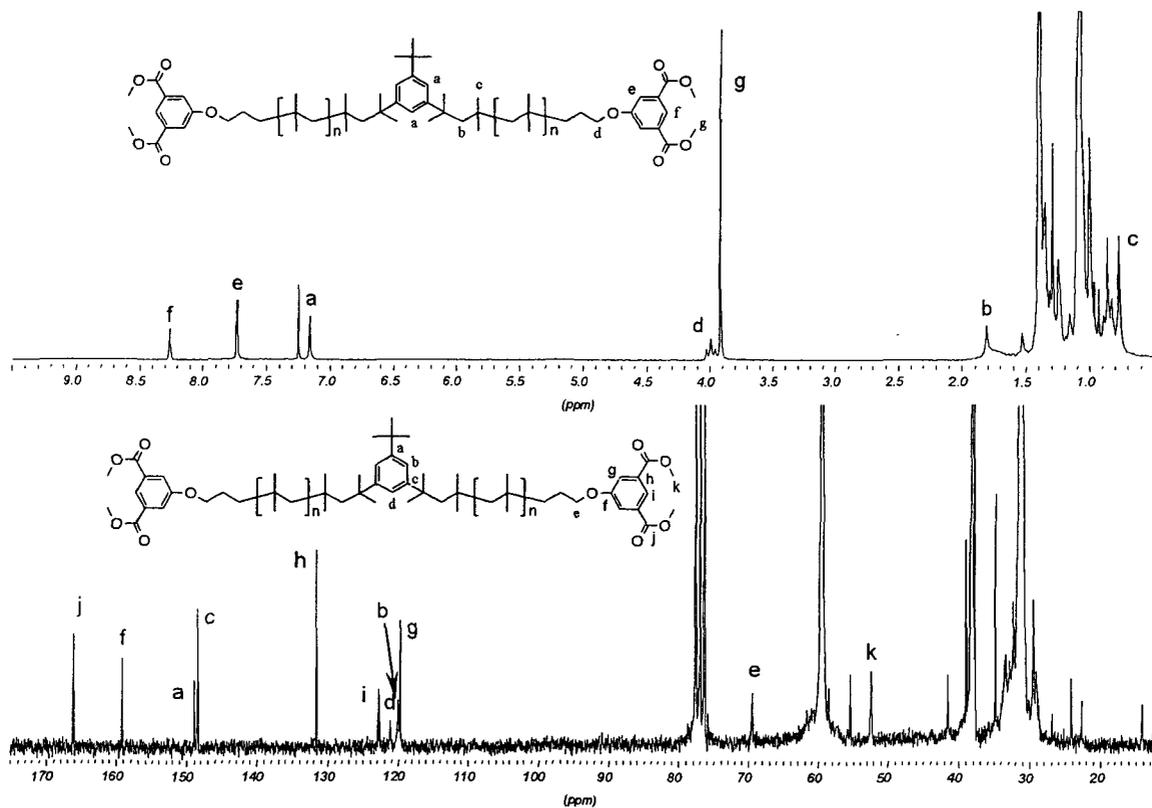


Abbildung 40: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechem Polyisobutylen **65a**

3.5.2 Synthese von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen

Ester **65a** und **65d** werden mit einer zuvor bereiteten Lösung aus 2,6-Diaminopyridin und Butyllithium bei -78°C umgesetzt. Um überschüssiges 2,6-Diaminopyridin zu entfernen, werden die Rohprodukte mehrere Male aus Chloroform in Methanol umgefällt und Polyisobutylen **66a** und **66d** in 71-92% theoretischer Ausbeute erhalten.

Da 2,4-Diaminopyridin (**69**) zwei amidierbare Amingruppen besitzt, kann es durch die Reaktion eines 2,4-Diaminopyridin (**69**) mit 2 verschiedenen Polyisobutylenketten zu einer unerwünschten Dimerisierung und damit zu einer Verdoppelung des Molgewichtes kommen. Um dies zu Vermeiden, ist es nötig bei diesem Reaktionsschritt in möglichst verdünnten Polyisobutylenlösungen und einem hohen Überschuss an 2,4-Diaminopyridin (**69**) zu arbeiten.

In Tabelle 7 sind die hergestellten N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylene **66a** und **66d**, deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

In Abbildung 41 ist das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylen **66a**, mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

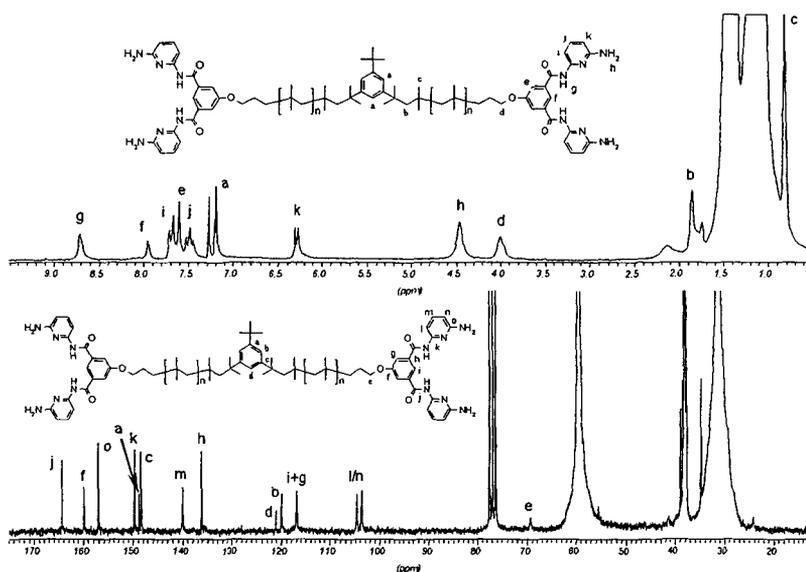


Abbildung 41: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylen **66a**

Zur vollständigen Charakterisierung wurde von Polymer **66a** ein MALDI-TOF-Massenspektrum aus einer Dithranol/ CF_3COONa -Matrix aufgenommen, welches in Abbildung 42 dargestellt ist.

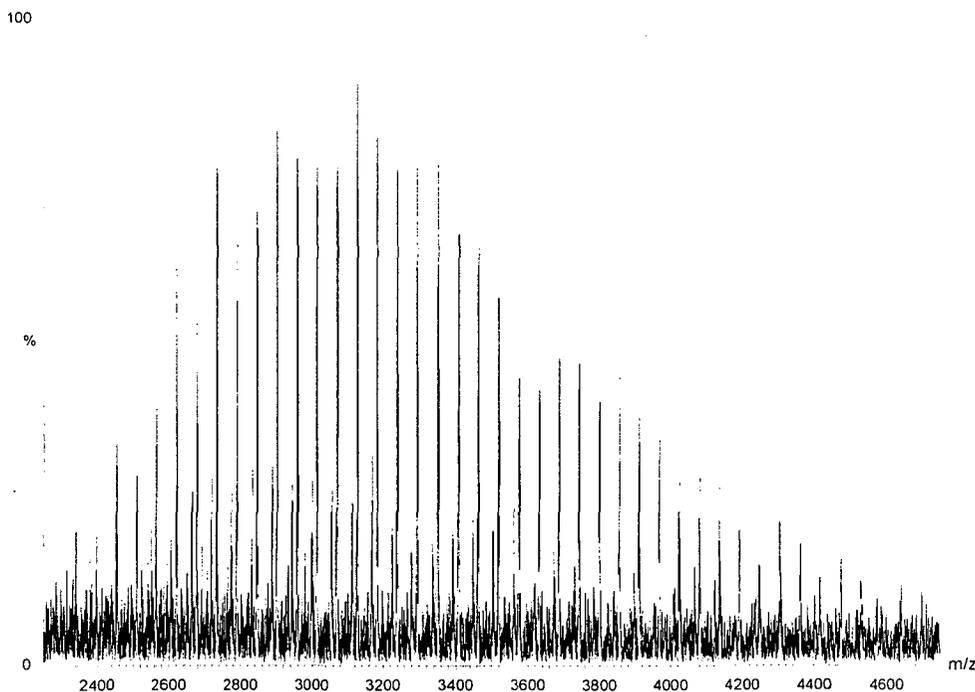


Abbildung 42: MALDI-TOF-MS-Spektrum von *N,N'*-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem PIB **66a**

Abbildung 42 zeigt eindeutig die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{66Na}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=3731.4$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=3731.3$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen der Masse der Repetiereinheit von 56 Da. Auch das in Tabelle 7 angeführte, aus den MALDI-TOF-MS-Daten berechnete, durchschnittliche Molekulargewicht von $M_{n(\text{MALDI})}=3315$ Da passt gut mit dem theoretisch erwarteten Wert von $M_{(\text{Theorie})}=3159$ Da überein.

3.5.3 Synthese von *N,N'*-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen

Die finalen Polyisobutylen **67a** und **67d** kann man schließlich über eine einfache Acylierung mit Butyrylchlorid aus den entsprechenden Polymeren **67a** und **67d** darstellen. Nach Aufarbeitung werden die Rohprodukte mehrere Male aus Chloroform in Methanol umgefällt und man erhält **67a** und **67d** in 83-87% Ausbeute.

In Abbildung 43 ist das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des N,N' -Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylen 67a, mit einer direkten Zuordnung aller Signale abgebildet.

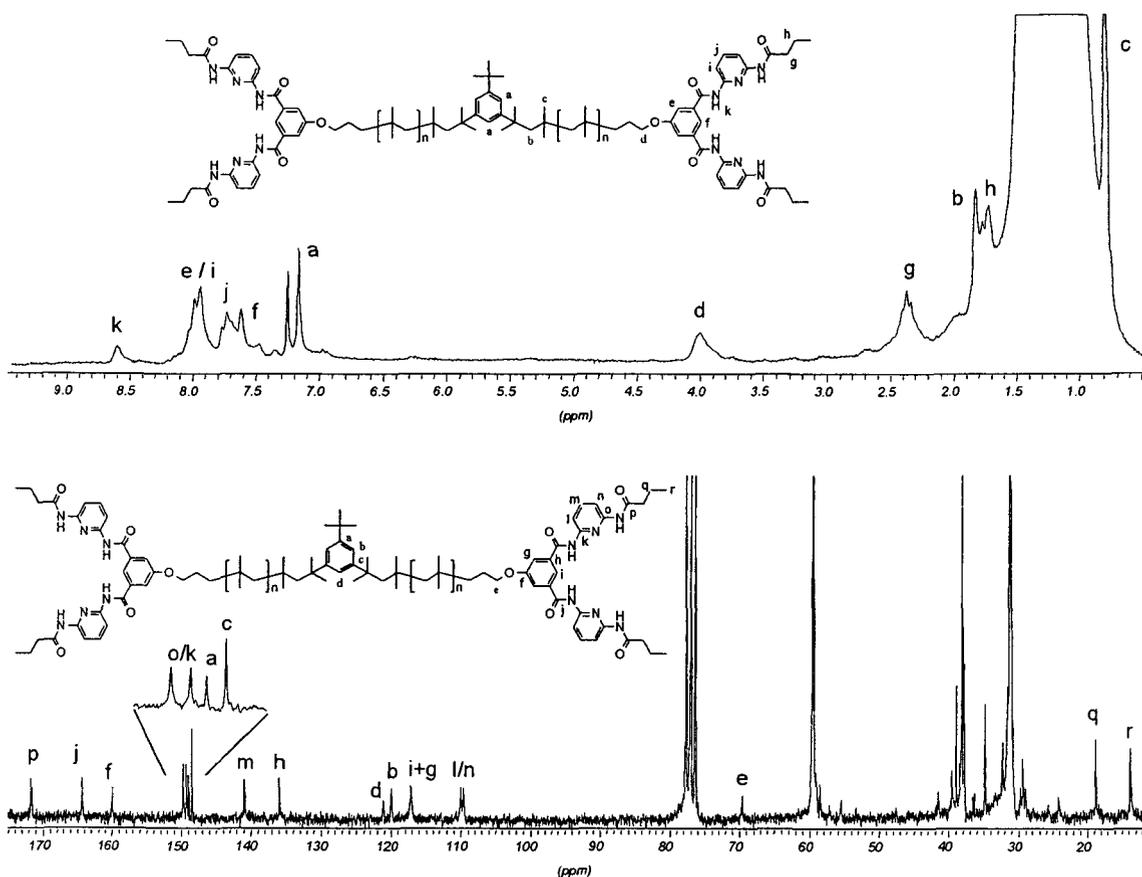


Abbildung 43: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von N,N' -Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem Polyisobutylen 67a

In Tabelle 7 sind die hergestellten N,N' -Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylen 67a und 67d, deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 7: Hergestellte N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechele Polyisobutylene und dessen Vorstufen

Polymer	Parameter		Ausbeute	Charakterisierung					
	Edukt	DP _{Th.}		M _{n, Th.}	M _{n, NMR}	M _{n, GPC}	M _w /M _{n, GPC}	M _{n, MALDI}	M _w /M _{n, MALDI}
5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechele PIB's									
65a	40a	38	2851	91%	2627	2560	1.2	-(a)	-(a)
65d	40b	184	11043	92%	9640	9820	1.2	-(a)	-(a)
N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid- telechele PIB's									
66a	65a	38	3159	71%	2935	3640	1.3	3315	1.04
66d	65b	184	11351	92%	9836	10030	1.3	-(a)	-(a)
N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechele PIB's									
67a	66a	38	3440	83%	3328	4500	1.3	3539	1.03
67d	66b	184	11632	87%	10285	11600	1.3	-(a)	-(a)

a nicht gemessen

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Molekulargewichten, welches sich aus dem Verhältnis des Starters zum Monomer ergibt und den durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichten. Bei den durch GPC bestimmten Molekulargewichten fällt bei der niedermolekularen Serie folgendes auf: bis zur Stufe des 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen PIB's **65a** gibt es eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Molekulargewichte mit jenen der Theorie bzw. der ¹H-NMR-Spektroskopie. Bei dem N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen PIB **66a**, bzw. dem N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen PIB **67a** führen offensichtlich die nun sehr großen Endgruppen zu einem unverhältnismäßig hohen Anstieg des hydrodynamischen Volumens, und die erhaltenen Molekulargewichte der GPC liegen 500 bzw. 1000 Da über jenen der Theorie.

Zur vollständigen Charakterisierung wurde von Polymer **67a** ein MALDI-TOF-Massenspektrum aus einer Dithranol/CF₃COONa-Matrix aufgenommen, welches in Abbildung 44 dargestellt ist.

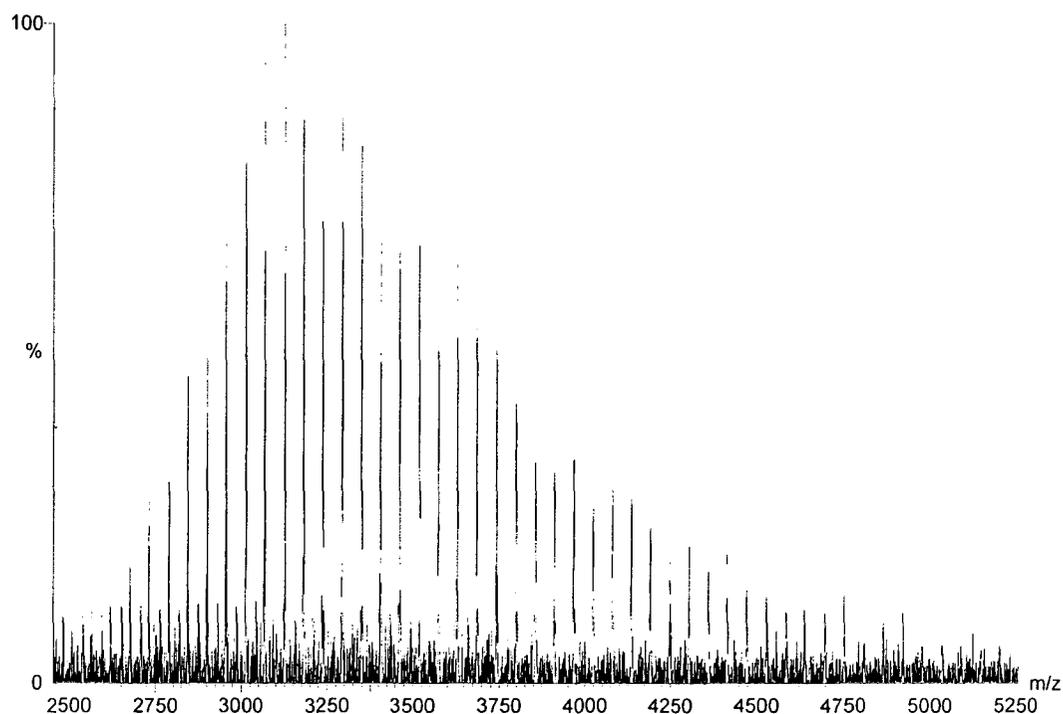


Abbildung 44: MALDI-TOF-MS-Spektrum von N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxo-isophthalamid-telechelem PIB **67a**

Abbildung 44 zeigt eindeutig die Na^+ -ionisierte Polymerserie $[\mathbf{67aNa}]^+$ (z.B. für $n=30$ $m/z_{\text{berechnet}}=3011.6$ Da, $m/z_{\text{gefunden}}=3011.7$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen der Masse der Repetiereinheit von 56 Da. Das in Tabelle 7 angeführte, aus den MALDI-TOF-MS-Daten berechnete, durchschnittliche Molekulargewicht von Polymer **67a** passt gut mit dem theoretisch angestrebten Wert überein.

4 Charakterisierung und Assoziationsverhalten der telechelen Polyisobutylen-Polyetherketon-Polymere

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Herstellung von supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon (pseudo)-block-Copolymeren (Abbildung 45) durch Wasserstoffbrückenbildner mit unterschiedlicher Assoziationskonstante und der Untersuchung ihrer Bindungsstärke und ihres strukturellen bzw. strukturdynamischen Verhaltens.

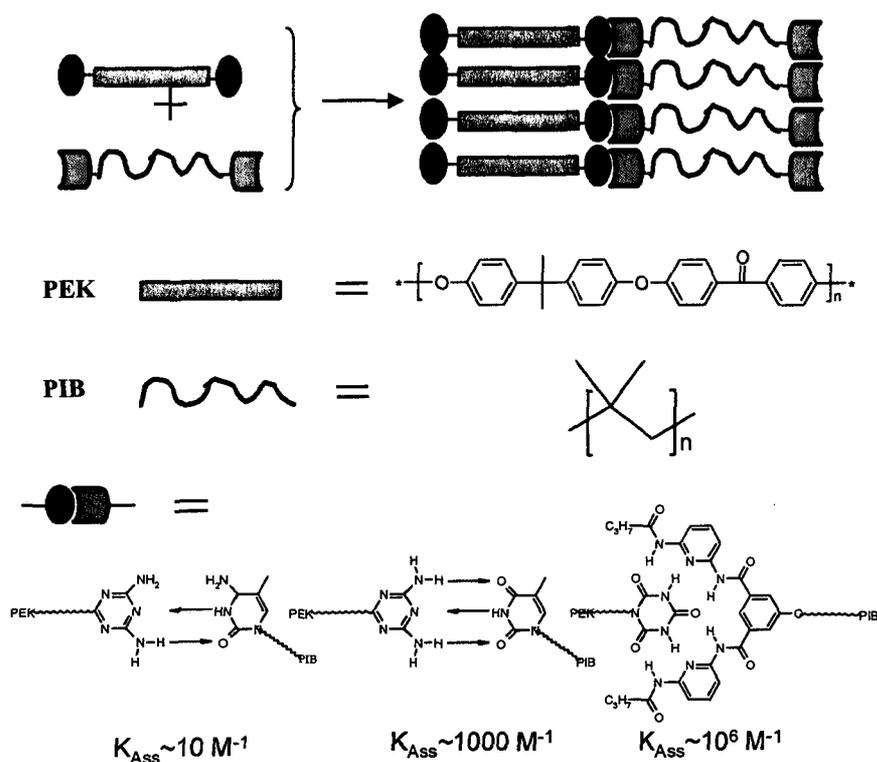


Abbildung 45: Schematische Darstellung von supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon (pseudo)-block-Copolymeren

In Kapitel 2 und 3 wurden die Details zur Herstellung der benötigten endgruppenterminierten Polyisobutylen- und Polyetherketon-Blöcke und derer Modellverbindungen beschrieben. Durch die quantitative Endgruppenterminierung der Polymerblöcke mit zueinander komplementären Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systemen ist nun die Ausbildung der gewünschten supramolekularen pseudo-block-Copolymere möglich. Es wird erwartet, dass der Grad der Ausbildung von geordneten

Strukturen bzw. deren dynamisches Verhalten stark von den vorliegenden Assoziationskräften der komplementären Endgruppen abhängt. Wie in Abbildung 45 dargestellt decken die in dieser Arbeit eingesetzten komplementären Wasserstoffbrückenbindungssysteme durch den Einsatz von 2H-, 3H- und 6H-Brücken-Verknüpfungen den Bereich von schwachen ($K_{\text{Ass}} \sim 10 \text{ M}^{-1}$) über mittlere ($K_{\text{Ass}} \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$) bis hin zu sehr starken ($K_{\text{Ass}} \sim 10^6 \text{ M}^{-1}$) Assoziationskräften ab.^{26,48,170,171}

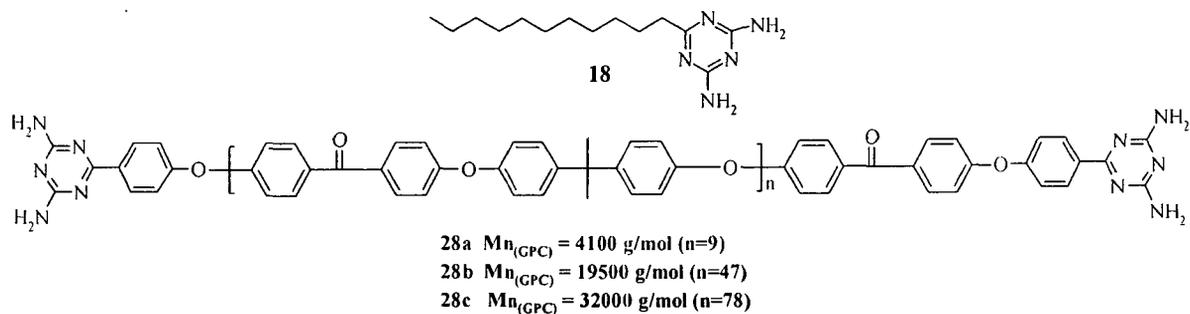
Die durch Ausbildung von supramolekularen Aggregaten auftretenden Phänomene, können prinzipiell sowohl in Lösung als auch in fester Phase beobachtet werden. So kann es in Lösungen zu solubilisierenden Effekten von ansonst unlöslichen Verbindungen⁴⁸ durch Maskierung der polaren Donor/Akzeptor-Elemente, kommen. Weiters kann man die Ausbildung mikroskopisch sichtbarer supramolekularer Fäden^{48,172} beobachten, was meist auch zu einem starken Viskositätsanstieg infolge von Molekulargewichtsvervielfachung führt. In fester Phase können sich durch supramolekulare Assoziationen die sonst unmischbaren Polymerblöcke, in Mikro- bzw. Nanophasen ordnen, welche durch Einwirken externer Stimuli wie Temperatur oder Scherkräfte ein dynamisches Verhalten zeigen können.

Um das Assoziationsverhalten von supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon pseudo-block-Copolymeren nachweisen zu können, werden im folgenden Methoden beschrieben, mit der eindeutig die Strukturbildung und Bindungsstärke nachgewiesen werden können: In Lösung ist es durch ¹H-NMR-Titrationsexperimente möglich, genaue Aussagen über die vorhandenen Assoziationskräfte der in dieser Arbeit hergestellten Systeme zu treffen. Durch Solubilisierungsexperimente und Untersuchung des damit verbundenen Viskositätsanstiegs bzw. durch GPC-Untersuchungen von Polymermischungen ist des Weiteren die Assoziation in Lösung nachweisbar. In festen Polymermischungen ist durch Polarisationsmikroskopie, DSC- bzw. SAXS-Untersuchungen und TEM-Aufnahmen die Strukturbildung nachweisbar. Durch temperaturabhängige SAXS-Untersuchungen kann zusätzlich das dynamische Verhalten der ausgebildeten Strukturen untersucht werden.

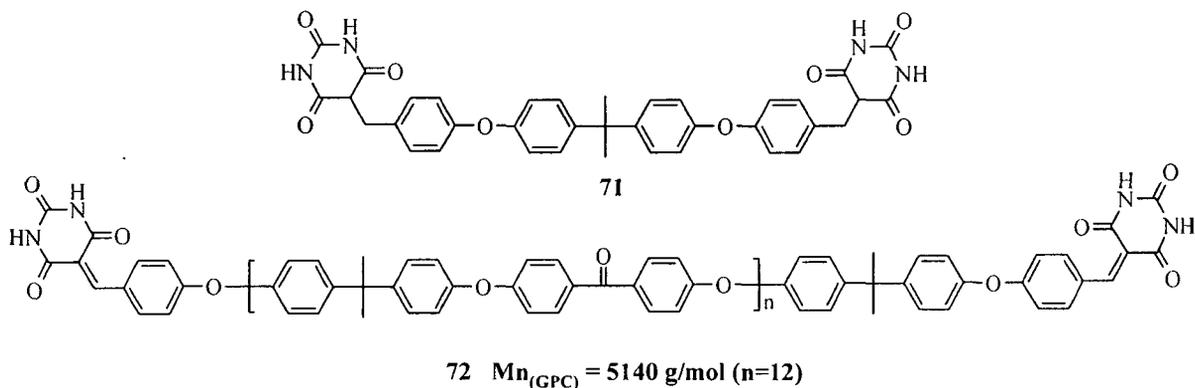
Vor der Beschreibung der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind im Folgenden alle Polymere und Modellverbindungen zusammenfassend aufgeführt, welche zur Untersuchung des Assoziationsverhalten und der strukturellen Effekte

eingesetzt werden. Die Barbiturat-Modellverbindung **71** und das Barbiturat-telechele Polyetherketon **72** ($M_{n(\text{GPC})}=5140$ g/mol, $M_w/M_{n(\text{GPC})}=1,61$) wurden von Dominique Farnik¹²⁵, die N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Modellverbindung **73** wurde von Christian Kluger¹²⁶ zu Verfügung gestellt.

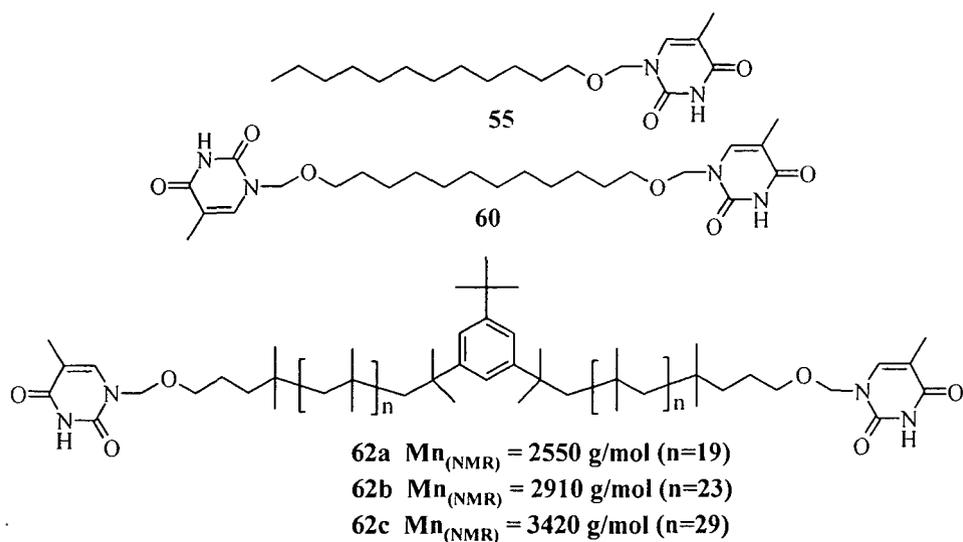
2,4-Diaminotriazin-Verbindungen:



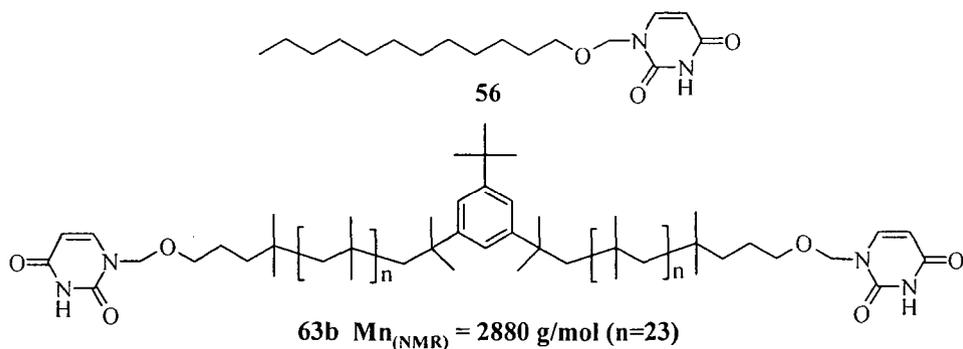
Barbiturat-Verbindungen:



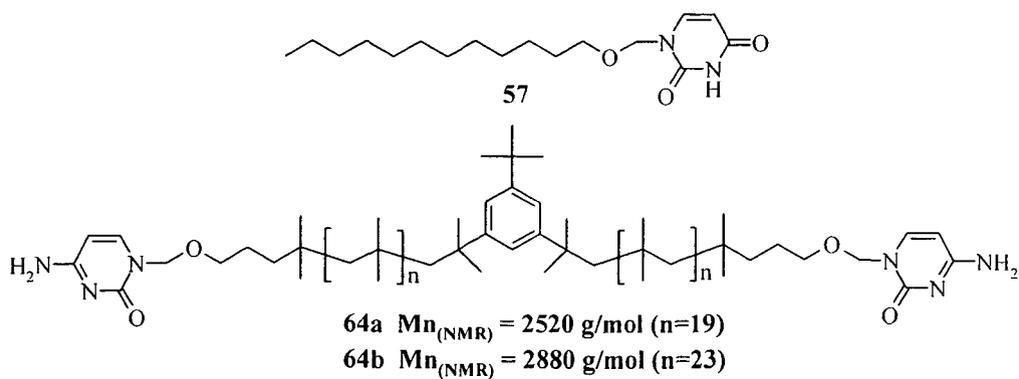
Thymin-Verbindungen:



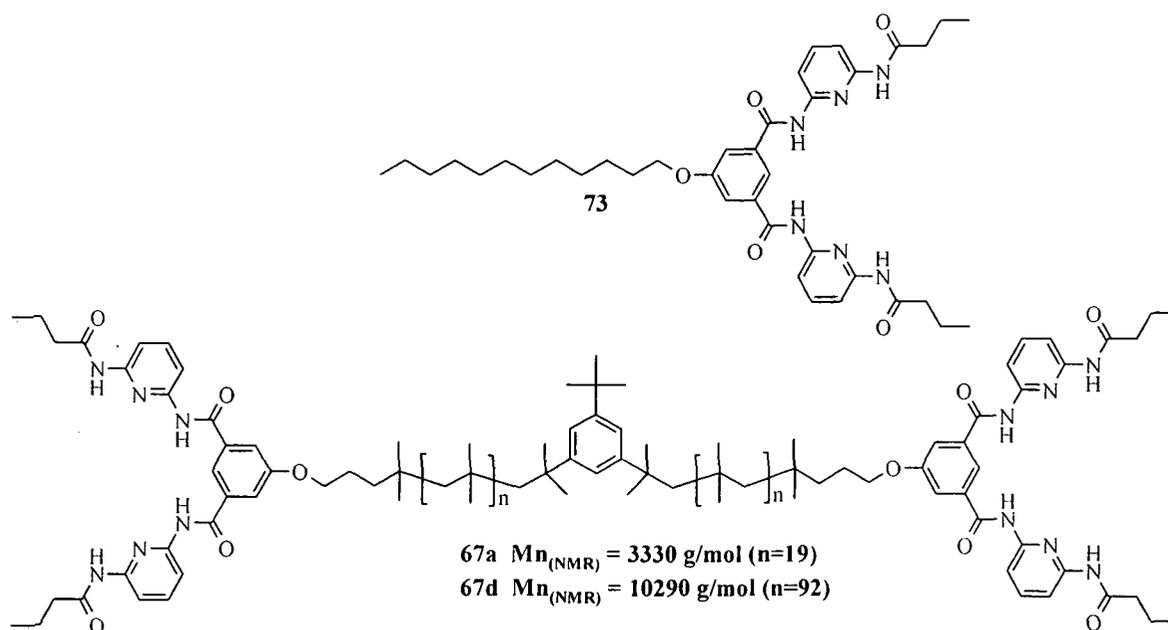
Uracil-Verbindungen:



Cytosin-Verbindungen:

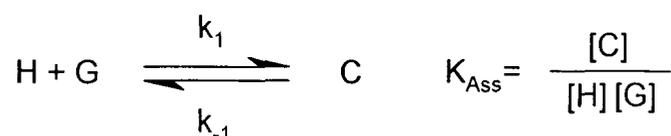


N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Verbindungen:



4.1 Bestimmung der Bindungsstärken durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Durch die entscheidende Rolle von Wasserstoffatomen bei H-Brücken verknüpften Systemen, stellt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie für die Bestimmung der Assoziationskonstanten die Methode der Wahl dar.^{173,174} Bei der Wechselwirkung von komplementären Ligandensystemen werden Komplexe gebildet, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften bezüglich der jeweils nicht assoziierten Form unterscheiden. Bei Komplexbildung über Wasserstoffbrückenbindungen, zeigen die an der Bindung beteiligten Protonen in ihrer assoziierten und freien Form unterschiedliche Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf.



H ... Host G ... Guest C ... Komplex

Dabei handelt es sich um ein Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur äußerst schnell zwischen den einzelnen Formen wechselt. Obwohl es sich hierbei um zwei diskrete Zustände mit ebenso diskreten Verschiebungen handelt, weisen diese aufgrund des

raschen Wechsels zwischen assoziierter und dissoziierter Spezies lediglich eine über die einzelnen Zustandsformen gemittelte Verschiebung auf. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($< -40^{\circ}\text{C}$) ist es möglich diese Zustände „einzufrieren“, wodurch man im NMR die Verschiebung des reinen Komplexes erhalten kann. Für die Bestimmung von Assoziations- und Dimerisierungskonstanten reicht es jedoch, den konzentrationsabhängigen Verschiebungsmittelwert für die an der Bindung beteiligten Protonen zu betrachten. Die beobachtete Verschiebung (δ) ergibt sich dabei aus dem nach den Molenbrüchen (n) gewichteten Verhältnis der Verschiebungen für die jeweils reine assoziierte (δ_c) und freie (δ_h) Form.

$$\delta = n_h \cdot \delta_h + n_c \cdot \delta_c$$

Aus diesem theoretischen Ansatz, ist es möglich, eine Gleichung zu formulieren (Ableitung siehe Anhang, Seite 171), die unter Kenntnis sämtlicher Verschiebungen (δ , δ_h , δ_c) und der Ausgangskonzentrationen von „Host“ ($[\text{H}]_0$) und „Guest“ ($[\text{G}]_0$) die Assoziationskonstante für das gemessene Ligandensystem wiedergibt.^{173,174}

$$K_{\text{Ass}} = \frac{\frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}}{[\text{H}]_0} \cdot \frac{[\text{G}]_0}{\left(1 - \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}\right) \cdot \left([\text{H}]_0 - \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}\right)}$$

Da jedoch die Verschiebung des reinen Komplexes δ_c mit Ausnahme sehr aufwendiger Tieftemperaturmessungen nicht direkt bestimmt werden kann, steht man vor der Aufgabe eine Gleichung mit zwei unbekanntem zu lösen (K_{Ass} , δ_c). Hierbei kann man sich einer iterativen mathematischen Methode behelfen, die es erlaubt nichtlineare Gleichungen anhand einer Kurvenregression über kleinste Fehlerquadrate zu lösen. Da kommerziell erhältliche Programme wie Origin[®] dies automatisiert vollziehen, wird hier nicht näher auf dieses Verfahren eingegangen. Wichtig ist jedoch, dass man den Programmen eine geeignete Funktion liefert, die sie letztendlich annähern sollen:

$$\delta = \delta_h + \frac{\delta_c - \delta_h}{2 \cdot [H]_0} \cdot ([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}} - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}})^2 - 4 \cdot [H]_0 \cdot [G]_0})$$

In der Praxis gibt es zwei mögliche Versuchsdurchführungen: Einerseits kann man durch kontinuierliche Zugabe eines Bindungspartners die „Verschiebung“ der einzelnen Protonen betrachten, die durch die Verschiebung des Gleichgewichtes sukzessive von einem komplett ungebundenen in den komplexierten Zustand übergehen. Diese als Job-Plot oder NMR-Titration bekannte Methode eignet sich vor allem zur Bestimmung der Bindungsstärke zweier unterschiedlicher Liganden H und G (K_{Ass}). Möchte man jedoch die Eigenassoziation (Dimerisation) eines Systems näher untersuchen, so eignet sich diese Methode nicht, da im System nur ein einziges Ligandensystem vorliegt. Daher muss man dabei auf Verdünnungsexperimente zurückgreifen, die von einer konzentrierten Lösung ausgehend die chemische Verschiebung der Protonen bei stetig fallender Konzentration betrachtet. Während in einer konzentrierten Lösung annähernd maximale Komplexbildung beobachtet wird, liegen die Moleküle bei sehr hoher Verdünnung nahezu unassoziiert vor. Über die konzentrationsbedingte Abnahme der chemischen Verschiebung kann man daher die Dimerisationskonstante (K_{Dim}) berechnen.

Da die Eigenassoziation von Liganden eine Konkurrenzreaktion zur Assoziation zwischen verschiedenen Liganden darstellt, muss diese von jedem eingesetzten Ligand bestimmt werden. Ist die Eigenassoziation im Vergleich zu den Assoziationskonstanten nicht vernachlässigbar klein ist, so muss sie bei den Berechnungen der Assoziationskonstanten berücksichtigt werden. Daher werden vor der Bestimmung der Assoziationskonstanten die Eigenassoziationskonstanten der eingesetzten Liganden anhand von Modellverbindungen experimentell bestimmt.

4.1.1 Bestimmung der Dimerisationskonstanten

Wie schon zuvor beschrieben kann man durch so genannte Verdünnungsexperimente die Eigenassoziation eines Moleküls bestimmen. Hierbei wird von einer konzentrierten $CDCl_3$ -Lösung ausgegangen und durch stetes Verdünnen die Konzentration gesenkt, wodurch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gruppen immer schwächer

wird, bis sie im Idealfall komplett dissoziiert vorliegen. In Abbildung 46 sind als Beispiel die ^1H -NMR-Spektren des Verdünnungsexperimentes zur Bestimmung der Eigenassoziationskonstante des 6-Undecyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (18) dargestellt.

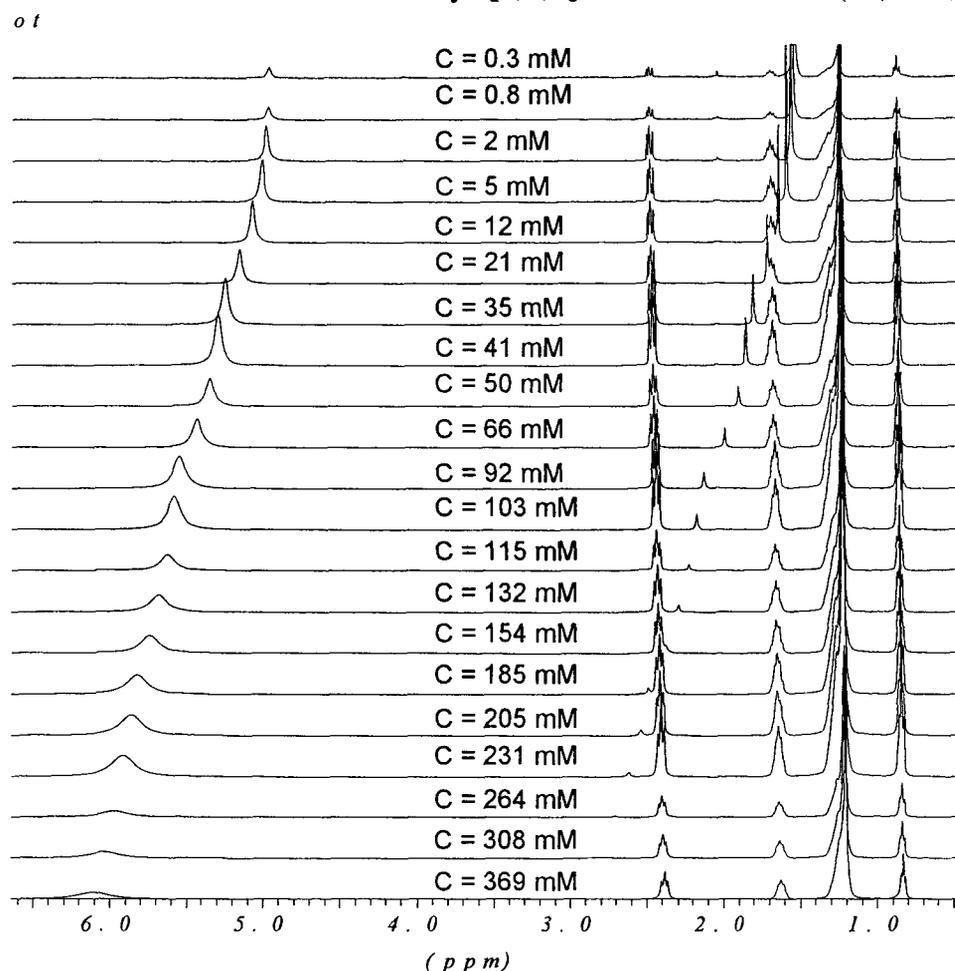


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektren des Verdünnungsexperiment von -2,4-diamino-6-Undecyl-[1,3,5]triazin (18)

In Abbildung 46 ist der Shift der NH_2 -Protonen von 2,4-Diaminotriazin 18 von 6,1 ppm zu 5 ppm gut zu sehen.

Zur Berechnung der Dimerisationskonstante wird die zuvor erhaltene Funktion auf eine für den speziellen Fall eines Verdünnungsexperimentes und Bestimmung der Eigenassoziation („Host“ = „Guest“) gültige Form umgeformt.¹⁷⁵

$$\delta = \delta_h + \frac{(\delta_c - \delta_h)}{[H]} \cdot \left([H] + \frac{1}{4K_{Dim}} - \sqrt{\left([H] + \frac{1}{4K_{Dim}} \right)^2 - [H]^2} \right)$$

Durch Auswertung der NMR-Spektren bezüglich der chemischen Verschiebungen der NH_2 -Protonen sowie durch die bekannte Einwaage und Verdünnung, kann die Verschiebung eines Protons in Abhängigkeit von der Konzentration berechnet und mittels Origin[®] eine nichtlineare Kurvenregression unter Einbeziehung der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt werden. In Abbildung 47 ist die durch nicht lineare Kurvenregression durch die erhaltenen Messpunkte erhaltene K_{Dim} des 2,4-Diaminotriazins **18** angegeben.

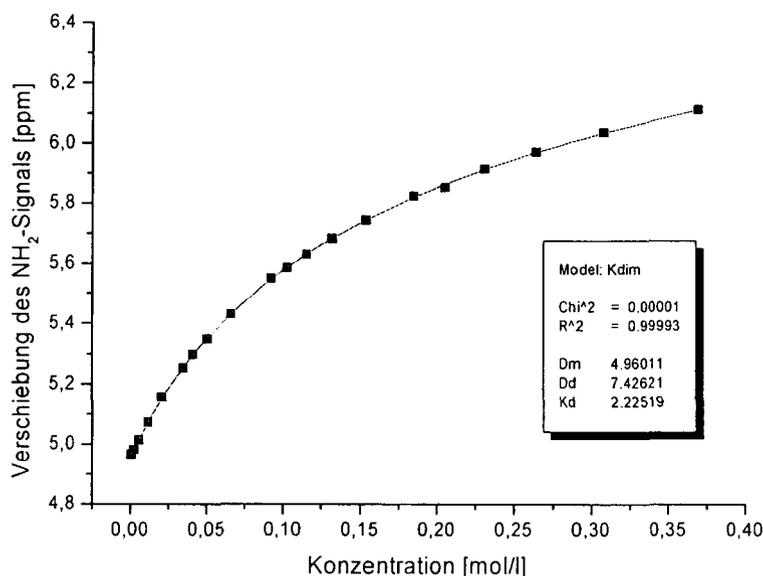


Abbildung 47: Nichtlineare Kurvenregression zur Bestimmung der K_{Dim} von 2,4-Diaminotriazin **18**

Wie aus Abbildung 47 hervorgeht beträgt die ermittelte Eigenassoziationskonstante für 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (**18**) $2,23 \text{ M}^{-1}$. Dieser Wert entspricht exakt dem von Sijbesma et al.²⁶ publizierten Wert von $2,2 \text{ M}^{-1}$.

In Tabelle 8 sind die Eigenassoziationskonstanten aller gemessenen Modellverbindungen aufgelistet.

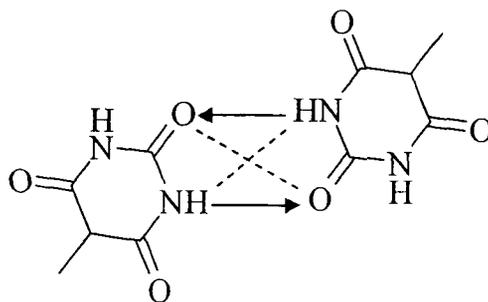
Tabelle 8: Eigenassoziationskonstanten der Modellverbindungen

Name	Nr.	$K_{Dim} [M^{-1}]$ gemessen	$K_{Dim} [M^{-1}]$ Literatur ^{26,126}
1-Dodecyloxymethylthymin	55	4,2	4,3
1-Dodecyloxymethyluracil	56	6	7
6-Undecyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin	18	2,2	2,2
N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid	73	16,3/7,8	16,3/7,8

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich stimmen die erhaltenen Eigenassoziationskonstanten mit jenen der Literatur^{26,126} sehr gut überein. Da alle gemessenen Eigenassoziationen in Vergleich zu den erwarteten Assoziationskonstanten vernachlässigbar klein sind, bleiben sie bei der Berechnung der Assoziationskonstanten unberücksichtigt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von 1-Dodecyloxymethylcytosin (57) und Modellbarbiturat 71 in Chloroform, ist es mit diesen Verbindungen nicht möglich erfolgreiche Verdünnungsexperimente durchzuführen, um die entsprechenden Eigenassoziationskonstanten zu bestimmen. Für 1-Dodecyloxymethylcytosin (57) wird in der Literatur^{32,170} in Chloroform eine Eigenassoziationskonstante von $40 M^{-1}$ angegeben. Da sich zwischen Cytosin- und 2,4-Diaminotriazin-Funktionalitäten nur zwei Wasserstoffbrücken mit einer zu erwartenden Assoziationskonstante um $10 M^{-1}$ ausbilden, darf in diesem Fall die Eigenassoziation des Cytosins nicht vernachlässigt werden.

Für Barbiturate bzw. Cyanurate sind bis heute keine Eigenassoziationskonstanten publiziert worden. Für ein derartiges Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Muster ist es am wahrscheinlichsten, dass es sich bei Eigenassoziation um ein 2H-Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-System handelt (Schema 31).



Schema 31

Schneider *et al.*³² hat ein allgemeines Inkrementsystem für Wasserstoffverbrückte-Systeme postuliert und experimentell überprüft, in welchen jede primäre Wasserstoffbrücke einen additiven Beitrag von $\Delta G=7,9 \text{ kJmol}^{-1}$ an freier Energie beiträgt. Zusätzlich gibt es noch verstärkende oder repulsive sekundären Wechselwirkungen, welche noch mit einem Beitrag von $\Delta G=2,9 \text{ kJmol}^{-1}$ berücksichtigt werden müssen. Für das Barbituratsystem ergibt sich durch zwei primäre Wasserstoffbrücken und zwei repulsiven sekundären Wechselwirkungen eine freie Energie von $\Delta G=10 \text{ kJmol}^{-1}$, bzw. eine theoretische Eigenassoziationskonstante von $K_{\text{Dim}}=60 \text{ M}^{-1}$ ($\Delta G=-RT \ln K_{\text{Dim}}$). Dies stellt im Vergleich zu der erwarteten Assoziationskonstante mit einem N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxo-isophthalamid-System von $K_{\text{Ass}}=10^4\text{-}10^6 \text{ M}^{-1}$ einen vernachlässigbar kleinen Wert dar.

4.1.2 Bestimmung der Assoziationskonstanten

Wie schon zuvor beschrieben kann man durch so genannte NMR-Titrationsen bzw. Job-Plots die Assoziationskonstanten zwischen Molekülen bestimmen. Hierzu wird zu einer Lösung (CDCl_3) mit konstanter Konzentration jener Substanz ("Host") welche den zu beobachtenden protischen Wasserstoff trägt, die komplementäre Substanz ("Guest") titriert. Die chemische Verschiebung der protischen Signale werden bestimmt und gegen das Konzentration des komplementären Wasserstoffbrückenbildner aufgetragen. Mittels Origin[®] wird eine nichtlineare Kurvenregression durch die erhaltene Punkteschar mittels kleinster Fehlerquadrate durchgeführt. Durch die relativ hohe Polydispersität der Polyetherkone erhält man bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten zwischen den endgruppenmodifizierten Polyisobutylen/Polyetherketon-Systemen eine große Unsicherheit bezüglich den eingesetzten absoluten

Konzentrationen. Daher werden in einem ersten Schritt die genauen Assoziationskonstanten an Modellsystemen bestimmt und mit den Werten der Polymersysteme verglichen.

In Abbildung 48 sind als Beispiel die ^1H -NMR-Spektren des ^1H -NMR-Titrationsexperiments zur Bestimmung der Assoziationskonstante zwischen Modelluracil **56** und Modelltriazin **18** abgebildet. Dabei wird das Modelluracil **56** als „Host“ mit einer konstanten Konzentration von 44 mmol/l im NMR-Röhrchen vorgelegt und sukzessive mit Modelltriazin **18** versetzt.

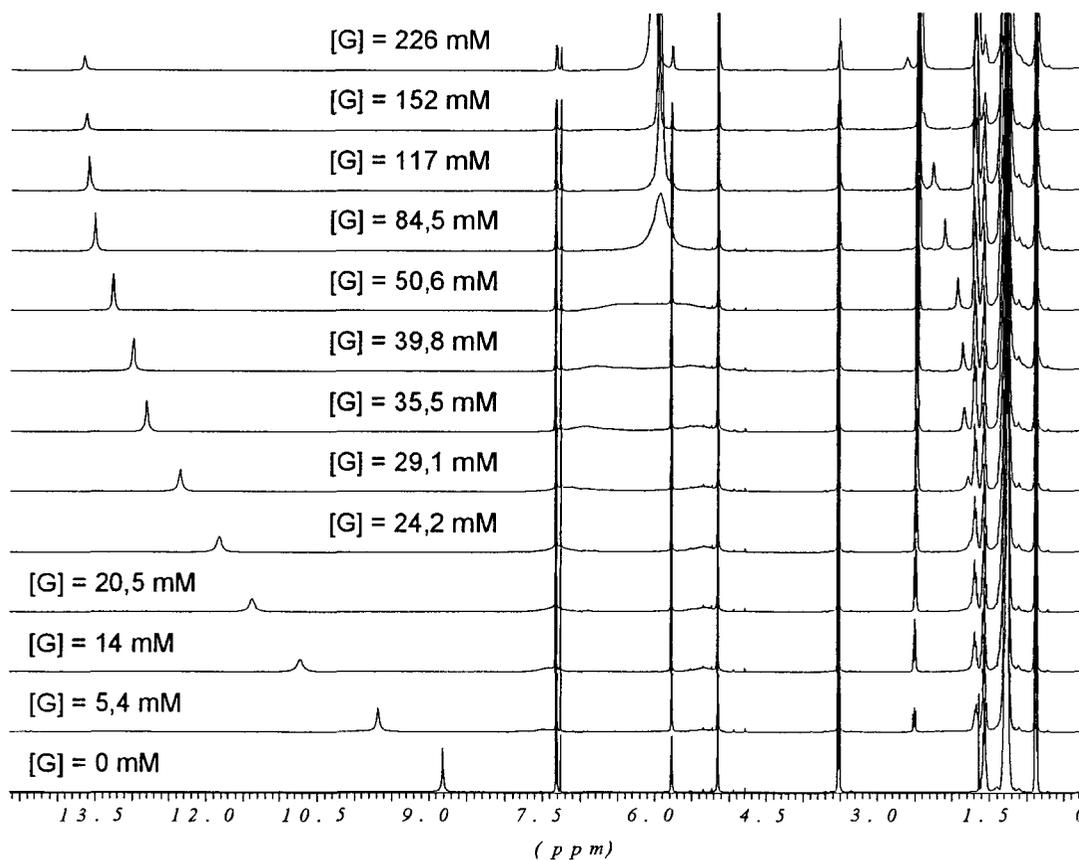


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren der NMR-Titration von Modelluracil **56** mit Modelltriazin **18**

Zur Auswertung wird der in Abbildung 48 gut sichtbare Shift des NH-Protons von Modelluracil **56**, von 8,8 zu 13,7 ppm herangezogen.

Zur Berechnung der Assoziationskonstante wird die zuvor angegebene Funktion verwendet.⁶⁰

$$\delta = \delta_h + \frac{\delta_c - \delta_h}{2 \cdot [H]_0} \cdot ([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}} - \sqrt{([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}})^2 - 4 \cdot [H]_0 \cdot [G]_0})$$

Durch Auswertung der NMR-Spektren bezüglich der chemischen Verschiebungen des NH-Protones und Auftragen gegen die Konzentration des komplementären Modelltriazins **18** kann die Assoziationskonstante mittels Origin[®] durch eine nichtlineare Kurvenregression unter Einbezug der kleinsten Fehlerquadrate berechnet werden. In Abbildung 47 ist die, durch nicht lineare Kurvenregression erhaltene K_{Ass} zwischen Modelluracil **56** und Modelltriazin **18** angegeben.

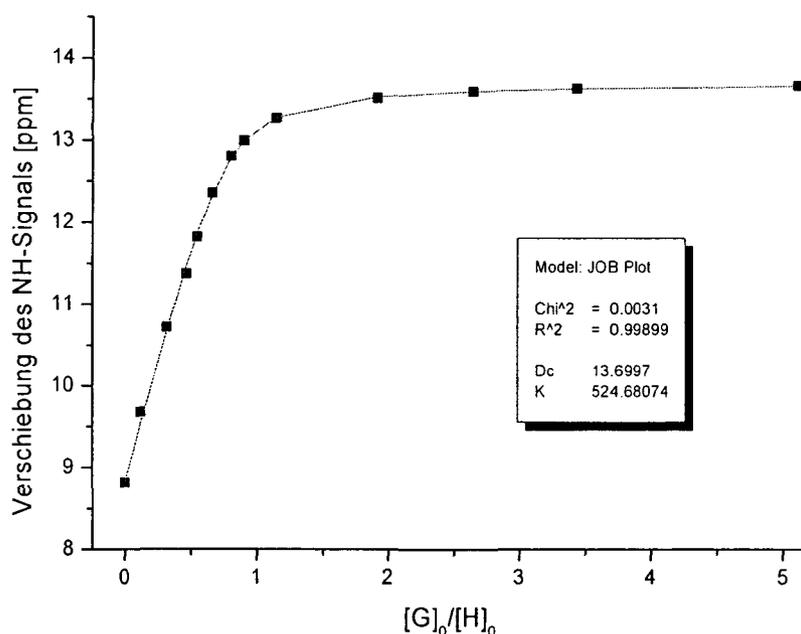


Abbildung 49: Nichtlineare Kurvenregression zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Modelluracil **56** und Modelltriazin **18**

Wie aus Abbildung 47 hervorgeht beträgt die ermittelte Assoziationskonstante 525 mol^{-1} .

In analoger Weise wurden die Assoziationskonstanten aller Modell- bzw. Polymersysteme ermittelt. Im Unterschied zu allen anderen untersuchten Systemen, besitzt das System Cytosin/Triazin keine vernachlässigbare Eigenassoziation. Daher wurde bei diesem System folgende Funktion¹⁷⁵ unter Berücksichtigung der

Eigenassoziationskonstante von Cytosin mit 40 M^{-1} zur Berechnung der Assoziationskonstante herangezogen:

$$[G]_0 = [H]_0 \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h}\right)^3 + \left(\frac{2 \cdot K_{Dim}}{K_{Ass}^2} - [G]_0 - 2 \cdot [H]_0 + \frac{1}{K_{Ass}}\right) \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h}\right)^2 + \left(2 \cdot [G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_{Ass}}\right) \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h}\right)$$

In Tabelle 9 sind die Assoziationskonstanten aller gemessenen Modell- und Polymersysteme aufgelistet.

Tabelle 9: Assoziationskonstanten der Modell- und Polymersysteme

System	Verbindungen		Lösungsmittel	K _{Ass} [M^{-1}] gemessen	K _{Ass} [M^{-1}] Literatur
	Host	Guest			
Modellsysteme					
Thymin/Triazin	55	18	CDCl_3	842	890 ^(a)
Uracil/Triazin	56	18	CDCl_3	524	750 ^(b)
Chelat/Barbiturat	73	71	THF-d8	1,54/1,19	- ^(e)
Polymersysteme					
Thymin/Triazin	62a	28a	CDCl_3	842	890 ^(a)
Uracil/Triazin	63a	28a	CDCl_3	509	750 ^(b)
Cytosin/Triazin	64a	28a	CDCl_3	4	6 ^(c)
Chelat/Barbiturat	67a	72	CDCl_3	33685	10^4 - 10^6 ^(d)

a Der Wert stammt aus Sijbesma et al.²⁶

b Der Wert bezieht sich auf ein 4-Methylol substituiertes Uracil²⁶

c Der Wert wurde in Wasser aufgenommen¹⁷⁶

d Der Wert stammt aus Lehn et al.⁴⁸

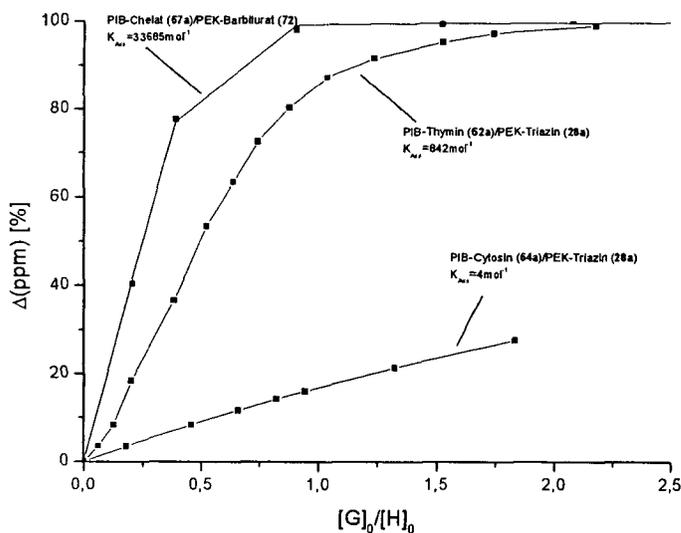
e Kein Literaturwert verfügbar

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich stimmen die erhaltenen Assoziationskonstanten gut mit jenen der Literatur überein, wenn es sich um idente Systeme in identen Lösungsmitteln handelt. Wie bei der Bestimmung der Dimerisationskonstanten konnte aus Löslichkeitsgründen kein Wert für das Modellsystem Cytosin/Triazin ermittelt werden. Auch das Modellsystem N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxyisophthalamid (Chelat)/Barbiturat besitzt in Chloroform keine ausreichende Löslichkeit, um eine Assoziationskonstante zu bestimmen. Daher wurde dieses System in THF vermessen. In Vergleich zu Chloroform ist THF ein protisches Lösungsmittel, welches in der Lage ist Wasserstoffbrücken aufzubrechen. Dadurch ergibt sich der dramatische Assoziationskonstantenunterschied von etwa $1,5 \text{ M}^{-1}$ des Modellsystems in THF und 33685 M^{-1} des Polymersystems in Chloroform. Dies bedeutet, dass THF ein ausgesprochen starker Wasserstoffbrückenaufbrecher ist und es daher im Einklang mit

der Literatur¹⁷⁷ in THF zu keiner Ausbildung von supramolekularen wasserstoffbindungsverbrückter Assoziante kommt.

Der Vergleich der Assoziationskonstanten der Polymersysteme mit jenen der Modellsysteme zeigt sehr hohe Übereinstimmung der ermittelten Assoziationskonstanten. Durch die ermittelten Assoziationskonstanten kann gezeigt werden, dass die hergestellten supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon-Systeme den Bereich von schwachen (Cytosin/Triazin, $K_{\text{Ass}}=4 \text{ M}^{-1}$) über mittlere (Thymin/Triazin, $K_{\text{Ass}}=842 \text{ M}^{-1}$) bis hin zu sehr starken (N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat, $K_{\text{Ass}}=33685 \text{ M}^{-1}$) Assoziationen abdecken.

In Abbildung 50 sind zusammenfassend die Job Plots der schwachen, mittleren und starken Wechselwirkung in einem Diagramm eingetragen.



$$\Delta(\text{ppm}) = \frac{\delta - \delta_c}{\delta_h - \delta_c}$$

Abbildung 50: Job Plots der schwachen, mittleren und starken Assoziationskonstanten

Diese Abbildung verdeutlicht gut die unterschiedlichen Verläufe der Job Plots bei unterschiedlich starken Assoziationskonstanten. Bei starken Assoziationen kommt es schon durch wenig Zugabe des „Guests“ zu einem starken Shift der zu beobachtenden Signale. Unter Voraussetzung eines 1:1-Komplexes kommt es ab einem 1:1

$$DP = \frac{2[C_A^0]}{\frac{-1}{K_{Ass}} + \sqrt{(2[C_A^0] + \frac{1}{K_{Ass}})^2 - 4[C_A^0]^2}} = 3,44$$

Es ist zu erwarten, dass dies in einem deutlichen Anstieg der Viskosität dieser Lösung resultiert. Die Viskosität einer 0,01 molaren Lösung des 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketons **28a** in Chloroform beträgt $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}^{-1}$. Die Viskosität einer 0,01 molaren 1:1-Lösung aus Dithymin **60** und PEK-Triazin **28a** in Chloroform ist $3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}^{-1}$. Diese signifikante Steigerung der Viskosität um 43% ist ein klares Indiz für die Ausbildung von H-verbrückten Assoziaten in der Chloroformlösung.

4.3 GPC-Studien in Chloroform

Wie in den Kapiteln 2 und 3 aufgelistet wurden von allen hergestellten Polymeren die Molmasse bzw. die Polydispersität mittels GPC in THF als Laufmittel ermittelt. Bei der GPC-Analyse von komplementären Polyetherketon-Polyisobutylen-Mischungen würde man durch den in Kapitel 4.2 gezeigten Effekt eine Verdoppelung bzw. Vervielfachung des Molekulargewichtes durch das Ausbilden von supramolekularen Assoziaten erwarten. Dies konnte in THF nicht beobachtet werden. Wie die ermittelte Assoziationskonstante des N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-Systems in THF gezeigt hat, ist THF ein sehr starker Wasserstoffbrückenbrecher, welcher die K_{Ass} von 33685 M^{-1} in Chloroform auf einen Wert von unter 2 M^{-1} reduziert. Dadurch wird die Ausbildung von supramolekularen pseudo-block-Copolymeren verhindert. Daher werden einige ausgewählte Polymere einer GPC-Untersuchung in Chloroform als Laufmittel unterzogen. In Tabelle 10 sind M_n und die Polydispersität der in Chloroform gemessenen Polymere in Vergleich zu Werten, erhalten mit THF als Laufmittel, aufgelistet.

Tabelle 10: GPC-Daten aus THF und CHCl_3

Polymer	Nr.	THF		CHCl_3	
		M_n	M_n/M_w	M_n	M_n/M_w
PIB-Allyl	38a	2370	1,2	2350	1,2
PIB-Thymin	62a	2760	1,2	610	2,3
PIB-Uracil	63b	3200	1,1	620	2,4
PIB-Cytosin	64a	2850	1,1	610	1,8
PIB-Chelat	67a	4500	1,3	1240	1,8
PEK-Triazin	28a	4100	2,1	569	1,1
PEK-Barbiturat	72	5140	1,6	772	2,2

Wie aus Tabelle 10 hervorgeht sind die erhaltenen Molekulargewichte aus THF und Chloroform für PIB-Allyl 38a, welches keine H-Brücken ausbildende Endgruppen besitzt, gut vergleichbar. Im Gegensatz hierzu zeigen alle gemessenen Polymere, welche H-Brücken ausbildende Endgruppen besitzen, einen deutlichen Shift zu niederen Molekulargewichten und zu einer stark erhöhten Polydispersität. (Abbildung 51)

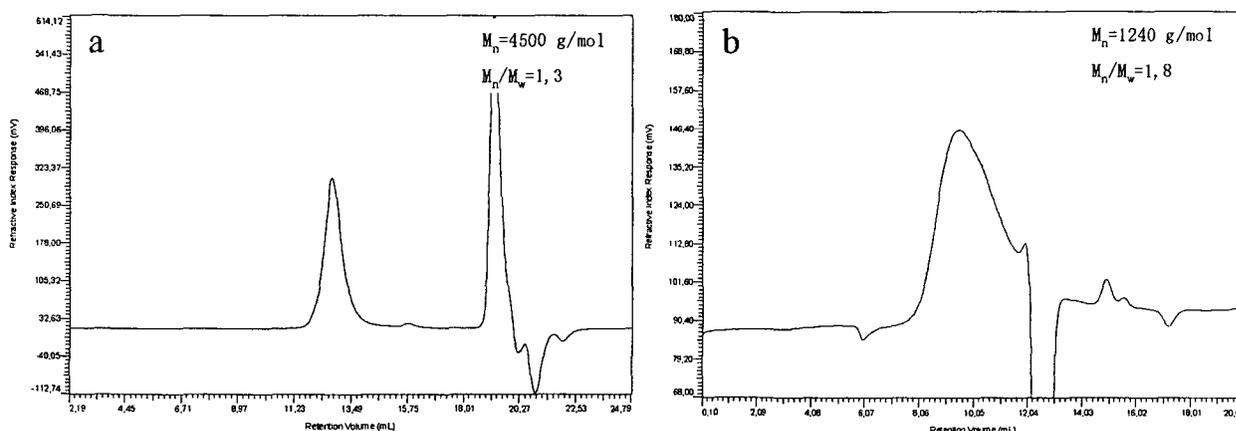


Abbildung 51: GPC des Chelat-telechelen Polyisobutylen 67a a) in THF, b) in Chloroform

Dies ist ein Zeichen dafür, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und dem Polystyrol-Divinylbenzol-Harz der Säulen kommt, wodurch die Polymere an der Säule zurückgehalten werden. Daher sind mit dieser Art von Säule keine aussagekräftigen Versuche über die Bildung von supramolekularen pseudo-block-Copolymeren durch Untersuchung von komplementären Polyetherketon-Polyisobutylen-Mischungen möglich.

4.4 Untersuchungen an festen Polymermischungen

Um Strukturuntersuchungen an festen supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon-Polymermischungen durchführen zu können, müssen entsprechende Probenmischungen aus den Polymeren hergestellt werden. Dies geschieht durch Auflösen von equimolaren Polyisobutylen-Polyetherketon-Polymermischungen in Chloroform und anschließendem schonenden Abdampfen des Lösungsmittels bei Temperaturen unter 40°C. Zum Erhalt von kompakten, porenfreien Probenkörpern werden jeweils 300mg dieser Mischungen bei 90°C für 10 Minuten unter einer Belastung von 10 Tonnen zu 1mm dicken Probenkörpern verpresst.

In Tabelle 11 sind alle auf diese Weise hergestellten Polymermischungen aufgelistet.

Tabelle 11: Hergestellte supramolekulare Polymermischungen

Mischung	Polymere				Bemerkung
	PEK	$M_{n(\text{GPC})}$ (PEK)	PIB	$M_{n(\text{GPC})}$ (PIB)	
physikalische Mischungen aus PIB-Allyl/PEK-OH					
<i>M1</i> ^(a)	6a	3900	38a	2370	makroskopisch 2 phasig, weich, klebrig
<i>M2</i>	6b	19500	38a	2370	makroskopisch 2 phasig, hart, klebrig
supramolekulare Mischungen aus PIB-Thymin/PEK-Triazin					
<i>M3</i>	28a	4100	62c	3560	homogener, harter, spröder Pressling
<i>M4</i>	28b	20000	62c	3560	homogener, harter, spröder Pressling
supramolekulare Mischungen aus PIB-Uracil/PEK-Triazin					
<i>M5</i>	28a	4100	63b	3200	homogener, harter, spröder Pressling
<i>M6</i>	28b	20000	63b	3200	homogener, harter, spröder Pressling
supramolekulare Mischung aus PIB-Cytosin/PEK-Triazin					
<i>M7</i>	28a	4100	64b	3180	homogener, verformbarer Pressling

a nicht verpressbare Mischung

4.4.1 Makroskopische und mikroskopische Beobachtungen an festen Polymermischungen

Polyetherketone und Polyisobutylene sind aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur unmisierbar. Dies wird auch in dieser Arbeit, bei der Herstellung der „physikalischen“ Mischungen **M1** und **M2** aus PIB-Allyl und PEK-OH beobachtet. Abbildung 52a zeigt die makrophasenseparierte Mischung **M1**, welche man nach dem Abdampfen des Chloroforms aus einer equimolaren Lösung aus PIB-Allyl **38a** und PEK-OH **6a** erhält. Man kann gut die dunklen Polyetherketon-„Tropfen“ in der klaren farblosen Polyisobutylen-Phase erkennen. Durch die weiche,

klebrige Konsistenz dieser Mischung **M1** kann sie nicht zu einem Probenkörper verpresst werden.

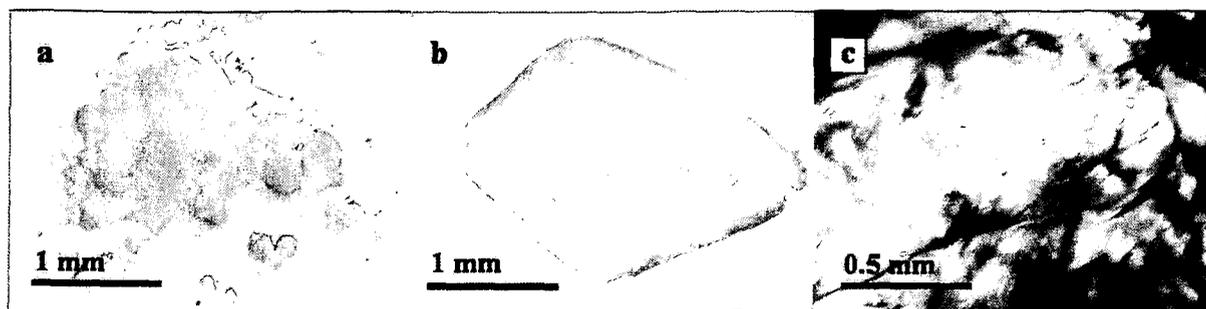


Abbildung 52: Mikroskopische Bilder von a) Mischung **M1**, b) Mischung **M3** und c) Mischung **M3** unter polarisiertem Licht

Im Gegensatz hierzu, erhält man aus allen supramolekularen Mischungen **M3-M7** makroskopisch homogene, verpressbare Mischungen. Dabei entstehen aus den Mischungen **M3** und **M4** (PIB-Thymin/PEK-Triazin) und Mischungen **M5** und **M6** (PIB-Uracil/PEK-Triazin) makroskopisch homogene, harte und spröde Presslinge. In Abbildung 52b ist ein etwa 3mm großes Bruchstück des Presslinges aus Mischung **M3** zu sehen. Unter polarisiertem Licht (Abbildung 52c) zeigt diese Mischung, ein, für eine flüssigkristalline Ordnung typisches, Farbmuster.^{170,180} Im Gegensatz zu den durch drei Wasserstoff-verbrückten Mischungen **M3-M6** erhält man bei der durch zwei Wasserstoff-verbrückten Mischung **M7** (PIB-Cytosin/PEK-Triazin) einen makroskopisch homogenen, aber durch Druckeinwirkung verformbaren Pressling. Die deutlich schwächeren Wechselwirkungen zwischen Cytosin und 2,4-Diaminotriazin sind also eindeutig dazu in der Lage eine Makrophasenseparation zu verhindern. Sie führen aber nicht zu einer gleich geordneten Struktur, welche man durch drei Wasserstoff-verbrückte Systeme erhält.

Diese Beobachtungen werden durch TEM-Aufnahmen der Mischungen **M6** (PIB-Uracil/PEK-Triazin) und **M7** (PIB-Cytosin/PEK-Triazin), welche in Abbildung 53 dargestellt sind, bestätigt.

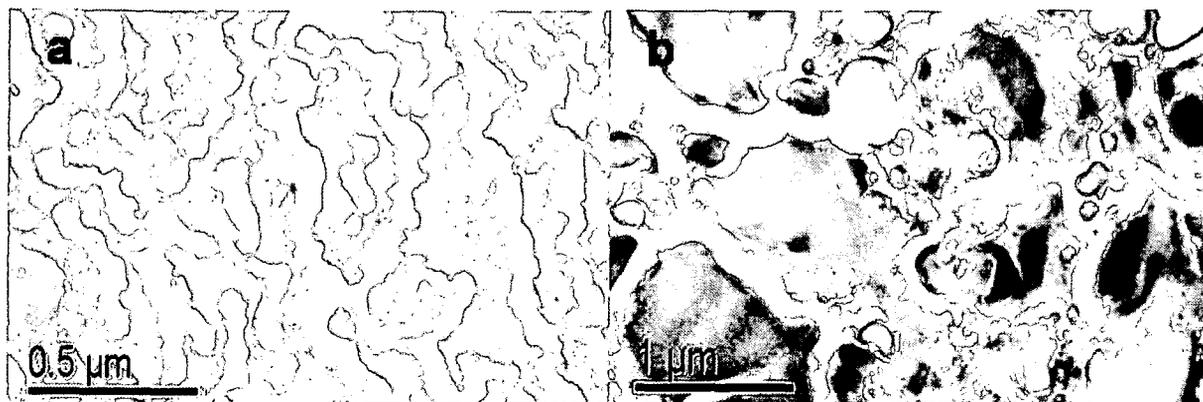


Abbildung 53: TEM-Bilder von a) Mischung M6 und b) Mischung M7

Abbildung 53a zeigt eine Aufnahme der Mischung M6 (PIB-Uracil/PEK-Triazin). Es ist deutlich eine hochgeordnete, lamellare, mikrophasenseparierte Struktur mit einer Domänengröße von 70nm zu sehen. Die gleichmäßigen dunklen Streifen zeigen die Polyetherketonphase, die dazwischen liegenden hellen Phasen entsprechen der Polyisobutylenephase. Bei dem eingesetzten Molekulargewicht des Polyetherketonblockes ($M_n=20000$ g/mol) wären theoretisch (bei Annahme von vollständig gestreckten Polymerketten) Domänengrößen von bis zu 93nm möglich. (Die theoretischen Polymerkettenlängen sind im Anhang auf Seite 175 aufgelistet). Durch die hohe Polydispersität der Polyetherketone und die nicht vollständig gestreckt vorliegenden Polymerketten entspricht die durchschnittliche Domänengröße von 70nm aber den theoretischen Erwartungen.

Im Gegensatz zu der hohen Ordnung der Mischung M6 (PIB-Uracil/PEK-Triazin) ist in Abbildung 53b der Mischung M7 (PIB-Cytosin/PEK-Triazin), eine stark ungeordnete Struktur sichtbar. Dies bestätigt die makroskopischen Beobachtungen, dass das System Cytosin/2,4-Diaminotriazin durch seine Assoziationskräfte eindeutig dazu in der Lage ist, Makrophasenseparation zu verhindern. Durch die im Vergleich zum Thymin/2,4-Diaminotriazin-System geringen Assoziationskräfte und die ausgeprägte Eigenassoziationsneigung des Cytosins ist es in diesem Fall nicht möglich, eine hochgeordnete Mikrostruktur auszubilden.

4.4.2 DSC-Untersuchungen an Polymeren und festen Polymermischungen

Die Glasübergangstemperatur eines Polymers stellt den Schmelzpunkt seiner amorphen Bereiche dar. Wenn phasenseparierte Polymermischungen vorliegen, so müssen bei DSC-Untersuchungen die Glasübergangstemperaturen (T_g) beider enthaltenen Polymere getrennt nachweisbar sein.¹⁷⁰ In Tabelle 12 sind die Glasübergangstemperaturen ausgewählter Polymere und Polymermischungen aufgelistet, welche durch DSC- bzw. Tieftemperatur-DSC-Messungen erhalten werden.

Tabelle 12: Glasübergangstemperaturen der gemessenen Polymere und Polymermischungen

	Nr.	T_g (°C)
T_g der Polymere		
PEK-OH	6a	142
PEK-OH	6b	143
PEK-Triazin	28a	159
PEK-Triazin	28b	154
PIB-Allyl	38a	-68
PIB-OH	39b	-62
PIB-Thymin	62c	-63
PIB-Uracil	63b	-54
PIB-Cytosin	64b	-54
T_g der Polymer-Mischungen		
PEK-OH (6a) + PIB-Allyl (38a)	M1	(-69)/(142)
PEK-OH (6b) + PIB-Allyl (38a)	M2	-(a) / (131)
PEK-Triazin (28a) + PIB-Thymin (62c)	M3	(-54)/(151)
PEK-Triazin (28b) + PIB-Thymin (62c)	M4	-(a) / (140)
PEK-Triazin (28a) + PIB-Cytosin (64b)	M7	(-60)/(154)

(a) nicht detektierbar

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, liegen die Glasübergangstemperaturen der Polyetherketone (142–159°C) und der Polyisobutylene (-54 – -68°C) in dem von der Literatur^{102,118,128,132} angegebenen Bereich. Dabei ist zu sehen, dass die Endgruppen nur einen geringen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur besitzen. Die Kurven (a) und (b) in Abbildung 54 zeigen die Glasübergangstemperaturen des PEK-Triazin **28a** bei 154°C und des PIB-Thymin **62c** bei -63°C. Die physikalische Mischung **M1** aus PEK-OH **6a** und PIB-Allyl **38a** zeigen (wie für eine makrophasenseparierte Struktur erwartet) zwei getrennte T_g 's bei -69 und 142°C (Kurve b, Abbildung 54). Die supramolekularen, makroskopisch homogenen Mischungen **M3** und **M7** zeigen getrennte Glasübergangstemperaturen für Polyisobutylene und Polyetherketon an, welches die aus TEM-Bildern ersichtliche mikrophasenseparierte Struktur bestätigt.

Kurve (c) (Abbildung 54) zeigt die DSC-Kurve der Mischung **M3** aus 2,4-Diaminotriazin-telechelem Polyetherketon **28a** und Thymin-telechelem Polyisobutylene **62c** (T_g 's bei -54 und 151°C). Bei der physikalischen Mischung **M2** und der supramolekularen **M4** sind nur die T_g 's der hochmolekularen Polyetherketone sichtbar. Die T_g 's der Polyisobutylen sind aufgrund ihres niedrigen massenmäßigen Anteils in diesen equimolaren Mischungen nicht mehr detektierbar.

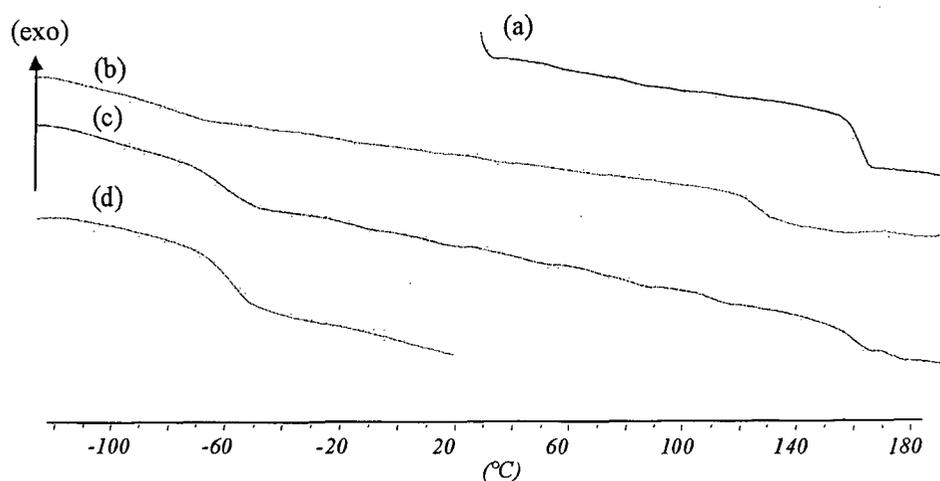


Abbildung 54: DSC-Kurven von a) PEK-Triazin **28a**, b) PEK-OH/PIB-Allyl Mischung **M1**, c) PEK-Triazin/PIB-Thymin Mischung **M3** und d) PIB-Thymin **62c**

4.4.3 SAXS-Untersuchungen an festen Polymermischungen

Die Streuung von monochromatischer Röntgenstrahlung bei kleinen Streuwinkeln kann zur Analyse von Strukturen kolloidaler Dimensionen im Größenbereich von 3 nm bis 500 nm verwendet werden. Daher stellen Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (Small Ange X-Ray Scattering) eine ausgezeichnete Methode dar, um die Strukturen und Periodizitäten von mikrophasenseparierten block-Copolymeren^{181,182,183} bzw. hochgeordneten supramolekularen Systemen^{172,180,184,185} zu untersuchen. Das Prinzip der SAXS-Messungen beruht auf der Streuung eines monochromatischen Röntgenstrahles an den Gitterstrukturen der Probe mit unterschiedlicher Elektronendichte. Die messbaren Netzebenenabstände sind dabei von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und des Abstandes Probe zu Detektor abhängig.

Wie bei allen Streuphänomenen gilt auch bei SAXS-Messungen das Reziprozitätsprinzip: je größer das streuende Objekt relativ zur Wellenlänge ist, desto kleiner ist der Streuwinkel. Zur Auswertung von SAXS-Messungen muss man sich aus den erhaltenen Streuwinkeln (2θ) und der Wellenlänge (λ) den entsprechenden Streuvektor $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ausrechnen (Abbildung 55).

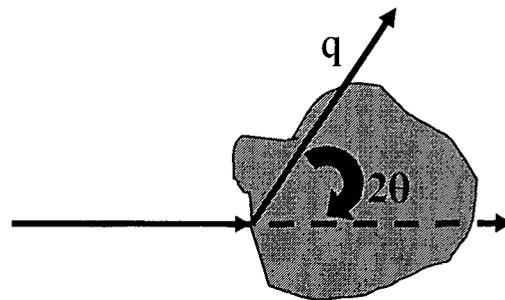


Abbildung 55: Schematische Darstellung einer Röntgenstreuung

Diese Daten können mittels Fourierttransformation mit den winkelabhängigen Streuintensitäten verknüpft werden, wobei die erhaltenen Streukurven der Elektronenabstandsverteilung in der Probe entspricht.

$$I(q) = N I_0(q) S(q)$$

$I(q)$ winkelabhängige Streuintensität

$I_0(q)$ Streuintensität des einzelnen Teilchens

N Teilchendichte

$S(q)$ Strukturfaktor der Teilchen

Zur Interpretation der Streukurven können folgende allgemeine Richtlinien angewendet werden: Streukurven können im Allgemeinen eine Serie von Maxima, ein Maximum bzw. eine Schulter, einen sukzessiven Intensitätsabfall oder ein konstantes Streulevel ergeben. Ein Maximum zeigt im Allgemeinen das Vorhandensein von Wiederholungseinheiten an und lässt auf eine hochgeordnete Struktur schließen. Den Abstand der Periodizität (d) erhält man aus dem Streuvektor des Maximas durch Einsetzen in folgende Gleichung: $d = \frac{2\pi}{q}$. Eine Serie von regelmäßigen Maxima lässt

auf eine Struktur mit sehr hoher Nahordnung¹⁷² schließen. Dies bedeutet, dass Beugungsmuster höherer Ordnung sichtbar sind (Abbildung 56). Unregelmäßig angeordnete Maxima lassen auf das Vorhandensein unterschiedlicher hochgeordneter Strukturen (z.B. lamellaren neben zylindrischen Strukturen¹⁸³), bzw. auf das Vorhandensein übergeordneter langperiodischer Strukturen mit z.B. lamellaren Unterstrukturen¹⁸⁵, schließen.

Schultern in der Streukurve zeigen im Allgemeinen geordnete Strukturen an. Durch folgende Formel kann aus dem Streuvektor (q) einer Schulter auf die Größenordnung (d) einer so erhaltenen Struktur geschlossen werden: $d = 2 \frac{2\pi}{q}$

Aus dem Anstieg bei sukzessiv abfallenden Kurven können folgende Schlussfolgerungen über die Struktur der vermessenen Proben gezogen werden:

Anstieg =	-4	kompakte Partikel mit glatter Oberfläche
	-4 bis -3	Partikel mit rauher Oberfläche
	-3 bis -1	fraktale (selbstreplikative) Struktur
	-2	baumartige-fraktale Struktur

In dieser Arbeit dient das Kollagen der Sehne eines Rattenschwanzes zur Eichung der Streukurven (Abbildung 56). Dieses besitzt eine sehr hohe Nahordnung, durch welche in der erhaltenen Streukurve Beugungsmuster bis zur 14. Ordnung sichtbar sind. Der Gitterabstand (d -spacing) eines solchen Kollagens beträgt 650Å.

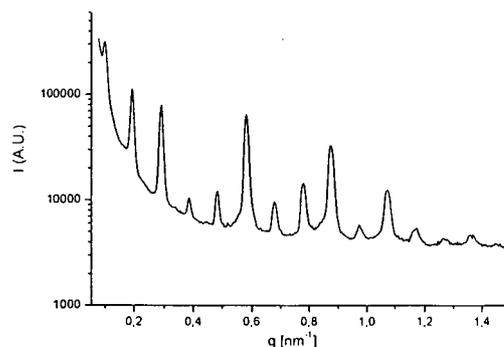


Abbildung 56: SAXS-Streukurve des Kollagens einer Rattenschwanzsehne

Durch SAXS-Messungen ist es möglich die Mikrostruktur der in dieser Arbeit hergestellten supramolekularen Polymermischungen näher zu untersuchen. Weiters können durch Einwirken von Temperatur^{172,183,182} oder Scherkräften¹⁸⁵ während der Messung Aufschlüsse über das dynamische Verhalten supramolekularer Proben gewonnen werden.

In Abbildung 57 sind die bei 25°C aufgenommene SAXS-Streukurven der supramolekularen Polymermischungen **M3-M6** (bestehend aus Thymin- bzw. Uracil-telechelen Polyisobutylenen und 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen) mit unterschiedlichen Kombinationen der Molekulargewichte zu sehen.

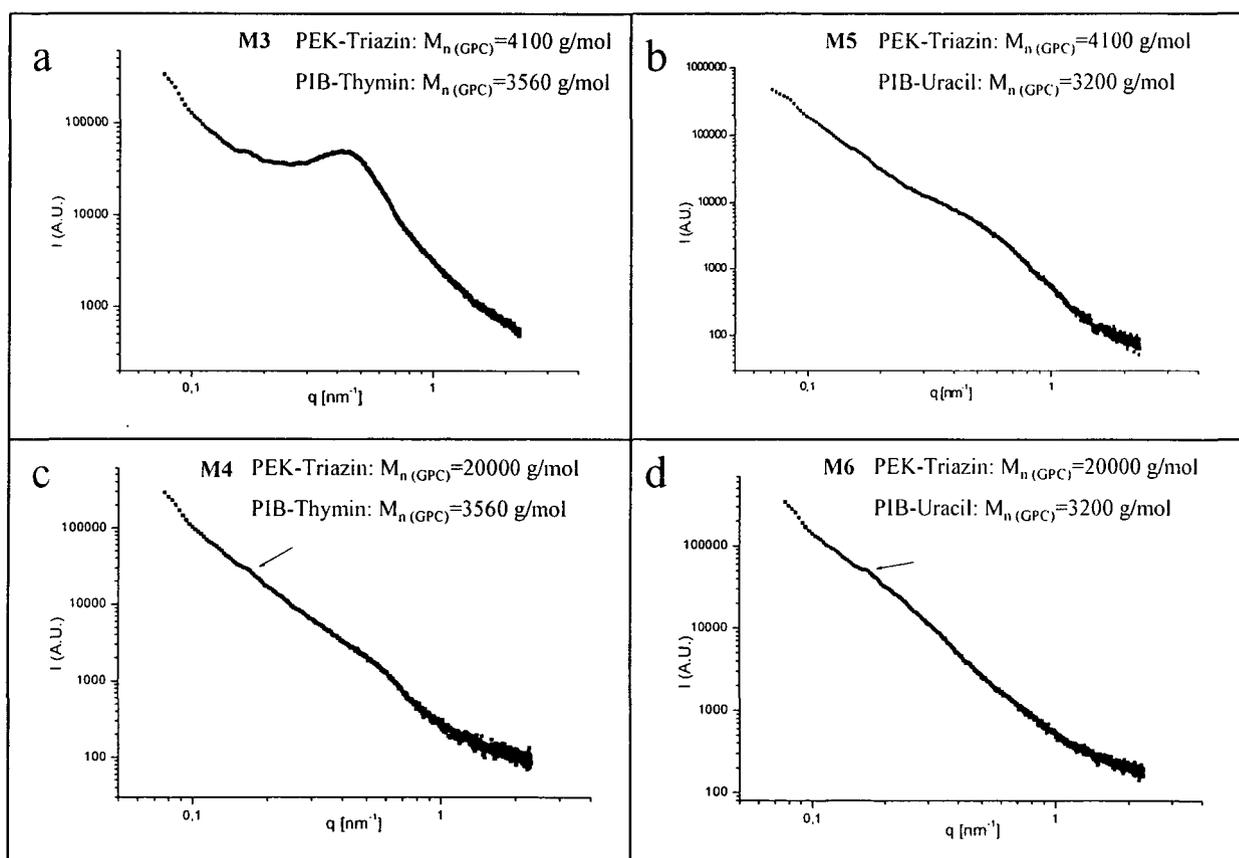


Abbildung 57: SAXS-Streukurven der supramolekularen Polymermischungen a) **M3**: PIB-Thymin/PEK-Triazin b) **M5**: PIB-Uracil/PEK-Triazin c) **M4**: PIB-Thymin/PEK-Triazin d) **M6**: PIB-Uracil/PEK-Triazin

Abbildung 57a zeigt die Streukurve der supramolekularen Polymermischung **M3** aus etwa gleichgroßen Polymerblöcken bestehend aus Thymin-telechelen Polyisobutylen **62a** ($M_{n(GPC)}=3560\text{g/mol}$) und 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketon **28a**

($M_{n(\text{GPC})}=4100\text{g/mol}$). Das angezeigte ausgeprägte Maximum bei $q=0,55\text{nm}^{-1}$ zeigt eine hochgeordnete, sich wiederholende Struktur an. Ein ideal gestreckt vorliegendes Polyetherketon des eingesetzten Molekulargewichtes hätte etwa eine Länge von 19nm (siehe Anhang Seite 175). Der aus $q=0,55\text{nm}^{-1}$ resultierende Domänendurchmesser ist 12nm. Dies ist für das eingesetzte Molekulargewicht ein realistischer Wert, da man nicht von ideal gestreckten Polymerketten, welche eine theoretische Domänggröße von 35nm hätten (siehe Tabelle 13), ausgehen kann. Auch bei der supramolekularen Polymermischung **M5** aus etwa gleichgroßen Polymerblöcken von Uracil-telechelen Polyisobutylen **63b** ($M_{n(\text{GPC})}=3560\text{g/mol}$) und 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketon **28a** ($M_{n(\text{GPC})}=4100\text{g/mol}$) erhält man das gleiche Ergebnis (Abbildung 57b). Im Unterschied zu Polymermischung **M3** ist bei Polymermischung **M5** das Maximum nicht genauso deutlich ausgeprägt, aber dennoch eindeutig sichtbar.

Tabelle 13: Theoretische und gemessene Domängößen der Polymermischungen **M3-M6**

	Polymere						Mischung	
	PEK	$M_{n(\text{GPC})}$ (PEK)	l_{th} [nm] (PEK)	PIB	$M_{n(\text{GPC})}$ (PIB)	l_{th} [nm] (PIB)	d_{th} [nm]	d_{SAXS} [nm]
supramolekulare Mischungen aus PIB-Thymin/PEK-Triazin								
M3	28a	4100	19	62c	3560	16	35	12
M4	28b	20000	93	62c	3560	16	109	65
supramolekulare Mischungen aus PIB-Uracil/PEK-Triazin								
M5	28a	4100	19	64b	3200	14	33	12
M6	28b	20000	93	64b	3200	14	107	65

Abbildung 57c und Abbildung 57d zeigen die Streukurven der supramolekularen Polymermischungen **M4** und **M6**, bestehend aus großen 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonblöcken ($M_{n(\text{GPC})}=20000\text{g/mol}$) und im kleinen Thymin- bzw. Uracil-telechelen Polyisobutylenblöcken ($M_{n(\text{GPC})}=3560$ bzw. 3200g/mol). Beide Kurven haben einen Anstieg von (-2). Dies lässt auf eine baumartige-fraktale Struktur in den Polymermischungen schließen. Die schwach ausgeprägten Schultern bei $q=0,2\text{nm}^{-1}$, welche in den Abbildungen durch Pfeile gekennzeichnet sind, lassen auf eine Größenordnung der Domänen von etwa 65nm schließen. Dies steht in sehr gutem Einklang mit der erhaltenen Domänggröße von 70nm, welche man durch eine TEM-Aufnahme der Polymermischung **M6** erhält (Abbildung 53a) und zeigt, dass auch in diesem Fall nicht ideal gestreckte Polymerketten ($d_{\text{th}}=109\text{nm}$, Tabelle 13) vorliegen.

4.4.4 Temperaturabhängige SAXS-Untersuchungen an festen Polymermischungen

Aussagen über das dynamische Verhalten der supramolekularen Polymermischungen können aus temperaturabhängigen SAXS-Messungen erhalten werden. In Abbildung 58 sind derartige temperaturabhängige SAXS-Streukurven der supramolekularen Polymermischungen **M3** und **M5** dargestellt. Die Streukurven wurden hierzu bei den jeweils angegebenen Temperaturen aufgenommen und anschließend zur nächsten Temperatur aufgeheizt bzw. abgekühlt.

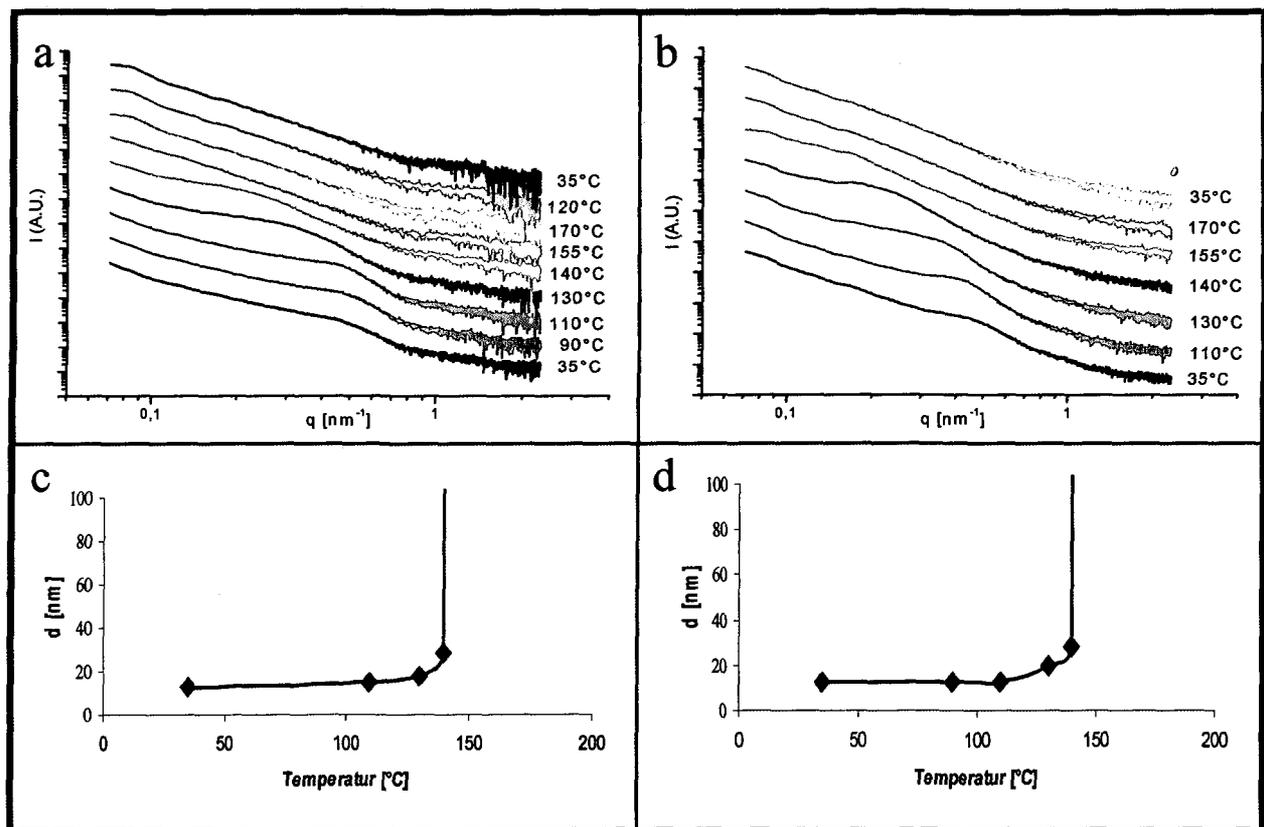


Abbildung 58: Temperaturabhängige a) Streukurven von **M3**: PIB-Thymin/PEK-Triazin und b) Streukurven von **M5**: PIB-Uracil/PEK-Triazin c) Domänengrößen (d) von **M3** d) Domänengrößen (d) von **M5**

Abbildung 58a zeigt die temperaturabhängigen Streukurven der supramolekularen Polymermischungen **M3** aus Thymin-telechelen Polyisobutylen **62c** und 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketon **28a** (multipliziert mit einem konstanten Faktor, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen). Es ist gut zu erkennen, dass die Kurven

bis 110°C ein konstantes Maximum besitzen, die vorhandene Mikrostruktur daher stabil bleibt. Ab 110°C kommt es zu einer Verschiebung des Maximums zu kleineren q -Werten, also zu einer Vergrößerung der Domänen (Abbildung 58c). Dies bedeutet, dass die vorhandenen Domänen, in Analogie zu kovalent verknüpften mikrophasenseparierten Blockcopolymeren,¹⁸² langsam in einander verschmelzen. Über 155°C, dem T_g des eingesetzten Polyetherketones **28a** ist kein Maximum mehr zu beobachten. Die Probe liegt über 155°C makrophasensepariert vor. Dies bedeutet, dass zwischen 110°C und 150°C der Übergang vom geordneten Zustand in den ungeordneten Zustand stattfindet und die T_{ODT} überschritten wird. Durch Abkühlen der Probe zu Raumtemperatur bildet sich die zuvor vorhandene Mikrostruktur nicht mehr zurück und man erhält eine makroskopisch phasenseparierte Polymermischung. Dies bedeutet, dass keine thermodynamisch stabile Mikrostruktur vorgelegen ist. Dies unterscheidet supramolekular verknüpfte pseudo-block-Copolymere von kovalent verknüpften Blöcken in welchen thermodynamisch stabile Mikrostrukturen vorliegen, welche sich nach dem Abkühlen unter T_{ODT} wieder zurück bilden^{182,186}. Bei den in dieser Arbeit hergestellten supramolekularen (pseudo)-block-Copolymeren kommt es bei Überschreitung der T_{ODT} zur Makrophasenseparation, da die Wasserstoffbrückenbindungskräfte die von sich aus phasenseparierenden Polymere nicht mehr stabilisieren können. Da beim Abkühlen der Probe die Viskosität ansteigt, und so die Mobilität der Polymerketten herabgesetzt wird, reichen die Wasserstoffbrückenbindungskräfte nicht aus um die vorher vorhanden Mikrostruktur wieder herzustellen. Dieselben Beobachtungen können in Abbildung 58b und Abbildung 58d bei den temperaturabhängigen Streukurven der supramolekularen Polymermischungen **M5** aus Uracil-telechelem Polyisobutylen **63b** und 2,4-Diaminotriazin-telechelem Polyetherketon **28a** gemacht werden.

Experimenteller Teil

Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AC-E-200 (200MHz), Bruker DRX-400 (400MHz) FT-NMR-Spektrometer bzw. einem Bruker DRX-600 (600MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben (s = Singlett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quatruplett, m = Multiplet, bs = breites Singlett) Als Lösungsmittel dienten Deuteriochloroform (Eichung CDCl_3 : 7,26ppm (^1H), 77,00ppm (^{13}C)) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (Eichung $\text{DMSO-}d_6$: 2,49ppm (^1H), 39,75ppm (^{13}C)).

GPC-Untersuchungen wurden auf einem Hewlett Packard Series 1100 Chemstation HPLC Analysensystem mit quaternärer Gradientenpumpe durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels eines Waters 2410 Differentialrefraktometer. Für THF als Laufmittel wurden Styragel-GPC-Säulen der Typen HR3 und HR5 von Waters verwendet. Für Chloroform als Laufmittel wurde eine Visco-GEL HR-Säule des Types G3000HR von Viscotek verwendet. Die Kalibration erfolgte mit käuflich erhältlichen Polyisobutylenstandards für Polyisobutylen ($M_p = 340\text{-}674000 \text{ g/mol}$) und Polystyrolstandards ($M_p = 580\text{-}488400 \text{ g/mol}$) für Polyetherketone.

MALDI-TOF MS Untersuchungen wurden an der TU-Graz, von Fr. Gertraud Hayn (unter der Leitung von Hr. Prof. Robert Saf) an einem Micromass TOFSPEC 2E-Time of Flight-Spektrometer, ausgestattet mit einem Stickstofflaser ($\lambda=337\text{nm}$, 5Hz) durchgeführt. Die Spektren wurden im Reflexionsmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV aufgenommen. Kalibriert wurde mittels einer externen Polyethylenglykolstandardmischung. Polyetherketonprobelösungen wurden durch eine 5:1 Mischung aus einer Matrixlösung (20mg/ml trans-3-(3-Indolyl)acrylsäure in THF) und einer Analytlösung (5mg/ml in THF) hergestellt. Polyisobutylenprobelösungen wurden durch eine 5:1:1:0,1 Mischung aus einer Dithranollösung (10mg/ml in THF), einer Analytlösung (3mg/ml in THF), einer CF_3COOAg -Lösung (1mg/ml in THF) und einer CF_3COONa -Lösung (1mg/ml in

THF) hergestellt. 0,5µl dieser Mischungen wurden auf die Probenplatte aufgebracht, in trockener Luft getrocknet und gemessen.

Messungen der **inherenten Viskosität** erfolgen in Ubbelohde Viskosimeter bei 25°C in Chloroform. DSC-Messungen erfolgten an einem Mettler DSC30 System TA4000 und einem Shimadzu TA-50 WS-DSC.

Die **Dünnschichtchromatographie** erfolgte auf beschichteten Glasplatten des Typs Sil G-25-UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel. Als Sprühreagens wurde eine Anisaldehydlösung verwendet.

TEM-Aufnahmen wurden auf einem Phillips EM300 im Transmissionsmodus bei 100kV durchgeführt. Dazu wurden aus den Proben dünne Schnitte (ca. 1µm) hergestellt und mit Rutheniumtetroxid eingefärbt. Auf den Aufnahmen erscheint die PEK-Phase unter diesen Bedingungen als dunkle Phase.

SAXS-Messungen wurden an der SAXS-Beamline der Österreichischen Akademie der Wissenschaften am ELETTRA Synchrotron Light Laboratory (Triest, Italien) durchgeführt. ($\lambda=0,077\text{nm}$, 8keV, Kameralänge = 227cm, 150mm linear wire PSD-Gas Detektor-Gabriel-Typ). Die Eichung erfolgte mittels einer Rattenschwanzsehne mit einem d-spacing von 650Å. Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten in 2mm Quarzkapillaren in einem Kapillarofen. Temperaturunabhängige Messungen erfolgten direkt an den etwa 1mm dicken Probepresslingen.

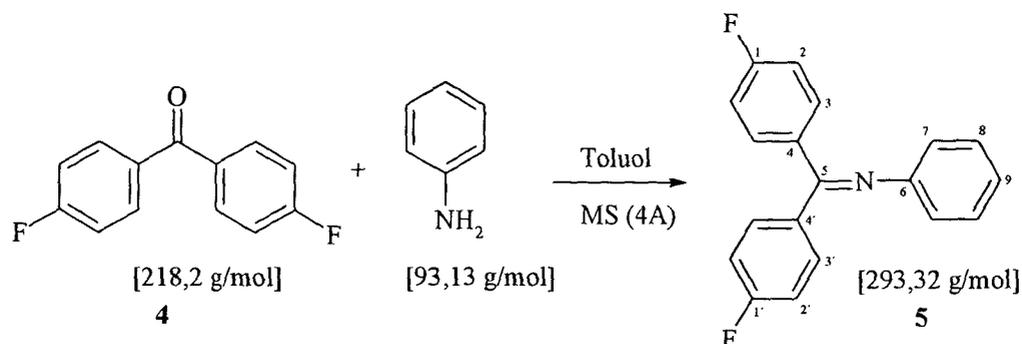
THF wurde über Kalium absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Anilin wurde frisch über Calciumhydrid absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. DMA und n-Hexan wurde mit Calciumhydrid absolutiert und abdestilliert. Olefinfreies n-Hexan wurde mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und nach Extraktion mit Wasser über Calciumchlorid absolutiert. Chloroform, Methylenchlorid und Dichlorethan wurde mit Kaliumcarbonat absolutiert und abdestilliert. Toluol wurde über Natrium absolutiert und abdestilliert. 2,6-Diaminopyridin wurde vor Verwendung aus heißem Chloroform umkristallisiert. Thymin, Cytosin, Uracil, Paraformaldehyd, 1-Dodecanol, 1,12-Dodecandiol, Dodecansäurenitril, Dicyandiamid, 4-Fluorobenzonitril, 3-Hydroxybenzonitril, 18-Krone-6 (96%), 5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester,

Butyrylchlorid, Triethylamin, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Lösung (9-BBN) in THF, Tetrabromkohlenstoff, Triphenylphosphin, 2,6-Diaminopyridin und 2.5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan wurden in der von Sigma-Aldrich erhältlichen Qualität eingesetzt. 4,4'-Difluorobenzophenon wurde von Aldrich erhalten und in Ethanol umkristallisiert. Bisphenol A wurde von Merck erhalten und in Toluol umkristallisiert. 3,3',5,5'-Tetramethyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diol wurde von Aldrich erhalten und in Toluol umkristallisiert. Hydrochinon wurde von Merck erhalten und in Methanol umkristallisiert. Kaliumcarbonat wurde von Merck erhalten und vor Verwendung bei 105°C und Vakuum getrocknet. 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-benzen (DCCI) wurde nach einer Vorschrift von Faust *et al.*¹¹¹ von DI Christian Kluger hergestellt. Die Synthese ist im Detail in der Diplomarbeit von DI Christian Kluger¹²⁶ beschrieben. N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxyisophthalamid-Modellverbindung **73** wurde von DI Christian Kluger zu Verfügung gestellt. Die Synthese ist im Detail in der Diplomarbeit von DI Christian Kluger¹²⁶ beschrieben. Barbiturat-terminiertes PEK **72** und deren entsprechende Modellverbindungen **71** wurden von DI Dominique Farnik zu Verfügung gestellt. Die Synthese ist im Detail in der Diplomarbeit von DI Dominique Farnik¹²⁵ beschrieben. Isobutylen wurde vor Gebrauch zum Trocknen durch eine mit KOH gepackte Säule geleitet.

2 Synthese telecheler Polyetherketone

2.1 Synthese von F- und OH-telechelen Polyetherketonen

Synthese von N-[Bis-(4-fluorophenyl)-metylen]-benzenamin (5)



Ansatz: 9,31g (0,1mol) Anilin
 21,82g (0,1mol) 4,4'-Difluorbenzophenon (4)
 150g Molekularsieb (4Å)
 300ml abs. Toluol

Difluorbenzophenon (4) und Anilin werden in Toluol gelöst. Die klare Lösung wird mit Molekularsieb versetzt und 24 Stunden in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird die klare gelbe Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, das Molekularsieb abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die entstandenen gelben Kristalle werden aus 110ml n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 18g (62% d. Th.) N-[Bis-(4-fluorophenyl)-metylen]-benzenamin (5) als gelbes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 400MHz):

δ (ppm) = 7.75 (dd, 2H, 2x CH), 7.28 (t, 2H, 2x CH), 7.21-7.11 (m, 5H, 5xCH), 6.89 (t, 2H, CH-Anilin), 6.88 (d, 2H, 2x CH)

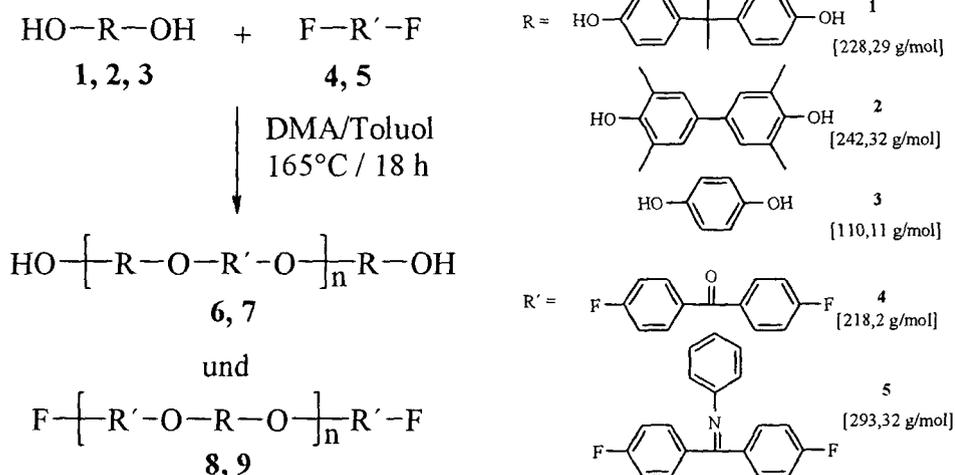
¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 166.98 & 165.00 (C₁, ¹J_{CF} = 251Hz); 165.97 & 160.05 (C_{1'}, ¹J_{CF} = 251Hz); 150.89 (C₆); 135.76 & 135.70 (C₄, ⁴J_{CF} = 3Hz); 131.88 & 131.8 (C_{4'}, ⁴J_{CF} = 3Hz); 131.56 & 131.40 (C₃, ³J_{CF} = 8Hz); 131.47 & 131.29 (C_{3'}, ³J_{CF} = 8Hz); 128.64 (C₇), 123.37 (C₈), 120.81 (C₉), 115.50 & 115.07 (C₂, J_{CF} = 22Hz); 115.44 & 115.00 (C_{2'}, ²J_{CF} = 22Hz);

R_f (CHCl₃:MeOH=10:1): 0,32

Fp: 87°C

Synthese von F- und OH-telechelen Polyetherketonen



Die Berechnung der Molverhältnisse über die Carothers's Gleichung ist am Beispiel eines PEK mit einer theoretischen Molmasse von 2000g/mol gezeigt:

$$\bar{D}_p = \frac{M_{\text{Gewünscht}}}{M_{\text{Repetiereinheit}}} = \frac{2000}{406,49} = 4,92 \Rightarrow X_n = 2 \times \bar{D}_p = 9,84$$

\bar{D}_p Anzahl der Repetiereinheiten

X_n ... Anzahl der Monomere

$$X_n = \frac{1+q}{1-q} \Rightarrow q = \frac{X_n - 1}{X_n + 1}$$

q ... Molenverhältnis der Monomere

$$q = \frac{n_{\text{Fluorbenzophenon}}}{n_{\text{Bisphenol-A}}} = 0,8155$$

n ... Molmengen der Monomere

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von OH- und F-telechelen Polyetherketonen am Beispiel des OH-telechelen PEK 6a mit einem theoretischen Molgewicht von 2000g/mol (q=0,8155):

Ansatz:	6,0000 g (27,480mmol, 0,8155 Äqu.)	4,4'-Difluorbenzophenon (4)
	7,6972 g (33,716mmol, 1Äqu.)	Bisphenol-A (1)
	10,15g (73,5mmol, 2,2 Äqu.)	K ₂ CO ₃
	40ml	abs. DMA
	40ml	abs. Toluol

In einem 100ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, die Reaktionsapparatur mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Ölbad auf 160°C erwärmt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schiffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider abscheidet. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wird auf 120°C abgekühlt, 0,3g Bisphenol-A zugegeben und weitere 3h unter Rückfluss gekocht, um sicher zu stellen, dass nur OH-Endgruppen vorhanden sind. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Falls die Viskosität dabei zu stark ansteigt kann die Reaktionsmischung mit abs. DMA verdünnt werden. Anschließend wird die braune Reaktionsmischung in 500ml Methanol unter starkem Rühren gefällt und das erhaltene schmutzig-weiße Polymer abfiltriert. Das Polymer wird mit 300ml kochendem Methanol, 200ml 70°C warmen Wasser und 300ml kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 10,6g (78% d.Theorie) OH-telecheles PEK 6a als bräunlich, weißes Pulver.

In Tabelle 1 sind alle hergestellten F- und OH-telechelen PEK, charakterisiert durch Gelpermeationschromatographie (GPC), inherenter Viskosität (η_{inh}) und Glasübergangstemperatur (T_g) aufgelistet.

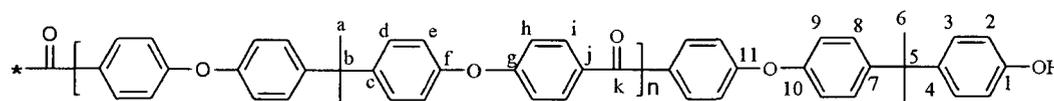
Tabelle 1: Hergestellte F- und OH-telechele Polyetherketone

Polymer	Parameter				Ausbeute	Charakterisierung			
	Monomer A	Monomer B	$\frac{[A]}{[B]}$	mmol [A]		Mn, GPC	Mw/Mn, GPC	$\eta_{inh}, [dL/g]^{(a)}$	T _g [°C]
OH-telechele PEK's									
6a	4	1	0.82	27.48	78%	3900	2.0	0.10	142
6b	4	1	0.96	26.78	93%	19500	2.6	0.39	144
6c	4	1	0.98	13.18	87%	32000	2.3	0.42	143
7a	5	3	0.83	8.63	83%	3400	2.1	0.09	150
7b	5	3	0.96	8.63	93%	15100	2.3	0.18	151
F-telechele PEK's									
8a	1	4	0.82	13.74	82%	3900	2.1	0.11	142
8b	1	4	0.96	13.74	95%	18000	2.2	0.37	144
9a	2	4	0.81	13.74	87%	4600	2.4	0.13	145
9b	2	4	0.96	13.74	94%	20000	2.3	0.38	145

a inherente Viskosität, 0,5% Lösung in Chloroform bei 25°C

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung aller ¹³C-NMR-Resonanzen der synthetisierten F- und OH-telechelen PEK gegeben:

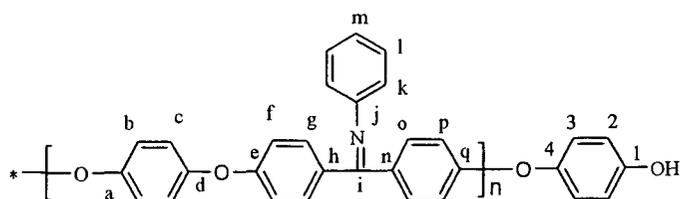
OH-telecheles PEK 6:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 194.36 (C_k), 161.52 (C₁₁), 161.38 (C_g), 154.18 (C_i), 153.23 (C_d), 152.91 (C₁₀), 147.41 (C₇), 146.64 (C_e), 141.75 (C₄), 132.17 (C_j), 132.10 (C_i); 132.02 (C₃), 131.74 (C₈), 128.23 (C_d), 127.67 (C₉), 119.48 (C_a), 116.99 (C_h), 114.84 (C₂), 42.23 (C_b), 41.82 (C₅), 30.90 (C_a)

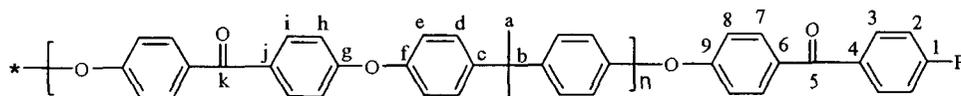
OH-telecheles PEK 7:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 167.02 (C_i), 160.01 (C_q), 157.89 (C_e), 152.18 (C_j), 151.42 (C₁), 151.42 (C₄), 151.42 (C_d), 151.42 (C_a), 134.43 (C_n), 131.38 (C_h), 130.39 (C_i), 128.53 (C_o), 128.53 (C_g), 123.11 (C_m), 121.57 (C_k), 121.28 (C₃), 121.28 (C_b), 121.28 (C_c), 117.40 (C_p), 117.40 (C_l), 116.77 (C₂)

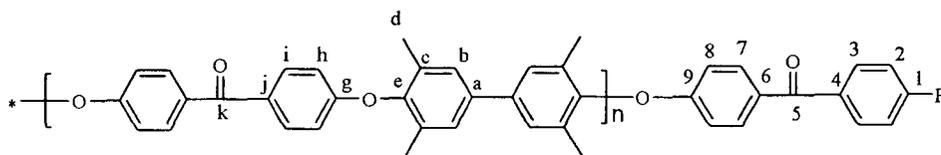
F-telecheles PEK 8:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 194.36 (C_k), 193.96 (C₅), 167.62 & 162.57 (C₁, ¹J_{CF}= 254Hz); 161.68 (C₉), 161.38 (C_g), 153.23 (C_l), 146.64 (C_c), 134.04 & 133.98 (C₄, ⁴J_{CF}= 3Hz); 133.42 (C₇); 132.23 (C_j); 132.17 (C_i), 132.10 & 131.94 (C₃, ³J_{CF}= 9Hz), 131.55 (C₆), 128.23 (C_d), 119.48 (C_e), 118.48 (C₈), 116.99 (C_h), 115.55 & 115.12 (C₂, ²J_{CF}= 22Hz), 42.23 (C_b), 30.90 (C_a)

F-telecheles PEK 9:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

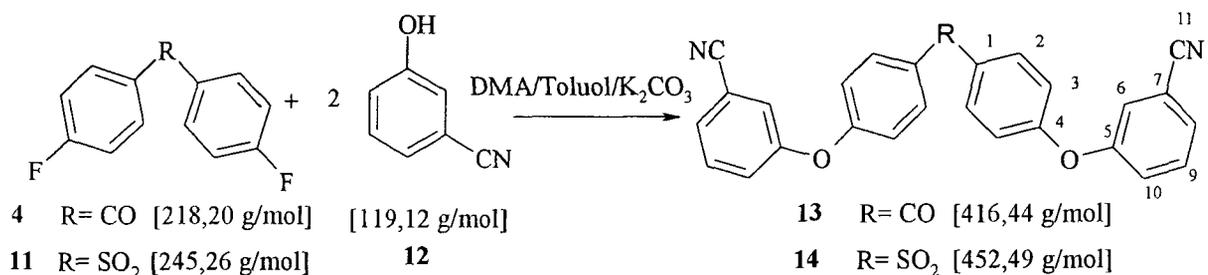
δ (ppm) = 194.26 (C_k), 193.98 (C₅), 167.62 & 162.57 (C₁, ¹J_{CF}= 254Hz); 161.44 (C₉), 161.11 (C_g), 150.00 (C_e), 137.82 (C_j), 134.19 & 134.13 (C₄, ⁴J_{CF}= 3Hz); 132.60 (C₇); 132.46 (C_a), 132.30 & 132.16 (C₃, ³J_{CF}= 9Hz), 131.43 (C_c), 131.39 (C_i), 130.83 (C₆), 127.76 (C_b), 119.12 (C₈), 115.55 & 115.12 (C₂, ²J_{CF}= 22Hz), 114.28 (C_h), 16.47 (C_d)

2.2 Synthese von 2,4-Diamino-[1,3,5]triazin-telechelen Polyetherketonen

2.2.1 Endgruppenfunktionalisierung durch Diaminotriazinaufbau am Polyetherketon

2.2.1.1 Synthese von 2,4-Diaminotriazinmodellverbindungen

2.2.1.1.1 Synthese von 4,4'-Bis-(3-Cyano-phenoxy)-benzophenon (13) und -diphenylsulfon (14)



4,4'-Bis-(3-Cyano-phenoxy)-diphenylsulfon 14:

Ansatz: 2 g (7,9 mmol) Bis-(4-fluorphenyl)-sulfon (11)
 1,9g (15,7 mmol) 3-Cyanophenol (12)
 3,3 g (23,6 mmol) Kaliumcarbonat
 30 ml abs. Toluol
 35 ml abs. DMA

In einem 100ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Ölbad auf 160°C erwärmt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schiffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider abscheidet. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider

abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 50 Stunden unter Rückfluss gekocht, anschließend auf 100°C abgekühlt und heiß durch einen Papierfilter filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der erhaltene dunkelbraune Rückstand in 50 ml Chloroform gelöst und 2 mal mit 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer aufkonzentriert und mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CHCl₃) gereinigt. Man erhält 2,1g (59% d. Th.) Produkt 14 als weißes, hochviskoses, klebriges Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz):

δ (ppm) = 7.95 (d, 4H, H an C₂), 7.54 (m, 4H, H an C₈ und C₉), 7.30 (m, 4H, H an C₆ und C₁₀), 7.09 (d, 2H, H an C₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 160.26 (C₄), 155.55 (C₅), 136.50 (C₁), 131.13 (C₉), 129.99 (C₂), 128.23 (C₈), 124.38 (C₆), 122.88 (C₁₀), 118.60 (C₃), 117.65 (C₁₁), 113.88 (C₇)

R_f (CHCl₃): 0.11

Fp: >400°C

4,4'-Bis-(3-Cyano-phenoxy)-benzophenon 13:

Die Herstellung erfolgt analog zu Modell dinitril 14 unter Verwendung von 4,4'-Difluorbenzophenon (4) statt Bis-(4-fluorphenyl)-sulfon (11). Man erhält 2,2g (63% d. Th.) Produkt als weißes, hochviskoses, klebriges Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz):

δ (ppm) = 7.90 (d, 4H, H an C₂), 7.52 (m, 4H, H an C₈ und C₉), 7.35 (m, 4H, H an C₆ und C₁₀), 7.12 (d, 2H, H an C₃)

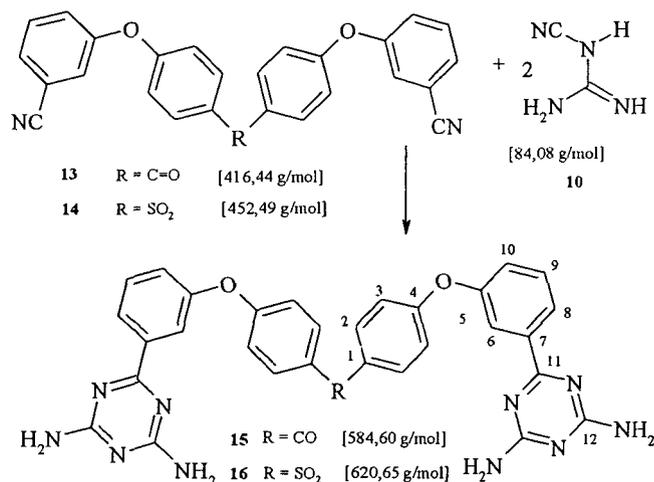
¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 194.00 (C=O), 159.78 (C₄), 156.56 (C₅), 133.34 (C₁), 132.42 (C₉), 129.72 (C₂), 127.74 (C₈), 124.08 (C₆), 122.51 (C₁₀), 118.64 (C₃), 118.24 (C₁₁), 113.88 (C₇)

R_f (CHCl₃): 0.36

Fp: >400°C

2.2.1.1.2 Synthese von 4,4'-Bis-[3-(2,4-Diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]-benzophenon (15) und -diphenylsulfon (16)



4,4'-Bis-[3-(2,4-Diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]-diphenylsulfon (16)

Ansatz: 0,72g (1,6 mmol) Dinitril (14)
 0,54g (6,4 mmol) Dicyandiamid (10)
 0,045g (0,8 mmol) KOH
 25ml abs. Isopropanol

In einem 50ml Zweihalskolben werden alle Reagenzien genau eingewogen und die trübe Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Nach 5 Tagen wird die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene, weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Isopropanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 0,76g (76% d.Th.) Modellditriazin 16 als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz):

δ (ppm) = 8.15 (d, 2H, H an C₈), 7.94 (d, 6H, H an C₂ und C₆), 7.57 (t, 2H, H an C₉), 7.33 (d, 2H, H an C₁₀), 7.14 (d, 4H, H an C₃), 6.83 (s, 8H, NH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 169.34 (C₁₁), 167.63 (C₁₂), 161.78 (C₄), 154.73 (C₅), 139.92 (C₇), 135.52 (C₁), 130.69 (C₉), 130.28 (C₂), 124.70 (C₈), 123.50 (C₃), 119.44 (C₁₀), 118.14 (C₆)

R_f (CHCl₃:MeOH=10:1): 0.29

Fp: 153°C

4,4'-Bis-[3-(2,4-Diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]-benzophenon (15)

Die Herstellung erfolgt analog zu Modellditriazin 16 unter Verwendung von Modelldinitril 13 statt Modelldinitril 14. Man erhält 0,73g (83% d.Th.) Modellditriazin 15 als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200MHz):

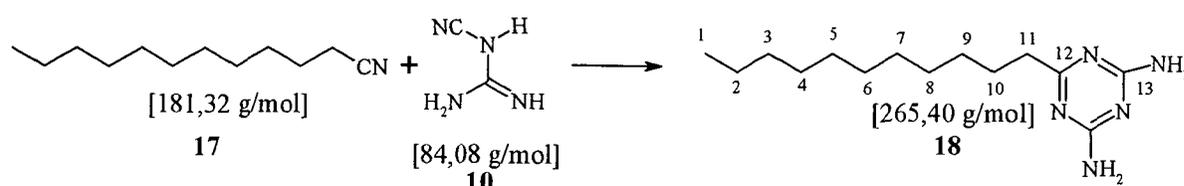
δ (ppm) = 8.15 (d, 2H, H an C₈), 7.97 (s, 2H, H an C₆), 7.78 (d, 4H, H an C₂), 7.57 (t, 2H, H an C₉), 7.33 (d, 2H, H an C₁₀), 7.14 (d, 4H, H an C₃), 6.78 (s, 8H, NH₂)

¹³C-NMR (d₆-DMSO, 50MHz):

δ (ppm) = 193.52 (C=O), 169.48 (C₁₁), 167.66 (C₁₂), 161.17 (C₄), 155.41 (C₅), 139.83 (C₇), 132.60 (C₁), 132.15 (C₉), 130.59 (C₂), 124.31 (C₈), 123.24 (C₃), 119.16 (C₁₀), 117.57 (C₆)

R_f (CHCl₃:MeOH=40:1): 0.11

2.2.1.1.3 Synthese von 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)



Ansatz:	5g (27,6 mmol)	Dodecansäurenitril (17)
	2,43g (6,4 mmol)	Dicyandiamid (10)
	0,46g (8,2 mmol)	KOH
	60ml	abs. Isopropanol

In einem 100ml Zweihalskolben werden alle Reagenzien genau eingewogen und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Nach 24

Stunden wird die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 100ml Wasser, 100ml Isopropanol und 100ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,9g (40% d.Th.) Modellditriazin **18** als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz):

δ (ppm) = 5.55 (s, 2H, NH₂), 2.44 (d, 2H, H an C₁₁), 1.67 (m, 2H, H an C₁₀), 1.24 (s, 16H, H an C₂-C₉), 0.87 (t, 3H, H an C₁)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

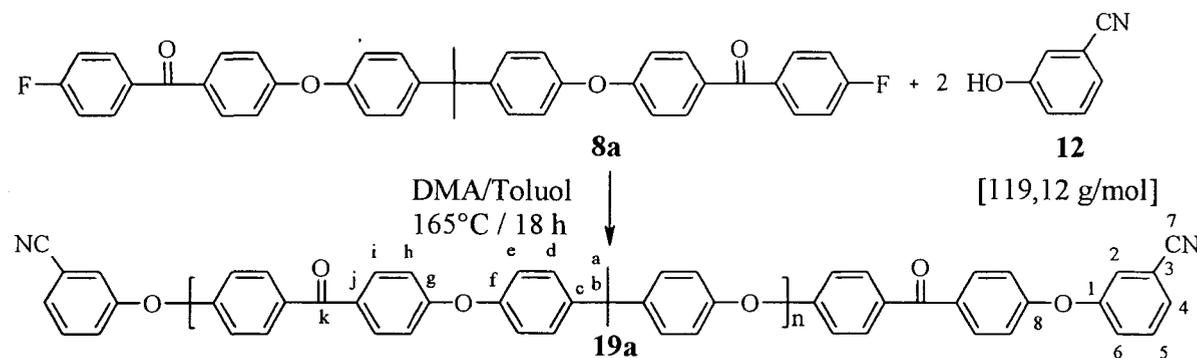
δ (ppm) = 169.34 (C₁₂), 167.63 (C₁₃), 38.69 (C₁₁), 31.85 (C₃ & C₁₀), 29.28-29.57 (C₄ - C₈), 27.62 (C₉), 22.62 (C₂), 14.04 (C₁)

R_f (CHCl₃:MeOH=20:1): 0.30

Fp: 110°C

2.2.1.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen aus CN-telechelen Polyetherketonen

2.2.1.2.1 Synthese von CN-telechelen Polyetherketonen



Ansatz:	2g (1mmol)	F-telecheles PEK 8a
	0,36g (3mmol)	3-Cyanophenol (12)
	0,66g (4,8mmol)	K ₂ CO ₃
	20ml	abs. DMA
	40ml	abs. Toluol

In einem 100ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden alle Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Ölbad erwärmt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe mit Teflonringen zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider abscheidet. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren in 500ml Methanol gefällt. Das erhaltene schmutzig-weiße Polymer wird abfiltriert, mit 150ml kochendem Methanol, 150ml 70°C warmen Wasser und 150ml kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,8g (91% d.Theorie) CN-telecheles PEK **19a** als schmutzig weißes Pulver. Details der Charakterisierung sind in Tabelle 2 (Seite 130) enthalten.

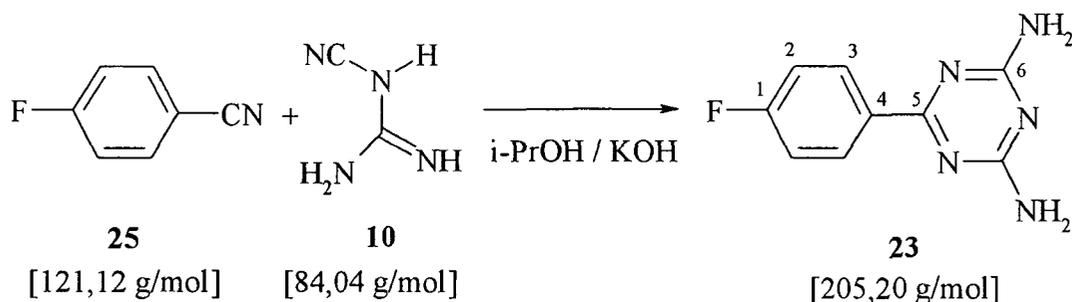
¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 194.36 (C_k), 161.38 (C_g), 159.37 (C₈), 156.55 (C₁), 153.23 (C_f), 146.64 (C_e), 132.23 (C_j), 132.17 (C_i), 128.23 (C_d), 127.61 (C₅), 123.94 (C₄), 122.40 (C₂), 119.48 (C_e), 118.22 (C₆), 117.93 (C₇), 116.99 (C_h), 113.82 (C₃), 42.29 (C_b), 30.96 (C_a)

2.2.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketonen durch Kondensation mit 2,4-Diaminotriazinbausteinen

2.2.2.1 Synthese von kondensierbaren 2,4-Diaminotriazinbausteinen

2.2.2.1.1 Synthese von 6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (23)



Ansatz: 3g (24,8 mmol) 4-Fluorobenzonitril (25)
 4,17g (49,54 mmol) Dicyandiamid (10)
 0,7g (12,38 mmol) KOH
 60ml abs. Isopropanol (i-PrOH)

In einem 100ml Zweihalskolben werden alle Reagenzien genau eingewogen und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Nach 24 Stunden wird die Reaktion zu Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 100ml Wasser und 100ml Isopropanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 4,4g (86% d.Th.) 6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (23) als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200MHz):

δ (ppm) = 8.28 (t, 2H, H an C₃), 7.25 (t, 2H, H an C₂), 6.85 (s, 4H, NH₂)

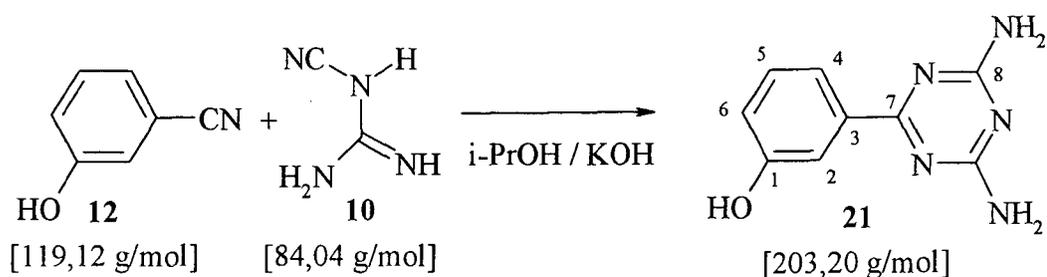
¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 50 MHz):

δ (ppm) = 169.54 (C₅), 167.70 (C₆), 166.85 & 161.92 (C₁, ¹J_(CF)=248Hz), 133.83 & 133.78 (C₄, ⁴J_(CF)=2.6Hz), 130.45 & 130.28 (C₃, ³J_(CF)=9.1Hz), 115.60 & 115.17 (C₂, ²J_(CF)=21.8Hz)

R_f (CHCl₃:MeOH=20:1): 0.30

Fp: 270°C

2.2.2.1.2 Synthese von 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (21)



Ansatz: 1,5g (12,59mmol) 3-Hydroxybenzotrile (12)
 2,1g (25,18mmol) Dicyandiamid (10)
 1,4g (25mmol) KOH
 45ml abs. Isopropanol

In einem 100ml Zweihalskolben werden alle Reagenzien genau eingewogen und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Nach 24 Stunden wird die Reaktion zu Raumtemperatur abgekühlt, 2ml konz. H_2SO_4 zugesetzt, der ausfallende weiße Niederschlag abfiltriert und mit 100ml Isopropanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus *i*-Propanol/Wasser (2:3) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1,46g (57% d.Th.) 3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (21) als weißes, kristallines Pulver.

 1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz):

δ (ppm) = 9.54 (1H, s, OH), 7.45 (s, 1H, H an C₂), 7.30 (d, H, H an C₄), 7.01 (t, 1H, H an C₅), 6.55-6.76 (m, 5H, H an C₆ und NH₂)

 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 50 MHz):

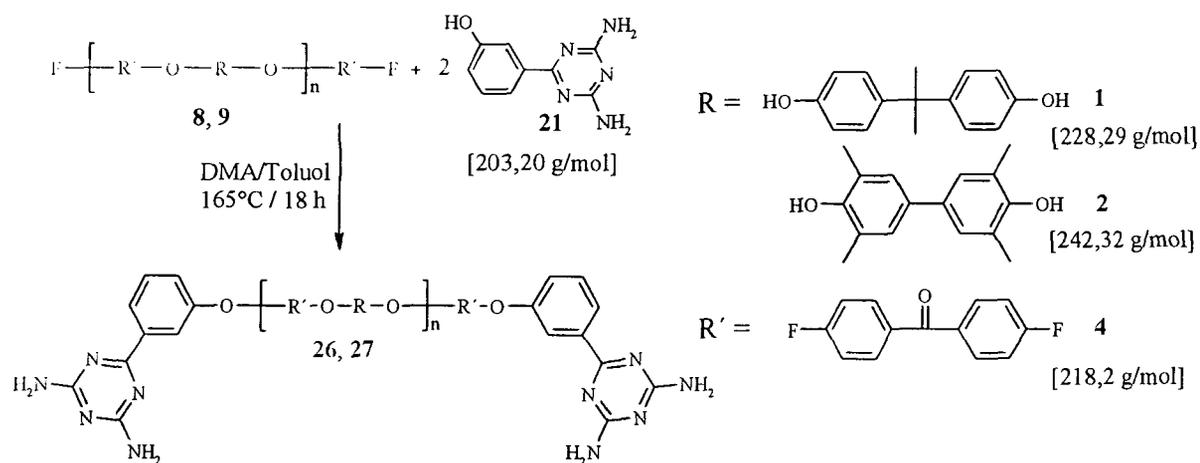
δ (ppm) = 169.71 (C₇), 167.63 (C₈), 156.76 (C₁), 137.96 (C₃), 128.59 (C₅), 118.14 (C₂), 117.65 (C₄), 114.14 (C₆),

R_f (CHCl₃): 0,56

Fp: >400°C

2.2.2.2 Synthese von 2,4-Diamonitriazin-telechelen Polyetherketonen

2.2.2.2.1 Synthese von 2,4-Diamonitriazin-telechelen PEK aus F-telechelen PEK



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,4-Diamonitriazin-telechelen PEK aus F-telechelen PEK am Beispiel des 2,4-Diaminotriazin-telechelen PEK **26a** mit einem theoretischen Molgewicht von 2000g/mol:

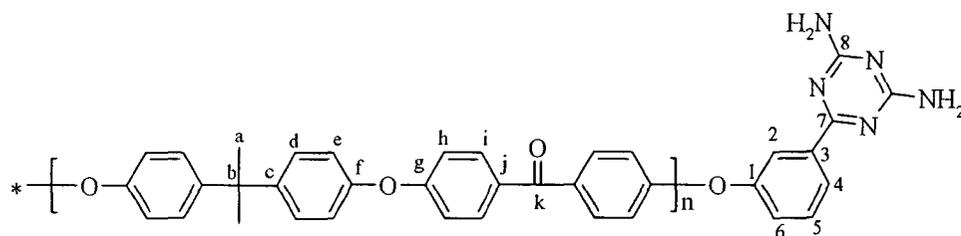
Ansatz:	2g (1mmol)	F-telecheles PEK 8a
	0,62g (3mmol)	3-(4,6-Diamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-phenol (21)
	0,66g (4,8mmol)	K ₂ CO ₃
	20ml	abs. DMA
	40ml	abs. Toluol

In einem 100ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Ölbad auf 160°C erwärmt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schiffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider abscheidet. Anschließend wird die

Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren in 500ml Methanol gefällt. Das erhaltene schmutzig-weiße Polymer wird abfiltriert, mit 150ml kochendem Methanol, 150ml 70°C warmen Wasser und 150ml kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,6g (82% d.Theorie) 2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK 26a als weißes Pulver. Details der Charakterisierung sind in Tabelle 2 (Seite 130) enthalten.

Im Folgenden findet man eine Zusammenfassung aller ^{13}C -NMR-Resonanzen der synthetisierten 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone, welche aus F-telechelen Polyetherketonen erhalten wurden:

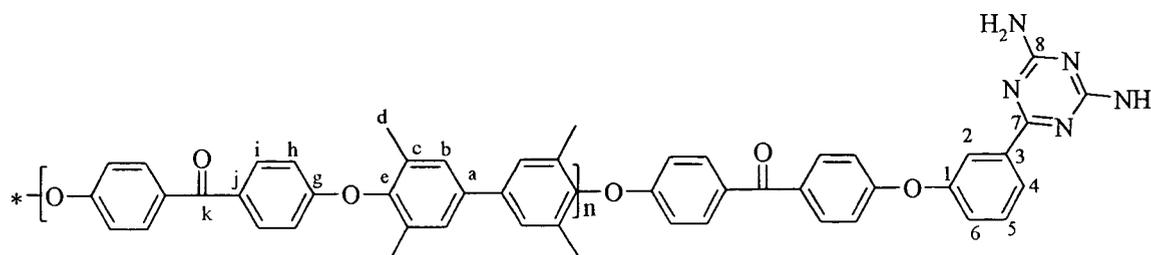
2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK 26:



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50MHz):

δ (ppm) = 194.36 (C_k), 171.26 (C_7), 167.47 (C_8), 161.38 (C_9), 155.62 (C_1), 153.23 (C_f), 146.66 (C_e), 138.75 (C_3), 132.23 (C_j); 132.17 (C_i), 130.10 (C_5), 128.23 (C_d), 124.41 (C_6), 123.25 (C_4), 119.48 (C_9), 119.12 (C_2), 116.99 (C_{11}), 42.23 (C_b), 30.90 (C_a)

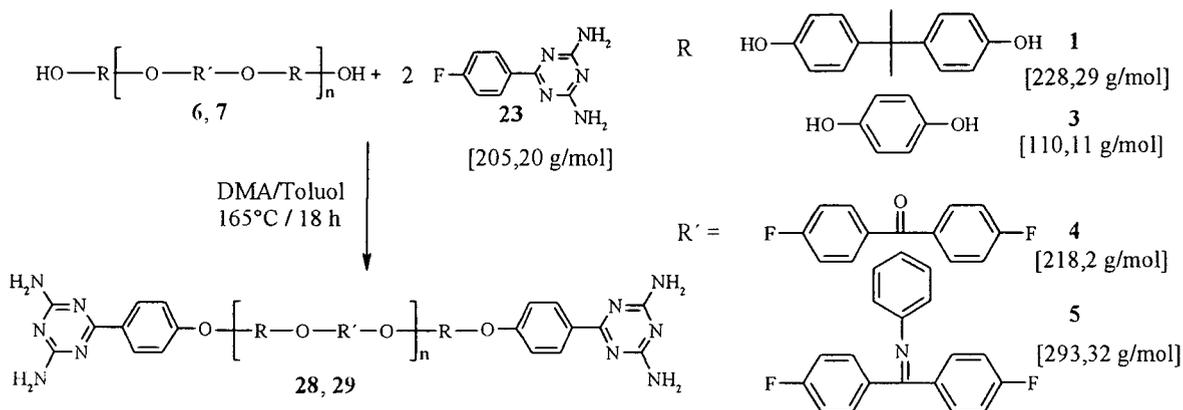
2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK 27:



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz):

δ (ppm) = 194.26 (C_k), 171.23 (C_7), 167.42 (C_8), 161.11 (C_g), 155.51 (C_i), 150.00 (C_e), 138.61 (C_3), 137.82 (C_j), 132.46 (C_a), 131.43 (C_c), 131.39 (C_i), 129.99 (C_5), 127.76 (C_b), 124.41 (C_6), 123.18 (C_4), 119.02 (C_2), 114.28 (C_h), 16.47 (C_d)

2.2.2.2.2 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen PEK aus OH-telechelen PEK



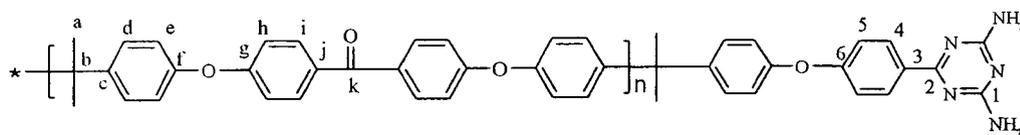
Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,4-Diaminotriazin-telechelen PEK aus OH-telechelen PEK am Beispiel des 2,4-Diaminotriazin-telechelen PEK 28a mit einem theoretischen Molgewicht von 2000g/mol:

Ansatz:	2g (1mmol)	OH-telecheles PEK 6a
	0,62g (3mmol)	6-(4-Fluorophenyl)-2,4-diamino-[1,3,5]triazin (23)
	0,66g (4,8mmol)	K_2CO_3
	20ml	abs. DMA
	40ml	abs. Toluol

In einem 100ml Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Ölbad auf 160°C erwärmt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider abscheidet. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren in 500ml Methanol gefällt. Das erhaltene schmutzig-weiße Polymer wird abfiltriert, mit 150ml kochendem Methanol, 150ml 70°C warmen Wasser und 150ml kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,5g (75% d. Theorie) 2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK **28a** als schmutzig weißes Pulver. Details der Charakterisierung sind in Tabelle 2 (Seite 130) enthalten.

Im Folgenden findet man eine Zusammenfassung aller ¹³C-NMR-Resonanzen der synthetisierten 2,4-Diaminotriazin-telechelen Polyetherketone, welche aus OH-telechelen Polyetherketonen erhalten wurden:

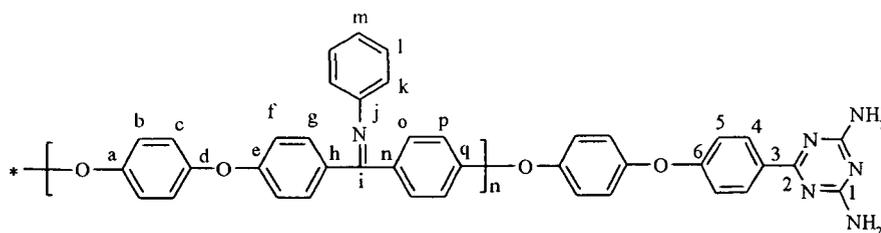
2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK 28:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 194.36 (C_k), 171.39 (C₂), 167.39 (C₁), 161.38 (C_g), 160.50 (C₆), 153.23 (C_l), 146.64 (C_c), 132.17 (C_j), 132.10 (C_i); 130.85 (C₃), 130.11 (C₄), 128.23 (C_d), 119.48 (C_e), 118.98 (C₅), 116.99 (C_h), 42.23 (C_b), 30.90 (C_a)

2,4-Diaminotriazin-telecheles PEK 29:



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 171.32 (C₂), 167.44 (C₁), 166.65 (C_i), 160.62 (C₆), 160.01 (C_q), 157.89 (C_e), 152.18 (C_j), 151.42 (C_d), 151.42 (C_a), 134.43 (C_n), 131.38 (C_h), 130.77 (C₃), 130.17 (C₄), 130.39 (C_l), 128.53 (C_o), 128.53 (C_g), 123.11 (C_m), 121.57 (C_k), 121.28 (C_b), 121.28 (C_c), 120.99 (C₅), 117.40 (C_p), 117.4 (C_f)

Tabelle 2: Hergestellte telechele Polyetherketone

Polymer	Parameter		Ausbeute	Charakterisierung			
	Edukt	Endgruppe		Mn, GPC	Mw/Mn, GPC	η _{inh} , [dL/g]	T _g [°C]
CN-telechele PEK's aus F-telechelen PEK's							
<i>19a</i>	8a	12	79%	4000	2.2	0.12	148
Triazin-telechele PEK's aus F-telechelen PEK's							
<i>26a</i>	8a	21	82%	4000	2.2	0.11	159
<i>26b</i>	8b	21	95%	18600	2.2	0.40	155
<i>27a</i>	9a	21	95%	4700	2.4	0.13	152
<i>27b</i>	9b	21	95%	20300	2.3	0.39	155
Triazin-telechele PEK's aus OH-telechelen PEK's							
<i>28a</i>	6a	23	65%	4100	2.1	0.12	159
<i>28b</i>	6b	23	75%	20000	2.5	0.40	157
<i>28c</i>	6c	23	87%	32300	2.3	0.43	154
<i>29a</i>	7a	23	90%	3500	2.2	0.10	160
<i>29b</i>	7b	23	93%	15300	2.3	0.18	161

Apparatur 1: 100ml 2-Hals Kolben mit Gaseinleitrohr und Septum: Isobutylen (36) wird bei -80°C einkondensiert

Apparatur 2: 250ml 3-Hals Kolben mit Septum, mechanischem Rührer und Absaughahn: DCCl (35) und DMA löst man in einer Mischung aus 80ml n-Hexan und 80ml Methylenchlorid und kühlt auf -80°C ab.

Apparatur 3: 250ml 3-Hals Kolben mit Septum, Absaughahn und Schliffstopfen: TiCl_4 und Di-tert-butylpyridin löst man in einer Mischung aus 100ml n-Hexan und 40ml absolutem Methylenchlorid und kühlt auf -80°C ab.

Etwa die halbe Menge an benötigtem flüssigen Isobutylen (6g) werden mittels Spritze eingewogen, möglichst schnell dem Reaktionsgemisch (Apparatur 2) zugegeben und 5 Minuten bei -80°C gerührt. Danach überführt man den Katalysator (Apparatur 3) mittels Transfernadel, durch Anlegen von Ar-Überdruck, in die Reaktionsapparatur. Nach zehn minütigem Rühren gibt man erneut Isobutylen (5,62g) zu. Weitere 20 Minuten später quencht man die Reaktion mit Allyltrimethylsilan und lässt 30 min bei gleicher Temperatur rühren. Anschließend gießt man die Reaktionslösung unter starkem Rühren in 400ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung. Die entstandene Lösung, in welcher ein voluminöser Titanhydroxid-Niederschlag ausfällt, wird über Nacht gerührt und über Hyflo (in n-Hexan digeriert) filtriert. Es wird mit n-Hexan nachgewaschen, die organische Phase abgetrennt, diese 5 mal mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Produkt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird das entstandene PIB in möglichst wenig Hexan (15ml) gelöst und in 200ml abs. Aceton unter starkem Rühren gefällt. Dieser Vorgang wird wiederholt und das entstandene PIB drei Tage im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 12,8g (91% d.Theorie) bivalentes Allyl-telecheles Polyisobutylen **38b** als klares, farbloses, klebriges, hochviskoses Öl.

In Tabelle 3 sind alle hergestellten Allyl-telechelen Polyisobutylene **38a-d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 3: Hergestellte Allyl-telechele Polyisobutylene

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung					
	Edukt	DP _{Th.}	M _n , Th.		M _n , NMR	M _n , GPC	M _w /M _n , GPC	M _n , MALDI	M _w /M _n , MALDI	T _g [°C]
38a	35	38	2431	81%	2150	2370	1.2	-(a)	-(a)	-68
38b	35	45	2823	91%	2599	2870	1.3	2048	1.1	-(a)
38c	35	57	3496	72%	3048	3150	1.3	-(a)	-(a)	-(a)
38d	35	184	10622	95%	9164	9210	1.2	-(a)	-(a)	-(a)

a nicht gemessen

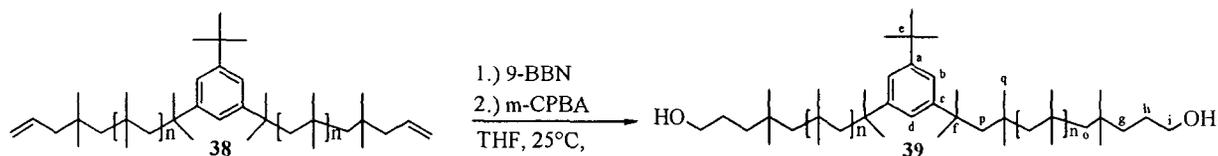
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 5.83 (m, 2H, H an C_h), 5.00 (t, 4H, H an C_i), 2.01 (dd, 4H, H an C_e), 1.83 (s, 4H, H an C_p), 1.50-0.83 (m), 0.79 (s, 12H, H an C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 148.9 (C_a), 148.5 (C_e), 136.1 (C_h), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 116.8 (C_i), 60.0-58.0 (CH₂'s), 55.7 (C_o), 50.3 (C_g), 39.5-37.5 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_l), 31.6-28.7 (CH₃'s)

3.2 Synthese von OH-telechelen Polyisobutylenen



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von OH-telechelen Polyisobutylenen am Beispiel des PIB-OH 39a mit einem theoretischen Molgewicht von 2500g/mol:

Ansatz:	7,5g (3mmol, 1 Äqu.)	Allyl-telecheles PIB 28a
	72ml (36mmol, 12Äqu.)	0,5M 9-BBN-Lösung in THF
	47g (190mmol, 60Äqu.)	m-Chlorperoxybenzoesäure
	2,1ml (39mmol, 13Äqu.)	abs. MeOH
	400ml	abs. THF
	100ml	abs. n-Hexan

In einer heiß zusammengebauten und mit Argon gründlich gespülten Reaktionsapparatur wird Allyl-telecheles Polyisobutylene (38a) in frisch absolutiertem

THF vorgelegt. Durch die Lösung wird 3 Minuten Argon geleitet, zügig 9-BBN zugegeben und 5h bei RT gerührt. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf 0°C, gibt Methanol und 3-Chlorperoxybenzoesäure zu, lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12h. Nach vollendeter Oxidation verteilt man das Reaktionsgemisch zwischen Hexan und Wasser und stellt mittels Kaliumcarbonat etwa pH-Wert 9 in der wässrigen Phase ein. Die organische Phase wird je fünfmal mit 50ml wässrigem Methanol (50%) und 100ml destilliertem Wasser extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Man erhält 7,5g (100% d.Theorie) bivalentes OH-telecheles Polyisobutylene **39a** als klares, farbloses, klebriges, hochviskoses Öl.

In Tabelle 4 sind alle hergestellten OH-telechelen PIB **39a-d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 4: Hergestellte OH- telechele Polyisobutylene

Polymer	Parameter		Ausbeute	Charakterisierung						
	Edukt	DP _{Th.}		M _{n, th.}	M _{n, NMR}	M _{n, GPC}	M _w /M _{n, GPC}	M _{n, MALDI}	M _w /M _{n, MALDI}	T _g [°C]
39a	38a	38	2467	100%	2355	2570	1.2	- (a)	- (a)	- (a)
39b	38b	45	2860	100%	2607	2640	1.2	1994	1.1	-62
39c	38c	57	3533	100%	3112	3250	1.3	- (a)	- (a)	- (a)
39d	38d	184	10659	100%	9228	9520	1.2	- (a)	- (a)	- (a)

a nicht gemessen

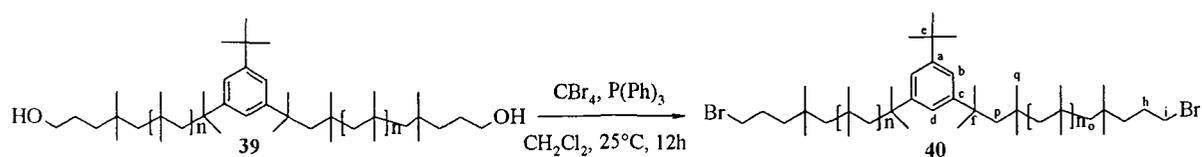
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 3.62 (t, 4H, H an C_i), 1.83 (s, 4H, H an C_p), 1.50-0.83 (m), 0.79 (s, 12H, H an C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 148.9 (C_a), 148.5 (C_c), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 63.96 (C_i), 60.0-58.0 (CH₂'s), 55.57 (C_o), 41.41 (C_g), 39.5-37.5 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_l), 31.6-28.7 (CH₃'s), 27.75 (C_h)

3.3 Synthese von Br-telechelen Polyisobutylenen



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Brom-telechelen Polyisobutylen am Beispiel des PIB-Br **40a** mit einem theoretischen Molgewicht von 2600g/mol:

Ansatz:	6g (2,5mmol, 1 Äqu.)	OH- telecheles PIB 39a
	9,4g (28,4mmol, 11,5Äqu.)	Tetrabromkohlenstoff
	6,5g (24,7mmol, 10Äqu.)	Triphenylphosphin
	150ml	abs. CH ₂ Cl ₂

Zu einer Lösung von OH-telechelem Polyisobutylen **39a** und Tetrabromkohlenstoff in absolutem Methylenchlorid gibt man unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von Triphenylphosphin in 5ml Methylenchlorid zu, läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12h. Das Lösungsmittel wird anschließend unter Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft. Man reinigt das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/Ethylacetat = 40/1) und erhält 5,8g (97% d. Theorie) bivalentes Br-telecheles Polyisobutylen **40a** als klares, farbloses, klebriges, hochviskoses Öl.

In Tabelle 5 sind die hergestellten Br-telechelen Polyisobutylen **40a** und **40d**, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 5: Hergestellte Br-telechele Polyisobutylen

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung		
	Edukt	DP _{Th.}	M _n , th.		M _n , NMR	M _n , GPC	M _w /M _n , GPC
40a	39a	38	2593	97%	2396	2470	1.2
40d	39d	184	10785	95%	9326	9390	1.2

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 3.37 (t, 4H, H an C_i), 1.83 (s, 4H, H an C_p), 1.50-0.83 (m), 0.79 (s, 12H, H an C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 149.0 (C_a), 148.5 (C_e), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 59.7-58.5 (CH₂'s), 55.57 (C_o), 44.10 (C_i), 38.8-37.8 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_f), 31.9-29.1 (CH₃'s), 28.10 (C_h)

Rf (Hexan:Ethylacetat = 40:1): 0.35

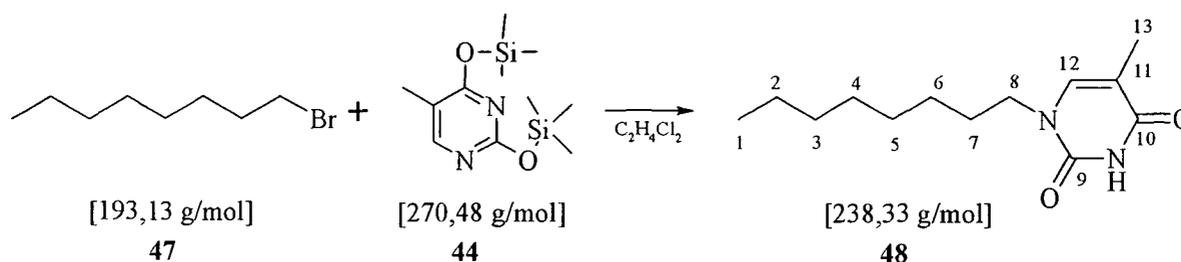
3.4 Synthese von Nukleobasen-telechelen Polyisobutylenen

3.2.1.1.1 Synthese von silylierten Nukleobasen¹⁵⁵

2g Nukleobase (15,6 mmol Thymin, 17,8mmol Uracil oder 18mmol Cytosin), 7g Hexamethyldisilazan, 0,2ml Trimethylchlorsilan und 0,1g Ammoniumsulfat werden 12 Stunden in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gerührt. Die dabei entstehende klare Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das überschüssige Hexamethyldisilazan am Rotationsverdampfer abgezogen. Die silylierten Basen werden ohne weitere Aufarbeitung direkt zur Kopplung eingesetzt.

3.4.1 Kopplung von Nukleobasen an Br-telechele Polyisobutylene

3.4.1.1 Synthese von 5-Methyl-1-octyl-1H-pyrimidin-2,4-dion (48)



Ansatz: 1g (5,2mol) 1-Octylbromid (47)
 1,4g (5,2mmol) silyliertes Thymin 44
 50ml abs. 1,2-Dichlorethan

Octylbromid und silyliertes Thymin werden in Dichlorethan gelöst und 24 Stunden unter Argonathmosphäre bei Siedetemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10ml destilliertem Wasser

versetzt, am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1,1g (86% d. Th.) Produkt 48 als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 200MHz):

δ (ppm) = 10.98 (s, 1H, NH), 7.52 (s, 1H, H an C₁₂), 3.58 (t, 2H, H an C₈), 1.70 (s, 3H, H an C₁₃), 1.52 (t, 2H, H an C₇), 1.22 (s, 10H, H an C₂-C₆), 0.83 (t, 3H, H an C₁)

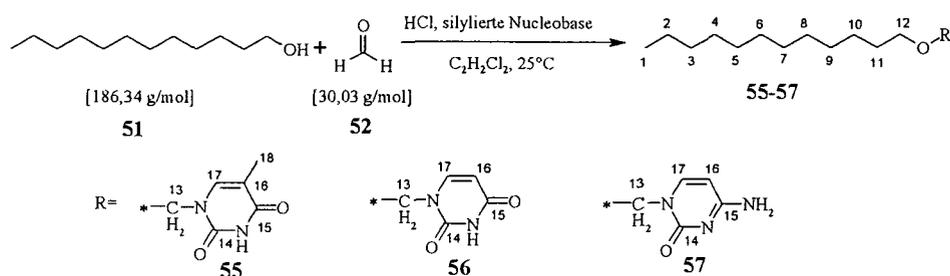
¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 50MHz):

δ (ppm) = 164.41 (C₁₀), 152.42 (C₉), 134.83 (C₁₂), 49.64 (C₈), 32.30 (C₃), 30.12 (C₄), 29.96 (C₅), 29.36 (C₇), 27.41 (C₆), 23.12 (C₂), 14.23 (C₁₃), 13.50 (C₁)

R_f (CHCl₃:MeOH=60:1): 0.20

3.4.2 Kopplung von Nucleobasen über Chloromethylether-telechele Polyisobutylene

3.4.2.1 Synthese von 1-N-Dodecyloxymethyl-substituierten Nucleobasen



Ansatz:	1g (5,4mmol)	1-Dodecanol (51)
	0,24g (8mmol)	Paraformaldehyd (52)
	8mmol	silylierte Nucleobase
	5g	CaCl ₂
	50ml	abs. 1,2-Dichlorethan

Dodecanol, Paraformaldehyd und CaCl₂ werden in Dichlorethan suspendiert und mittels Eisbad auf 0°C abgekühlt. In diese Suspension wird eine Stunde HCl-Gas eingeleitet, wobei nach 15 Minuten das Eisbad entfernt wird und die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur ansteigt. Nachdem die Vollständigkeit des Umsatzes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft wurde, wird durch die Suspension 15 Minuten lang Stickstoff geleitet und die Lösung des entstandenen

Chlormethylethers direkt in einen Kolben mit silylierter Nukleobase filtriert. Diese Reaktionslösung wird für 3 Stunden bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt, mit 10ml destilliertem Wasser versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockenen eingedampft. Das Rohprodukt wird in 30ml Dichlorethan gelöst, über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer zur Trockenen eingedampft. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie erhält man das reine Produkt als weißes, kristallines Pulver.

1-Dodecyloxymethylthymin (55):

Säulenchromatographie: SiO₂, CHCl₃:MeOH = 60:1

Ausbeute: 1,5g (87% d. Th.) weißes, kristallines Pulver

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 8.74 (s, 1H, NH), 7.13 (s, 1H, H an C₁₇), 5.12 (s, 2H, H an C₁₃), 3.51 (t, 2H, H an C₁₂), 1.94 (s, 3H, H an C₁₈), 1.56 (t, 2H, H an C₁₁), 1.25 (s, 18H, H an C₂-C₁₀), 0.87 (t, 3H, H an C₁)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 164.51 (C₁₅), 151.43 (C₁₄), 138.80 (C₁₇), 111.45 (C₁₆), 76.14 (C₁₃), 69.41 (C₁₂), 31.76 (C₃), 29.50-29.20 (C₁₁, C₄-C₉), 25.81 (C₁₀), 22.53 (C₂), 13.97 (C₁₈), 12.20 (C₁)

R_f (CHCl₃:MeOH=60:1): 0.20

Fp: 96°C

1-Dodecyloxymethyluracil (56):

Säulenchromatographie: SiO₂, CHCl₃:MeOH = 10:1

Ausbeute: 1,5g (90% d. Th.) weißes, kristallines Pulver

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 9.84 (s, 1H, NH), 7.32 (d, 1H, H an C₁₇), 5.77 (d, 1H, H an C₁₆), 5.14 (s, 2H, H an C₁₃), 3.51 (t, 2H, H an C₁₂), 1.53 (t, 2H, H an C₁₁), 1.23 (s, 18H, H an C₂-C₁₀), 0.86 (t, 3H, H an C₁)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 163.55 (C₁₅), 151.07 (C₁₄), 142.97 (C₁₇), 103.10 (C₁₆), 76.60 (C₁₃), 69.76 (C₁₂), 31.87 (C₃), 29.61-29.30 (C₁₁, C₄-C₉), 25.90 (C₁₀), 22.65 (C₂), 12.20 (C₁)

R_f (CHCl₃:MeOH=5:1): 0.31

Fp: 107°C

1-Dodecyloxymethylcytosin (57):

Säulenchromatographie: SiO₂, CHCl₃:MeOH = 10:1

Ausbeute: 1,5g (90% d. Th.) weißes, kristallines Pulver

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 7.39 (d, 1H, H an C₁₇), 5.81 (d, 1H, H an C₁₆), 5.19 (s, 2H, H an C₁₃), 3.51 (t, 2H, H an C₁₂), 1.55 (m, 2H, H an C₁₁), 1.25 (s, 18H, H an C₂-C₁₀), 0.88 (t, 3H, H an C₁)

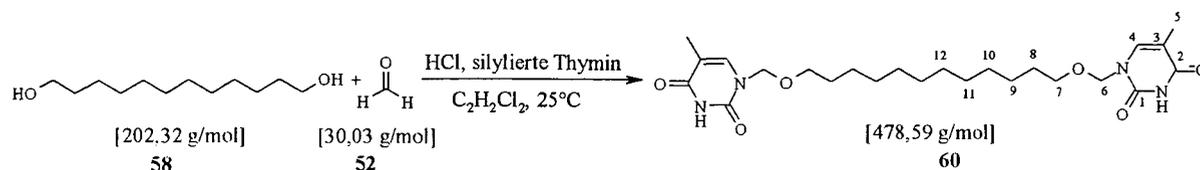
¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 165.28 (C₁₅), 156.04 (C₁₄), 144.31 (C₁₇), 95.13 (C₁₆), 76.48 (C₁₃), 69.71 (C₁₂), 31.91 (C₃), 29.65-29.36 (C₁₁, C₄-C₉), 25.97 (C₁₀), 22.68 (C₂), 14.12 (C₁)

R_f (CHCl₃:MeOH=5:1): 0.22

Fp: 185°C

3.4.2.2 Synthese von 1,12-Bis-[(1-Methylenoxy)-(5-methyl-1H-pyrimidin-2,4-dion)]-dodecan



Ansatz:	1,6g (7,9mmol)	1,12-Dodecandiol (58)
	0,50g (16,65mmol)	Paraformaldehyd (52)
	15,8mmol	silyliertes Thymin
	8g	CaCl ₂
	80ml	abs. 1,2-Dichlorethan

Dodecandiol, Paraformaldehyd und CaCl₂ werden in Dichlorethan suspendiert und mittels Eisbad auf 0°C abgekühlt. In diese Suspension wird für eine Stunde HCl-Gas eingeleitet, wobei nach 15 Minuten das Eisbad entfernt wird und die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur ansteigt. Anschließend wird durch die Suspension 15 Minuten lang Stickstoff geleitet und die Lösung des entstandenen Chloromethylethers direkt in einen Kolben mit silyliertem Thymin filtriert. Diese Reaktionslösung wird 3 Stunden bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt, mit 10ml destilliertem Wasser versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wird in 100ml Dichlorethan/Methanol (20:3) umkristallisiert, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 3g (80% d. Th.) **60** als weißes, kristallines Pulver.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400MHz):

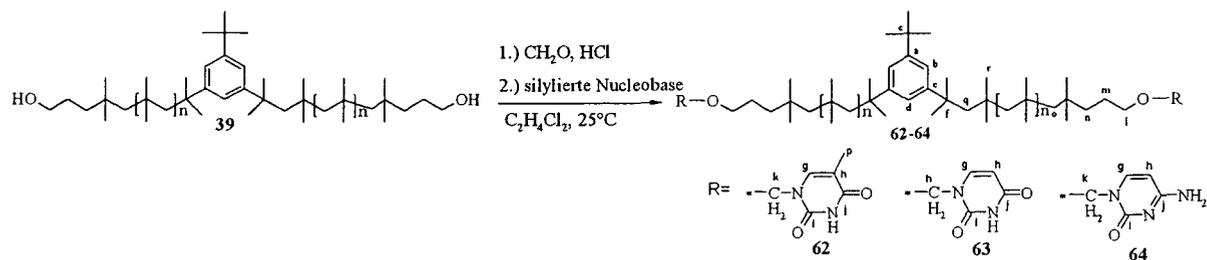
δ (ppm) = 11.29 (s, 2H, NH), 7.54 (s, 2H, H an C₄), 5.00 (s, 4H, H an C₆), 3.42 (t, 4H, H an C₇), 1.94 (s, 6H, H an C₅), 1.44 (m, 4H, H an C₈), 1.19 (s, 16H, H an C₉-C₁₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 164.50 (C₂), 151.38 (C₁), 140.77 (C₄), 109.43 (C₃), 76.29 (C₆), 68.48 (C₇), 29.50-29.20 (C₈, C₁₀-C₁₂), 25.70 (C₉), 12.12 (C₅)

R_f (CHCl₃:THF=3:1): 0.37

3.4.2.3 Synthese Nucleobasen-telecheler Polyisobutylenes aus den entsprechenden Chloromethylethern



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Nucleobasen-telecheler Polyisobutylenen am Beispiel des Thymin-telechelen PIB 62a mit einem theoretischen Molgewicht von 2700g/mol:

Ansatz:	1,1g (0,4mmol, 1 Äqu.)	OH-techeles PIB 39a
	50mg (1,6mmol, 4 Äqu.)	Paraformaldehyd (52)
	8mmol (20 Äqu.)	silyliertes Thymin
	2g	CaCl_2
	50ml	abs. 1,2-Dichlorethan

PIB-OH, Paraformaldehyd und CaCl_2 werden in Dichlorethan suspendiert und mittels Eisbad auf 0°C abgekühlt. In diese Suspension wird für eine Stunde HCl -Gas eingeleitet, wobei nach 15 Minuten das Eisbad entfernt wird und die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur ansteigt. Anschließend wird durch die Suspension 15 Minuten lang Stickstoff geleitet und die Lösung des entstandenen Chlormethylethers direkt in einen Kolben mit silylierter Nucleobase filtriert. Diese Reaktionslösung wird 3 Stunden bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt, mit 10ml destilliertem Wasser versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Zur vollständigen Hydrolyse der Schutzgruppen, wird das entstandene Rohprodukt für 30 Minuten in 40ml 50% aqu. Ethanol unter Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel abdekandiert. Das Rohprodukt wird in 30ml Dichlorethan gelöst, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft.

Nach Entfernung von Resten der Nucleobase durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , $\text{CHCl}_3:\text{THF} = 8:1$) erhält man das reine Produkt **62a** als klares, farbloses, klebriges, hochviskoses Öl.

In Tabelle 6 sind alle hergestellten Nucleobasen-telechelen Polyisobutylen, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 6: Hergestellte Nucleobasen-telechele Polyisobutylen

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung						
	Edukt	DP_{Th}	M_n , th.		M_n , NMR	M_n , GPC	M_w/M_n , GPC	M_n , MALDI	M_w/M_n , MALDI	T_g [°C]	
Thymin-terminierte PIB's											
62a	39a	38	2743	85%	2547	2760	1.2	2189	1.11	-(a)	
62b	39b	45	3136	84%	2911	3210	1.2	-(a)	-(a)	-(a)	
62c	39c	57	3809	87%	3416	3560	1.2	-(a)	-(a)	-63	
Uracil-terminiertes PIB											
63b	39b	45	3108	89%	2883	3200	1.1	2483	1.1	-54	
Cytosin-terminierte PIB's											
64a	39a	38	2713	82%	2516	2850	1.1	2207	1.1	-(a)	
64b	39b	45	3106	86%	2881	3180	1.2	-(a)	-(a)	-54	

a nicht gemessen

Thymin-telecheles Polyisobutylen 62:

¹H-NMR (CDCl_3 , 400MHz):

δ (ppm) = 8.05 (s, 2H, NH), 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 7.13 (s, 2H, H an C_g), 5.12 (s, 4H, H an C_k), 3.49 (t, 4H, H an C_l), 1.95 (s, 6H, H an C_p), 1.83 (s, 4H, H an C_q), 0.92-1.61 (m, H des PIB), 0.79 (s, 12H, H an C_r)

¹³C-NMR (CDCl_3 , 50MHz):

δ (ppm) = 163.97 (C_j), 151.10 (C_i), 148.92 (C_a), 148.48 (C_c), 138.84 (C_g), 121.14 (C_d), 120.05 (C_b), 111.57 (C_h), 77.05 (C_k), 70.52 (C_l), 59.50-58.53 (CH_2 's), 55.57 (C_o), 41.55 (C_n), 38.92-37.75 ($C_{\text{quartär}}$), 34.72 (C_e), 32.26 (C_f), 31.60-28.67 (CH_3 's), 24.43 (C_m), 12.36 (C_p)

R_f ($\text{CHCl}_3:\text{THF}=8:1$): 0.80

Uracil-telecheles Polyisobutylen 63:

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 8.5 (bs, 2H, NH), 7.31 (d, 2H, H an C_g), 7.16 (s, 3H, H an C_b und C_d), 5.78 (d, 2H, H an C_h), 5.15 (s, 4H, H an C_k), 3.50 (t, 4H, H an C_l), 1.83 (s, 4H, H an C_q), 0.88-1.61 (m, H des PIB), 0.79 (s, 12H, H an C_r)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 163.56 (C_j), 151.06 (C_i), 148.94 (C_a), 148.48 (C_c), 142.99 (C_e), 121.14 (C_d), 120.04 (C_b), 103.11(C_h), 77.19 (C_k), 70.70 (C_l), 59.50-58.57 (CH₂'s), 56.60 (C_o), 41.57 (C_n), 38.93-37.32 (C_{quartär}), 34.73 (C_e), 32.26 (C_f), 31.62-27.93 (CH₃'s), 24.42 (C_m)

R_f (CHCl₃:THF=8:1): 0.75

Cytosin-telecheles Polyisobutylen 64:

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 7.41 (d, 2H, H an C₂), 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 5.81 (s, 2H, H an C_h), 5.20 (s, 4H, H an C_k), 3.51 (t, 4H, H an C_l), 1.83 (s, 4H, H an C_q), 0.90-1.60 (m, H des PIB), 0.79 (s, 12H, H an C_r)

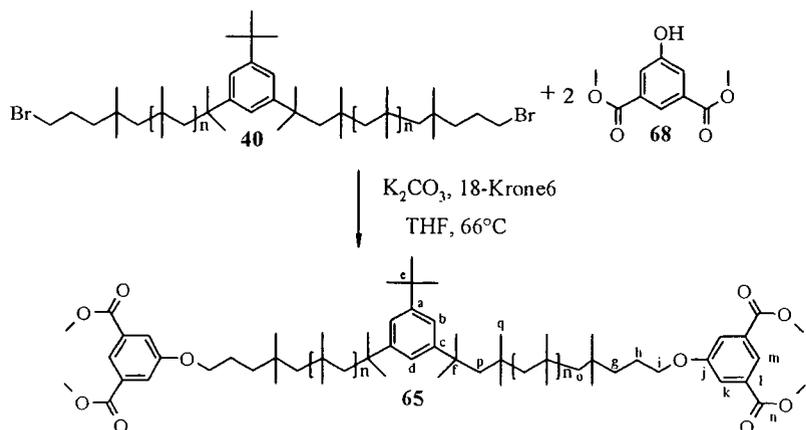
¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 165.69 (C_j), 156.34 (C_i), 148.93 (C_a), 148.47 (C_c), 144.01 (C_e), 121.12 (C_d), 120.03 (C_b), 95.52 (C_h), 77.20 (C_k), 70.50 (C_l), 59.68-58.57 (CH₂'s), 55.62 (C_o), 41.63 (C_n), 38.92-37.25 (C_{quartär}), 34.72 (C_e), 32.25 (C_f), 31.61-29.27 (CH₃'s), 24.51 (C_m)

R_f (CHCl₃:THF=8:1): 0.70

3.5 Synthese von N,N'-Bis-(6-(butyrylamino)-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen¹²⁶

3.5.1 Synthese von 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylenen



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylenen am Beispiel des 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen Polyisobutylen **65a** mit einem theoretischen Molgewicht von 2850g/mol:

Ansatz:	1,1g (0,4mmol, 1 Äqu.)	Br-telecheles PIB 40a
	1,0g (6,9mmol, 18Äqu.)	K ₂ CO ₃
	0,41g (1,5mmol, 4Äqu.)	18-Krone-6
	1,6g (7,7mmol, 20Äqu.)	5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester
	50ml	abs. THF

Brom-telecheles Polyisobutylen **40a** wird in absolutem THF mit Kaliumcarbonat, 18-Krone-6 und 5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester 36 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockene eingedampft und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan:Ethylacetat = 40:1, R_f=0.6) gereinigt. Man erhält 1g (91% d. Theorie) bivalentes 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telecheles Polyisobutylen **65a** als klares, farbloses, klebriges, hochviskoses Öl.

Die Reaktionszeit erhöht sich bei 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelem Polyisobutylen **65d** mit Mn=10000g/mol auf bis zu 72 Stunden.

In Tabelle 7 (Seite 148) sind alle hergestellten 5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechelen PIB's, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

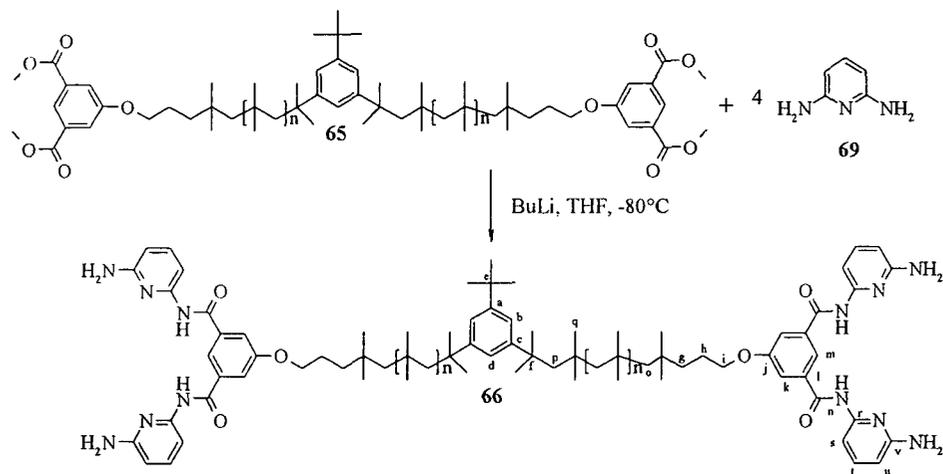
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 8.27 (s, 2H, H an C_m), 7.74 (s, 4H, H an C_k), 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 4.01 (t, 4H, H an C_i), 3.94 (s, 12H, H an C_o), 1.83 (s, 4H, H an C_p), 1.50-0.83 (m), 0.79 (s, 12H, H an C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 166.2 (C_n), 159.2 (C_j), 149.0 (C_a), 148.5 (C_e), 131.2 (C_l), 122.8 (C_m), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 119.8 (C_k), 69.4 (C_i), 59.5-58.5 (CH₂'s), 55.57 (C_o), 52.4 (C_r), 41.5 (C_g), 38.8-37.8 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_f), 31.9-29.4 (CH₃'s), 24.20 (C_h)

3.5.2 Synthese von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen am Beispiel des N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylen 66a mit einem theoretischen Molgewicht von 3160g/mol:

Ansatz:	0,126g (0,04mmol, 1 Äqu.)	PIB 65a
	1,0g (8mmol, 200Äqu.)	2,6-Diaminopyridin (69)
	3,8ml (7,2mmol, 180Äqu.)	1,9M-BuLi-Lösung in Hexan
	200ml	abs. THF

Eine unter Argon hergestellte Lösung von 2,6-Diaminopyridin (69) in frisch absolutiertem THF wird auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit einer 1.9M Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend eine Lösung des PIB 65a in absolutem THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 8h bei -78°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10h bei RT reagieren gelassen. Mit 40ml einer 1M NaHCO_3 Lösung quencht man die Reaktion und verteilt das Reaktionsgemisch zwischen 200ml Wasser und 200ml Chloroform. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl -Lösung rückgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Um das Rohprodukt von überschüssigem 2,6-

Diaminopyridin zu befreien, wird es dreimal aus 1ml Chloroform in 5ml Methanol umgefällt.

Man erhält 90mg (71% d.Theorie) bivalentes N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telecheles Polyisobutylen **66a** als klaren, braunen, glasartigen, Feststoff.

In Tabelle 7 (Seite 148) sind alle hergestellten N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen PIB's, sowie deren Ausbeuten, theoretische und gemessene Molekulargewichte und deren Polydispersitäten angegeben.

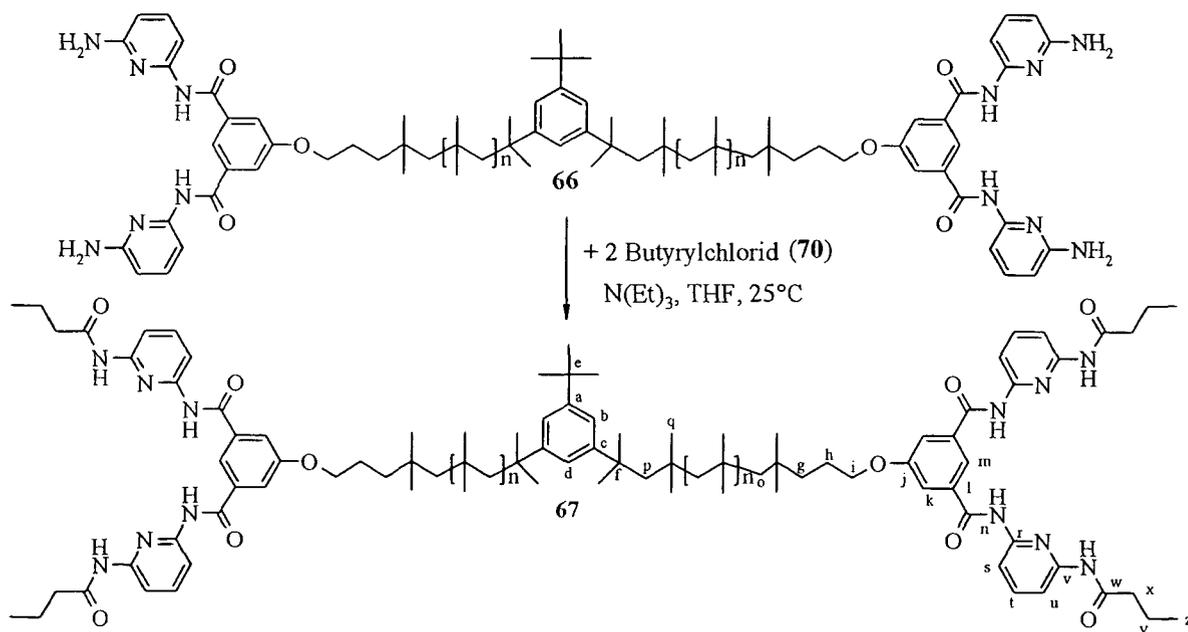
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):

δ (ppm) = 8.76 (s, 4H, NH), 7.89 (s, 2H, H an C_m), 7.68 (d, 4H, H an C_s), 7.57 (s, 4H, H an C_k), 7.45 (t, 4H, H an C_l), 7.17 (s, 3H, H an C_b und C_d), 6.25 (d, 4H, H an C_w), 4.51 (s, 8H, NH₂), 3.93 (t, 4H, H an C_i), 1.83 (s, 4H, H an C_p), 1.55-0.83 (m), 0.79 (s, 12H, H an C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 164.5 (C_n), 159.8 (C_j), 157.2 (C_v), 149.8 (C_r), 149.0 (C_a), 148.5 (C_o), 140.1 (C_i), 136.1 (C_l), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 117.1 (C_k & C_m), 104.8 (C_s), 103.7 (C_w), 69.4 (C_i), 59.5-58.5 (CH₂'s), 55.57 (C_o), 41.5 (C_g), 38.8-37.8 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_f), 31.9-29.4 (CH₃'s), 24.20 (C_h)

3.5.3 Synthese von N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen



¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) = 171.6 (C_w), 164.3 (C_n), 160.0 (C_j), 149.7 (C_v), 149.3 (C_r), 149.0 (C_a), 148.5 (C_e), 140.9 (C_i), 136.0 (C_l), 121.2 (C_d), 120.1 (C_b), 117.1 (C_k & C_m), 110.1 (C_s), 109.6 (C_u), 69.6 (C_i), 59.5-58.5 (CH₂'s), 55.57 (C_o), 41.5 (C_g), 38.8-37.8 (C_{quartär}), 34.8 (C_e), 32.3 (C_l), 31.9-29.4 (CH₃'s), 24.20 (C_h), 18.7 (C_y), 13.7 (C_z)

Tabelle 7: Hergestellte N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechele Polyisobutylene und deren Vorstufen

Polymer	Parameter			Ausbeute	Charakterisierung				
	Edukt	DP _{Th.}	M _n , Th.		M _n , NMR	M _n , GPC	M _w /M _n , GPC	M _n , MALDI	M _w /M _n , MALDI
5-Oxy-isophthalsäuredimethylester-telechele PIB's									
<i>65a</i>	40a	38	2851	91%	2627	2560	1.2	- ^(a)	- ^(a)
<i>65d</i>	40b	184	11043	92%	9640	9820	1.2	- ^(a)	- ^(a)
N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-terminiertes- telechele PIB's									
<i>66a</i>	65a	38	3159	71%	2935	3640	1.3	3315	1.04
<i>66d</i>	65b	184	11351	92%	9836	10030	1.3	- ^(a)	- ^(a)
N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechele -terminierte PIB's									
<i>67a</i>	66a	38	3440	83%	3328	4500	1.3	3539	1.03
<i>67d</i>	66b	184	11632	87%	10285	11600	1.3	- ^(a)	- ^(a)

a nicht gemessen

3.2.1.1.2 Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethylthymine

Tabelle 14: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethylthymine (55)

Menge 55 [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [g/l]	Konzentration [mol/l]	Konzentration [mmol/l]	Verschiebung der NH [ppm]
24,300	0,50	48,6000	0,14978	149,78	9,3627
24,300	0,60	40,5000	0,12482	124,82	9,2498
24,300	0,70	34,7143	0,10699	106,99	9,1476
24,300	0,80	30,3750	0,09361	93,61	9,0773
24,300	0,90	27,0000	0,08321	83,21	9,0069
24,300	1,10	22,0909	0,06808	68,08	8,8706
24,300	1,30	18,6923	0,05761	57,61	8,8003
24,300	1,50	16,2000	0,04993	49,93	8,7215
24,300	1,70	14,2941	0,04405	44,05	8,6618
24,300	1,90	12,7895	0,03942	39,42	8,6107
5,116	0,50	10,2316	0,03153	31,53	8,5255
5,116	0,60	8,5263	0,02628	26,28	8,4403
5,116	0,80	6,3948	0,01971	19,71	8,3252
5,116	1,00	5,1158	0,01577	15,77	8,2464
5,116	1,20	4,2632	0,01314	13,14	8,1995
5,116	1,60	3,1974	0,00985	9,85	8,1143
5,116	2,00	2,5579	0,00788	7,88	8,0802
1,023	0,80	1,2790	0,00394	3,94	7,9865
1,023	1,20	0,8526	0,00263	2,63	7,9481
1,023	1,60	0,6395	0,00197	1,97	7,9481

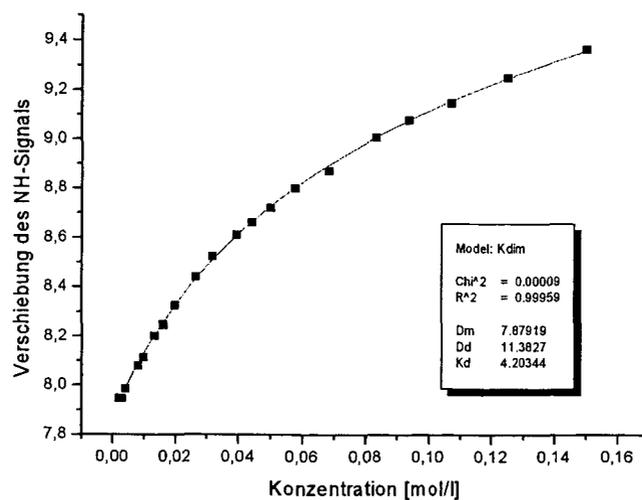


Abbildung 59: K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethylthymine (55)

$$K_{Dim} = 4,20 \text{ M}^{-1} \text{ in } \text{CHCl}_3$$

3.2.1.1.3 Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethyluracil

Tabelle 15: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethyluracil (56)

Menge 56 [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [g/l]	Konzentration [mol/l]	Konzentration [mmol/l]	Verschiebung der NH [ppm]
29,000	1,00	29,0000	0,09343	93,43	9,2754
29,000	1,10	26,3636	0,08493	84,93	9,2413
29,000	1,20	24,1667	0,07786	77,86	9,1859
29,000	1,30	22,3077	0,07187	71,87	9,1390
29,000	1,50	19,3333	0,06229	62,29	9,0496
29,000	1,70	17,0588	0,05496	54,96	8,9793
29,000	1,90	15,2632	0,04917	49,17	8,9175
10,684	1,00	10,6840	0,03442	34,42	8,7236
10,684	1,30	8,2185	0,02648	26,48	8,5915
10,684	1,60	6,6775	0,02151	21,51	8,4956
10,684	1,90	5,6232	0,01812	18,12	8,4232
3,936	1,10	3,5785	0,01153	11,53	8,2592
3,936	1,90	2,0717	0,00667	6,67	8,1164
1,450	1,50	0,9668	0,00311	3,11	7,9971
0,677	1,70	0,3981	0,00128	1,28	7,9332
0,279	1,90	0,1467	0,00047	0,47	7,9034

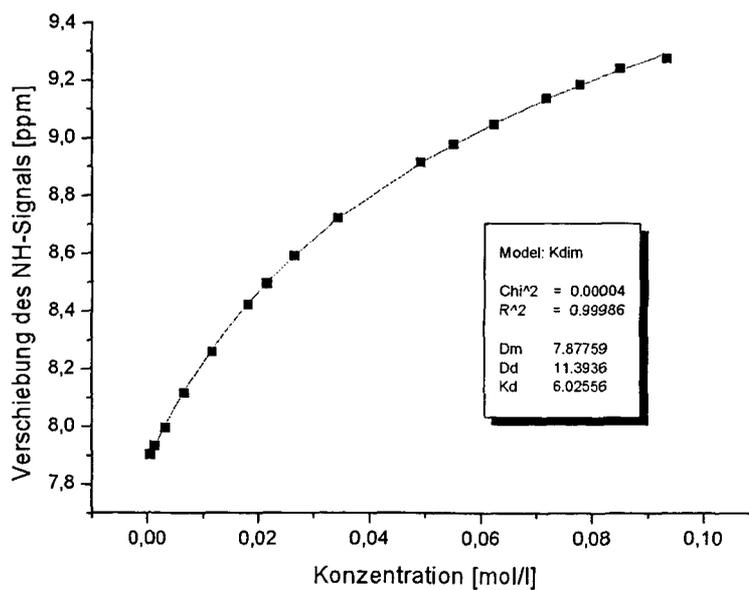


Abbildung 60: K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethyluracil (56)

$K_{Dim} = 6,03 \text{ M}^{-1}$ in CHCl_3

3.2.1.1.4 Bestimmung der K_{Dim} von 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin

Tabelle 16: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)

Menge 18 [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [g/l]	Konzentration [mol/l]	Konzentration [mmol/l]	Verschiebung der NH [ppm]
49,000	0,50	98,0000	0,36925	369,25	6,1117
49,000	0,60	81,6667	0,30771	307,71	6,0371
49,000	0,70	70,0000	0,26375	263,75	5,9711
49,000	0,80	61,2500	0,23078	230,78	5,9157
49,000	0,90	54,4444	0,20514	205,14	5,8524
49,000	1,00	49,0000	0,18463	184,63	5,8241
49,000	1,20	40,8333	0,15386	153,86	5,7453
49,000	1,40	35,0000	0,13188	131,88	5,6835
49,000	1,60	30,6250	0,11539	115,39	5,6302
49,000	1,80	27,2222	0,10257	102,57	5,5855
49,000	2,00	24,5000	0,09231	92,31	5,5493
17,395	1,00	17,3950	0,06554	65,54	5,4321
17,395	1,30	13,3808	0,05042	50,42	5,3490
17,395	1,60	10,8719	0,04096	40,96	5,2979
17,395	1,90	9,1553	0,03450	34,50	5,2531
5,494	1,00	5,4936	0,02070	20,70	5,1573
5,494	1,80	3,0520	0,01150	11,50	5,0742
2,136	1,50	1,4241	0,00537	5,37	5,0145
0,997	1,70	0,5864	0,00221	2,21	4,9826
0,411	1,90	0,2161	0,00081	0,81	4,9677
0,151	1,90	0,0796	0,00030	0,30	4,9655

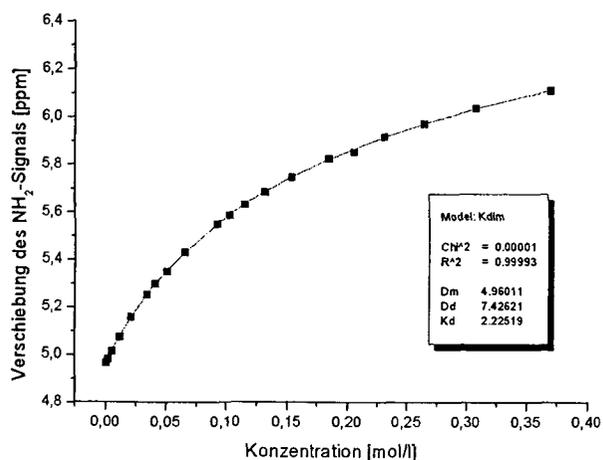


Abbildung 61: K_{Dim} von 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)

$K_{Dim} = 2,23 \text{ M}^{-1}$ in CHCl_3

3.2.1.1.5 Bestimmung der K_{Dim} der N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Modellverbindung

Tabelle 17: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} der N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Modellverbindung (73)

Menge 73 [mg]	Volumen [ml]	Konzentration [g/l]	Konzentration [mol/l]	Konzentration [mmol/l]	Verschiebung 1 der NH [ppm]	Verschiebung 2 der NH [ppm]
83,3	0,4	208,2500	0,27508	275,08	8,73	8,47
83,3	0,5	166,6000	0,22007	220,07	8,71	8,42
83,3	0,6	138,8333	0,18339	183,39	8,69	8,37
83,3	0,7	119,0000	0,15719	157,19	8,68	8,34
83,3	0,8	104,1250	0,13754	137,54	8,67	8,31
83,3	0,9	92,5556	0,12226	122,26	8,66	8,28
83,3	1,1	75,7273	0,10003	100,03	8,64	8,23
83,3	1,3	64,0769	0,08464	84,64	8,63	8,18
83,3	1,5	55,5333	0,07336	73,36	8,61	8,14
83,3	1,7	49,0000	0,06473	64,73	8,61	8,12
83,3	1,9	43,8421	0,05791	57,91	8,6	8,09
17,54	0,6	29,2333	0,03862	38,62	8,57	8,01
17,54	0,8	21,9250	0,02896	28,96	8,54	7,96
17,54	1	17,5400	0,02317	23,17	8,53	7,89
17,54	1,2	14,6167	0,01931	19,31	8,51	7,85
17,54	1,4	12,5286	0,01655	16,55	8,5	7,82
17,54	1,8	9,7444	0,01287	12,87	8,48	7,77
7,79	1	7,7900	0,01029	10,29	8,46	7,74
7,79	1,4	5,5643	0,00735	7,35	8,44	7,69
7,79	1,8	4,3278	0,00572	5,72	8,43	7,67
3,46	1,4	2,4714	0,00326	3,26	8,4	7,62
1,98	2	0,9900	0,00131	1,31	8,38	7,6
0,79	2	0,3950	0,00052	0,52	8,36	7,58
0,32	2	0,1600	0,00021	0,21	8,35	7,58

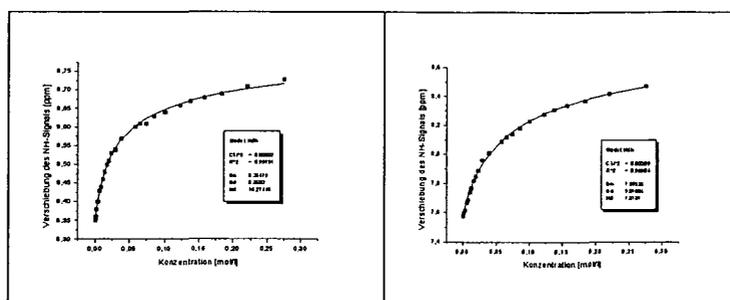


Abbildung 62: K_{Dim} der N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Modellverbindungen (73)

$$K_{Dim 1} = 16 \text{ M}^{-1} \text{ in CHCl}_3$$

$$K_{Dim 2} = 8 \text{ M}^{-1} \text{ in CHCl}_3$$

4.1.2 Bestimmung der Assoziationskonstanten

Um Assoziationskonstanten zu bestimmen, wird ein NMR-Titrationsexperiment durchgeführt. Hierzu wird zu einer Lösung (CDCl_3) mit konstanter Konzentration jener Substanz (Titrant), welche den zu beobachtenden protischen Wasserstoff trägt, die komplementäre Substanz (Titrator) titriert. Die chemische Verschiebung der protischen Signale werden bestimmt und gegen die Konzentration des komplementären Wasserstoffbrückenbildner aufgetragen. Mittels Origin[®] wird eine nichtlineare Kurvenregression durch die erhaltene Punkteschar mittels kleinster Fehlerquadrate durchgeführt und erhält so die entsprechenden Werte für K_{Ass} .

Die anzupassende Formel lautet für den Fall $K_{\text{Dim}} \ll K_{\text{Ass}}$:

$$\delta = \delta_h + \frac{\delta_c - \delta_h}{2 \cdot [H]_0} \cdot \left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}} - \sqrt{\left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}} \right)^2 - 4 \cdot [H]_0 \cdot [G]_0} \right)$$

Die anzupassende Formel lautet unter Berücksichtigung von K_{Dim} des Titranten:

$$[G]_0 = [H]_0 \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h} \right)^3 + \left(\frac{2 \cdot K_{\text{Dim}}}{K_{\text{Ass}}^2} - [G]_0 - 2 \cdot [H]_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}} \right) \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h} \right)^2 + \left(2 \cdot [G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}} \right) \cdot \left(\frac{\delta - \delta_h}{\delta_c - \delta_h} \right)$$

δ beobachtet Verschiebung des protischen Signals

δ_h Verschiebung des Titranten [ppm]

δ_c Verschiebung des Komplexes [ppm]

$[H]_0$ Konzentration des Titranten [mol/l]

$[G]_0$ Konzentration des Titrators [mol/l]

K_{Ass} Assoziationskonstante [M^{-1}]

K_{Dim} Dimerisationskonstante [M^{-1}]

Zu interpolierende Parameter: δ_c und K_{Ass}

3.2.1.1.6 Bestimmung der K_{ASS} zwischen Thymin/Triazin-Modellverbindungen

Titrand: 1-Dodecyloxymethylthymin (55)

Titration: 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)

Tabelle 18: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{ASS} zwischen Thymin/Triazin-Modellverbindungen

mg 55 in 0.7 ml	C(g/l) 55	C(mol/l) 55	mg 18 in 0.7 ml	C(g/l) 18	C(mol/l) 18	C(18)/C(55)	Verschiebung der NH [ppm]
13,20	18,86	0,0581	0,00	0,00	0,0000	0,0000	8,8323
13,20	18,86	0,0581	1,60	2,29	0,0086	0,1482	9,7079
13,20	18,86	0,0581	4,80	6,86	0,0258	0,4446	11,1992
13,20	18,86	0,0581	5,70	8,14	0,0307	0,5279	11,9363
13,20	18,86	0,0581	8,10	11,57	0,0436	0,7502	12,8034
13,20	18,86	0,0581	9,90	14,14	0,0533	0,9169	13,1719
13,20	18,86	0,0581	13,20	18,86	0,0711	1,2226	13,4105
13,20	18,86	0,0581	16,70	23,86	0,0899	1,5467	13,5085
13,20	18,86	0,0581	23,00	32,86	0,1238	2,1302	13,5810
13,20	18,86	0,0581	33,00	47,14	0,1776	3,0564	13,6214
13,20	18,86	0,0581	42,60	60,86	0,2293	3,9456	13,6364

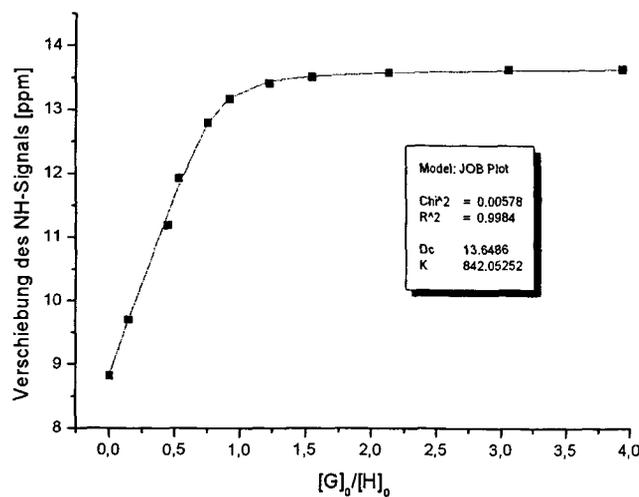


Abbildung 63: K_{ASS} zwischen Thymin/Triazin-Modellverbindungen

$$K_{ASS} = 842 \text{ M}^{-1} \text{ in CHCl}_3$$

3.2.1.1.7 Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-Modellverbindungen

Titrand: 1-Dodecyloxymethyluracil (56)

Titration: 2,4-Diamino-6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)

Tabelle 19: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-Modellverbindungen

mg 56 in 0.7 ml	C(g/l) 56	C(mol/l) 56	mg 18 in 0.7 ml	C(g/l) 18	C(mol/l) 18	C(18)/C(56)	Verschiebung der NH [ppm]
9,60	13,71	0,0442	0,00	0,00	0,0000	0,0000	8,8152
9,60	13,71	0,0442	1,00	1,43	0,0054	0,1218	9,6823
9,60	13,71	0,0442	2,60	3,71	0,0140	0,3168	10,7241
9,60	13,71	0,0442	3,80	5,43	0,0205	0,4630	11,3738
9,60	13,71	0,0442	4,50	6,43	0,0242	0,5483	11,8255
9,60	13,71	0,0442	5,40	7,71	0,0291	0,6580	12,3538
9,60	13,71	0,0442	6,60	9,43	0,0355	0,8042	12,8034
9,60	13,71	0,0442	7,40	10,57	0,0398	0,9016	12,9908
9,60	13,71	0,0442	9,40	13,43	0,0506	1,1453	13,2635
9,60	13,71	0,0442	15,70	22,43	0,0845	1,9130	13,5149
9,60	13,71	0,0442	21,70	31,00	0,1168	2,6440	13,5895
9,60	13,71	0,0442	28,20	40,29	0,1518	3,4360	13,6257
9,60	13,71	0,0442	42,00	60,00	0,2261	5,1175	13,6555

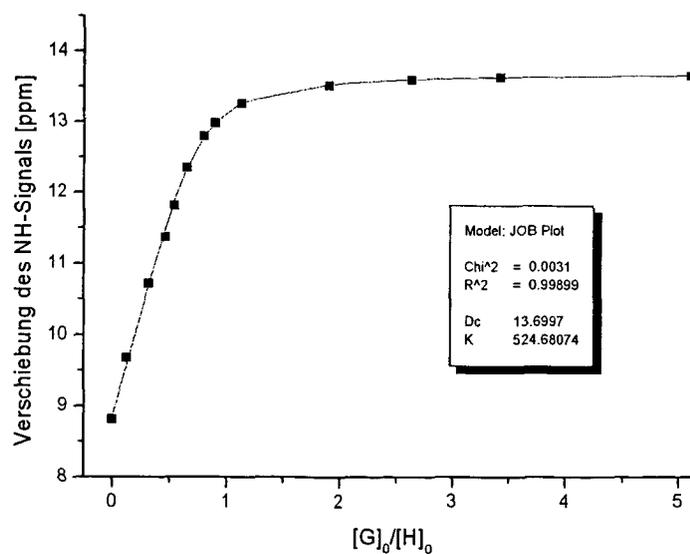


Abbildung 64: K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-Modellverbindungen

$$K_{Ass} = 525 \text{ M}^{-1} \text{ in CHCl}_3$$

3.2.1.1.8 Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-Modellverbindungen

Titrand: monovalente N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-iso-phthalamid-Modellverbindung 73

Titratör: bivalentes Bis-(5-(4-Phenoxy-benzyl)-pyrimidin-2,4,6-trion)-dimethylmethan 71

Tabelle 20: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-Modellverbindungen

mg 73 in 0.7ml	C[g/l] 73	C[mol/l] 73	mg 71 in 0.7ml	C[g/l] 71	C[mol/l] xx	Equ. [mol/l] 71	Equ.(71)/C(73)	Verschiebung 1 der NH [ppm]	Verschiebung 2 der NH [ppm]
20,20	28,86	0,0381	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	9,3310	8,9460
20,20	28,86	0,0381	3,00	4,29	0,0065	0,0130	0,1702	9,3460	8,9630
20,20	28,86	0,0381	6,00	8,57	0,0130	0,0259	0,3403	9,3590	8,9800
20,20	28,86	0,0381	12,50	17,86	0,0270	0,0541	0,7091	9,3870	9,0120
20,20	28,86	0,0381	21,50	30,71	0,0465	0,0930	1,2196	9,4210	9,0540
20,20	28,86	0,0381	32,30	46,14	0,0698	0,1397	1,8322	9,4590	9,0990
20,20	28,86	0,0381	62,10	88,71	0,1343	0,2686	3,5226	9,5380	9,1950
20,20	28,86	0,0381	101,00	144,29	0,2184	0,4368	5,7292	9,6130	9,2930
20,20	28,86	0,0381	161,80	231,14	0,3499	0,6997	9,1780	9,70	9,41
20,20	28,86	0,0381	298,80	426,86	0,6461	1,2922	16,9492	9,82	9,59

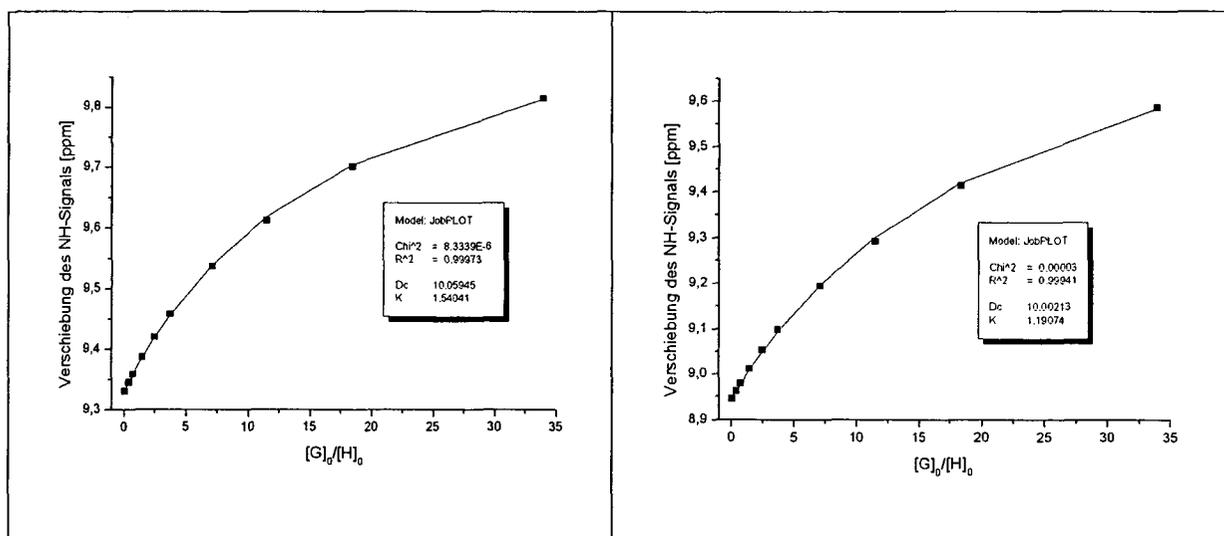


Abbildung 65: K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat Modellverbindungen

$$K_{Ass 1} = 1,54 \text{ M}^{-1} \text{ in THF}$$

$$K_{Ass 2} = 1,19 \text{ M}^{-1} \text{ in THF}$$

3.2.1.1.9 Bestimmung der K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-verknüpften Polymeren

Titrand: Thymin-telecheles Polyisobutylene (62a)

Titration: Triazin-telecheles Polyetherketon (28a)

Tabelle 21: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-verknüpften Polymeren

mg 62a in 0.7 ml	C[g/l] 62a	C[mol/l] 62a	Equ. [mol/l] 62a	mg 28a in 0.7 ml	C[g/l] 28a	[mol/l] 28a	Equ. [mol/l] 28a	C(28a)/C(62a)	Verschiebung der NH [ppm]
39,70	56,71	0,0227	0,0454	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	8,70
39,70	56,71	0,0227	0,0454	2,00	2,86	0,0010	0,0019	0,0420	8,87
39,70	56,71	0,0227	0,0454	4,00	5,71	0,0019	0,0038	0,0840	9,10
39,70	56,71	0,0227	0,0454	6,40	9,14	0,0030	0,0061	0,1343	9,58
39,70	56,71	0,0227	0,0454	12,20	17,43	0,0058	0,0116	0,2561	10,45
39,70	56,71	0,0227	0,0454	16,60	23,71	0,0079	0,0158	0,3484	11,25
39,70	56,71	0,0227	0,0454	20,30	29,00	0,0097	0,0193	0,4261	11,73
39,70	56,71	0,0227	0,0454	23,60	33,71	0,0112	0,0225	0,4954	12,17
39,70	56,71	0,0227	0,0454	27,80	39,71	0,0132	0,0265	0,5835	12,54
39,70	56,71	0,0227	0,0454	33,00	47,14	0,0157	0,0314	0,6927	12,87
39,70	56,71	0,0227	0,0454	39,30	56,14	0,0187	0,0374	0,8249	13,08
39,70	56,71	0,0227	0,0454	48,50	69,29	0,0231	0,0462	1,0181	13,26
39,70	56,71	0,0227	0,0454	55,40	79,14	0,0264	0,0528	1,1629	13,35
39,70	56,71	0,0227	0,0454	69,10	98,71	0,0329	0,0658	1,4505	13,43

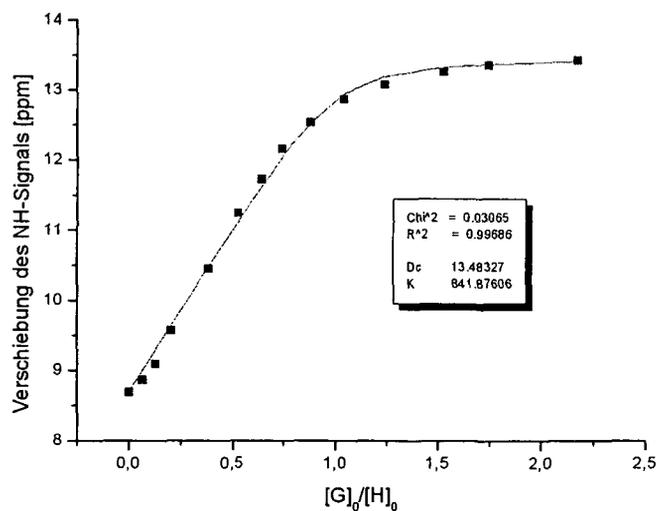


Abbildung 66: K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-verknüpften Polymeren

$$K_{Ass} = 842 \text{ M}^{-1} \text{ in } \text{CHCl}_3$$

3.2.1.1.10 Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-verknüpften Polymeren

Titrand: Uracil-telecheles Polyisobutylen (63b)

Titration: Triazin-telecheles Polyetherketon (28a)

Tabelle 22: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-verknüpften Polymeren

mg 63b in 0.7 ml	C(g/l) 63b	C(mol/l) 63b	Equ. [mol/l] 63b	mg 28a in 0.7 ml	C(g/l) 28a	C(mol/l) 28a	Equ. [mol/l] 28a	C(28a)/C(63b)	Verschiebung der NH [ppm]
21,56	30,80	0,0123	0,0246	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	8,27
21,56	30,80	0,0123	0,0246	2,20	3,14	0,0010	0,0021	0,0850	9,05
21,56	30,80	0,0123	0,0246	8,80	12,57	0,0042	0,0084	0,3401	11,00
21,56	30,80	0,0123	0,0246	14,70	21,00	0,0070	0,0140	0,5682	12,17
21,56	30,80	0,0123	0,0246	20,10	28,71	0,0096	0,0191	0,7769	12,66
21,56	30,80	0,0123	0,0246	30,40	43,43	0,0145	0,0290	1,1750	13,04
21,56	30,80	0,0123	0,0246	43,10	61,57	0,0205	0,0410	1,6659	13,24
21,56	30,80	0,0123	0,0246	61,10	87,29	0,0291	0,0582	2,3616	13,37
21,56	30,80	0,0123	0,0246	82,20	117,43	0,0391	0,0783	3,1772	13,45

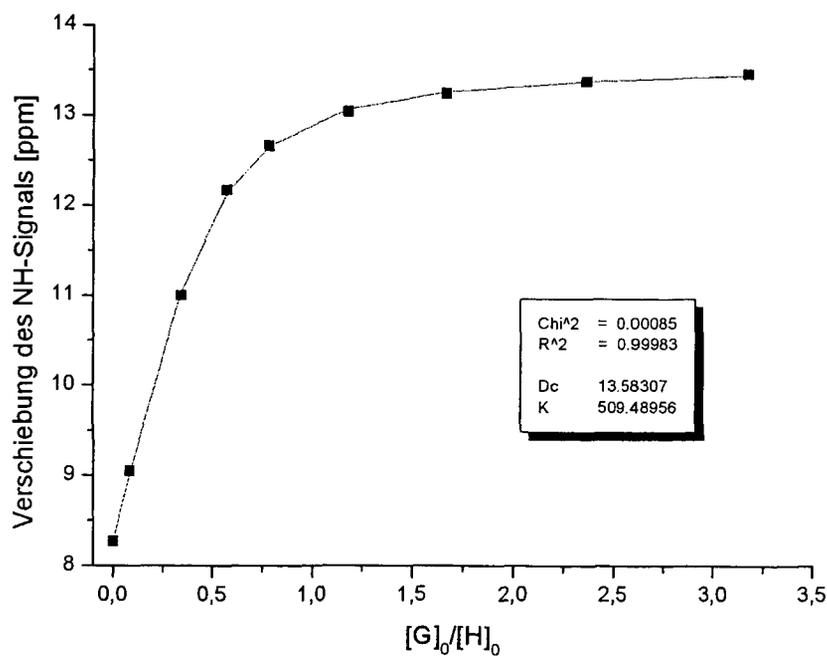


Abbildung 67: K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-verknüpften Polymeren

$$K_{Ass} = 509 \text{ M}^{-1} \text{ in } \text{CHCl}_3$$

3.2.1.1.11 Bestimmung der K_{Ass} zwischen Cytosin/Triazin-verknüpften Polymeren

Titrand: Triazin-telecheles Polyetherketon (28a)

Titration: Cytosin-telecheles Polyisobutylen (64a)

Tabelle 23: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Cytosin/Triazin-verknüpften Polymeren

mg 64a in 0.7 ml	C(g/l) 64a	C(mol/l) 64a	Equ. [mol/l] 64a	mg 28a in 0.7 ml	C(g/l) 28a	C(mol/l) 28a	Equ. [mol/l] 28a	C(64a)/C(28a)	Verschiebung der NH ₂ [ppm]
26,40	37,71	0,0151	0,0302	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	5,21
26,40	37,71	0,0151	0,0302	4,80	6,86	0,0027	0,0055	0,1818	5,27
26,40	37,71	0,0151	0,0302	12,10	17,29	0,0069	0,0138	0,4583	5,28
26,40	37,71	0,0151	0,0302	17,40	24,86	0,0099	0,0199	0,6591	5,32
26,40	37,71	0,0151	0,0302	21,70	31,00	0,0124	0,0248	0,8220	5,35
26,40	37,71	0,0151	0,0302	24,90	35,57	0,0142	0,0285	0,9432	5,37
26,40	37,71	0,0151	0,0302	35,00	50,00	0,0200	0,0400	1,3258	5,42
26,40	37,71	0,0151	0,0302	48,40	69,14	0,0277	0,0553	1,8333	5,48

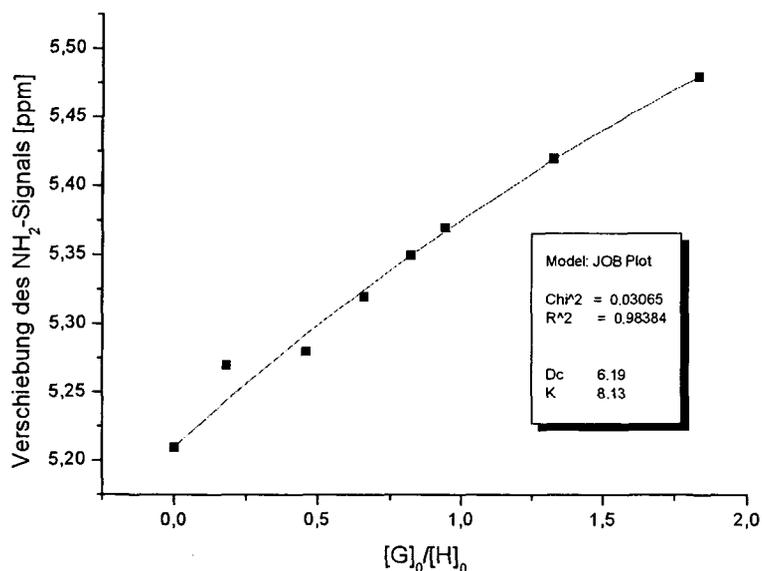


Abbildung 68: K_{Ass} zwischen Cytosin/Triazin-verknüpften Polymeren

K_{Ass} (ohne Berücksichtigung von K_{Dim}) = 8 M^{-1} in CHCl_3

K_{Ass} (mit Berücksichtigung von $K_{Dim} = 40 \text{ M}^{-1}$) = 4 M^{-1} in CHCl_3

3.2.1.1.12 Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-verknüpften Polymeren

Titrand: N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telecheles Polyisobutylen (67a)

Titrat: Barbiturat-telecheles Polyetherketon (72)

Tabelle 24: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-verknüpften Polymeren

mg 67a in 0.7ml	C[g/l] 67a	C[mol/l] 67a	Equ. [mol/l] 67a	mg 72 in 0.7ml	C(g/l) 72	C(mol/l) 72	Equ. [mol/l] 72	C(72)/C(67a)	Verschiebung der NH [ppm]
23,50	33,57	0,0097	0,0195	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	8,37
23,50	33,57	0,0097	0,0195	3,20	4,57	0,0021	0,0042	0,2135	9,00
23,50	33,57	0,0097	0,0195	6,00	8,57	0,0039	0,0078	0,4004	9,58
23,50	33,57	0,0097	0,0195	13,60	19,43	0,0088	0,0177	0,9075	9,90
23,50	33,57	0,0097	0,0195	22,70	32,43	0,0147	0,0295	1,5148	9,92
23,50	33,57	0,0097	0,0195	31,20	44,57	0,0203	0,0405	2,0820	9,93
23,50	33,57	0,0097	0,0195	43,20	61,71	0,0281	0,0561	2,8828	9,93
23,50	33,57	0,0097	0,0195	51,50	73,57	0,0334	0,0669	3,4367	9,93

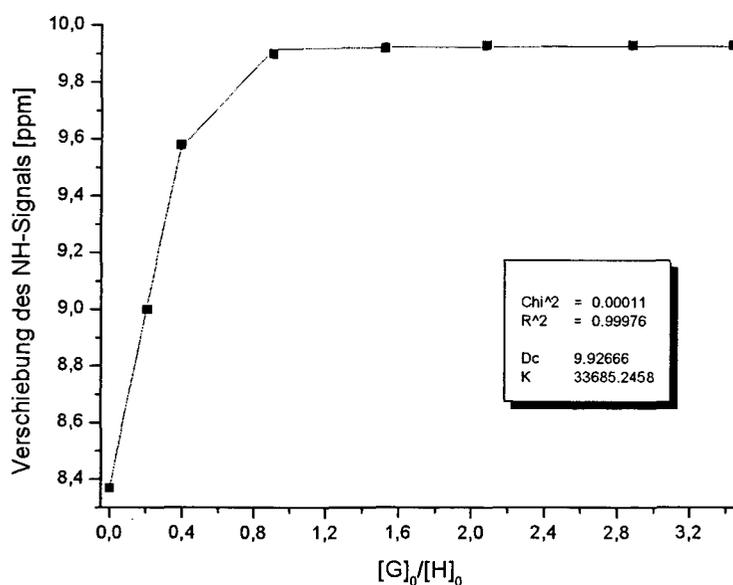


Abbildung 69: K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-verknüpften Polymeren

$$K_{Ass} = 33685 \text{ M}^{-1} \text{ in } \text{CHCl}_3$$

4.4 Untersuchungen an festen Polymermischungen

Herstellen von Probenkörpern für analytische Untersuchungen

Zur Herstellung eines Prüfpresslings ($d = 1,6\text{cm}$, $h = 1\text{mm}$, $m = 300\text{mg}$) werden etwa 500mg einer equimolaren Mischung aus Polyetherketon und Polyisobutylen bei 25°C in 20ml abs. Chloroform gelöst. Die klare Lösung wird durch einen $0,2\mu\text{m}$ Teflon-Spritzenfilter filtriert, am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. 300mg dieser Mischung werden in ein auf 90°C vorgeheiztes Heißpresswerkzeug gefüllt und 10 Minuten unter einem Druck von 10 Tonnen verpreßt. Das Preßwerkzeug läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und entnimmt den fertigen Probekörper.

Tabelle 25: Hergestellte supramolekulare Polymermischungen

Mischung	Polymere				Bemerkung
	PEK	$M_{n(\text{GPC})}$ (PEK)	PIB	$M_{n(\text{GPC})}$ (PIB)	
physikalische Mischungen aus PIB-Allyl/PEK-OH					
<i>M1</i> ^(a)	6a	3900	38a	2370	makroskopisch 2 phasig, weich, klebrig
<i>M2</i>	6b	19500	38a	2370	makroskopisch 2 phasig, hart, klebrig
supramolekulare Mischungen aus PIB-Thymin/PEK-Triazin					
<i>M3</i>	28a	4100	62c	3560	homogener, harter, spröder Pressling
<i>M4</i>	28b	20000	62c	3560	homogener, harter, spröder Pressling
supramolekulare Mischungen aus PIB-Uracil/PEK-Triazin					
<i>M5</i>	28a	4100	63b	3200	homogener, harter, spröder Pressling
<i>M6</i>	28b	20000	63b	3200	homogener, harter, spröder Pressling
supramolekulare Mischung aus PIB-Cytosin/PEK-Triazin					
<i>M7</i>	28a	4100	64b	3180	homogener, verformbarer Pressling

4.4.3 SAXS-Untersuchungen an festen Polymermischungen

Auswertung von SAXS-Messdaten

Der verwendete Detektor ist 150 mm groß und enthält 1024 Kanäle (Photonenzähler), wodurch pro Messung ein Datensatz von 1024 Meßpunkten (Intensitäten) in Form eines ASCII-Files generiert wird. Diese werden in eine Spalte eines Sigma-Plot[®]-Arbeitsblattes kopiert.

Eichung der Messungen:

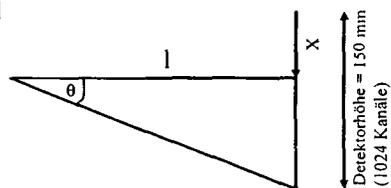
In dieser Arbeit dient das Kollagen der Sehne eines Rattenschwanzes zur Eichung der Streukurven. Dieses besitzt eine sehr hohe Nahordnung, durch welche in der

erhaltenen Streukurve Beugungsmuster bis zur 14. Ordnung sichtbar sind. Der Gitternetzebenenabstand (d) eines solchen Kollagens beträgt 650\AA .

Zur Eichung, welcher Detektorkanal welchem q -Wert entspricht, trägt man die Streuintensitäten des Kollagens des Rattenschwanzes gegen die Meßkanäle auf und notiert jene Detektor-Kanäle, bei welchen die Maxima der Streukurve erscheinen. Anschließend fittet man in folgender Formel die Kameralänge (l) und den Kameramittelpunkt (x) solange, bis alle Maxima auf einer entsprechenden q -Achse einem Gitternetzebenenabstand (d) von 650\AA entsprechen. Eine Änderung der Kameralänge führt dabei zu einer Stauchung bzw. Verbreiterung der Streukurve, eine Änderung des Kameramittelpunktes führt zu einer Verschiebung der gesamten Streukurve auf der q -Achse.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{1}{2} \cdot \left(\arcsin \frac{150 - x \cdot \frac{150}{1024}}{l} \right)$$

$$d = \frac{2\pi}{q}$$



- q Streuvektor [nm^{-1}]
- d Gitterabstand [nm]
- λ Wellenlänge [nm]
- x Kanal des Kameramittelpunktes
- l Kameralänge [mm]
- θ Streuwinkel

Durch Auftragen der Streuintensitäten des Kollagens des Rattenschwanzes gegen die Meßkanäle wird weiters optisch festgelegt, welcher Messkanalbereich verwertbare Daten enthält (z.B. Kanäle 143-897). Alle anderen Kanäle müssen vor der Auswertung aus den Rohdaten herausgeschnitten werden. Eine in dieser Art geeichte Streukurve ist in Abbildung 70 dargestellt.

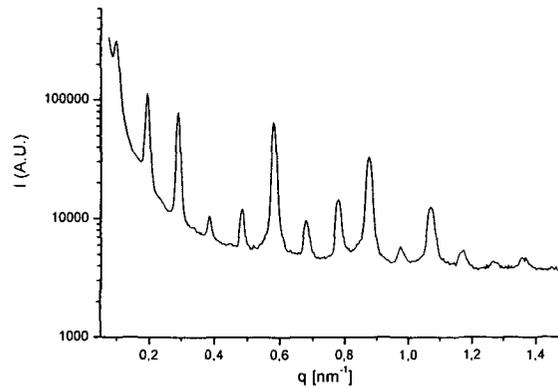


Abbildung 70: SAXS-Streukurve des Kollagens einer Rattenschwanzsehne

Eichung der Messungen:

Die ASCII-Daten werden in eine Spalte eines Sigma-Plot[®]-Arbeitsblattes kopiert. Handelt es sich um temperaturabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu je 1024 Messwerten, so muss jede Messung in eine eigene Spalte kopiert werden.

Anschließend wird von jeder Messerie (I_{Mess}) der Background (I_{Back}) mit Hilfe folgender Formel abgezogen.

$$I = I_{\text{Mess}} - I_{\text{Back}} \cdot \frac{t_{\text{Mess}}}{t_{\text{Back}} \cdot F}$$

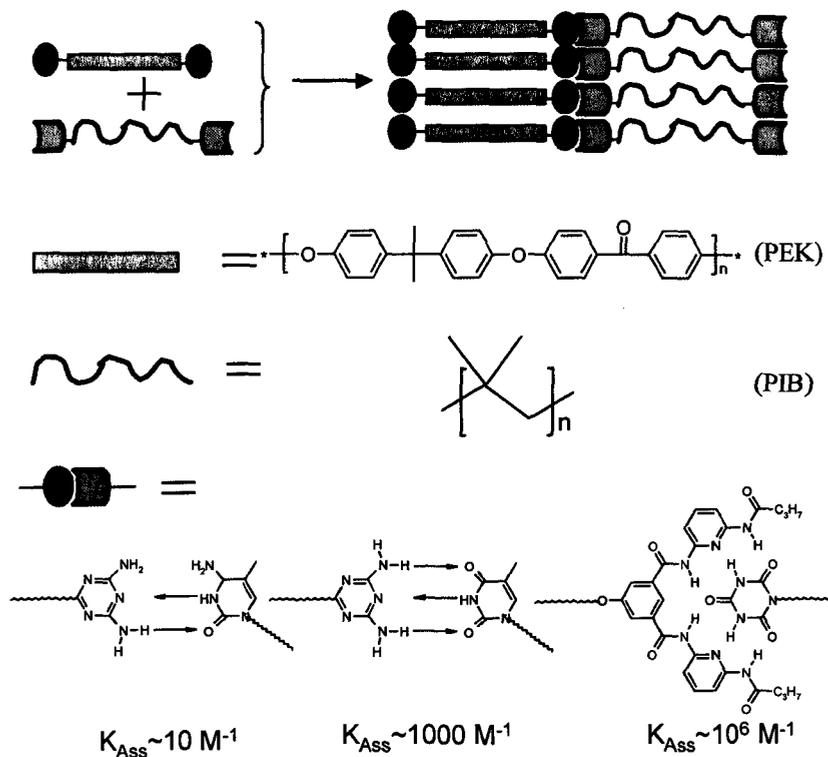
I	um Background bereinigte Streuintensität
I_{Mess}	Streuintensität der Messung
I_{Back}	Streuintensität des Backgrounds
t_{Mess}	Messzeit der Messung
t_{Back}	Messzeit des Backgrounds
F	Faktor für eingesetzten Filter

Aus den so erhaltenen Meßdaten werden alle Kanäle herausgeschnitten, welche keine verwertbaren Daten enthalten.

Zur Auswertung wird der so erhaltene Datensatz gegen die q-Achse, welche man mit Hilfe der Streukurve des Kollagens des Rattenschwanzes erhalten hat, aufgetragen.

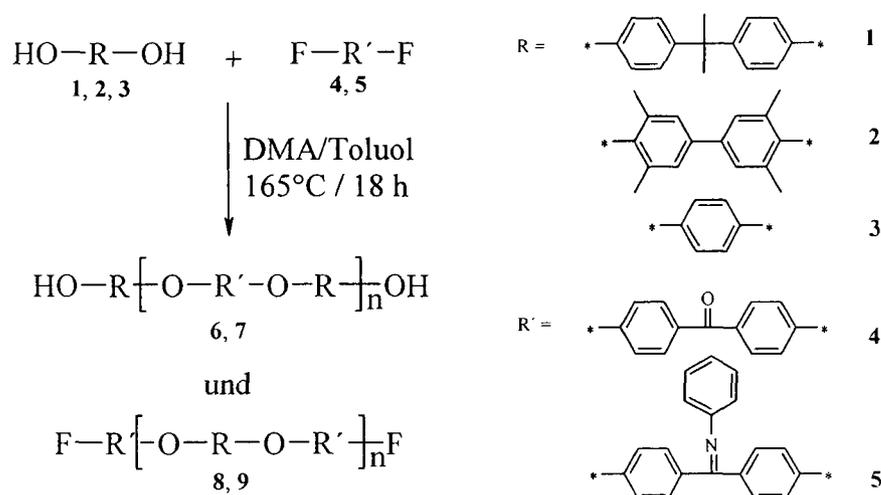
Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Untersuchung neuartiger mikrophasenseperierender, supramolekularer Polyisobutylen (PIB) - Polyetherketon (PEK) pseudo-block-Copolymere. Die Verknüpfung der Polymerblöcke erfolgt hierbei durch drei verschiedene, zueinander komplementäre Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systeme mit unterschiedlicher Bindungsstärke, die bezüglich ihrer Struktur und ihres dynamischen Verhaltens untersucht wurden. In einem ersten Schritt wurden Polyisobutylen- und Polyetherketonblöcke synthetisiert, welche die zueinander komplementären Endgruppen tragen. Alle im Folgenden beschriebenen Polymere wurden mittels GPC-Analyse bezüglich Molmasse und Polydispersität charakterisiert, während die quantitative und eindeutige Endgruppenterminierung der Zielpolymere mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen wurde.

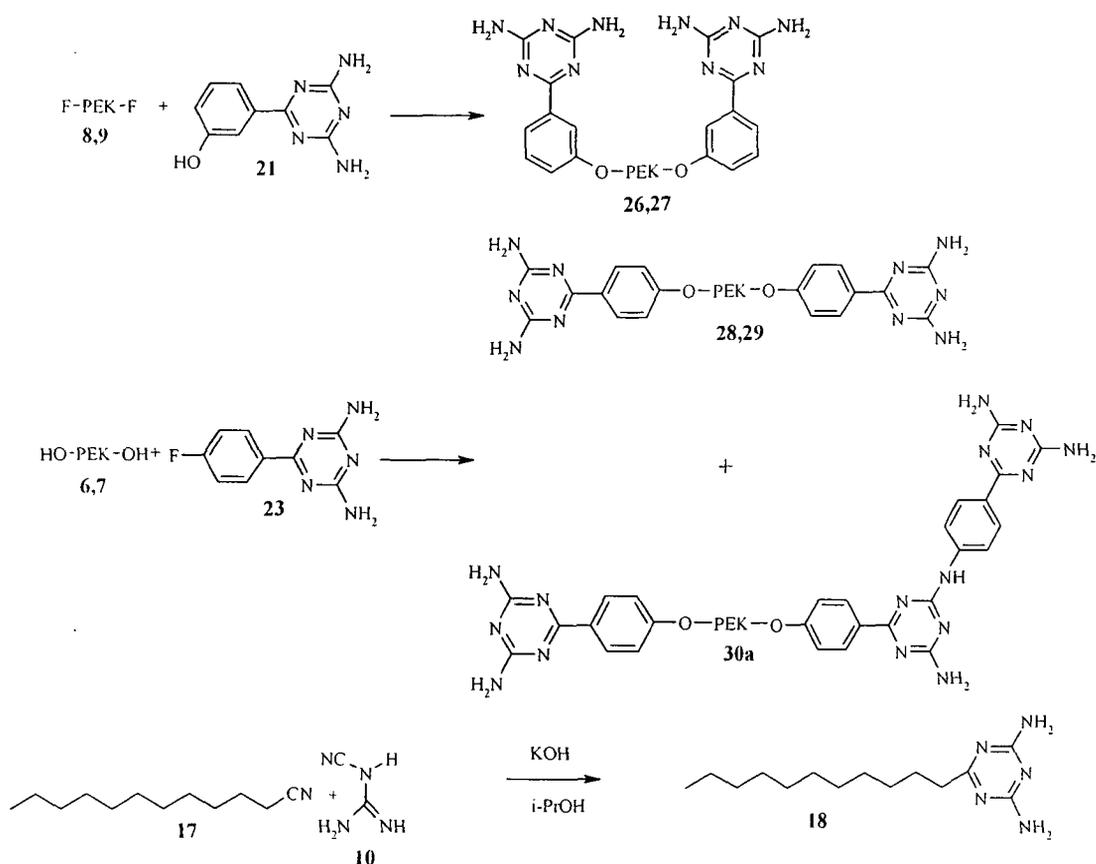


In dieser Arbeit wurden ausschließlich Polyetherketone hergestellt, welche in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder THF löslich sind. Dazu wurden

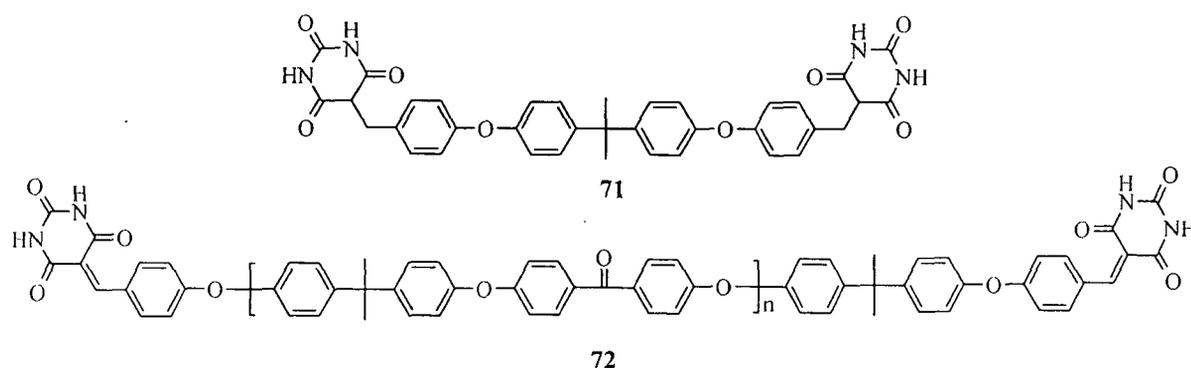
Monomerkombinationen ausgewählt, welche die Bildung hochkristalliner Polyetherketone verhindern. Konkret wurde dies durch Monomere mit zusätzlichen Methylgruppen (Monomere **1** und **2**) oder der Anwesenheit einer sterisch anspruchsvollen Ketiminfunktionalität (Monomer **5**) verhindert. Durch Polykondensation entsprechender Diphenole mit den jeweiligen aromatischen Difluoriden wurden in DMA eindeutig OH- und F-telechele Polyetherketone synthetisiert. Durch quantitative Engruppentransformationen waren daraus die gewünschten 2,4-Diaminotriazin- bzw. Barbiturat-telechele Polyetherketone zugänglich.



Nachdem der direkte Aufbau von 2,4-Diaminotriazinen an Polyetherketonen aus Löslichkeitsgründen nicht erfolgreich war, wurden kopplungsfähige 2,4-Diaminotriazinsubstrate **21** und **23** durch Umsatz der korrespondierenden Nitrile mit Dicyandiamid in Anwesenheit von KOH in Isopropanol dargestellt. Diese konnten unter Polymerisationsbedingungen quantitativ an OH- bzw. F-telechele Polyetherketone kondensiert werden, wodurch 2,4-Diaminotriazin-telechele Polyetherketone aufgebaut wurden. Hierbei wurde durch MALDI-TOF Massenspektroskopie nachgewiesen, dass sich weitere 2,4-Diaminotriazine **23** an Polyetherketon **28a** unter Ausbildung des Polymers **30a**, in einem ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Ausmaß, addieren können. Weiters wurde ein für Bindungsstudien benötigtes chloroformlösliches, aliphatisches 2,4-Diaminotriazin **18**, in analoger Weise zu 2,4-Diaminotriazinsubstrat **23**, hergestellt.

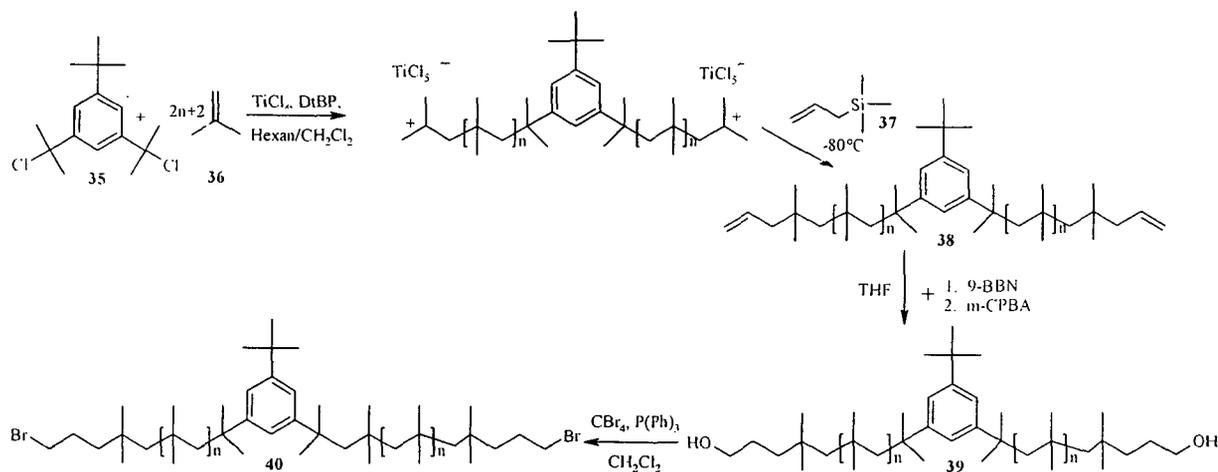


Barbiturat-telecheles Polyetherketon **72** bzw. dessen nicht chloroformlösliche Modellverbindung **71** wurden aus der Diplomarbeit von Dominique Farnik zu Verfügung gestellt.

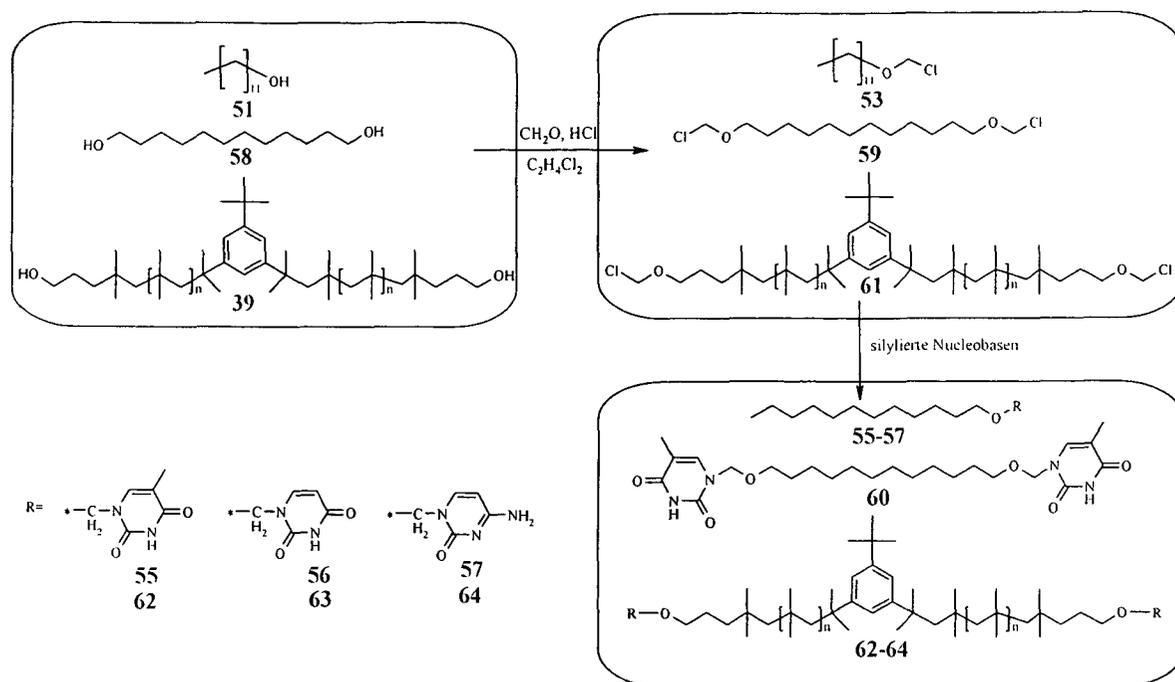


Die für die Assoziat benötigten PIB-Blöcke wurden durch lebende kationische Polymerisation von Isobutylen (**36**) mit einem bivalenten Starter **35** und direktem Quench mit Allyltrimethylsilan **37** quantitativ hergestellt. Die so erhaltenen Allyl-telechele Polyisobutylene **38a-d** wurden durch Hydroborierung mittels 9-BBN und anschließender Oxidation mit m-Chlorperbezoessäure (m-CPBA) quantitativ in die

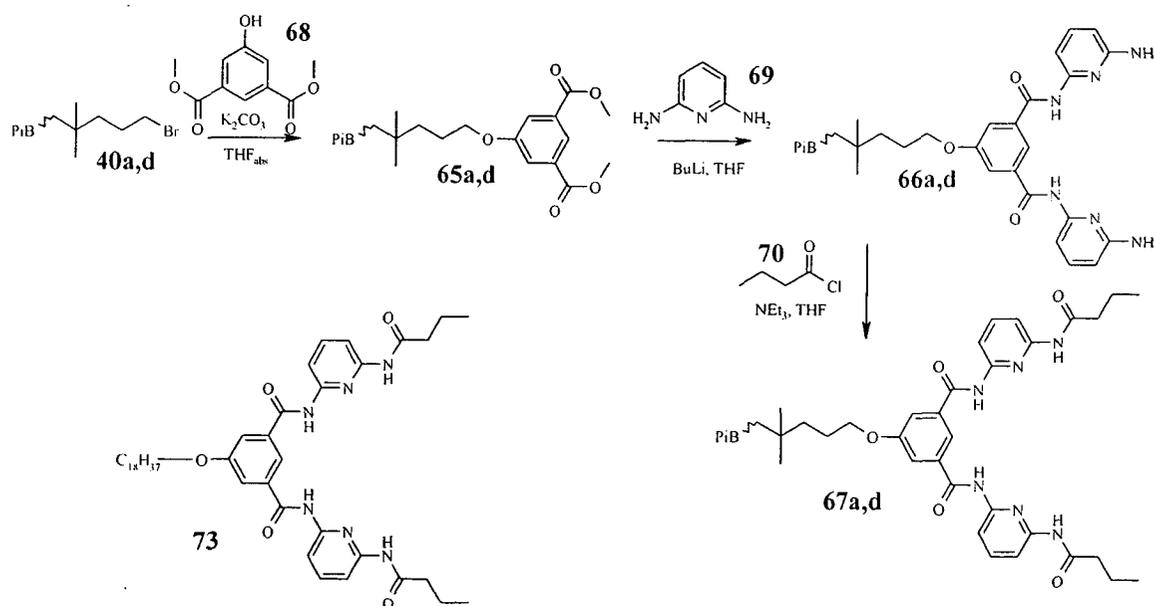
entsprechenden OH-telechelen Polyisobutylenen **39a-d** transformiert. Über eine Appel-Reaktion konnten letztlich die jeweiligen Br-telechelen Polyisobutylenen **40a-d** dargestellt werden. Sämtliche Reaktionen wurden quantitativ und ohne jegliche Nebenreaktionen durchgeführt.



Da die quantitative Addition von silylierten Pyrimidin-Nucleobasen an Br-telecheles Polyisobutylen **40a** aufgrund zu geringer Reaktivität dieser Endgruppe scheiterte, wurde die leicht zugängliche, äußerst reaktive Chloromethylether-Funktionalität zur Kopplung gewählt. Die Herstellung der Chloromethylether und die anschließende Kopplung mit silylierten Pyrimidin-Nucleobasen wurde zuerst anhand von mono- und bivalenten Modellverbindungen (**55-57**, **60**) optimiert. Die Herstellung der Chloromethylether (**53**, **59**, **61**) erfolgte aus den korrespondierenden Alkoholen mittels Paraformaldehyd und HCl-Gas. Diese konnten ohne weitere Zwischenreinigung mit silylierten Pyrimidin-Nucleobasen quantitativ zu den entsprechenden Thymin-, Uracil- und Cytosin-Modellverbindungen (**55-57**, **60**) umgesetzt werden. Die Darstellung der entsprechenden Thymin-, Uracil- und Cytosin-telechelen Polyisobutylenen (**62-64**) erfolgte in analoger Weise.



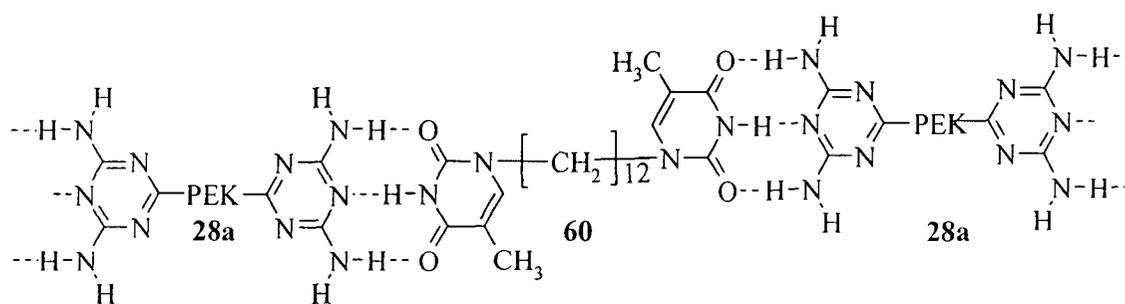
Die Synthese von bivalenten, chelatartigen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelen Polyisobutylenen **67a** und **67d** erfolgte durch schrittweisen Aufbau ausgehend von Br-telechelen Polyisobutylenen **40a** und **40d** nach der Diplomarbeit von Christian Kluger. Die korrespondierende, chloroformlösliche Modellverbindung **73** aus der Diplomarbeit von Christian Kluger zu Verfügung gestellt.



Zur Untersuchung der Bindungsstärken der zueinander komplementären Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Systeme wurden $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen in CDCl_3

durchgeführt. Diese ergaben sowohl bei den Modell- als auch Polymersystemen eine gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten Werten. Von der stärksten Wechselwirkung wurde die Bindungskonstante auch in THF bestimmt. Der dramatische Abfall von $K_{\text{Ass}}=3,3 \cdot 10^4 \text{M}^{-1}$ (CHCl_3) auf $1,5 \text{M}^{-1}$ (THF) zeigt, das THF in der Lage ist selbst sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen. Dadurch wird die Ausbildung supramolekularer H-Brücken-Assoziate in THF verhindert.

Durch die solubilisierende Wirkung von 2,4-Diaminotriazin-telechelem Polyetherketon **28a** auf das ansonst chloroformunlösliche Modelldithymin **60** konnte die Ausbildung supramolekularer Assoziate in Chloroformlösungen bewiesen werden. Der daraus resultierende, signifikante Viskositätsanstieg (+43%) beweist die Ausbildung supramolekularer AA/BB-Block-Copolymere in Lösung.



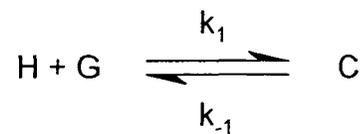
Feste supramolekulare Polymermischungen wurden durch schonendes Eindampfen von equimolaren Polyisobutylen/Polyetherketon-Chloroformlösungen und anschließendem Verpressen zu porenfreien Probenkörpern hergestellt. Während sich eine nicht wechselwirkende Polymermischung aus PIB-Allyl (**38a**) und PEK-OH (**6a**) unmittelbar makroskopisch phasenseparierte, entstanden bei allen wasserstoffverbrückten Polymersystemen homogene Probenkörper. Bei DSC-Messungen konnten bei allen niedermolekularen Polymersystemen getrennte, den reinen Polymeren entsprechende, Glasübergangstemperaturen detektiert werden. Dies beweist, dass in den makroskopisch homogenen Polymersystemen eine Mikrostruktur vorhanden sein muss, da bei homogenen Polymersystemen nur ein Glasübergangspunkt sichtbar wäre. Dieses Ergebnis wird durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt, da die supramolekulare Polymersystemmischung aus PIB-Thymin (**62c**) und PEK-Triazin (**28a**) unter polarisiertem Licht ein für flüssigkristalline Ordnung typisches Farbmuster zeigt.

Elektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahmen der Polymermischung aus PIB-Uracil(63b) und PEK-Triazin (28b) zeigen eine hochgeordnete, lamellare und mikrophasenseparierte Struktur mit einer Domänengröße von 70nm. Die Domänengröße korrespondiert hierbei gut mit der aus den eingesetzten Molekulargewichten erwarteten Größenordnung. TEM-Aufnahmen der makroskopisch homogenen Mischung aus PIB-Cytosin (64b)/PEK-Triazin (28a), zeigen hingegen eine stark ungeordnete Mikrostruktur. Dies zeigt, dass die Bindungskräfte des Systems Cytosin/2,4-Diaminotriazin zwar in der Lage sind, Makrophasenseparation zu verhindern, jedoch für die Bildung einer hochgeordneten Mikrostruktur zu schwach sind.

Durch SAXS-Messungen wurden die hochgeordneten Mikrostrukturen in PIB-Thymin/PEK-Triazin- bzw. PIB-Uracil/PEK-Triazin-Mischungen bestätigt. Mischungen mit kleinen Polyetherketonblöcken zeigten dabei Domänengrößen von ca. 12nm, während die Mischungen mit großen Polyetherketonblöcken mit 65nm das Ergebnis der TEM-Aufnahmen bestätigten. Durch temperaturabhängige SAXS-Messungen konnte das dynamische Verhalten der supramolekularen pseudo-block-Copolymere gezeigt werden. Bei Temperatursteigerung kommt es bei den PIB-Thymin/PEK-Triazin- bzw. PIB-Uracil/PEK-Triazin-Mischungen ab 110°C zu einer Vergrößerung der Domänen, welche letztendlich ab 155°C zu einer kompletten Zerstörung der Mikrostruktur und makroskopischer Phasenseparation führt. Da sich die Mikrostrukturen beim Abkühlen zu Raumtemperatur nicht wieder zurück bilden, handelt es sich, im Unterschied zu kovalent verknüpften Block-Copolymeren, um thermodynamisch instabile Strukturen.

Anhang

Ableitung zur Berechnung von Assoziationskonstanten mittels NMR-Titrationsen¹⁷⁴



H ... Host G ... Guest C ... Komplex

Die Assoziationskonstante K_{Ass} berechnet sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des Komplexes und dessen Dissoziation. Über das Massenwirkungsgesetz kann man daher für oben angeführte Reaktion folgendes anschreiben:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{C}]}{[\text{H}][\text{G}]} \quad (1)$$

Da das Verhältnis der Konzentrationen $[\text{C}]$ und $[\text{H}]$ gleich dem ihrer Molenbrüche n_c und n_h ist, kann man die Gleichung in

$$K_{\text{Ass}} = \frac{n_c}{n_h \cdot [\text{G}]} = \frac{n_c}{(1 - n_c) \cdot [\text{G}]} \quad (2)$$

umformulieren, wobei die Summe der Molenbrüche konstant ist.

$$n_h + n_c = 1 \quad (3)$$

Da H und G teilweise komplexiert vorliegen, muss bei deren Gleichgewichtskonzentration [H] und [G] die Verringerung durch Komplexbildung berücksichtigt werden. Man kann daher Gleichung (1) umschreiben zu:

$$K_{Ass} = \frac{[C]}{([H]_0 - [C]) \cdot ([G]_0 - [C])} \quad (4)$$

$$\text{mit } [H] = [H]_0 - [C] \quad \text{und} \quad [G] = [G]_0 - [C]$$

Hierbei stellen $[H]_0$ und $[C]_0$ die Ausgangskonzentrationen ohne jegliche Komplexbildung dar. Der Molenbruch des Komplexes n_c kann man sich aus der Komplexkonzentration [C] und der eingesetzten Menge des Liganden $[H]_0$ berechnen.

$$n_c = \frac{[C]}{[H]_0} \quad (5)$$

$$[C] = n_c \cdot [H]_0 \quad (6)$$

Durch Substitution Komplexkonzentration [C], sowie durch Einführung des Molenbruchs n_c kann man daher Gleichung (4) folgender Maßen umschreiben

$$K_{Ass} = \frac{n_c \cdot [H]_0}{([H]_0 - n_c \cdot [H]_0) \cdot ([G]_0 - n_c \cdot [H]_0)} = \frac{n_c \cdot [H]_0}{([H]_0 - n_c \cdot [H]_0) \cdot \left(\frac{[G]_0 \cdot [H]_0}{[H]_0} - n_c \cdot [H]_0\right)}$$

$$K_{Ass} = \frac{n_c \cdot [H]_0}{[H]_0^2 (1 - n_c) \cdot \left(\frac{[G]_0}{[H]_0} - n_c\right)} = \frac{\frac{n_c}{[H]_0}}{(1 - n_c) \cdot \left(\frac{[G]_0}{[H]_0} - n_c\right)} \quad (7)$$

Das bedeutet, dass man sich die Assoziationskonstante aus den Einwägen von H und G berechnen kann. Unbekannt ist jedoch der Molenbruch des Komplexes n_c , der jedoch direkt über die gemessenen chemischen Verschiebungen berechnet werden kann.

Die beobachtete Verschiebung ergibt sich aus dem gewichteten Verhältnis der Verschiebungen für die jeweils reine assoziierte und freie Form. Man kann daher die gemessene Verschiebung unter Einbezug von Gleichung (3) in Gleichung (8) umformen.

$$\delta = n_h \cdot \delta_h + n_c \cdot \delta_c = n_h \cdot \delta_h + (1 - n_h) \cdot \delta_c = n_h \cdot \Delta\delta + \delta_c \quad (8)$$

$$\text{wobei } \Delta\delta = \delta_h - \delta_c$$

Somit lässt sich aus Gleichung (8) der gesuchte Molenbruch des Komplexes n_c darstellen:

$$n_c = \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c} = \frac{\delta_h - \delta}{\Delta\delta} \quad (9)$$

Indem man den Molenbruch des Komplexes n_c in Gleichung (7) einsetzt, erhält man dadurch für die Assoziationskonstante

$$K_{\text{Ass}} = \frac{\frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}}{\frac{[H]_0}{(1 - \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}) \cdot (\frac{[G]_0}{[H]_0} - \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c})}} \quad (10)$$

Mittels dieser Formel kann man daher unter Kenntnis sämtlicher Verschiebungen und Konzentrationen direkt die Assoziationskonstante für das gemessene Ligandenpaar errechnen. Da jedoch die Verschiebung des reinen Komplexes δ_c , mit Ausnahme sehr aufwendiger Tieftemperaturmessungen, nicht direkt bestimmt werden kann, steht man vor der Aufgabe eine Gleichung mit zwei unbekanntem (K_{Ass} , δ_c). Hierbei kann man sich einer iterativen mathematischen Methode behelfen, die es erlaubt nichtlineare

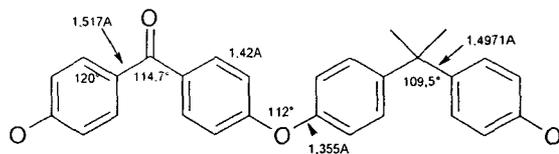
Gleichungen anhand einer Kurvenregression über kleinste Fehlerquadrate zu lösen. Da diese kommerziell erhältlichen Programme wie Origin[®] oder Mathematica[®] dies automatisiert vollziehen, soll hierbei nicht näher auf dieses Verfahren eingegangen werden. Wichtig ist jedoch, dass man den Programmen eine geeignete Funktion liefert, die sie letztendlich annähern sollen. Man stellt hierzu die Funktion der gemessenen Verschiebung δ von der Variablen Verhältnis der Ligandenkonzentrationen aus Gleichung (10) auf. Da dies lediglich mathematisches Umformen darstellt, wird auf deren Ableitung verzichtet.

$$\delta = \delta_h + \frac{\delta_c - \delta_h}{2 \cdot [H]_0} \cdot \left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}} - \sqrt{\left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_{Ass}} \right)^2 - 4 \cdot [H]_0 \cdot [G]_0} \right) \quad (11)$$

Durch iterative Kurvenregression über die kleinsten Fehlerquadrate ist es möglich mittels der bekannten Werte $[G]_0$, $[H]_0$ und δ_h die Assoziationskonstante K_{Ass} und die chemische Verschiebung des reinen Komplexes zu bestimmen.

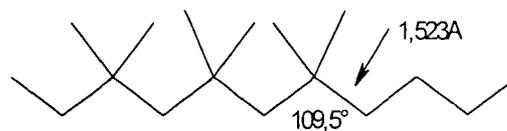
Theoretische Polymerlängen bei ideal gestreckten Ketten

Polyetherketone



Länge der gestreckten Repetiereinheit
ist 18,92 Å

Polyisobutylene



Länge der gestreckten Repetiereinheit ist
2,49 Å

Molgewicht	DP	th. gestreckte Länge	Molgewicht	DP	th. gestreckte Länge
g/mol		nm	g/mol		nm
500	1.23	2,33	500	8,91	2,22
1000	2,46	4,65	1000	17,82	4,43
1500	3,69	6,98	1500	26,73	6,65
2000	4,92	9,31	2000	35,64	8,87
2500	6,15	11,63	2500	44,56	11,09
3000	7,38	13,96	3000	53,47	13,30
3500	8,61	16,29	3500	62,38	15,52
4000	9,84	18,61	4000	71,29	17,74
4500	11,07	20,94	4500	80,20	19,95
5000	12,30	23,27	5000	89,11	22,17
5500	13,53	25,59	5500	98,02	24,39
6000	14,76	27,92	6000	106,93	26,60
6500	15,99	30,25	6500	115,84	28,82
7000	17,22	32,57	7000	124,75	31,04
7500	18,45	34,90	7500	133,67	33,26
8000	19,68	37,23	8000	142,58	35,47
8500	20,91	39,55	8500	151,49	37,69
9000	22,14	41,88	9000	160,40	39,91
9500	23,37	44,21	9500	169,31	42,12
10000	24,60	46,54	10000	178,22	44,34
11000	27,06	51,19	11000	196,04	48,78
12000	29,52	55,84	12000	213,87	53,21
13000	31,98	60,50	13000	231,69	57,64
14000	34,44	65,15	14000	249,51	62,08
15000	36,90	69,80	15000	267,33	66,51
16000	39,36	74,46	16000	285,15	70,95
17000	41,82	79,11	17000	302,98	75,38
18000	44,28	83,76	18000	320,80	79,81
19000	46,74	88,42	19000	338,62	84,25
20000	49,20	93,07	20000	356,44	88,68

Abkürzungsverzeichnis

Äqu.	Äquivalente
9-BBN	9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan
m-CPBA	m-Chlorperbenzoesäure
DCCI	1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-benzen
DMA	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dp	durchschnittlicher Polymerisationsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DtBP	2,6-Di-tert-butylpyridin
GPC	Gelpermeationschromatographie
λ	Wellenlänge
M	Mol
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MALDI-TOF-MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time of flight-Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
η_{inh}	inherente Viskosität
PEK	Polyetherketon
PIB	Polyisobutylene
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_{ODT}	Order-Disorder-Transition Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur

Verzeichnis für Abbildungen

Abbildung 1: Supramolekulare Polymerchemie	1
Abbildung 2: Supramolekulare Polymere	2
Abbildung 3: Wasserstoffbrückenbindung	3
Abbildung 4: Wasserstoffbrückenbindungssysteme mit den jeweils entsprechenden Bindungskonstanten	5
Abbildung 5: Primäre, anziehende (a) oder abstoßende (b) sekundäre Wechselwirkungen	6
Abbildung 6: Mögliche Anordnung von Wasserstoffbrücken gebundenen Assoziaten mit den entsprechenden Werten für ΔG (kJ/mol) und K_{Ass} (M ⁻¹). P = Primäre Wechselwirkung ($\Delta G = -7.9$ kJ/mol), S = Sekundäre Wechselwirkungen ($\Delta G = \pm 2.9$ kJ/mol), (+) = H-Brücken Donor, (-) = H-Brücken Akzeptor	7
Abbildung 7: Einfluss von elektronenschiebenden Substituenten auf die Komplexstabilität	8
Abbildung 8: Einfluss der sterischen Abschirmung der Erkennungsdomäne auf die Komplexstabilität	8
Abbildung 9: Einfluss der Präorganisation auf die H-Brücken Bindungsstärke: a) Einfluss von eingefrorener Rotation b) Einfluss intramolekularer H-Brücken	9
Abbildung 10: Mögliche Tautomere des 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinon nach Meijer	10
Abbildung 11: Urazol-Netzwerke nach Stadler	12
Abbildung 12: Supramolekulare Fäden nach Lehn	12
Abbildung 13: a) Theoretischer Zusammenhang zwischen Assoziationskonstante (K_a) und DP eines supramolekularen Polymers b) Supramolekulare Helices nach Meijer	13

Abbildung 14: Schematische Darstellung der selektiven Erkennung bei supramolekularen Polymeren	13
Abbildung 15: Schematische Darstellung schaltbarer supramolekularer Polymermaterialien nach Ikkala	14
Abbildung 16: Supramolekulare Komplexe aus Cyanursäure-/2,4,6- Triaminopyridin-Derivaten	15
Abbildung 17: Sensoren aus supramolekularen Nanoröhren	15
Abbildung 18: Übliche Morphologien mikrophasenseperierter Block- Copolymere: zentrisch gepackte Sphären (BCC), hexagonal geordnete Zylinder (HEX), Gyroid (Ia3d), hexagonal perforierte Lagen (HPL), modulierte Lamellen (MLAM), Lamellen (LAM), zylindrische Mizellen (CYL) und sphärische Mizellen (MIC).	16
Abbildung 19: Strukturformeln zu Polyetherketonen	18
Abbildung 20: Glasübergangs- (T _g) und Schmelztemperaturen (T _m) verschiedener Polyetherketone in Abhängigkeit vom Ether (E)/ Keton (K)-Verhältnis	19
Abbildung 21: Strukturen löslicher Polyetherketone	21
Abbildung 22: Prozess der lebenden kationischen Polymerisation von PIB mit üblichen Initiatoren, sterisch gehinderten Basen und Quenchern	22
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Problemstellung	24
Abbildung 24: ¹³ C-NMR-Spektrum von F-techelem PEK 8a	32
Abbildung 25: ¹³ C-NMR-Spektrum von OH-telechelem PEK 6a	33
Abbildung 26: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers	37
Abbildung 27: MALDI-TOF-Massenspektrum von OH-telechelem PEK 6a	39
Abbildung 28: ¹³ C-NMR-Spektrum von CN-telechelem PEK 19a	44

Abbildung 29: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,4-Diaminotriazin-telechelem Polyetherketon 28a	48
Abbildung 30: MALDI-TOF-Massenspektrum von 2,4-Diaminotriazin-telechelem PEK 28a	49
Abbildung 31: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Allyl-telechelem Polyisobutylen 38a	57
Abbildung 32: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Allyl-telechelem PIB 38b	58
Abbildung 33: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von OH-telechelem Polyisobutylen 39a	61
Abbildung 34: MALDI-TOF-MS-Spektrum von OH-telechelem PIB 39b	61
Abbildung 35: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von Br-telechelem Polyisobutylen 40a	63
Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektren der Polyisobutylene 61a , 62a , 63b und 64a	71
Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektren der Polyisobutylene 61a , 62a , 63b und 64a	71
Abbildung 38: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Nukleobasen-telechelen PIB's 62a , 63b und 64a aus einer Dithranol/ CF_3COOAg / CF_3COONa -Matrix	72
Abbildung 39: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Thymin- und Uracil-telechelen PIB 62a und 63b aus einer Dithranol/ CF_3COOAg -Matrix	73
Abbildung 40: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von 5-Oxy-isophthalsäure-dimethylester-telechelem Polyisobutylen 65a	75
Abbildung 41: ^1H - und ^{13}C -NMR -Spektrum von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem Polyisobutylen 66a	76
Abbildung 42: MALDI-TOF-MS-Spektrum von N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem PIB 66a	77

Abbildung 43: ^1H - und ^{13}C -NMR -Spektrum von N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem Polyisobutylen 67a	78
Abbildung 44: MALDI-TOF-MS-Spektrum von N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-telechelem PIB 67a	80
Abbildung 45: Schematische Darstellung von supramolekularen Polyisobutylen-Polyetherketon (pseudo)-block-Copolymeren	81
Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektren des Verdünnungsexperiment von 6-Undecyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (18)	88
Abbildung 47: Nichtlineare Kurvenregression zur Bestimmung der K_{Dim} von 2,4-Diaminotriazin 18	89
Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren der NMR-Titration von Modelluracil 56 mit Modelltriazin 18	92
Abbildung 49: Nichtlineare Kurvenregression zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Modelluracil 56 und Modelltriazin 18	93
Abbildung 50: Job Plots der schwachen, mittleren und starken Assoziationskonstanten	95
Abbildung 51: GPC des Chelat-telechelen Polyisobutylen 67a a) in THF, b) in Chloroform	98
Abbildung 52: Mikroskopische Bilder von a) Mischung M1 , b) Mischung M3 und c) Mischung M3 unter polarisiertem Licht	100
Abbildung 53: TEM-Bilder von a) Mischung M6 und b) Mischung M7	101
Abbildung 54: DSC-Kurven von a) PEK-Triazin 28a , b) PEK-OH/PIB-Allyl Mischung M1 , c) PEK-Triazin/PIB-Thymin Mischung M3 und d) PIB-Thymin 62c	103
Abbildung 55: Schematische Darstellung einer Röntgenstreuung	104
Abbildung 56: SAXS-Streukurve des Kollagens einer Rattenschwanzsehne	105

Abbildung 57: SAXS-Streukurven der supramolekularen Polymermischungen	
a) M3 : PIB-Thymin/PEK-Triazin b) M5 : PIB-Uracil/PEK-Triazin	
c) M4 : PIB-Thymin/PEK-Triazin d) M6 : PIB-Uracil/PEK-Triazin	106
Abbildung 58: Temperaturabhängige a) Streukurven von M3 : PIB-Thymin/PEK-Triazin und b) Streukurven von M5 : PIB-Uracil/PEK-Triazin	
c) Domängrößen von M3 d) Domängrößen von M5	108
Abbildung 59: K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethylthymin (55)	150
Abbildung 60: K_{Dim} von 1-Dodecyloxymethyluracil (56)	151
Abbildung 61: K_{Dim} von 6-Undecyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (18)	152
Abbildung 62: K_{Dim} der N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid-Modellverbindungen 73	153
Abbildung 63: K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-Modellverbindungen	155
Abbildung 64: K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-Modellverbindungen	156
Abbildung 65: K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat Modellverbindungen	157
Abbildung 66: K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-verknüpften Polymeren	158
Abbildung 67: K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-verknüpften Polymeren	159
Abbildung 68: K_{Ass} zwischen Cytosin/Triazin-verknüpften Polymeren	160
Abbildung 69: K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6-butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat-verknüpften Polymeren	161
Abbildung 70: SAXS-Streukurve des Kollagens einer Rattenschwanzsehne	164

Verzeichnis für Tabellen

Tabelle 1: Hergestellte F- und OH-telechele Polyetherketone	31/116
Tabelle 2: Hergestellte telechele Polyetherketone	47/130
Tabelle 3: Hergestellte Allyl-telechele Polyisobutylene	56/133
Tabelle 4: Hergestellte OH-telechele Polyisobutylene	60/134
Tabelle 5: Hergestellte Br-telechele Polyisobutylene	62/135
Tabelle 6: Hergestellte Nukleobasen-telechele Polyisobutylene	70/142
Tabelle 7: Hergestellte N,N'-Bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy- isophthalamid-telechele Polyisobutylene und dessen Vorstufen	79/148
Tabelle 8: Eigenassoziationskonstanten der Modellverbindungen	90
Tabelle 9: Assoziationskonstanten der Modell- und Polymersysteme	94
Tabelle 10: GPC-Daten aus THF und CHCl ₃	98
Tabelle 11: Hergestellte supramolekulare Polymermischungen	99
Tabelle 12: Glasübergangstemperaturen der gemessenen Polymere und Polymermischungen	102
Tabelle 13: Theoretische und gemessene Domängrößen der Polymermischungen M3-M6	107
Tabelle 14: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxy- methylthymine (55)	150
Tabelle 15: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 1-Dodecyloxy- methyluracil (56)	151
Tabelle 16: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} von 2,4-Diamino- 6-undecyl-[1,3,5]triazin (18)	152
Tabelle 17: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Dim} der N,N'-Bis- (6-butyryl-amino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid- Modellverbindung (73)	153

Tabelle 18: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-Modellverbindungen	155
Tabelle 19: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-Modellverbindungen	156
Tabelle 20: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6- butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat- Modellverbindungen	157
Tabelle 21: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Thymin/Triazin-verknüpften Polymeren	158
Tabelle 22: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Uracil/Triazin-verknüpften Polymeren	159
Tabelle 23: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen Cytosin/Triazin-verknüpften Polymeren	160
Tabelle 24: Meßpunkte zur Bestimmung der K_{Ass} zwischen N,N'-Bis-(6- butyrylamino-pyridin-2-yl)-5-oxy-isophthalamid/Barbiturat- verknüpften Polymeren	161
Tabelle 25: Hergestellte supramolekulare Polymermischungen	162

Literaturverzeichnis

- ¹ Cram, D.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1009-1020
- ² Pedersen, C.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1021-1027
- ³ Lehn, J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27 89-112
- ⁴ Steed, J.W.; Atwood, J.L.; *Supramolecular Chemistry*, John Wiley&Sons, Ltd, England, **2000**, ISBN: 0-471-98791-3
- ⁵ Ciferri, A; *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, **2000**, ISBN 0-8247-0252-2
- ⁶ Brunsveld, L.; Folmer, B.J.B.; Meijer, E.W.; Sijbesma, R.P.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 4071-4097
- ⁷ Lehn, J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1990**, 29, 1304-1319
- ⁸ Schneider, H.J., *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 1419-1439
- ⁹ Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2892-2926
- ¹⁰ Gohy, J.-F.; Lohmeijer, B.C.G.; Varshney, S.K.; Schubert, U.S.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 7427-7435
- ¹¹ Meyer, E.A.; Castellano, R.K.; Diederich, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(11), 1210-1250

- 12 Hergenrother, P.M.; Jensen, B.J.; Havens, S.J.; *Polymer*, **1988**, 29, 358-369
- 13 Engelkamp, H.; Middelbeek, S.; Nolte, R.J.M.; *Science*, **1999**, 284, 785-788
- 14 Binder, W., H.; Barragan, V.; Menger, F.M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2-
27
- 15 Einzmann, M.; Dissertation, TU-Wien, Inst. F. Angewandte Synthesechemie,
2002
- 16 Rivera, J. M.; Martin, T.; Rebek, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 819-820
- 17 Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*, 5th Ed., Oxford University Press, Oxford-
Melbourne-Tokyo, **1995**, Seite 770, ISBN: 0-19-879285-9
- 18 Ugalde, J. M.; Alkorta, I.; Elguero, J.; *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 733-737
- 19 Farnik, D.; Kluger, C.; Kunz, M.J.; Machl, D.; Petraru, L.; Binder, W.H.;
Macromol. Symp., **2003**, in press
- 20 Conn, M.M.; Rebek, J.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1647-1668
- 21 Hartgerink, J. D.; Granja, J.R.; Milligan, R.A.; Ghadiri, M.R.; *J. Am. Chem.*
Soc., **1996**, 118, 43-50
- 22 Bony, D.T.; Clark, T.D.; Granja, J.R.; Ghadiri, M.R.; *Angew. Chem.*, **2001**, 113,
1016-1041
- 23 Lawrence, D.S.; Jiang, T.; Levett, M.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229-2260

- ²⁴ Sherrington, D.C.; Taskinen, K. A.; *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 83-93
- ²⁵ Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Nyholm, P., Ikkala, O.; *Macromolecules*, **2001**, 34 (9), 3046-3049
- ²⁶ Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6371-6380
- ²⁷ Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6761-6769
- ²⁸ Cooke, G.; Rotello, V.M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 275-286
- ²⁹ Lüning, U.; Kühn, C.; *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5735-5738
- ³⁰ Jorgensen, W.L.; Pranata, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2008-2010
- ³¹ Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2810-2819
- ³² Sartorius, J.; Schneider, H.J.; *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1446-1451
- ³³ Scheiner, S., *Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford-Melbourne-Tokyo, **1997**, ISBN 0-19-509011-X
- ³⁴ Zimmerman, S.C.; Corbin, P.S.; *Structure and Bonding, Band 96: Molecular self-assembly versus inorganic approaches*, Springer, Berlin, **2000**, 63-94, ISBN: 3-540-66948-5

- 35 Cram, D.J.; *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 1041-1060
- 36 Eblinger, F.; Schneider, H.J.; *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 821-824
- 37 Beijer, F.H.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W.; *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 79-82
- 38 Stryer, L.; *Biochemistry*, 4.Auflage., W. H. Freeman, New York, **1995**, Kapitel 31, ISBN: 0-7167-2009-4
- 39 Ogawa, A.K.; Abou-Zied, O.K.; Tsui, V.; Jimenez, R.; Case, D. A.; Romesberg, F. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9917-9920
- 40 Strazewski, P.; Tamm, C.; *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 37-59
- 41 Stryer, L.; *Biochemistry*, 4.Auflage., W. H. Freeman, New York, **1995**, Kapitel 8, ISBN: 0-7167-2009-4
- 42 Stryer, L.; *Biochemistry*, 4.Auflage., W. H. Freeman, New York, **1995**, Seiten 90-91, ISBN: 0-7167-2009-4
- 43 Hellmann, J.; Hilger, C.; Stadler, R.; *Polymers Advanced Technology*, **1992**, 5, 763-774
- 44 Müller, M.; Seidel, U.; Stadler, R.; *Polymer*, **1995**, 36, 3143-3150
- 45 Lucca Freitas, L.; Jacobi, M.M.; Goncalves, G.; Stadler, R.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 3379-3382

- ⁴⁶ Dardin, A.; Spiess, H.W.; Stadler, R.; Samulski, E.T.; *Polymer Gels and Networks*, **1997**, 5, 37-54
- ⁴⁷ Stadler, R.; *Kautschuk Gummi Kunststoff*, **1993**, 8, 619-628
- ⁴⁸ Berl, V.; Schmutz, M.; Krische, M.J.; Khoury, R.G.; Lehn, J.M.; *Chem. Europ. J.*, **2002**, 8, 1227-1244
- ⁴⁹ Berl, V.; Khoury, R.G.; Krische M.J.; Lehn, J.M.; *Nature*, **2000**, 407, 720-723
- ⁵⁰ Berl, V.; Krische, M.J.; Huc, I.; Lehn, J.M.; Schmutz, M.; *Chem. Europ. J.*, **2000**, 6, 1938-1946
- ⁵¹ Sijbesma, R.P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B.J.B.; Hirschberg, J.H.K.K.; Lange, R.F.M.; Lowe, J.K.L.; Meijer, E.W.; *Science*, **1997**, 278, 1601-1604
- ⁵² Folmer, B.J.B.; Cavini, E.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W.; *Chem. Commun.*, **1998**, 1847-1848
- ⁵³ Folmer, B.J.B.; Sijbesma, R.P.; Versteegen, R.M.; Rijt, J.A.J.; Meijer, E.W.; *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 874-878
- ⁵⁴ Lange, R.F.M.; Gulp, M.; Meijer, E.W.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1999**, 37, 3657-3670

- 55 KyHirschberg, J.H.K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J.A.J.M.;
Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W.; *Nature*, **2000**, 407, 167-170
- 56 Brunsveld, L.; Vekemans, J.A.J.M.; Hirschberg, J.H.K.K.; Sijbesma, R.P.;
Meijer, E.W.; *PNAS*, **2002**, 99(8), 4977-4982
- 57 Schenning, A.P.H.J.; Jonkheijm, P.; Peeters, E.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem.*
Soc., **2001**, 123, 409-416
- 58 Drechsler, U.; Thibault, R.J.; M.; Rotello, V. M.; *Macromolecules*, **2002**, 35,
9621-9623
- 59 Norsten, T.B.; Jeoung, E.; Thibault, R.J.; M.; Rotello, V. M.; *Langmuir*, **2003**,
19, 7089-7093
- 60 Ilhan, F.; Gray, M.; Rotello, V. M.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 2597-2601
- 61 Credo, G.M.; Boal, A.K.; Das, K.; Galow, T.H.; Rotello, V.M.; Feldheim, D.L.;
Gorman, C.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9036-9037
- 62 Stupp, S.I.; Pralle, M.U.; Tew, G.N.; Li, L.; Sayar, M.; Zubarev, E.R.; *MRS*
Bulletin, 2000, 25(4), 42-48
- 63 Ikkala, O.; tenBrinke, G.; *Science*, **2002**, 295, 2407-2409
- 64 Ruokolainen, J.; Mäkinen, R.; Torkkeli, M.; Mäkelä, T.; Serimaa, R.; tenBrinke,
G.; Ikkala, O.; *Science*, **1998**, 280, 557-560

- ⁶⁵ Luyten, M.C.; van Ekenstein, G.O.R.A.; Wildeman, J.; tenBrinke, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O., Torkkeli, M.; Serima, R.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 9160-9165
- ⁶⁶ Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Nyholm, P.; Ikkala, O.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 3046-3049
- ⁶⁷ Schadebrodt, J.; Ludwig, S.; Abetz, V.; Stadler, R.; *Kautschuk Gummi Kunststoff*, **1999**, 9, 555-564
- ⁶⁸ Müller, M.; Schuster, R.H.; *DIK aktuell*, **2000**, 6, 9-11
- ⁶⁹ Tournilhac, F.G.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L.; Lachaize, L.; WO 03/059964 A2, **2003**
- ⁷⁰ Fahrländer, M.; Fuchs, K.; Mühlhaupt, R.; Friedrich, C.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 3749-3757
- ⁷¹ Fuchs, K.; Bauer, T.; Thomann, R.; Wang, C.; Friedrich, C.; Mühlhaupt, R.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 8404-8412
- ⁷² Yang, W.; Chai, X.; Chi, L.; Liu, X.; Cao, Y.; Lu, R.; Jiang, Y.; Tang, X.; Fuchs, H.; Li, T.; *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1144-1149
- ⁷³ Hanabusa, K.; Miki, T.; Taguchi, Y.; Koyama, T.; Shirai, H.; *Chem. Commun.*, **1993**, 1382-1384

- 74 Ghadiri, M. R.; Kobayashi, K.; Granja, J. R.; Chadha, R. K.; McRee, D. E.;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1995**, 34, 93-97
- 75 Motesharei, K.; Ghadiri, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11306-11312
- 76 Knaapila, M.; Horshburg, L.E.; Monkman, A.P.; Ikkala O.; WO 2003082948,
2003
- 77 Mougín, N.; Lovoreil, A.; Mondet, J.; WO 02/098377 A1, **2002**
- 78 Pappas, P.S.; Monk, A.; Sariya, S.; Huang, J.; WO 02/053626 A1, **2002**
- 79 Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler,
L.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 3080-3097
- 80 Leibler, L.; *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602-1617
- 81 Förster, S.; Antonietti, M.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10 (3), 195-217
- 82 Hergenrother, P.M.; Jensen, B.J., Havens, S.J.; *Polymer*, **1988**, 29, 358-369
- 83 Chedron, H.; Herold, F.; Schneller, A.; *Chemie in unserer Zeit*, 1989, 23(6),
181-192
- 84 Münstedt, H.; Zeiner, H.; *Kunststoffe*, **1989**, 79, 510-514
- 85 Lücke, A.; *Kunststoffe*, **1990**, 80, 1154-1158
- 86 Herold, F.; Schneller, A.; *Adv. Mater.*, **1992**, 4(3), 143-152

- 87 Reimer, W.; Weidig, R.; *Kunststoffe*, **1999**, 89, 150-154
- 88 Reimer, W.; Weidig, R.; *Kunststoffe*, **1996**, 86, 1540-1544
- 89 Weidig, R.; *VDI-Berichte*, **1998**, 1420, 83-96
- 90 Clendinning, R.A.; Kelsey, D.R.; Botkin, J.H.; Winslow, J.H.; Youssefi, M.; Cotter, R.J.; Matzner, M.; Kwiatkowski, G.T.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2361-2365
- 91 Attwood, T.E.; Dawson, P.C.; Freeman, J.L.; Hoy, L.R.J.; Rose, J.B.; Staniland, P.A.; *Polymer*, **1981**, 22, 1096-1103
- 92 Kunz, M.J.; Hayn, G.; Saf, R.; Binder, W.H.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2004**, 42, 661-674
- 93 Mani, R.S.; Zimmermann, B.; Bhatnagar, A.; Mohanty, D.K.; *Polymer*, **1993**, 34, 171-181
- 94 Shibata, M.; Cao, J.; Yosomiya, R.; *Polymer*, **1997**, 38, 3103-3108
- 95 Mullins, M.J.; Woo, E.P.; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1987**, C27(2), 313-341
- 96 Janson, V.; US Patent 4 361 693, **1982**
- 97 Ueda, M.; Kano, T.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; 1985, 6, 847-850

- ⁹⁸ Elias, H.G.; *Makromoleküle- Chemische Struktur und Synthesen*, Band 1, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, **1999**, Seite 430, ISBN: 3-527-29872-X
- ⁹⁹ Hedrik, J.L.; Volksen, W.; Mohanty, D.K.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1992**, 30, 2085-2097
- ¹⁰⁰ Kricheldorf, H.R.; Bier, G.; *Polymer*, **1984**, 25, 1151-1155
- ¹⁰¹ Percec, V.; Wang, J.H.; Okita, S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1991**, 29, 1789-1795
- ¹⁰² Keitoku, F.; Kakimoto, M.A.; Imai, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1994**, 32, 317-322
- ¹⁰³ Al-Omran, A.; Rose, J.B.; *Polymer*, **1996**, 37, 1735-1743
- ¹⁰⁴ Taguchi, Y.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1996**, 34, 561-565
- ¹⁰⁵ Kelsey, D.R.; Robeson, L.M.; Clendinning, R.A. Blackwell, C.S.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 1204-1212
- ¹⁰⁶ Yang, J.; Tyberg, C.S.; Gibson, H.W., *Macromolecules*, **1999**, 32, 8259-8268
- ¹⁰⁷ Bourgeois, Y.; Davaux, J.; Legras, R. Parsons, I.W.; *Polymer*, **1996**, 37, 3171-3176

- 108 Kennedy, J.P.; Ivan, B.; *Designed Polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice*, **1991**, Carl Hanser Verlag, München-Wien-New York-Barcelona, ISBN 3-446-16289-5
- 109 Faust, R.; Shaffer, T.D.; *Cationic Polymerization: Fundamentals and Applications*, **1997**, ACS symposium series, USA, ISBN 0-8412-3507-4
- 110 Faust, R.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1990**, 25, 1847-1869
- 111 Gyor, M.; Wang, H.C.; Faust, R.; *J.M.S. - Pure Appl. Chem.*; **1992**, 29(8), 639-653
- 112 Ivan, B.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1990**, 28, 89-104
- 113 Feldthusen, J.; Ivan, B.; Müller, A.H.E.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 578-585
- 114 Ivan, B.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1993**, 75, 181-186
- 115 Faust, R.; Ivan, B.; Kennedy, J. P.; *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, **1991**, A28, 1-13
- 116 Storey, R.F.; Choate, K.R.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 4799-4806
- 117 Ivan, B.; Kennedy, J.P.; Chiang V.S.C.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 3177-3191
- 118 Si, J.; Kennedy, J.P.; .; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1994**, 32, 2011-2021
- 119 Wondraczek, R.H.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.*, **1980**, 2, 675-682

- ¹²⁰ Wang, B.; Mishra, M.K.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.*, **1987**, 17, 213-219
- ¹²¹ Nielsen, L.V.; Nielsen, R.R.; Gao, B.; Kops, J.; Ivan, B.; *Polymer*, **1997**, 38, 2529-2534
- ¹²² Wilczek, L.; Kennedy, J.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1987**, 25, 3255-3265
- ¹²³ Hadjikyriacou, S; Faust, R.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6393-6399
- ¹²⁴ Machl, D.; Kunz, M.J.; Binder, W.H.; *Polymer Preprint*, 2001, 43(2), 1091-1092
- ¹²⁵ Farnik, D.; Diplomarbeit, TU-Wien, Inst. f. Angewandte Synthesechemie, **2004**
- ¹²⁶ Kluger, C.; Diplomarbeit, TU-Wien, Inst. f. Angewandte Synthesechemie, **2003**
- ¹²⁷ Hamilton, G. S.; Wu, Y.-Q.; Limburg, D. C.; Wilkinson, D. E.; Vaal, M. J.; Li, J.-H.; Thomas, C.; Huang, W.; Sauer, H.; Ross, D. T.; Soni, R.; Chen, Y.; Guo, H.; Howorth, P.; Valentine, H.; Liang, S.; Spicer, D.; Fuller, M.; Steiner, J. P.; *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 3549 – 3557
- ¹²⁸ Hergenrother, P. M.; Jensen, B. J.; Havens, S. J.; *Polymer*, **1988**, 29, 358-369
- ¹²⁹ Bourgeois, Y.; Devaux, J.; Legras, R.; Parsons, I. W.; *Polymer*, **1996**, 37 (14), 3171-3176

- ¹³⁰ Hedrick, J.L.; Volksen, W.; Mohanty, D.K.; *Journal of Polymer Science A*, **1992**, 30, 2085-2097
- ¹³¹ Kozuch, M.; Schaffer, A.; Bhatnagar, A.; Phulpagar, S.; Mohanty, D.K. *Macromol.Chem.Phys.* **1995**, 196, 2371-2382
- ¹³² Jurek, M.J.; McGrath, J.E. *Polymer*, **1989**, 30, 1552-1557
- ¹³³ Mani, R. S.; Zimmerman, B.; Bhatnagar, A.; Mohanty, D. K.; *Polymer*, **1993**, 34 (1), 171-181
- ¹³⁴ Pasch, H.; Schrepp, W.; *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **2003**, ISBN 3-540- 44259-6
- ¹³⁵ Krüger, R.P.; GIT Fachz. Lab., 1995, 39(3), 189-194
- ¹³⁶ Karas, M.; Hillenkamp, F.; *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2299-2301
- ¹³⁷ Bahr, U.; Deppe, A.; Karas, M.; Hillenkamp, F.; Giessmann, U.; *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 2866-2869
- ¹³⁸ Schriemer, D.C.; Li, L.; *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2721-2725
- ¹³⁹ Montaudo, G.; Montaudo, M.S.; Puglisi, C.; Samperi, F.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1994**, 8, 1011-1015
- ¹⁴⁰ Montaudo, G.; Montaudo, M.S.; Puglisi, C.; Samperi, F.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 453-460

- ¹⁴¹ Montaudo, G.; Montaudo, M.S.; Puglisi, C.; Samperi, F.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 4562-4569
- ¹⁴² Pasch, H.; Gores, F.; *Polymer*, **1995**, 36, 1999-2005
- ¹⁴³ Kim, Y.L.; Hercules, D.M.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 7855-7871
- ¹⁴⁴ Ben-Haida, A.; Colquhoun, H. M.; P. Hodge, P.; Williams, D. J.; *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2011-2016
- ¹⁴⁵ Vitalini, D.; Mineo, P.; Scamporrino, E.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 5285-5289
- ¹⁴⁶ Polce, M.J.; Klein, D.J.; Harris, F.W.; Modarelli, D.A.; Wesdemiotis, D.A.; *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 1948-1958
- ¹⁴⁷ Keki, S.; Deak, G.; Mayer-Posner, F.J.; Zsuga, M.; *Makromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21(11), 770-774
- ¹⁴⁸ Keki, S.; Nagy, M.; Deak, G.; Levai, A.; Zsuga, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2002**, 40, 3974-3986
- ¹⁴⁹ Ji, H.; Sato, n.; Nakamura, Y.; Wan, Y.; Howell, A.; Thomas, Q.A.; Storey, R.F.; Nonidez, W.K.; Mays, J.W.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 1196-1199
- ¹⁵⁰ Deans, R.; Cooke, G.; Rotello, V. M.; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4528-4529
- ¹⁵¹ Hadjikyriacou, S; Fodor, Z.; Faust, R.; *J. Macromol Sci., Chem.*, **1995**, 32(6), 1137-1153

- ¹⁶¹ Pelisiier, H.; Rodriguez, J.; Vollhardt, K.P.; *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 (12), 3549-3561
- ¹⁶² Gi, H.J.; Xiang, Y.; Schinazi, R.F.; Zhao, K.; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 88-92
- ¹⁶³ Warshawsky, A.; Deshe, A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1839-1841
- ¹⁶⁴ Warshawsky, A.; Shoef, N.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1843-1846
- ¹⁶⁵ Danle, K.; Larsen, E.; Pedersen, E.B.; Vestergaard, B.F.; Nielsen, C.; *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 2427-2431
- ¹⁶⁶ Benhilda, R.; Aubertin, A.M.; Grierson, D. S.; Monneret, C.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37(7), 1031-1034
- ¹⁶⁷ Hakimelahi, G.H.; Khalif-Nezhad, A.; *Helv. Chim. Acta*, **1989**, 72, 1495-1500
- ¹⁶⁸ Gazizova, L.B.; Imashev, U.B.; Musavirov, R.S.; Kantor, E.A.; Zlotskii, S.S.; *J. Org. Chem. USSR*, **1981**, 226-231
- ¹⁶⁹ Binder, W.H.; Kunz, M.J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R.; *Macromolecules*, **2004**, in press ASAP
- ¹⁷⁰ Binder, W.H.; Kunz, M.J.; Ingolic, E.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **2004**, 42(1), 162-172

CURRICULUM VITAE

Michael Kunz

Margaretenstraße 121/6
A-1050 WIEN
ÖSTERREICH

Tel: +43-1-5483219
Mobil: +43-6991-7804150
Fax: +43-1-5483219
E-Mail: kunzm@gmx.at



Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 9. Mai 1975
Geburtsort: Wien / Österreich
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Österreich

Universitäre Ausbildung

8/2001 - 3/2004

TECHNISCHE UNIVERSITÄT, WIEN

Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften

Institut für angewandte Synthesechemie/ Abteilung Makromolekulare Chemie

Dissertation (Prof. H. Gruber / Prof. W. Binder): Synthese und strukturelle Untersuchungen an supramolekularen Poly(etherketon)-Poly(isobutylen) pseudo-block Copolymeren

8/3/2004

Promotion zum *Doktor der technischen Wissenschaften* (Dr. techn.)

10/2001 - 10/2003

DONAUNIVERSITÄT KREMS

Master of Business Administration für General Management

Master Thesis für Lenzing AG aus dem Bereich Fasermarketing - Lyocell

22/11/2003

Sponson zum *Master of Business Administration (MBA)*

9/1994 - 5/2001

TECHNISCHE UNIVERITÄT, WIEN

Studium der Technischen Chemie

Studiengang: Organische Technologie

Forschungsprojekt am Trinity College Dublin, Irland (Prof. P. Boyle):

„Studies on 5-Deazapteridines“

Industrielle Diplomarbeit bei Vantico AG (Basel), Schweiz (Dr. C. Rickert):

„Mehrfunktionelle Oxazoline als Vernetzer für Pulverlacke“

6/5/2001

Sponson zum *Diplom-Ingenieur (DI)* mit ausgezeichnetem Erfolg

Schulbildung

1989 - 1994

Höhere Bundes-Lehr- und Versuchsanstalt für Textilindustrie, WIEN V

Abteilung: Textil Chemie

Reifeprüfung mit gutem Erfolg

1985 - 1989

Bundesrealgymnasium, Wien X

Veröffentlichungen

Papers:

- M. J. Kunz, D. Machl, W. H. Binder, „Diaminotriazine terminated Polyetherketones“ *Polymer Preprints*, **43(2)** 410-411 (2002)
- D. Machl, M. J. Kunz, W. H. Binder, „Synthesis of Polyisobutylenes with Ionizable Endgroups“ *Polymer Preprints*, **43(2)** 1091 -1092 (2002)
- M. J. Kunz, G. Hayn, R. Saf, W. H. Binder, „Hydrogen-Bonded Supramolecular Poly(etherketone)s“ *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **42** 661-674 (2004)
- W. H. Binder, M. J. Kunz, E. Ingolic, „Supramolecular Polyetherketone-Polyisobutylene Pseudo-Block Copolymers“ *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **42** 162-172 (2004)
- D. Machl, M. J. Kunz, W. H. Binder, „Novel Synthetic Routes to aminofunctionalized Polyisobutylenes“, *Polymer Preprints*, **44 (2)** 858 - 859 (2003)
- W. H. Binder, M. J. Kunz, C. Kluger, G. Hayn, R. Saf, „Synthesis and Analysis telechelic Polyisobutylenes for Hydrogen-Bonded Supramolecular Pseudo-Block Copolymers“ *Macromolecules* (2004) in press
- D. Farnik, C. Kluger, M. J. Kunz, D. Machl, L. Petraru, W. H. Binder, „Synthesis and Self Assembly of Hydrogen-bonded Supramolecular Polymers“ (Review) *Macromolecular Symposia* (2004) in press

Poster:

- M. J. Kunz, D. Machl, W. H. Binder, „Diaminotriazine terminated Polyetherketones“, 224th National Meeting, Boston (2002)
- D. Machl, W. H. Binder, „Synthesis of Polyisobutylenes with Ionizable Endgroups“, 224th ACS National Meeting Boston (2002)
- W. H. Binder, M. Einzmann, M. J. Kunz, D. Machl, H. Wutzl „Self Assembly of Tailored block Copolymers into Functional Nanoparticles and Nanostructured Surfaces“, Workshop Nanotechnologie, Vienna (2002)
- M. J. Kunz, W. H. Binder, „Syntheses of Nucleobase-Telechelic Polyisobutylenes“ 6. Austrian Polymer Meeting 21. International H.F. Mark-Symposium, Vienna (2003)
- M. J. Kunz, W. H. Binder, „Studies on Supramolecular Functionalized Polyetherketones and Polyisobutylenes“ 6. Austrian Polymer Meeting 21. International H.F. Mark-Symposium, Vienna (2003)
- M. J. Kunz, W. H. Binder, „NMR-studies on hydrogen-bonded supramolecular Polyetherketones“ APME 5 Conference, Montreal (2003)
- D. Machl, M. J. Kunz, W. H. Binder, „Novel Synthetic Routes to aminofunctionalized Polyisobutylenes“, 226th ACS National Meeting New York (2003)

Vortrag:

- W. H. Binder, M. J. Kunz, D. Machl, C. Kluger, „Self Assembly of Hydrogen Bonded Supramolecular Polymers“ 6. Austrian Polymer Meeting 21. International H.F. Mark-Symposium, Vienna (2003)