

Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München

Synthese von amphiphilen
unimolekularen Mizellen als Liganden
zur Hydroformylierung in wäßrigen Medien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München

Nuki West

München 2000

Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München

Synthese von amphiphilen
unimolekularen Mizellen als Liganden
zur Hydroformylierung in wäßrigen Medien

Nuki West

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Nitsch
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
2. Priv.-Doz. Dr. G. Gemmecker

Die Dissertation wurde am 22.11.2000 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 11.12.2000 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1998 bis November 2000 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die Bereitstellung der nötigen Arbeitsmittel und eines optimal ausgestatteten Arbeitsplatzes. Ferner möchte ich ihm für die Freiheit bei der Durchführung meiner Arbeit danken.

Des weiteren danke ich Frau Dr.-Ing. Heidi Samarian für die stets freundliche Hilfsbereitschaft bei der Lösung großer und kleiner Probleme und ihren unermüdlichen Einsatz für den reibungsfreien Lehrstuhlbetrieb. Zudem danke ich ihr für die gewissenhafte und genaue Durchsicht des Manuskripts.

Den Mitarbeitern im Arbeitskreis Nuyken danke ich für die ausgesprochene Kollegialität, dabei möchte ich besonders Lisa Wasserle, Marcel Heller, Harald Braun, Dirk Schön, Thomas Griebel und Christian Eschbaumer hervorheben. Bedanken möchte ich mich ferner bei meinen Laborkolleginnen Suck-Kyung Ko, Christiane Lautner für die hilfreiche bzw. außerordentlich ruhige Atmosphäre und bei Diana Maurer zudem für die DSC-Messungen.

Bei Frau Kunigunde Schindler möchte ich mich für die Ultrazentrifugen Messungen besonders danken. Weiterhin vielen Dank an die NMR-Crew und an die Computer-Crew, die immer spielerisch sämtliche Notlagen und Probleme zu lösen vermochten. Mein Dank gilt ebenfalls Peter Persigehl und Burkhard Zimmermann für die Unterstützung bei der Planung der Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen.

Nicht zuletzt möchte ich die Gelegenheit nutzen, meiner Familie zu danken, ohne die ich mein Studium niemals hätte durchführen können.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	-1-
2	Allgemeiner Teil	-3-
2.1	Zweiphasen-Katalyse	-3-
2.2	Shell Higher Olefin Process (SHOP)	-5-
2.3	Hydroformylierung	-6-
2.3.1	Mechanismus der Hydroformylierung	-8-
2.3.2	Nebenreaktionen bei der Hydroformylierung	-14-
2.3.3	Ruhrchemie /Rhône-Poulenc Prozess	-18-
2.3.4	Neue Katalysatoren	-19-
2.3.5	Deaktivierungsreaktionen des Katalysators	-21-
2.4	Mizellare Strukturen	-23-
2.4.1	Selbstorganisation amphiphiler Moleküle – Entstehung von Mizellen	-23-
2.4.2	Unimolekulare Mizellen	-25-
2.5	Zielsetzung	-26-
3	Synthese der Unimolekularen Mizellen	-28-
3.1	Verzweigte Polymere	-28-
3.1.1	Pfropfcopolymere	-28-
3.1.2	Sternpolymere	-30-
3.2	Synthese des hochverzweigten Mizellkerns	-31-
3.3	Arm-First Methode	-33-
3.3.1	Synthese von Monoliganden für die Arm-first Methode	-33-

3.3.2	Synthese von chelatisierenden Liganden für die Arm-first Methode	-37-
3.3.3	Polyethylenglykolderivate als hydrophile Seitenarme für die Arm-first Methode	-39-
3.3.4	Polyoxazoline	-40-
3.3.4.1	Mechanismus der Polymerisation	-40-
3.3.4.2	Polyoxazoline als hydrophile Seitenarme für die Arm-first Methode	-44-
3.3.5	Verwendung von hochverzweigten Polymeren zur Terminierung der 2-Methyloxazolinpolymerisation	-48-
3.3.5.1	Terminierung mit P1	-48-
3.3.5.2	Alternativer hochverzweigter Polyester zur Terminierung der Polymerisation von 2-Methyloxazolin	-48-
3.3.5.3	Hochverzweigte Strukturen mit freien aromatischen Aminfunktionalitäten	-50-
3.3.5.4	Hochverzweigte Strukturen mit freien aliphatischen Aminfunktionalitäten	-51-
3.4	Core-First Methode	-54-
3.4.1	Darstellung eines Makroinitiators aus P1	-53-
3.4.2	Einführung von Phosphinliganden	-55-
3.4.2.1	Positionierung im Mizellkern	-56-
3.4.2.2	Positionierung am terminalen Ende	-57-
3.4.2.3	Positionierung in der Polyoxazolinkette	-59-
3.5	Untersuchungen zur Synthese der unimolekularen Mizellen	-62-
3.5.1	Modelluntersuchungen zum Initiierungsverhalten von MI	-62-
3.5.2	Synthese des Modellinitiators	-63-
3.5.3	Initiatoraktivität	-64-
3.6	Synthese der unimolekularen Mizellen	-68-
3.6.1	Umsetzung von MI mit M4	-68-
3.6.2	Aufpfropfung mit 2-Methyloxazolin	-68-
3.6.3	Polymeranalogue Umsetzung der Iodaromaten	-70-
3.7	Weitere Ligandsynthesen	-72-

3.8	Zusammenfassende Betrachtung	-74-
4	Analytische Ultrazentrifuge	-75-
4.1	Theorie	-75-
4.2	Experimentelle Bestimmung der Molmasse	-78-
4.2.1	Sedimentationskonstante	-78-
4.2.2	Diffusionskonstante	-78-
4.2.3	Dichtebestimmung	-79-
4.3	Ergebnisse	-79-
4.3.1	Bestimmung der Sedimentationskonstante	-79-
4.3.2	Bestimmung der Diffusionskonstante	-80-
4.3.3	Dichtebestimmung	-81-
4.3.4	Berechnung der Molmasse	-81-
5	Hydroformylierungsreaktionen	-83-
5.1	Allgemeine Versuchsbedingungen	-83-
5.2	Hydroformylierungsreaktionen	-85-
5.2.1	Variation der Makroliganden	-85-
5.2.2	Variation des P/Rh-Verhältnisses	-86-
5.2.3	Variation der Reaktionsdauer	-88-
5.3	Entstehung von Nebenprodukten	-88-
5.4	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	-90-
5.5	Zusammenfassende Betrachtung	-92-
6	Zusammenfassung und Ausblick	-94-
7	Experimenteller Teil	-98-
7.1	Geräte und Hilfsmittel	-98-
7.2	Allgemeine Arbeitstechniken	-99-
7.3	Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Phosphinhaltigen Liganden	-100-
7.3.1	Diphenyl(p-bromphenyl)-phosphin (1)	-100-
7.3.2	p-Diphenylphosphinobenzoesäure (2)	-101-
7.3.3	p-Diphenylphosphinobenzoesäuremethylester (3)	-103-

7.3.4	1,1-Bis-(chlormethyl)-1-(hydroxymethyl)- propan (4)	-104-
7.3.5	α -(2,2-Bis-(chlormethyl)-but-1-oxy)- essigsäuremethylester (5)	-105-
7.3.6	α -(2,2-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-but-1-oxy)- essigsäuremethylester (6)	-106-
7.4	Monomersynthese zur Darstellung der hochverzweigten Polymere	-107-
7.4.1	Acetoxyisophthalsäure (M2)	-107-
7.4.2	3,5-Bis-(p-nitrophenyl-yloxy)-benzoesäure (7)	-108-
7.4.3	3,5-Bis-(p-nitrophenyl-yloxy)-benzoesäure (M3)	-109-
7.4.4	N-(Hydroxyethyl)-phthalimid (8)	-110-
7.4.5	3,5-Bis-(ethoxyphthalimido-yloxy)-benzoesäure- methylester (9)	-111-
7.4.6	3,5-Bis-(2-Aminoethoxy-hydrochlorid-yloxy)- benzoesäuremethylester (10)	-112-
7.5	Synthese von Phosphincomonomeren	-113-
7.5.1	Bis-(p-Methoxyphenyl)-phenylphosphin (11)	-113-
7.5.2	Bis-(p-Hydroxyphenyl)-phenylphosphin- hydrobromid (12)	-115-
7.6	Synthese substituierter Phenyloxazoline	-116-
7.6.1	p-Iodbenzoesäuremethylester (13)	-116-
7.6.2	p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (14)	-117-
7.6.3	2-(p-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (M4)	-118-
7.6.4	2-(p-diphenylphosphinophenyl)-1,3-oxazolin (15)	-119-
7.6.5	m-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (16)	-120-
7.6.6	2-(m-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (M5)	-121-
7.6.7	o-Iodbenzoesäuremethylester (17)	-122-
7.6.8	p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (18)	-123-
7.7	Synthese der Terminationsreagenzien	-124-
7.7.1	β -N-Piperazin-propionsäuremethylester (T1)	-124-
7.7.2	N-(4-Iodphenyl)-piperazin (T4)	-125-
7.7.3	N-(4-Diphenylphosphinophenyl)-piperazin (T5)	-126-

7.8	Synthese der Fluoreszenzsonden	-127-
7.8.1	Pyrenessigsäuremethylester (F1)	-127-
7.8.2	α -Pyrenyl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-amid (F2)	-128-
7.8.3	Chlormethylpyren (F3)	-129-
7.9	Synthese der hochverzweigten Polymere	-130-
7.9.1	Polykondensation von M1 zu P1	-130-
7.9.2	Polykondensation von M2 zu P2	-131-
7.10	Synthese der Initiatoren	-132-
7.10.1	3-Chlormethylbenzoesäurephenylester (I1)	-132-
7.10.2	Hochverzweigter Makroinitiator (MI)	-134-
7.11	Synthese der Makroliganden	-135-
7.12	Hydroformylierung von 1-Octen	-138-
8	Literaturverzeichnis	-140-
9	Anhang	-147-
9.1	Abkürzungsverzeichnis	-147-
9.2	Formelverzeichnis	-149-

Vorwort

„Der deutsche Physikochemiker Wilhelm Ostwald (1853 - 1932), dem wir eine eingehende Erforschung der katalytischen Erscheinung verdanken, hat die Wirkungsweise eines positiven Katalysators sehr anschaulich mit der Wirkung eines Schmiermittels auf ein Räderwerk (etwa ein Uhrwerk) verglichen, welches sich ungeölt nur mit großer Reibung und daher sehr langsam unter dem Einfluß der treibenden Kraft (etwa der Spannung einer Uhrfeder) bewegt. Ölt man die Achsen, so erfolgt der Ablauf des Räderwerks schneller, während die treibende Kraft durch das Ölen keine Änderung erfährt. Wie nun eine Taschenuhr ohne Federantrieb durch das Ölen allein nicht in Bewegung gesetzt werden kann, vermag auch ein Katalysator Reaktionen ohne chemische Triebkraft nicht in Gang zu bringen, sondern lediglich die einer vorhandenen Triebkraft entgegenwirkenden „chemische Reibungen“ zu vermindern und damit langsam (gegebenenfalls unmerklich) ablaufende Reaktionen zu beschleunigen.“

(Holleman-Wiberg [1])

1 Einleitung

Nach wie vor ist die Ansicht weit verbreitet, daß die heterogene Katalyse [2] noch auf einer Stufe ist, welche von Empirie, von willkürlichen Untersuchungen und von unvollständigem Verständnis der ablaufenden Prozesse geprägt ist. Zum Teil wird immer noch angenommen, daß Katalysatoren in einer eine Art „schwarzer Magie“ [3] die gewünschten Reaktionen „beflügel“n. Wenn auch ein wenig überspitzt formuliert, so steht das oben Gesagte dennoch im Einklang mit Tabelle 1.1 [4], in der homogene und heterogene Katalyse verglichen werden.

Tabelle 1.1: Vergleich zwischen homogener und heterogener Katalyse [5].

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
Aktivität (bezogen auf den Metallgehalt)	hoch	verschieden
Selektivität	hoch	verschieden
Reaktionsbedingungen	mild	extrem
Lebensdauer des Katalysators	verschieden	lang
Anfälligkeit gegenüber Katalysatorgift	niedrig	hoch
Diffusionsprobleme	keine	eventuell
Katalysator-Recycling	teuer	nicht erforderlich
Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Katalysators	möglich	nicht möglich
Verständnis des Reaktionsmechanismus	plausibel	fast unmöglich

Tabelle 1.1 deckt einen nicht zu vernachlässigenden Nachteil der homogenen Katalyse auf. Das Katalysator-Recycling -die Wiedergewinnung des intakten (d.h.

des aktiven) Katalysators- ist ein immenser Kostenfaktor, allein aufgrund dessen heutzutage noch 80 % der katalytischen Prozesse heterogen betrieben werden [6]. Werden beispielsweise Produkte nach einer Reaktion destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wird der im Sumpf verbliebene Katalysator aufgrund von thermischem Streß in Mitleidenschaft gezogen.

Ebenfalls wird aus Tabelle 1.1 der große Nachteil der heterogenen Katalyse sichtbar. Es fehlt nämlich oft das mechanistische Verständnis der ablaufenden Prozesse, so daß eine gezielte Katalysator-Verbesserung schwierig ist. Verbesserung werden meistens frei nach der „Monte-Carlo-Methode“ vorgenommen.

Ein weiteres großes Problem, sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Katalyse, ist der Gebrauch organischer Lösemittel. Diese sind im allgemeinen umweltschädlich, daher wäre ein Verzicht und eine Umstellung auf Wasser als Lösemittel wünschenswert. Das bringt jedoch erhebliche Probleme mit sich. An erster Stelle sind die Löslichkeit der Edukte oder die des Katalysators zu nennen, des weiteren finden viele Reaktionen in Anwesenheit von Wasser nicht statt.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Zweiphasen-Katalyse

Die Zweiphasen-Katalyse ist eine Kombination aus heterogener und homogener Katalyse und nimmt heutzutage eine zentrale Rolle in der Olefinchemie ein.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Edukte E in Lösung sind, können drei mögliche Verfahren der homogenen Zweiphasen-Katalyse [6] in Betracht bezogen werden. Die erste (und auch einfachste) dieser drei Möglichkeiten ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

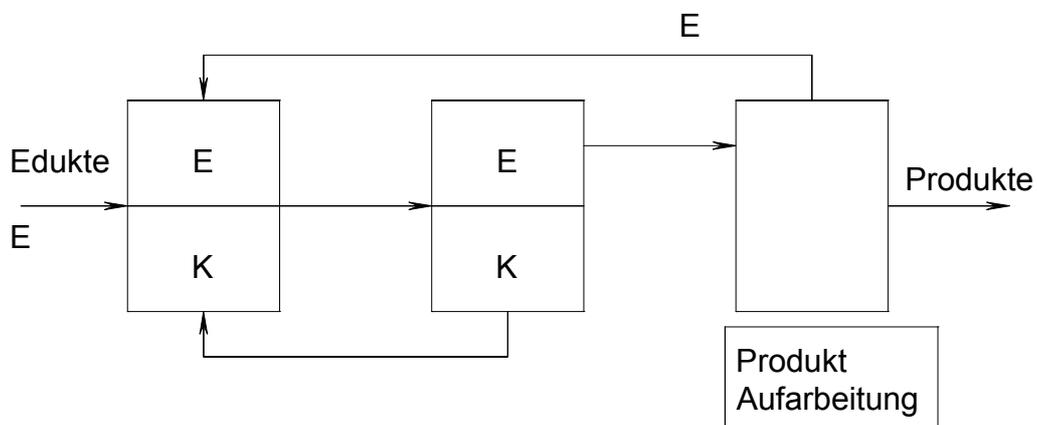


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse mit in der Katalysatorphase vollkommen unlöslichen Edukten und Produkten (E = Edukte, K = Katalysator).

Hierbei sind die Lösungsverhalten der Edukte E und des Katalysators K derart verschieden, daß in Lösung spontan eine perfekte Phasentrennung erfolgt. Es folgt

ein Aufarbeitungsschritt zur Produktgewinnung, der stoffabhängig, jedoch meistens eine destillative Reinigung ist. Das technisch Wünschenswerte wäre ein Katalysator, der in Lösung spontan seine eigene Phase bildet und in der sich die Edukte E und die Produkte P nicht lösen. Falls jedoch (wenn auch nur zum Teil) die Produkte P in der Katalysatorphase löslich sind, muß ein extraktiver Reinigungsschritt eingeführt werden (zweite der drei Möglichkeiten). Dieser ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

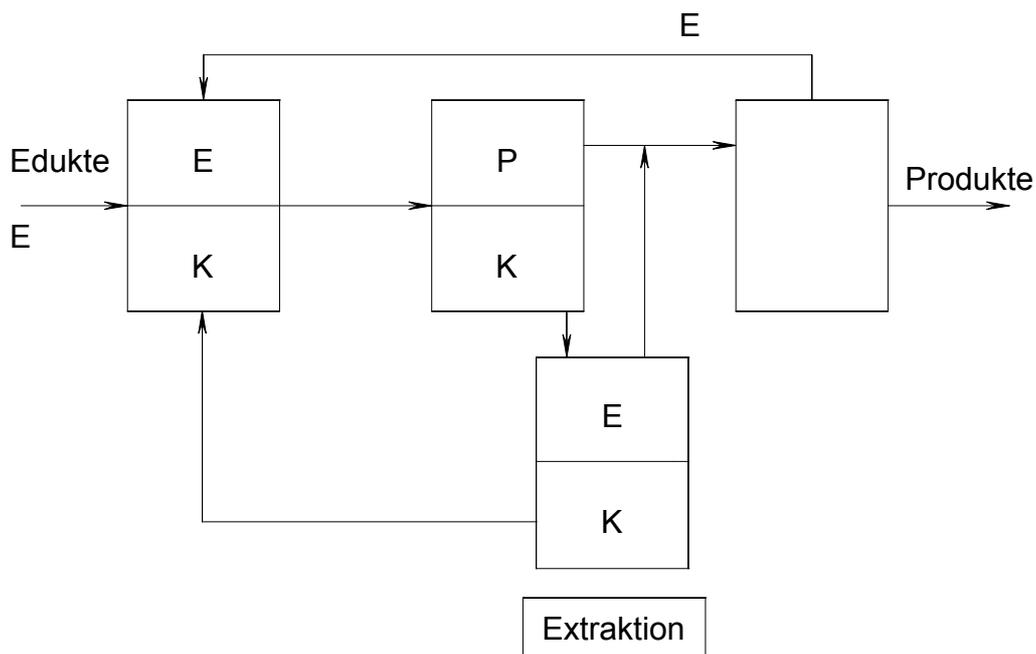


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse mit in der Katalysatorphase zum Teil löslichen Edukten und Produkten (E = Edukte, K = Katalysator, P = Produkte).

Die Extraktion der produktthaltigen Katalysatorphase wird mit einer das Edukt lösenden Phase E (z.B. Petrolether) durchgeführt, die in der Katalysatorphase (z.B. Wasser) unlöslich ist. Das Extrakt wird anschließend zusammen mit der produktthaltigen Phase P vermischt und die Produkte wie oben beschrieben abgetrennt.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, daß die Edukte E und der Katalysator K anfangs nur eine Phase ausbilden. Ein Zweiphasensystem entsteht erst im Laufe der Reaktion. Das kann aus der Tatsache herrühren, daß das Produkt P in der ursprünglichen

Mischphase unlöslich ist (dritte der drei Möglichkeiten). Dieser Verlauf ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

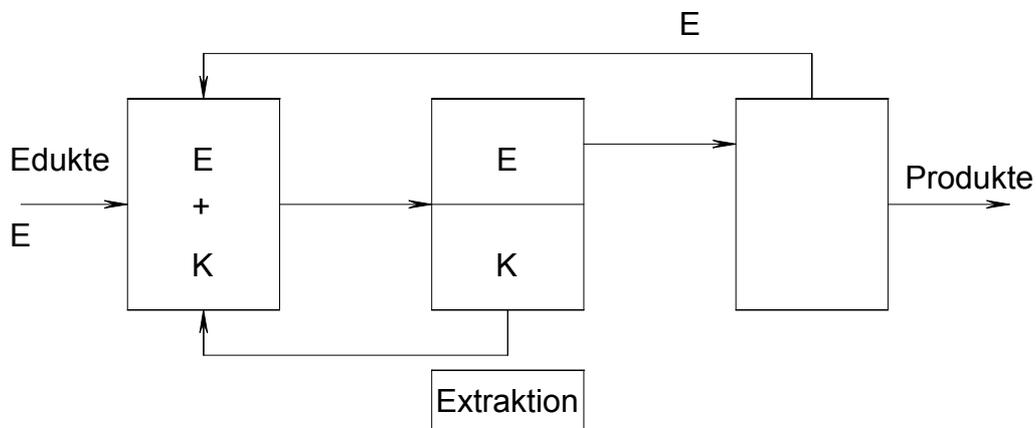


Abbildung 2.3: Drittes vereinfachtes Fließdiagramm zur Zweiphasen-Katalyse. Es werden erst im Laufe der Reaktion zwei Phasen ausgebildet. (E = Edukte, K = Katalysator).

Eine Phasenseparierung im Abscheider erlaubt die kontinuierliche Rückführung der Katalysatorphase in den Reaktor. Nur wenn die Produkte P zum Teil im katalytischen Medium löslich sind, wird ein zusätzlicher Schritt, die Extraktion von P notwendig. Ein kontinuierlicher Betrieb ist somit in diesem Falle nicht mehr möglich.

2.2 Shell Higher Olefin Process (SHOP)

Das Konzept der Zweiphasen-Katalyse wurde zum ersten Mal in dem von *W. Keim* et al. [7-9] entworfenen „Shell Higher Olefin Process (SHOP)“ in industriellem Maßstab verwirklicht. In diesem Verfahren wird Ethen bei 80 - 120°C und 70 – 140 bar zu Oligomeren (hauptsächlich lineare C₄₋₂₀- α -Olefine) umgesetzt. Dies geschieht in einer polaren Phase (1,4-Butandiol) in der ein nickelorganischer Katalysator gelöst ist.

Der Katalysator wird aus [Ni(1,5-cod)₂] und (C₆H₅)₂PCH₂COOH hergestellt. Die Produkte scheiden sich als eine durchsichtige Flüssigkeit über der 1,4-Butandiol Lösung ab und können daher ohne größere Schwierigkeiten abgetrennt werden. Nach dieser einfachen Katalysator/Produkt-Trennung werden die in der Olefinphase

enthaltenen Katalysatorspuren im Phasenabscheider ausgewaschen. Die einzelnen Produkte werden durch fraktionierte Destillation der olefinischen Phase voneinander abgetrennt. Diese werden entweder direkt ohne weitere Reinigung vermarktet oder in zwei weiteren Katalyseschritten des SHOP zur Isomerisierung und zur Metathese eingespeist. Dieser Verlauf ist im vereinfachten Fließdiagramm in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

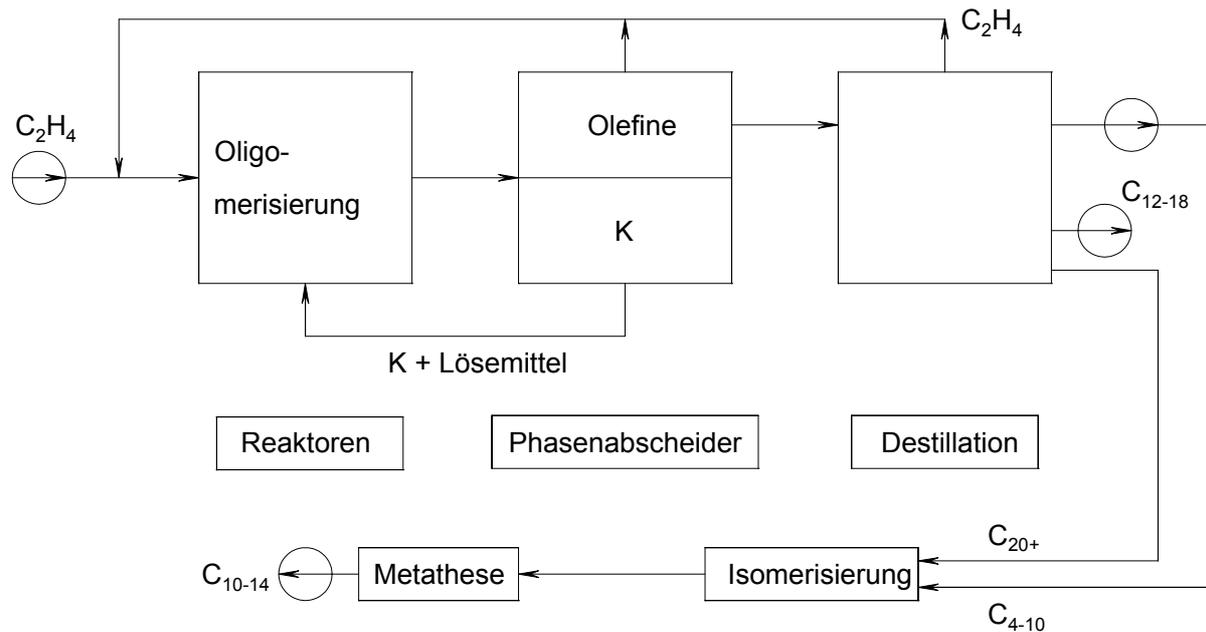


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Fließdiagramm der Katalyseschritte im Shell Higher Olefin Process (SHOP). Die anschließenden Schritte der Isomerisierung und der Metathese sind hier nicht im Detail aufgeführt.

2.3 Hydroformylierung

Seit der Entdeckung der „Oxosynthese“ (Hydroformylierung [7]) durch Otto Roelen (1897 – 1993) [11] im Jahre 1938 an der Ruhrchemie AG, stellt diese eine der bedeutendsten metallkatalysierten Alkenreaktion dar [12]. Er untersuchte damals den Einfluß von Olefinen auf die „Fischer-Tropsch-Synthese“ [13]. Diese Reaktion verläuft nur unter Anwesenheit von entsprechenden Katalysatoren: Zeitgemäß wurde ein heterogener Katalysator (66 % SiO_2 , 30 % Cobalt, 2 % ThO_2 und 2 % MgO)

eingesetzt. Erst viel später wurde die Erkenntnis erlangt und bewiesen, daß der eigentliche katalytische Prozeß homogen ist [14].

Die Weltjahresproduktion an Oxo-Produkten beträgt ungefähr 4,8 Millionen Tonnen (ausgenommen 2-Ethylhexanol). Die Wichtigkeit wasserlöslicher Katalysatoren in diesen Arten von Prozessen wird durch den starken Anstieg der Weltjahresproduktion (Abbildung 2.5) [6,12,15-19] und durch die Verbesserung der Parameter im katalytischen Prozess (Tabelle 2.1) verdeutlicht. Nach der Entdeckung von tppts (Triphenylphosphintrisulfonat Trinatriumsalz) bei Rhône-Poulenc Ind. im Jahre 1975 wurde die industrielle Nutzung durch die Ruhrchemie AG in Oberhausen realisiert.

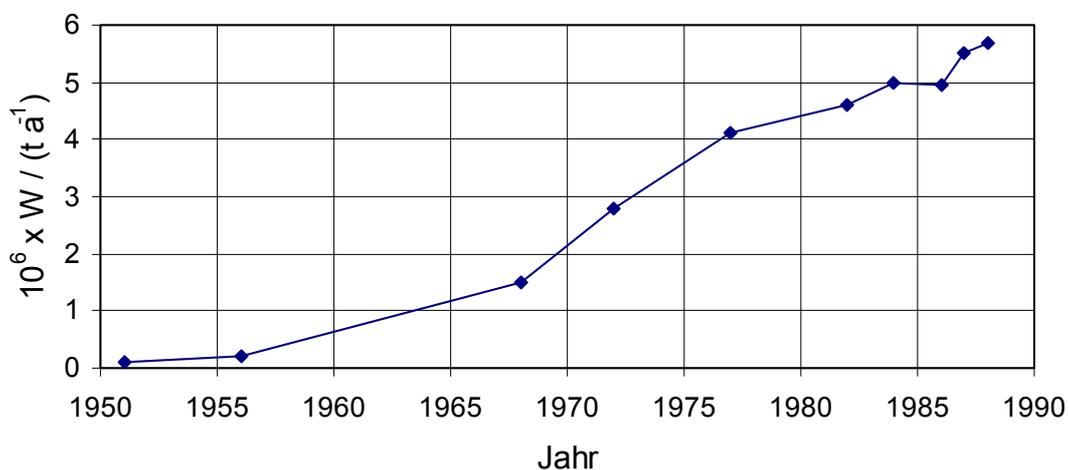


Abbildung 2.5: Wachstum der Weltjahresproduktion an Oxo-Produkten (W = Weltjahresproduktion. Angaben in Millionen Tonnen pro Jahr).

Der deutliche Anstieg der Weltjahresproduktion ab 1968 beruht auf der Einführung des Union Carbide Prozesses (Rhodium katalysiert). Bis zu diesem Zeitpunkt wurden Hydroformylierungsreaktionen ausschließlich mit Cobalt-Katalysatoren durchgeführt.

Tabelle 2.1: Technische Parameter bei der Oxosynthese

Katalyse Parameter	Katalysator			
	[HCo(CO) ₄]	[HCo(CO) ₃ PR ₃] R = <i>n</i> -C ₄ H ₉	[HRh(CO)(PR ₃) ₃] R = C ₆ H ₅	[HRh(CO)(PR ₃) ₃] R = <i>m</i> -C ₆ H ₅ SO ₃ Na
p / bar	200 – 350	50 – 100	15 – 20	10 – 100
T / °C	110 – 180	160 – 200	85 – 115	50 – 130
<i>n</i> / <i>iso</i> [a]	80/20	88/12	92/8	95/5 [b]
Selektivität	mäßig	niedrig	hoch	sehr hoch
Hydrierungs- aktivität	mäßig	hoch	niedrig	niedrig

[a] Die Formylgruppe kann entweder am terminalen oder an einem internen Kohlenstoffatom der Doppelbindung angehängt werden, so daß entweder ein linearer (*n*) oder ein verzweigter (*iso*) Aldehyd gebildet wird (s. Abschnitt 2.3.1).

[b] Varianten mit *n*/*iso* = 99/1 sind ebenfalls bekannt [6].

2.3.1 Mechanismus der Hydroformylierung

Bei der Hydroformylierung wird, wie bereits oben beschrieben, ein terminales Olefin zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

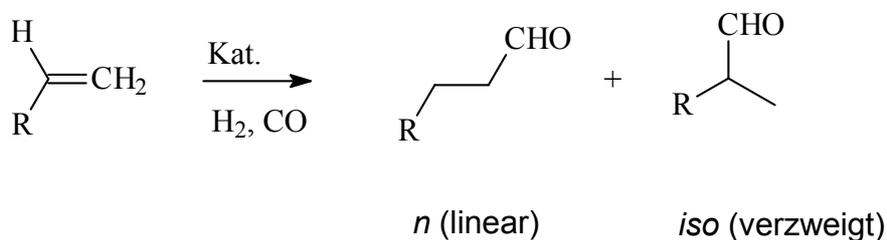


Abbildung 2.6: Umsetzung eines terminalen Olefins zum entsprechenden *n*- bzw. *iso*-Aldehyd bei der einer katalytischen Hydroformylierung.

Nachdem erkannt wurde, daß die katalytisch aktive Spezies löslich ist, wurde $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als möglicher Katalysator vorgeschlagen [20]. Darauf folgende Vorschläge für die mögliche Spezies wurden vor allem von *Wender et al.* [21] veröffentlicht und *Natta et al.* [22,23] lieferten einen großen Beitrag bezüglich der Kinetik der Hydroformylierung. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich Wasserstoff und bezüglich Kohlenmonoxid ist die Ordnung „-1“. Die Reaktion ist vom Gesamtdruck weitgehend unabhängig. Sie ist erster Ordnung bezüglich der Olefin-Konzentration und hängt ebenfalls nach erster Ordnung von der Cobalt-Konzentration bei höheren Kohlenmonoxid-Partialdrücken ab.

Ein weiterer Gegenstand intensiver Forschung zur Aufklärung des Mechanismus der Hydroformylierungsreaktion war die „CO-Insertionsreaktion“, die damals nur in der Manganchemie [24,25] genauer untersucht worden war. Von *Heck und Breslow* [26,27] wurde diese Reaktion auf Acylcobalt und Tetracarbonyle erweitert. Die „Insertion“ kann durch Ausbildung eines Dreiringes oder durch einen nukleophilen Angriff einer Alkylgruppe an eine koordinierte CO-Funktionalität erklärt werden.

Der von *Heck und Breslow* [17,26] vorgeschlagene Mechanismus ist derjenige mit der größten Akzeptanz. Dieser ist in Abbildung 2.7 schematisch wiedergegeben.

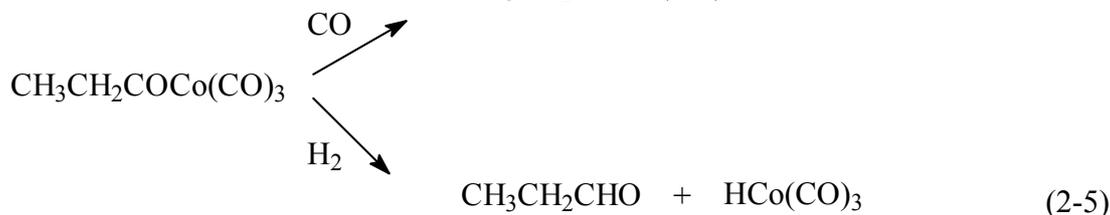
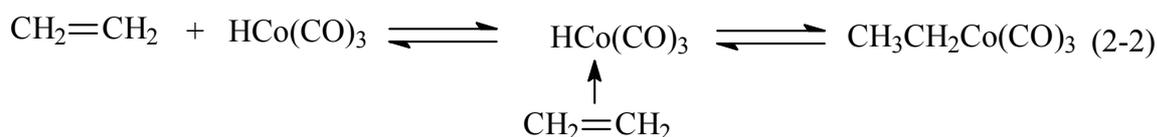


Abbildung 2.7: Cobalt-katalysierter Mechanismus der Hydroformylierung nach Heck und Breslow [26,27]

In Abbildung 2.7 wird Ethen als olefinisches Substrat dargestellt. Falls das Olefin substituiert vorliegt, d.h. $RCH=CH_2$ können wie in Abbildung 2.6 angedeutet, Isomere entstehen. Dies lässt sich durch Gleichung (2-2) in Abbildung 2.7 erklären. Es können die Zwischenprodukte $RCH_2CH_2Co(CO)_3$ oder $RCH(CH_3)Co(CO)_3$ entstehen. Diese Isomere liefern unterschiedliche Produkte; ersteres liefert einen linearen, letzteres liefert einen verzweigten Aldehyd (vergleiche Abbildung 2.6: *n* bzw. *iso*). Eine der Kernpunkte bei der Behandlung der Hydroformylierung ist die Frage welche Faktoren letztlich für die Entstehung der zwei möglichen Aldehyde verantwortlich sind.

Im Falle von Rhodium-Carbonylen ist der Reaktionsmechanismus ähnlich wie bei Cobalt-Carbonylen. Hier wird jedoch folgendes Gleichgewicht angenommen, um das vermutete Zwischenprodukt $[HRh(CO)_3]$ erklären zu können [28]. Dieses ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

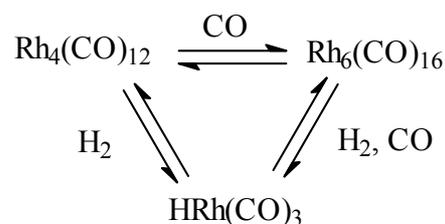


Abbildung 2.8: Zusätzliches Gleichgewicht bei der Hydroformylierungsreaktion bei Verwendung von Rhodiumcarbonylen als Katalysatoren.

Ein ähnliches Gleichgewicht wurde von *Natta et al.* [23] bei der cobaltkatalysierten Reaktion postuliert. So konnte bei im Falle kleiner Kohlenmonoxid Partialdrücken gegebene Wurzelabhängigkeit bezüglich der Kohlenmonoxid Konzentration erklärt werden. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

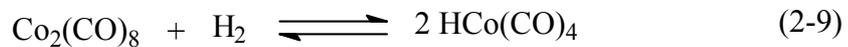
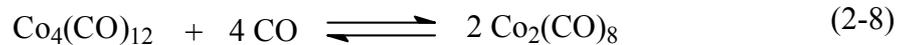
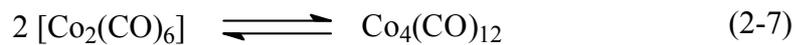


Abbildung 2.9: Mechanismus zur Bildung von Cobalt-Multikernkomplexen nach Natta et al. [23].

Die Bildung von Multikernkomplexen ist bei den Rhodiumkomplexen wesentlich ausgeprägter als bei der Verwendung von Cobaltkomplexen. Da die Bildung der katalytisch aktiven Spezies über die Bildung von Multikernkomplexen erfolgt, werden, im Vergleich zu Cobaltcarbonylen, bei Anwendung von Rhodiumcarbonylen die katalytisch aktiven Spezies wesentlich schneller gebildet [10].

Für Hydroformylierungen mit phosphinsubstituierten Cobaltcarbonylen ist der von *Heck* und *Breslow* [26,27] postulierte Mechanismus sehr wahrscheinlich. Es kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß zusätzlich ein assoziativer Mechanismus vorliegt [29].

Untersuchungen durch *Wilkinson et al.* [30-33] bezüglich triphenylphosphin-substituierter Rhodiumsysteme, hat dazu Anlaß gegeben, sowohl einen assoziativen als auch einen dissoziativen Mechanismus vorzuschlagen. Diese sind schematisch in den Abbildungen 2.10 und 2.12 dargestellt.

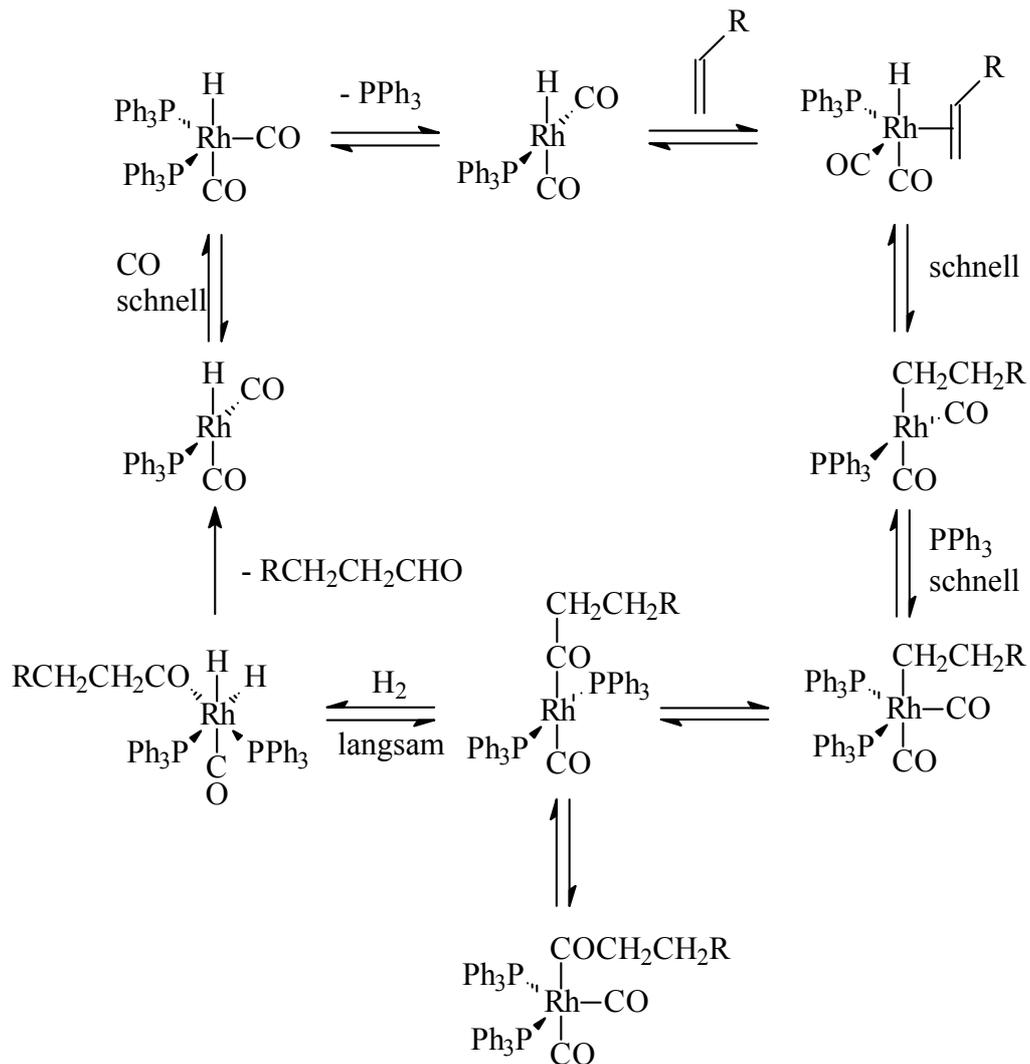


Abbildung 2.10: Dissoziativer Mechanismus nach Wilkinson et al. [30-33] zur Rhodium-triphenylphosphin-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen.

Es muß aber angemerkt werden, daß die vorgeschlagene Zwischenstufe $\text{HRh(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$, welche eine Schlüsselrolle einnimmt, gewählt wurde, obwohl diese in Lösung in einem komplexen System verschiedener Gleichgewichte, wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt, vorliegt [34].

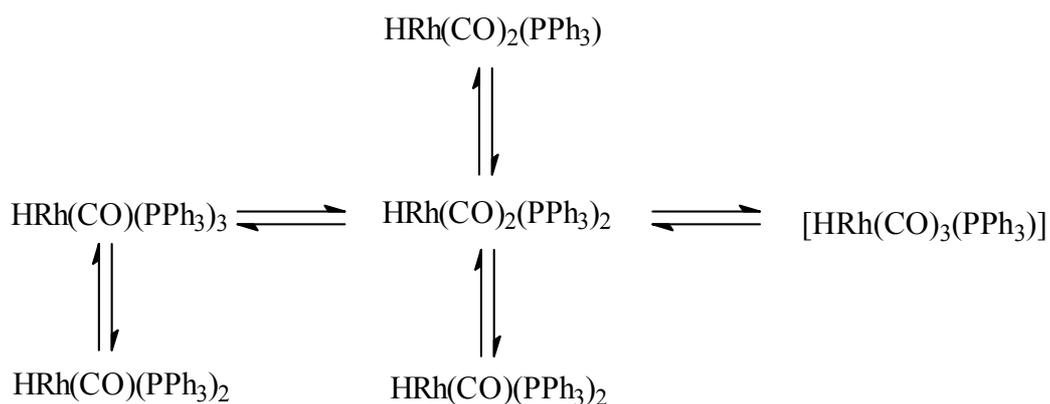


Abbildung 2.11: Gleichgewichte zwischen den einzelnen Spezies in Lösung bei der Katalyse mit $\text{HRh(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Diese Gleichgewichte wurden NMR-spektroskopisch bestätigt [35]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß wenn sowohl $\text{HRh(CO)(PPh}_3)_2$ als auch $\text{HRh(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$ nebeneinander in Lösung vorliegen, nur letzteres bei 25°C und 1 bar Druck mit Ethen reagiert.

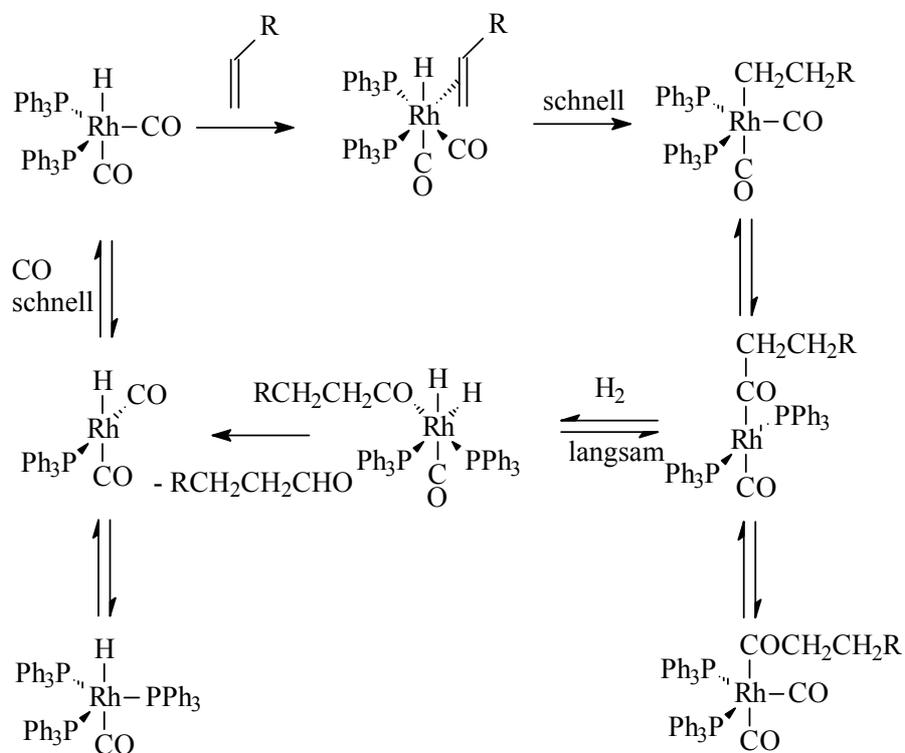


Abbildung 2.12: Assoziativer Mechanismus nach Wilkinson et al. [30-33] zur Rhodium-triphenylphosphin-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen.

Der Vergleich der beiden in Abbildungen 2.10 und 2.12 dargestellten Mechanismen zeigt, daß der assoziative Mechanismus mit einer wesentlich größeren sterischen Hinderung bezüglich der Koordination des Olefins an den Katalysator verbunden ist. Wird demnach bei der Katalyse der assoziative Mechanismus bevorzugt, entsteht überwiegend das *n*-Aldehyd. Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß dieser Mechanismus bei höheren Katalysator- und Triphenylphosphin-Konzentrationen gegenüber dem dissoziativen Mechanismus bevorzugt wird.

2.3.2 Nebenreaktionen bei der Hydroformylierung

Neben dem linearen und verzweigten Aldehyd können bei der Hydroformylierung weitere Produkte entstehen.

ALKOHOLBILDUNG:

Der entstehende Aldehyd kann durch den vorhandenen Wasserstoff zum Alkohol reduziert werden. Beim cobaltkatalysierten Prozess, können im Produktgemisch bis zu 10 % Alkohol entstehen. Ob der entstehende Alkohol ein Problem darstellt, ist wie bei allen technischen Prozessen abhängig vom Verkaufspreis des entsprechenden alkoholischen Nebenprodukts.

Zum Mechanismus der Alkoholbildung sei auf die Literatur verwiesen [36].

ALKANBILDUNG:

Alkanbildung ist in der Regel kein großes Problem, da diese Nebenprodukte gewöhnlich höchstens im Bereich von 1-3 % entstehen. Werden jedoch Phenyl- oder Acyl-substituierte Olefine eingesetzt, kann der Anteil der Alkane im Produktgemisch sehr hoch werden. Wird z.B. Styrol in einer Hydroformylierungsreaktion eingesetzt, werden über 50 % Ethylbenzol erhalten [37]. Bei Verwendung von α -Methylstyrol werden je nach Prozessführung noch höhere Anteile erzielt [38].

Alkane können durch Hydrierung vor der CO-Insertion (siehe Abbildung 2.10 und 2.12) entstehen.

KETONBILDUNG:

Ketone werden im allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen und bei sehr hohen Olefinkonzentrationen gebildet. Da diese nur unter diesen außergewöhnlichen Bedingungen gegeben sind, wird hier auf die Literatur verwiesen [39,40].

OLEFIN ISOMERISIERUNG:

Bei Olefinen mit einer größeren Kettenlänge als Propen kann die terminale Doppelbindung „entlang der Kette wandern“ [41], d.h. es können Isomere zum eingesetzten Olefin entstehen. Isomerisierungen bei der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung werden vor allem bei niedrigen Kohlenmonoxid-Partialdrücken (<50 bar) und bei höheren Temperaturen (150°C-190°C) [41] beobachtet. So wurde z.B. eine vollständige Isomerisierung von 1-Dodecen bereits in der Literatur beschrieben [42].

Eine Erklärung für diese Nebenreaktion ist die Anwesenheit zweier verschiedener katalytischer Zentren mit unterschiedlichen CO/Katalysator-Verhältnissen vorliegen. Hierbei wird die Spezies mit dem geringeren Verhältnis (d.h. die koordinativ weniger gesättigte Spezies) für Isomerisierungsreaktionen verantwortlich gemacht. Durch ¹⁴C- und ²D-Markierungsexperimente wurde von *Piacenti* und Mitarbeitern [43,44] folgender, in Abbildung 2.13 dargestellter Mechanismus aufgestellt:

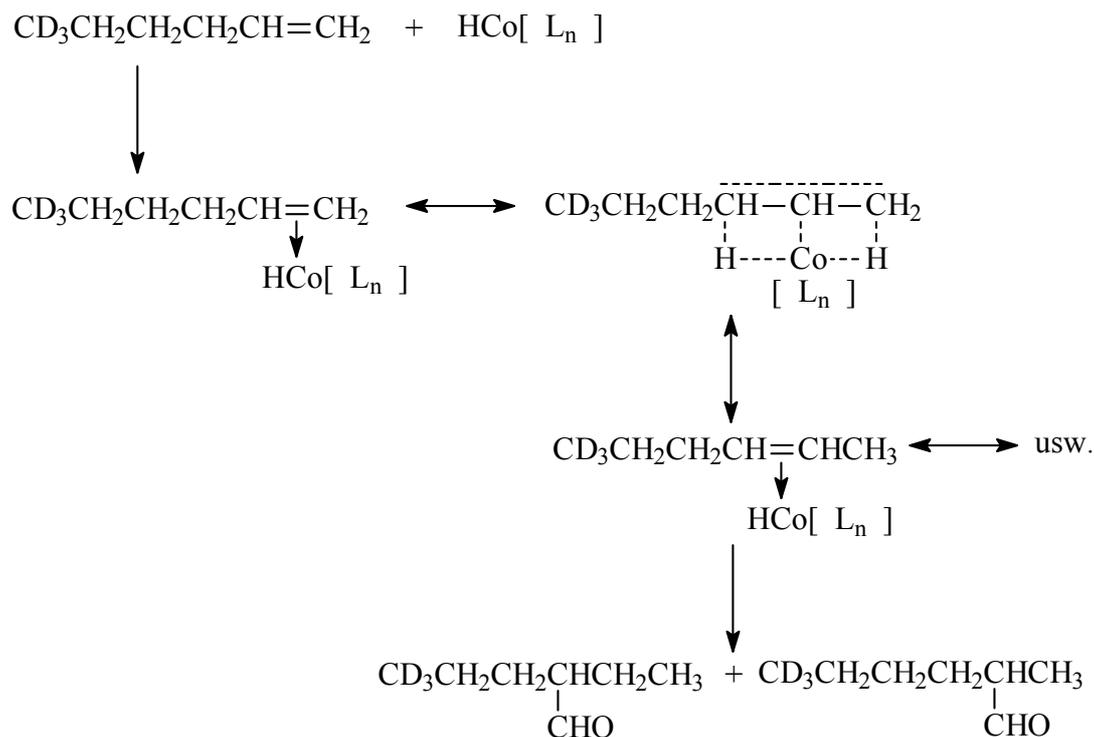


Abbildung 2.13: Mechanismus zur Olefinisomerisierung und anschließende Hydroformylierung nach Piacenti [43,44] (L_n = Ligand(en)).

WEITERE SEKUNDÄRREAKTIONEN:

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen, insbesondere bei der Verwendung von Cobalt-Katalysatoren, können die entstehenden Aldehyde Aldolkondensationen eingehen. Die Aldolprodukte können dehydratisiert und anschließend hydriert werden. Dieser Verlauf ist schematisch in Abbildung 2.14 dargestellt.

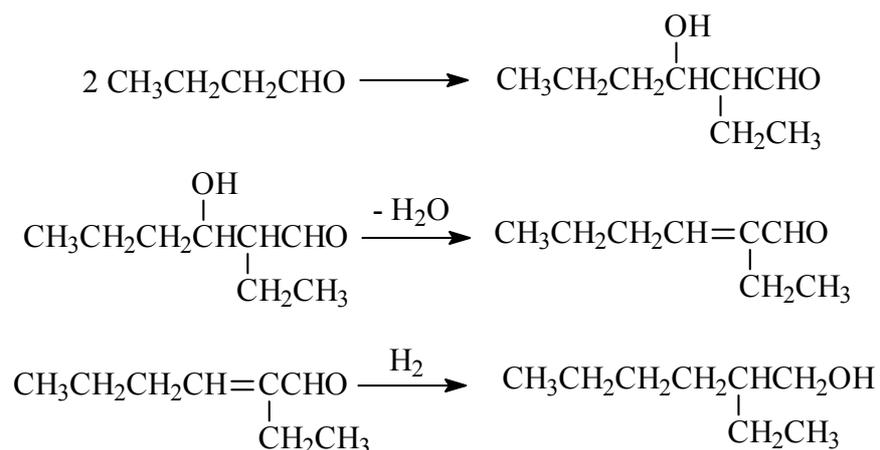


Abbildung 2.14: Aldolkondensation mit anschließender Dehydratisierung und Hydrierung als Nebenreaktionen bei der Hydroformylierung.

Das dimere Aldol (Produkt der ersten Gleichung in Abbildung 2.14) kann ebenfalls weiter zu trimeren Aldolprodukten reagieren. Das kann entweder über Acetalbildung (Abbildung 2.15) oder über eine Tishenko Reaktion (Abbildung 2.16) erfolgen.

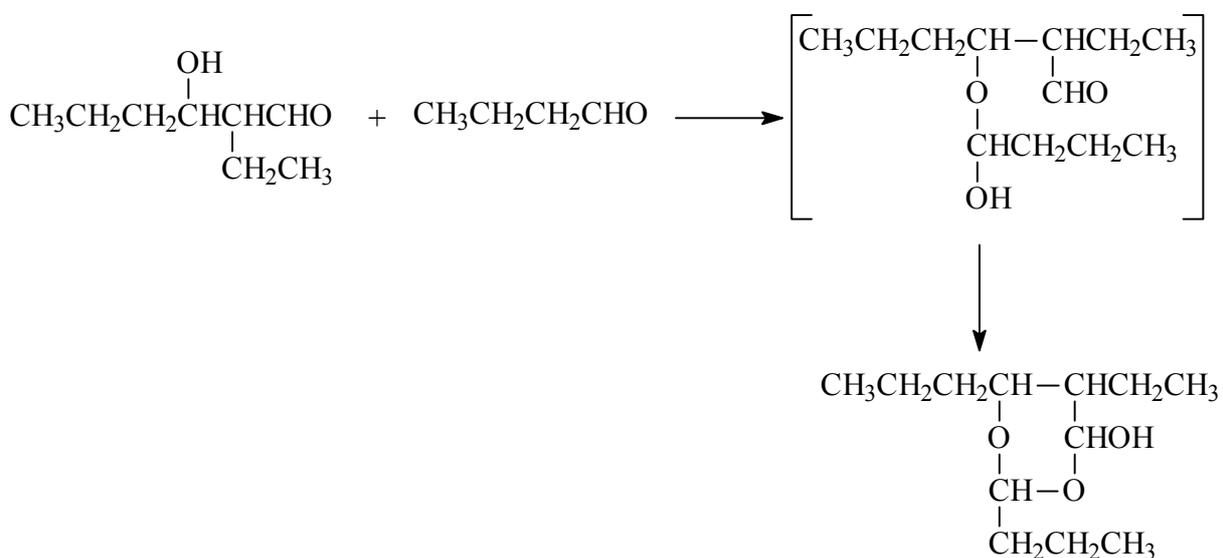


Abbildung 2.15: Bildung eines Aldol-Trimeren als Nebenprodukt bei der Hydroformylierung.

Die Bildung eines Aldol-Trimeren ist allerdings nur auf cobalt-katalysierte Systeme beschränkt. Bei rhodium-katalysierten Systemen konnte die Bildung solcher Nebenprodukte nicht beobachtet werden [45].

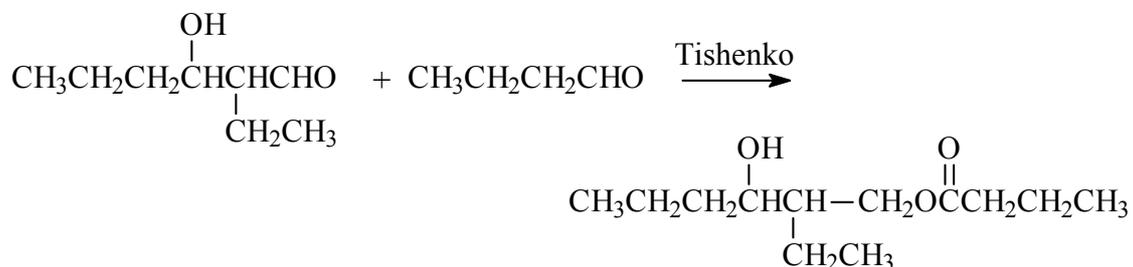


Abbildung 2.16: Bildung eines Aldol-Trimers im Sinne einer Tishenko-Reaktion als Nebenprodukt bei der Hydroformylierung.

2.3.3 Ruhrchemie / Rhône-Poulenc Prozess

Die ersten Patente zur Synthese von Aldehyden [46], zur Rückgewinnung des Rhodiums [47] und zur Darstellung von hinreichend gereinigten sulfonierten Phosphinen [48] wurden im September 1982 angemeldet. Insbesondere das Extraktions-Reextraktions-Verfahren [48,49] für die Darstellung von tppts im Tonnenmaßstab erlaubte es, die Zweiphasen-Hydroformylierung im industriellen Maßstab durchzuführen. Die darauffolgend angemeldeten Patente beschrieben stets Verbesserungen, wie z.B. Verfahrensoptimierung [50-52], Rückgewinnung des Rhodiumkatalysators [53-55], Reaktivierung des Katalysators [56], Synthese von wasserlöslichen Triarylphosphinen [48,49,57] und die Synthese neuer Liganden und metalkoordinierende Stoffe zur Verwendung in der Zweiphasen-Katalyse [58-62]. Es soll hier nicht auf die einzelnen Patente eingegangen werden, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Diese große Vielfalt, von Untersuchungen verdeutlicht allerdings die Intensivität dieses Forschungsbereiches [63].

Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Verfahren wurde 1984 in Betrieb genommen. Bereits 1993 produzierten zwei Reaktoren 300.000 Jahrestonnen Butyraldehyd ($\text{C}_3\text{H}_9\text{CHO}$). In Abhängigkeit von der Reinheit des Eduktes Propen wird bei einem Umsatz von 99 % im ungereinigten Butyraldehyd ein *n/iso* Verhältnis von ungefähr 95/5 erreicht. Produkte resultierend aus Hydrierungs- oder Aldolreaktionen sind im

Rohprodukt kaum vorhanden. Wenn auch Rhodium ein ein kostenintensives Metall ist, wird der Verlust jedoch als (Zitat) „quantité negligible“ [64,65] bezeichnet.

Ein vereinfachtes Fließdiagramm dieses Verfahrens ist schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt.

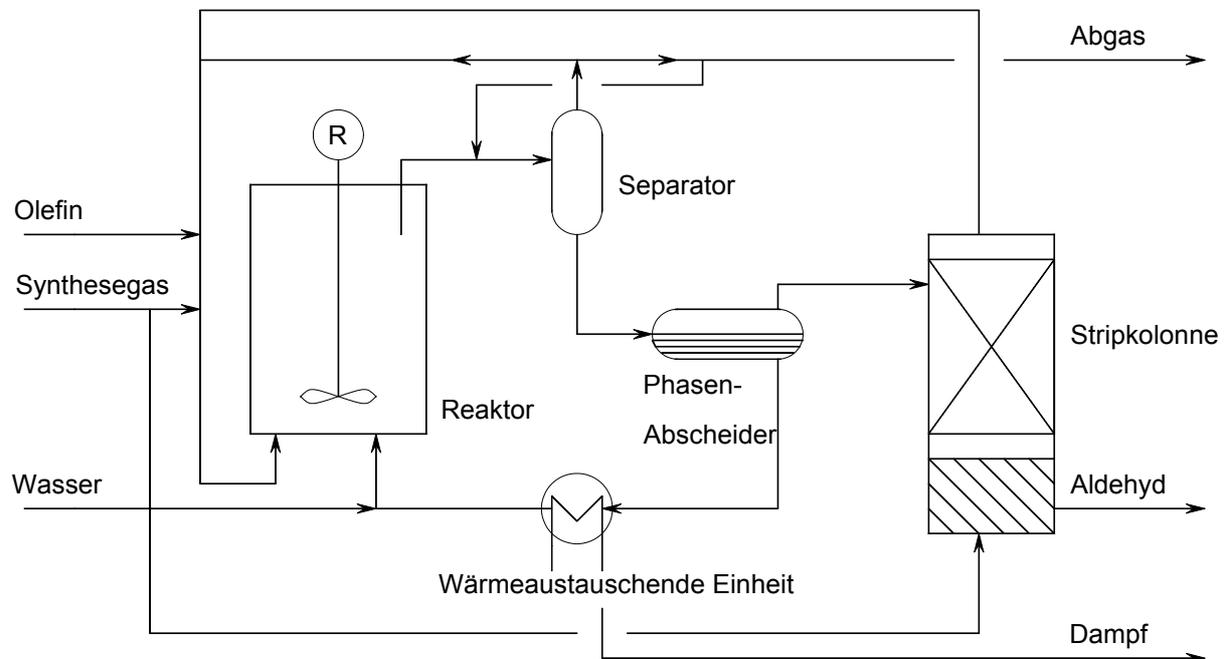


Abbildung 2.17: Fließdiagramm des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahrens zur Darstellung von n-Butyraldehyd an den Ruhrchemie Werken der Hoechst AG (Oberhausen) [65,66]; (R = Mechanische Rührereinheit).

Die Abtrennung des Katalysators vom Produktgemisch erfolgt in einem Phasenabscheider, aus dem die wässrige Katalysatorlösung zurück in den Reaktor fließt, während das organische Produkt zur Stripkolonne weitergeleitet wird. Ein Wärmeaustauscher dient zur Heizkostenminimierung.

2.3.4 Neue Katalysatoren

Die Entwicklung von besseren, wasserlöslichen Phosphinen zur Verwendung bei der Zweiphasen-Hydroformylierung ist mittlerweile Gegenstand intensiver Forschung geworden. Die stete Verbesserung zu niedrigeren Produktionskosten wird durch den internationalen Preisdruck auf Oxo-Produkte erzwungen. Hauptursache sind hierfür

die „dumping-Preise“ gleicher Produkte aus den Entwicklungsländern. Für das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren ist das gleichbedeutend mit der Forderung nach besseren Katalysatoren. Ergebnis dieser intensiven Forschung sind einige neue Liganden, von denen an dieser Stelle exemplarisch zwei dargestellt werden (Abbildung 2.18). Die Liganden werden gewöhnlich in der Literatur als „bisbis“ bzw. „norbos“ bezeichnet.

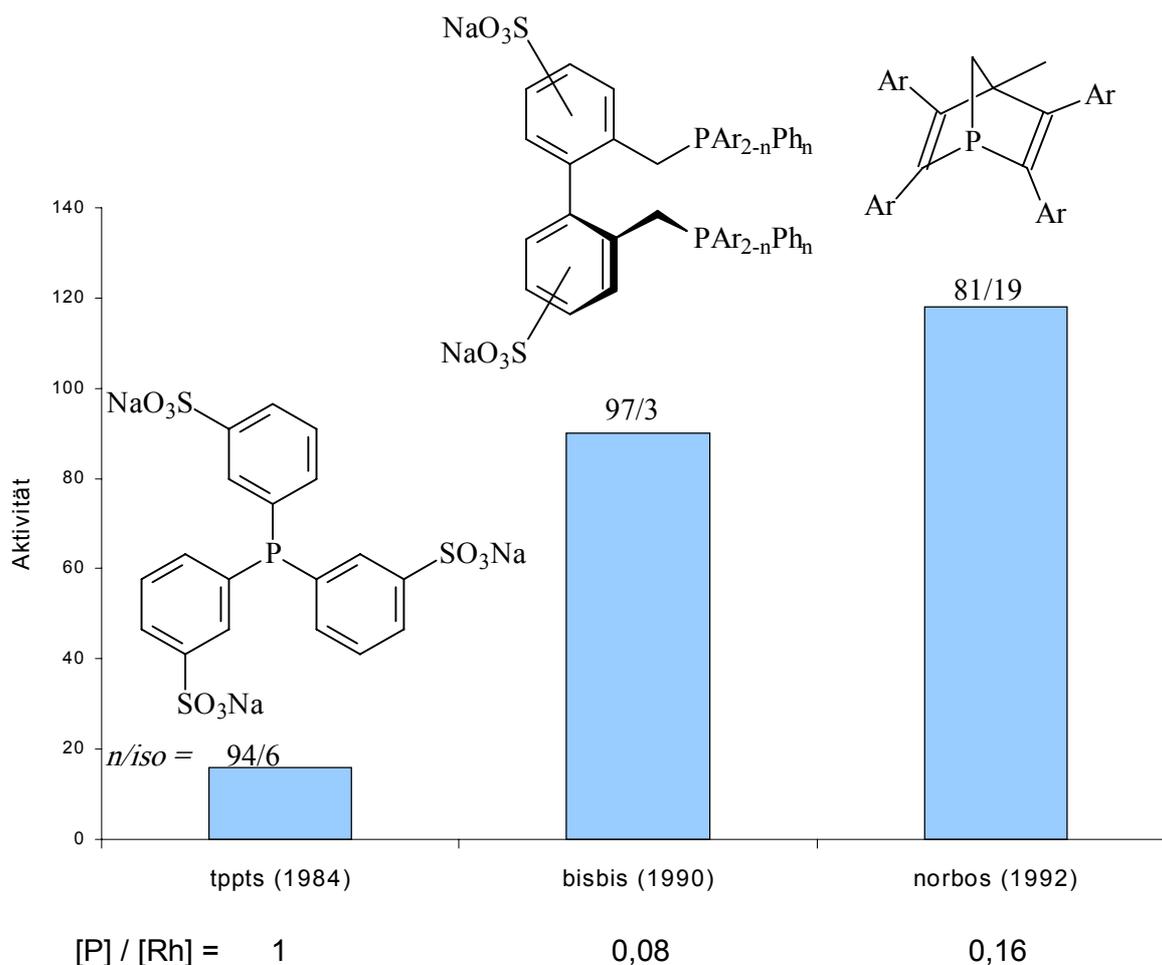


Abbildung 2.18: Ergebnisse der Katalyse mit wasserlöslichen Rhodium-Phosphinliganden. Die Aktivität A wird wie folgt definiert:

$$A = \text{mol}(\text{aldehyde}) \cdot (\text{mol}(\text{Rh}))^{-1} \text{h}^{-1}, \text{ Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}.$$

Die in Abbildung 2.18 dargestellten Liganden sind dem Standard, d.h. dem Rh-tppts-System, überlegen [67]. Der Ligand „bisbis“ ist ein sowohl aktiverer als auch selektiverer Ligand, während „norbos“ zwar ein schlechteres n/iso Verhältnis liefert, dafür aber wesentlich aktiver ist. Nicht in Abbildung 2.18 dargestellt ist der noch

aktivere Ligand BINAS [68], der auf dem Gebiet der Zweiphasen-Hydroformylierung „state of the art“ bezüglich Selektivität und Aktivität ist.

2.3.5 Deaktivierungsreaktionen des Katalysators

Wie bei allen katalytischen Prozessen existieren Mechanismen, die zu einer Deaktivierung des Katalysators führen. Bei der Zweiphasen-Katalyse, insbesondere beim System Rh^I/tppts ist der Deaktivierungsmechanismus im Detail aufgeklärt worden [66,69,70]. Dieser ist schematisch in Abbildung 2.19 dargestellt [6].

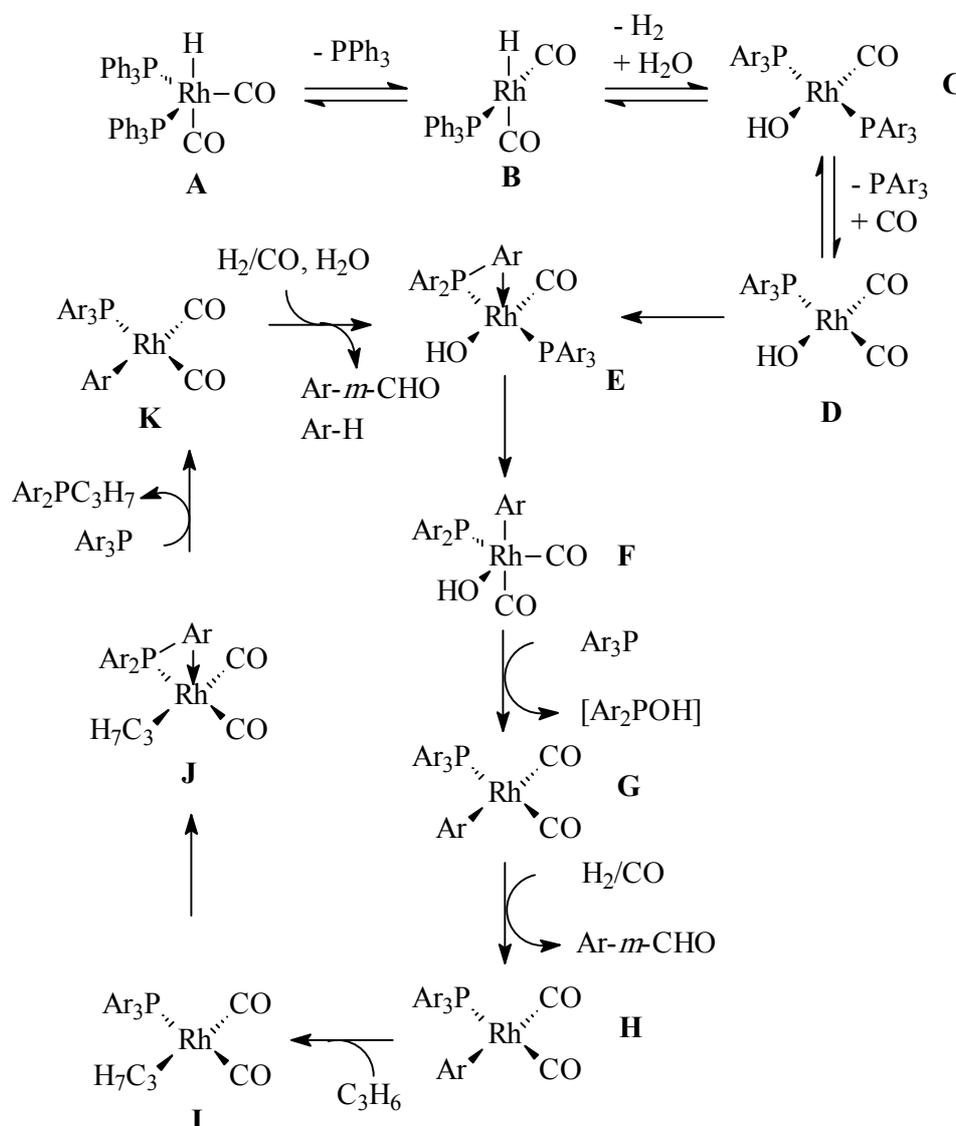


Abbildung 2.19: Deaktivierungsmechanismus des Rh^I/tppts Katalysators im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess.

Verbindung **A**, welche streng genommen lediglich einen „Präkatalysator“ darstellt, dissoziiert im ersten Schritt zu der katalytisch aktiven 16-Elektronen Spezies **B**. *Horváth et al.* [71] konnten in einem Hochdruck-Experiment NMR-spektroskopisch zeigen, daß **A** sogar bei Drücken von über 200 bar kein weiteres CO-Molekül aufnehmen kann. Spezies **B** geht unverändert in den in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten Katalysezyklus ein. Der Hydroxokomplex **C** kann in wäßrigen Medien gebildet werden und steht im Gleichgewicht mit dem eingesetzten Komplex **A**, wobei das Gleichgewicht deutlich auf der Seite von **A** liegt. Der Deaktivierungsmechanismus verläuft über die Bildung von Spezies **D**, einem bisher nicht isolierbaren Zwischenprodukt. Die Spaltung der P-C-Bindung im Phosphin deaktiviert den Katalysator und wird durch die oxidative Addition von tppts an Rh^{I} zu **F**, einer Rh^{III} Spezies mit einem fünffach koordinierten Zentralatom, verursacht. Die Spaltung der P-C Bindung mit anschließender Aryl-Umlagerung wurde zuerst durch *Garrou et al.* veröffentlicht [72]. Die Koordination eines weiteren tppts Moleküls verursacht die reduktive Eliminierung von Bis(*m*-sulfophenyl)phosphoriger Säure in Form des Tautomers Ar_2POH , das entsprechend der in Abbildung 2.20 schematisch dargestellten Reaktion weiterreagiert. Benzosulfonsäure (Ar-H) und *m*-Formylbenzosulfonsäure ($\text{Ar-}m\text{-CHO}$) werden durch Spezies **G** gebildet. Beide Nebenprodukte konnten in verbrauchten Katalysator-Lösungen detektiert werden [69].

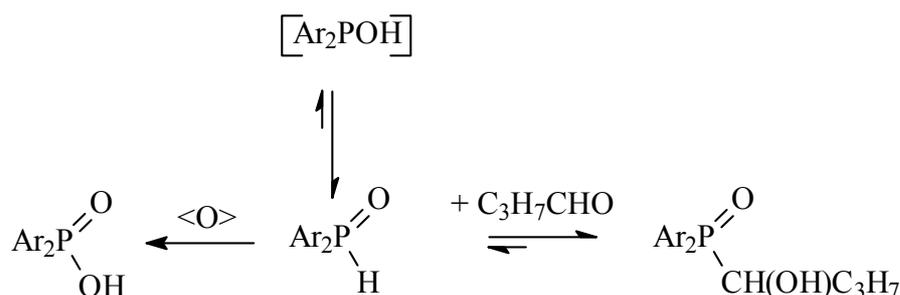


Abbildung 2.20: Bildung der Hauptzerfallsprodukte aus Ar_2POH durch a.) Oxidation ($<\text{O}>$) und b.) durch Addition von Butyraldehyd.

Spezies **H** wird durch Addition von H_2 an **G** und anschließende Produkt-Abspaltung gebildet. **H** bildet durch Addition von Propen Spezies **I** [73-75]. Im weiteren Verlauf erfolgt nach diesem Deaktivierungsmechanismus wieder eine Arylumlagerung mit

anschließender Addition von einem Molekül Triarylphosphin, nach Abspaltung von $\text{Ar}_2\text{PC}_3\text{H}_7$ führt dies zur Spezies **K**. Die Regenerierung von **E** erfolgt analog zur Bildung von **G** aus **F**.

2.4 Mizellare Strukturen

2.4.1 Selbstorganisation amphiphiler Moleküle – Entstehung von Mizellen

Amphiphile Moleküle (Tensidmoleküle) haben im allgemeinen sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Ende. Übersteigt die Konzentration eines solchen Tensidmoleküls die sogenannte *kritische Mizellbildungskonzentration*, so entstehen nach einer Selbstorganisation Mizellen [76-78]. Diese Strukturen können je nach Geometrie des Tensids unterschiedlicher Natur sein, eine Auswahl ist in Abbildung 2.21 wiedergegeben.

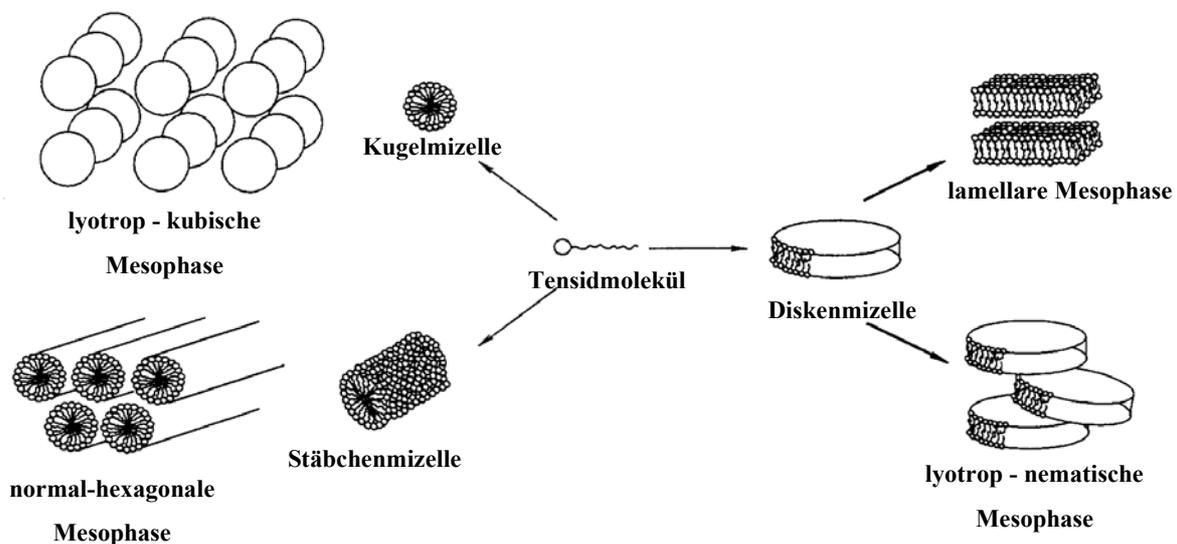


Abbildung 2.21: Formen der Selbstorganisation amphiphiler Tensidmoleküle.

Israelachvili et al. [79] konnten zeigen, daß die geometrischen Faktoren, die die Anordnung der Tenside im Aggregat kontrollieren, mit Hilfe des kritischen Packungsparameters N beschrieben werden können. Für N gilt Gleichung 2-10.

$$N = \frac{V}{a_0} \cdot l_c \quad (2-10)$$

V: Volumen des hydrophoben Molekülteils

a_0 : optimale Gruppenfläche

l_c : kritische Länge des hydrophoben Molekülteils (entspricht der maximalen Kettenlänge im gestreckten Zustand)

Der Wert des Packungsparameters N bestimmt den Typ der gebildeten Aggregatstruktur. In Tabelle 2.2 sind die möglichen Strukturen zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Packungsparameter N und die zugehörigen Mizellaren Strukturen.

Packungs-Parameter N	Beschreibung des entsprechenden Tensids	resultierende mizellare Struktur
$N < 0,33$	einkettige Tenside mit großer hydrophiler Kopfgruppe	→ sphärische Mizellen
$0,33 < N < 0,5$	einfache Tenside mit großer Kopfgruppe	→ zylindrische und diskotische Mizellen
$0,5 < N < 1$	zweikettige Tenside mit großer Kopfgruppe	→ Vesikel und Lipid-Doppelschichten
$N = 1$	zweikettige Tenside mit kleiner Kopfgruppe oder rigiden Ketten	→ planare Lipid-Doppelschichten
$N > 1$	zweikettige Tenside mit kleiner Kopfgruppe und großen hydrophoben Einheiten	→ inverse Mizellen

2.4.2 Unimolekulare Mizellen

Die Haupteigenschaft von Mizellen ist die Fähigkeit der Solubilisierung [80]. Diese Eigenschaft beruht auf der Ausbildung von Mikrokompartimenten mit einer zum Lösemittel „umgekehrten“ Polarität. So bildet z.B. Dodecylsulfat in Wasser oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration kleine hydrophobe, d.h. äußerst wasserarme, Domänen. Mit anderen Worten, Substanzen, die in einem Medium unlöslich sind, können durch Zugabe von Mizellbildnern löslich gemacht werden. Seife und Spülmittel sind nur zwei der wichtigsten Beispiele.

Diese Kompartimente umgekehrter Polarität haben aufgrund ihrer Eigenschaften industrielle Bedeutung, vor allem auf dem Gebiet der mizellaren Katalyse [81], und auch in photochemischen Prozessen [82]. Der Solubilisierungsort der gelösten Substanz kann sich dabei, je nach Art der Mizelle (d.h. nach Art des Tensids) und nach Art des zu lösenden Moleküls, im mizellaren Kern wie auch an der Mizelloberfläche befinden [83].

Entgegen diesen überaus positiven Eigenschaften, besitzen sämtliche Mizellen, bzw. mizellaren Strukturen einen gravierenden Nachteil. Sie sind von außerordentlich dynamischer Natur, d.h. sie können dissoziieren bzw. Tensidmoleküle können im Gleichgewicht ausgetauscht werden. Der Tensidaustausch erfolgt dabei im Bereich von $10^{-3} - 10^{-6}$ s, während die Assoziation und Dissoziation in einem Zeitfenster von $10^{-2} - 10^{-1}$ s stattfindet [84]. Durch eine kovalente Verknüpfung d.h. durch Vernetzen der zu Mizellen organisierten Tensidmoleküle sollte es möglich sein, stabilere d.h. langlebigere Kompartimente zu erzeugen. Dadurch könnte man Mizellen darstellen, mit all deren positiven Eigenschaften; der Tensidaustausch sowie als auch die Assoziation und Dissoziation können jedoch nicht mehr stattfinden.

Ein Vernetzen der Tensidmoleküle im Mizellkern ist gleichbedeutend mit der Vorstellung, als Mizellkern ein verzweigtes Polymer zu verwenden. Dieser Gedanke ist schematisch mit einem Diblockcopolymer als „Modell-Tensid“ in Abbildung 2.22 dargestellt,.

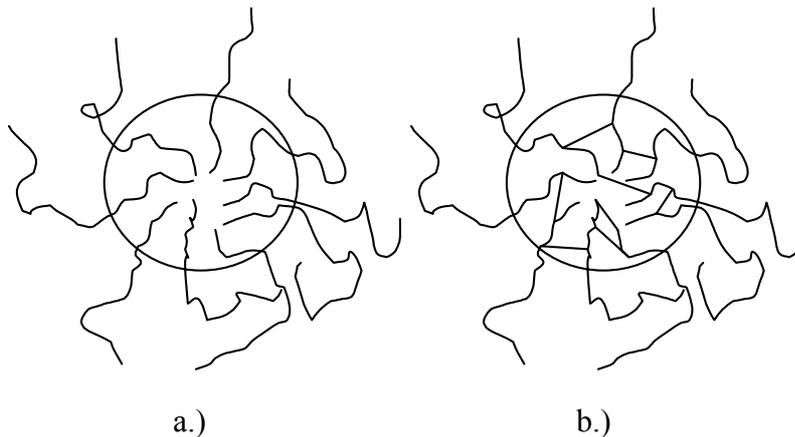


Abbildung 2.22: a.) Herkömmliche Mizelle b.) unimolekulare Mizelle mit verzweigtem Kern.

Streng genommen ist der Begriff einer unimolekularen Mizelle nicht korrekt, da er ein Oxymoron darstellt. Mizellen sind Aggregate, die aufgrund einer Selbstorganisation aus einzelnen Molekülen entstehen. Aufgrund dessen, daß diese Gebilde Assoziate sind, besitzen sie konsequenterweise die Eigenschaft wieder dissoziieren zu können. Demnach kann, im eigentlichen Sinne, eine Mizelle nicht „aus einem Stück“ bestehen, d.h. die einzelnen Moleküle im Mizellinneren können nicht kovalent verknüpft sein. Im weiteren Verlauf wird dennoch dieser Begriff verwendet werden.

2.5 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollte ein realisierbares Konzept erarbeitet werden, welches sowohl die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse vereint, als auch auf umweltschädliche Lösemittel gänzlich verzichten kann. Geprüft sollte dieses Konzept an einem konkreten Beispiel mit hoher industrieller Bedeutung, der katalytischen Hydroformylierung [10].

Es sollten stabile, wasserlösliche unimolekulare Mizellen, mit einem hydrophoben Kern und einer hydrophilen Schale aufgebaut werden. Diese Mizellen sollten zur Komplexierung von Rhodium befähigte Ligandfunktionalitäten enthalten. Dabei war es wichtig, daß die Liganden im Mizellkern positioniert sind, so daß die katalytische Reaktion im hydrophoben Mizellinneren möglich ist.

Zur Untersuchung dieses Konzeptes sollte als Mizellkern ein hochverzweigtes Polymer [85] verwendet werden, an das Ligandfunktionalitäten und hydrophile Seitenarme kovalent angeknüpft werden sollten.

Die Verwendung von hochverzweigten Polymeren lag aus der Überlegung heraus nahe, daß der Mizellkern einer „echten“ Mizelle ähnlich sein soll. Zum einen muß das Polymer dynamisch sein, d.h. es darf keine rigide Konformation einnehmen und zum anderen muß es funktionalisierbar sein. Nur wenn das Polymer dynamisch bleibt, kann gewährleistet werden, daß die kovalent anzubindenden Liganden aufgrund ihrer Hydrophobizität von der Mizelloberfläche weg (d.h. zum Mizellkern hin) positioniert werden. Hochverzweigte Polymere sind hervorragende Vertreter für diese Anforderungen, sie sind das Paradebeispiel eines dynamischen, jedoch trotzdem verzweigten, Polymers [86]. Zudem besitzen sie, aufgrund ihrer Darstellung durch Polykondensationsreaktionen, stets freie reaktive Stellen, welche der Funktionalisierung dienen können.

Die Einbringung von hydrophilen Seitenarmen stellt eine gute Möglichkeit dar, den Mizellkern zu solubilisieren, da diese sowohl in ihrer Anzahl als auch in ihrer Blocklänge variiert werden können. Dieses Konzept läßt sich durch Abbildung 2.23 verdeutlichen.

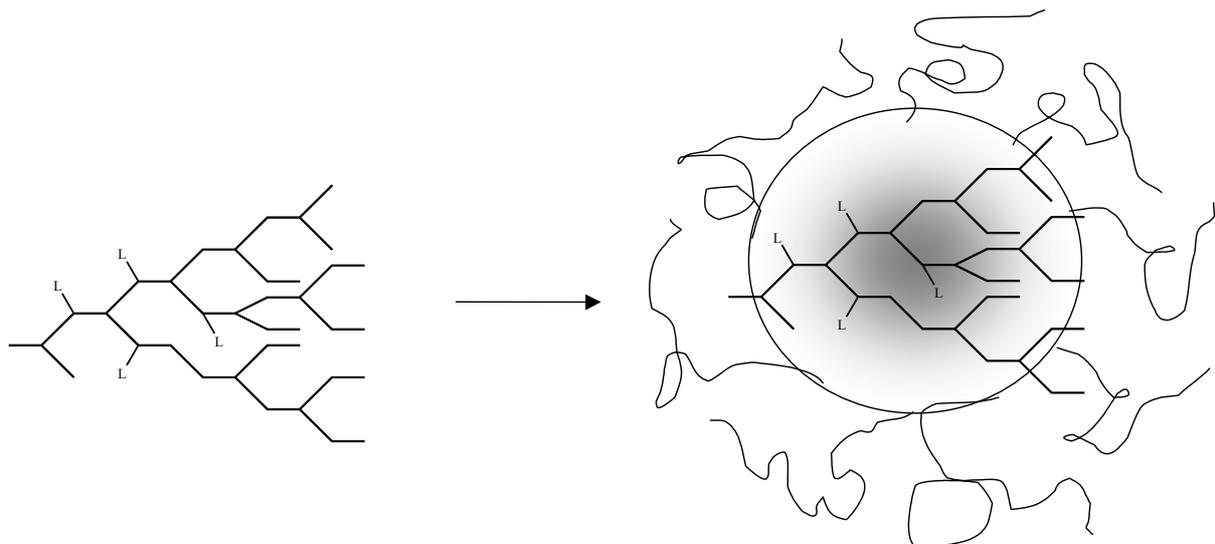


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Zielsetzung (L = Ligandfunktionalität).

3 Synthese der Unimolekularen Mizellen

3.1 Verzweigte Polymere

3.1.1 Pfropfcopolymere

Es gibt verschiedene Ansätze, Verzweigungen in Polymere einzuführen. Die einfachsten Vertreter verzweigter Polymere sind die Pfropfcopolymere, die entsprechend den folgenden Schemata dargestellt werden können:

GRAFTING-FROM-REAKTIONEN:

Beim „grafting from“ [87,88] wird zuerst das Polymerrückgrat synthetisiert. Dabei müssen die Monomere derart gewählt sein, daß in das resultierende Polymer funktionelle Gruppen eingeführt werden, die allein oder in Kombination mit weiteren Substanzen die Polymerisation von Monomeren auslösen können. Ein gängiges Beispiel ist die Einführung von Estergruppen, die nach Zugabe einer Lewis-Säure (z.B. BCl_3) als Initiatoren für die kationische Polymerisation dienen können [89].

Das Prinzip des „grafting from“ ist in Abbildung 3.1 beispielhaft gezeigt:

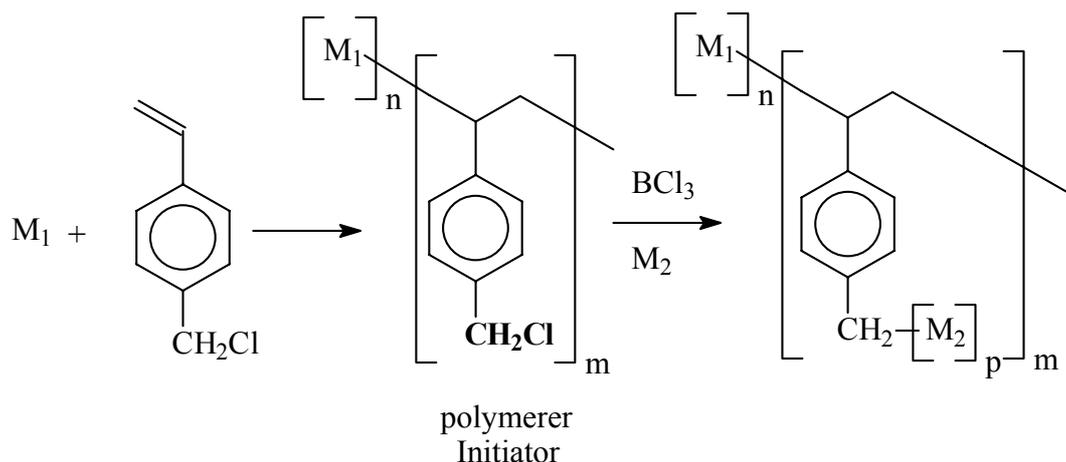


Abbildung 3.1: Grafting from am Beispiel der Reaktion eines polymeren Initiators mit einem kationisch polymerisierbaren Monomeren (n , m , p =Anzahl der Wiederholungseinheiten, M_1 , M_2 = Monomere).

GRAFTING-ONTO-REAKTIONEN:

Auch beim „grafting onto“ [90-92] wird zuerst das Polymerrückgrat synthetisiert. Hierbei enthalten aber die einzelnen Monomerbausteine im Rückgrat keine Initiatorgruppe, sondern eine funktionelle Gruppe (Kupplungsgruppe), die irreversibel mit der Endgruppe des aufzufropfenden Polymers reagieren kann. Die einzelnen Seitenäste werden unabhängig vom Rückgrat synthetisiert und mit den am Rückgrat angebondenen Substituenten zur Reaktion gebracht. Zur Verdeutlichung dient Abbildung 3.2.

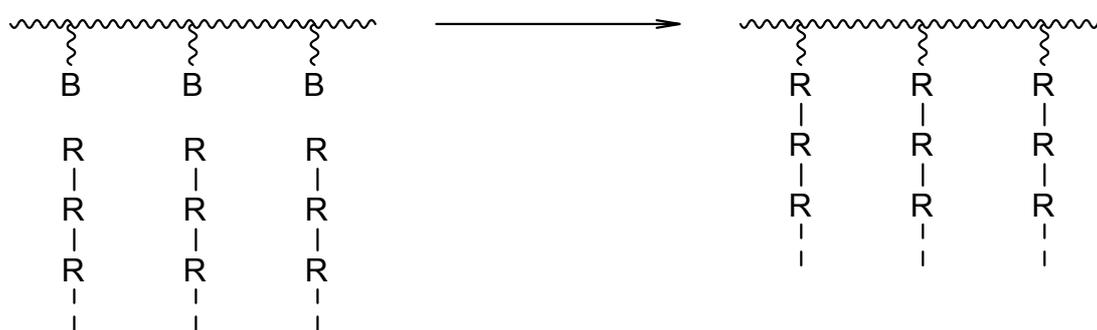


Abbildung 3.2: Das Prinzip des „grafting onto“ (B entspricht Kupplungsgruppe, R einem Monomer).

Hierbei ist anzumerken, daß die in Abbildung 3.2 eingezeichnete Gruppe B nur mit dem Kettenende des aus R aufgebauten Polymers reagiert.

Eng verwandt mit dem „grafting onto“ ist das „grafting through“. Hierbei hat die funktionelle Gruppe am Polymerrückgrat keine „terminierende“ Eigenschaft, sondern kann bei der Polymerisation der Seitenäste mit eingebaut werden.

MACROMOLECULAR COUPLING:

In dieser Variante werden zuerst Makromonomere synthetisiert, die polymerisierbare Endgruppen tragen [93-95]. In Abbildung 3.3 ist als Beispiel eine Vinylgruppe gezeigt, aus der nach ihrer Polymerisation das Rückgrat gebildet wird.

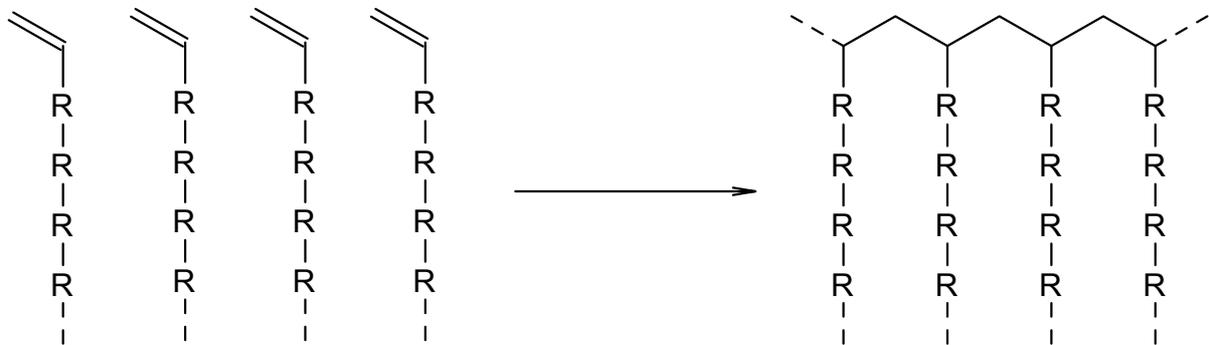


Abbildung 3.3: Das Prinzip des „macromolecular coupling“ (R entspricht einem Monomer).

3.1.2 Sternpolymere

Im Gegensatz zu einem Pfropfcopolymer führen bei einem Sternpolymer die linearen Seitenarme von einem Kern weg. Bisher sind eine Vielzahl solcher Copolymere bekannt, diese reichen von kleineren Molekülen bis hin zu Latexteilchen [96-102].

Es existieren im Wesentlichen zwei Strategien zur Darstellung von Sternpolymeren.

ARM-FIRST METHODE:

Diese entspricht der „grafting onto“ Methode und läßt sich durch Reaktion a.) in Abbildung 3.4 schematisch erklären. Hierbei ist anzumerken, daß die in Abbildung 3.4 eingezeichnete Gruppe B nur mit dem Kettenende des aus R-Einheiten bestehenden Polymers reagiert.

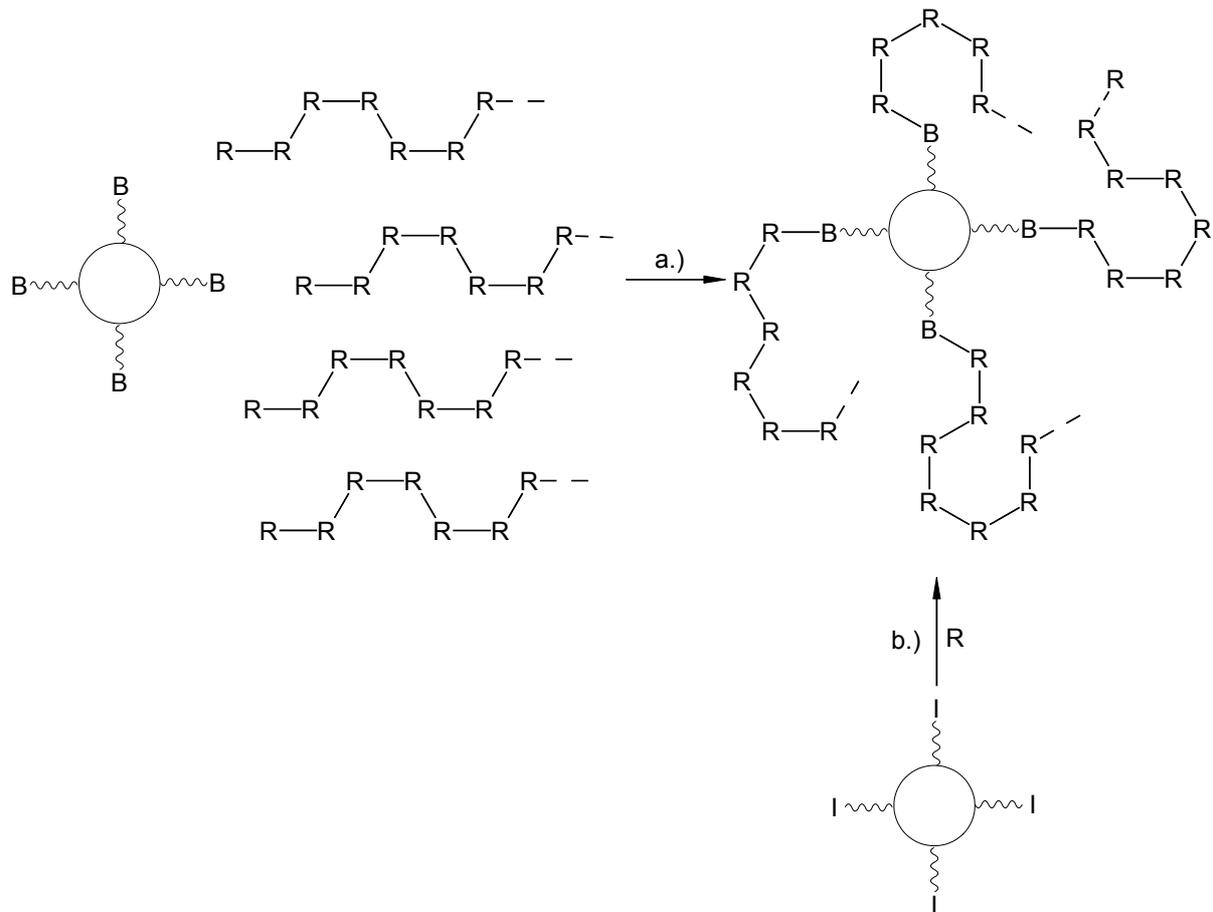


Abbildung 3.4: Darstellung von Sternpolymeren über der a.) „Arm-first“-Methode bzw. über der b.) „Core-first“-Methode (I entspricht einer Initiatorgruppe, B einer bezüglich R reaktiven Gruppe, R ist eine monomere Einheit).

CORE-FIRST METHODE:

Diese entspricht der „grafting from“ Methode und ist durch Reaktion b.) in Abbildung 3.4 schematisch erklärt. Es wird zuerst ein Kern mit freien Initiatorfunktionalitäten synthetisiert, von denen aus Pfropfäste aufgebaut werden.

3.2 Synthese des hochverzweigten Mizellkerns

Der Mizellkern sollte hydrophob und hochverzweigt sein. Da im Prinzip keine weiteren wichtigen Anforderungen gestellt werden, ist die Palette an wählbaren Polymeren enorm. Daher kommen als zusätzliche Auswahlkriterien lediglich Aspekte hinzu, wie z.B., leichte Zugänglichkeit der Edukte oder Einfachheit der

Synthesedurchführung, wie in vorhergehenden Arbeiten erarbeitetes „know how“. Als Ergebnis dieser erweiterten Kriterienauswahl wurde folgendes in Abbildung 3.5 dargestellte hochverzweigte Polymer synthetisiert.

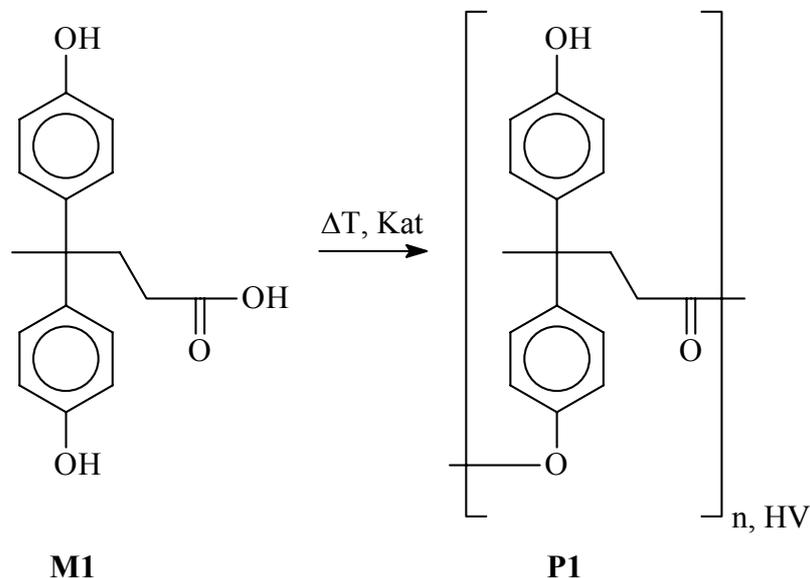


Abbildung 3.5: Polykondensation von 4,4-Bis(p-hydroxyphenylphenyl)-valeriansäure (**M1**) zu **P1** (HV = hochverzweigt).

Die Polykondensation von **M1** zu **P1** verlief glatt unter vermindertem Druck und bei 200°C, nach Zugabe von Dibutylzinndiacetat als Katalysator. Das resultierende Polymer wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), NMR- und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Molmasse des hochverzweigten Polymers war mittels GPC messbar, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß das hydrodynamische Volumen für verzweigte Polymere geringer als das ihrer linearen Analoga ist [103]. Dies hat insofern Bedeutung, da die GPC eine Relativmethode ist und mit Polystyrolstandards kalibriert wurde. Ob und in welchem Maße die anhand dieser Standards bestimmte Molmasse von der realen abweicht, wurde allerdings nicht untersucht.

Zudem muß berücksichtigt werden, daß die Molmasse der Polykondensate mittels GPC ohne zusätzliche Modifizierung nicht bestimmt werden konnte. Aufgrund der Tatsache, daß Polymere mit polaren Endgruppen starke Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial eingehen, wurden die terminalen Hydroxygruppen mit dem

Silylierungsreagenz MTBSTFA (N-Methyl-N-(t-butyl dimethylsilyl)trifluoracetamid) umgesetzt [104]. Dadurch wurden unpolare Polymere erzeugt und Adsorptions- oder Assoziationseffekte konnten damit weitgehend unterdrückt werden. Allerdings stieg hierbei gleichzeitig die Molmasse pro Wiederholungseinheit durch Überführung der Hydroxyl Gruppen in $-\text{O}(\text{Si}(\text{t-Butyl})(\text{Me})_2)$ Gruppen um 115 g/mol an. Das Zahlenmittel der mittleren Molmasse betrug beim hier synthetisierten Polymer 7240 g/mol; somit ließ sich, unter Berücksichtigung der Molmassenzunahme, eine mittlere Zahl von ca. 19 funktionellen Gruppen pro Polymermolekül abschätzen.

3.3 Arm-First Methode

Nach der Synthese eines hochverzweigten Polymers mit reaktiven Endgruppen wurde als erste der beiden möglichen Strategien die „arm first“ Methode gewählt.

An dieser Stelle galt es, das Polymer so zu funktionalisieren, daß es zum einen kovalent gebunden Liganden und zum anderen hydrophile Seitenäste enthält. Im Weiteren wird zuerst auf die Ligandsynthese und anschließend auf die Synthese der hydrophilen Seitenarme zur Anknüpfung an das Polymer eingegangen.

3.3.1 Synthese von Monoliganden für die Arm-first Methode

Die zu synthetisierenden Makroliganden sollen, wie bereits erwähnt, den für die Hydroformylierung einzusetzenden Katalysator komplexieren können. Das heißt es mußte ein Ligandsystem gewählt werden, welches zum einen Rhodium hervorragend zu komplexieren vermag, und zum anderen eine funktionelle Gruppe trägt, die mit der freien Hydroxylgruppe des hochverzweigten Polymeren **P1** zur Reaktion gebracht werden kann. Ein Molekül, das diesen Anforderungen entspricht, ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

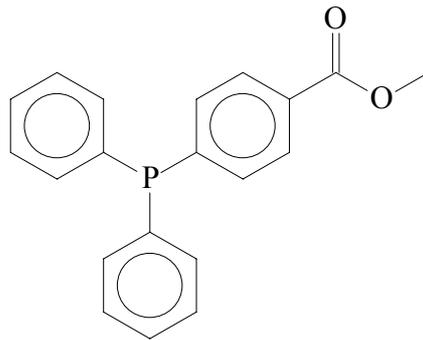


Abbildung 3.6: Molekül mit Ligandfunktion und mit einer gegenüber den Hydroxylgruppen reaktiven Funktionalität.

Als Ligandfunktion wurde die Triphenylphosphingruppe gewählt, da diese bekanntermaßen für Rhodium hervorragende Komplexierungseigenschaften besitzt. Wird als reaktive Funktionalität ein aromatischer Methylester eingesetzt, ist die Anknüpfung an das Polymer im wesentlichen eine Umesterung mit Methanol als Abspaltprodukt. Die Kupplungsreaktion ist daher im Vakuum durchzuführen, so daß das entstehende Methanol leicht abzutrennen sein sollte.

Die Synthese erfolgte im großen Maßstab (d.h. mehr als 10 g Edukt) nach der in Abbildung 3.7 dargestellten literaturbekannten Methode [105].

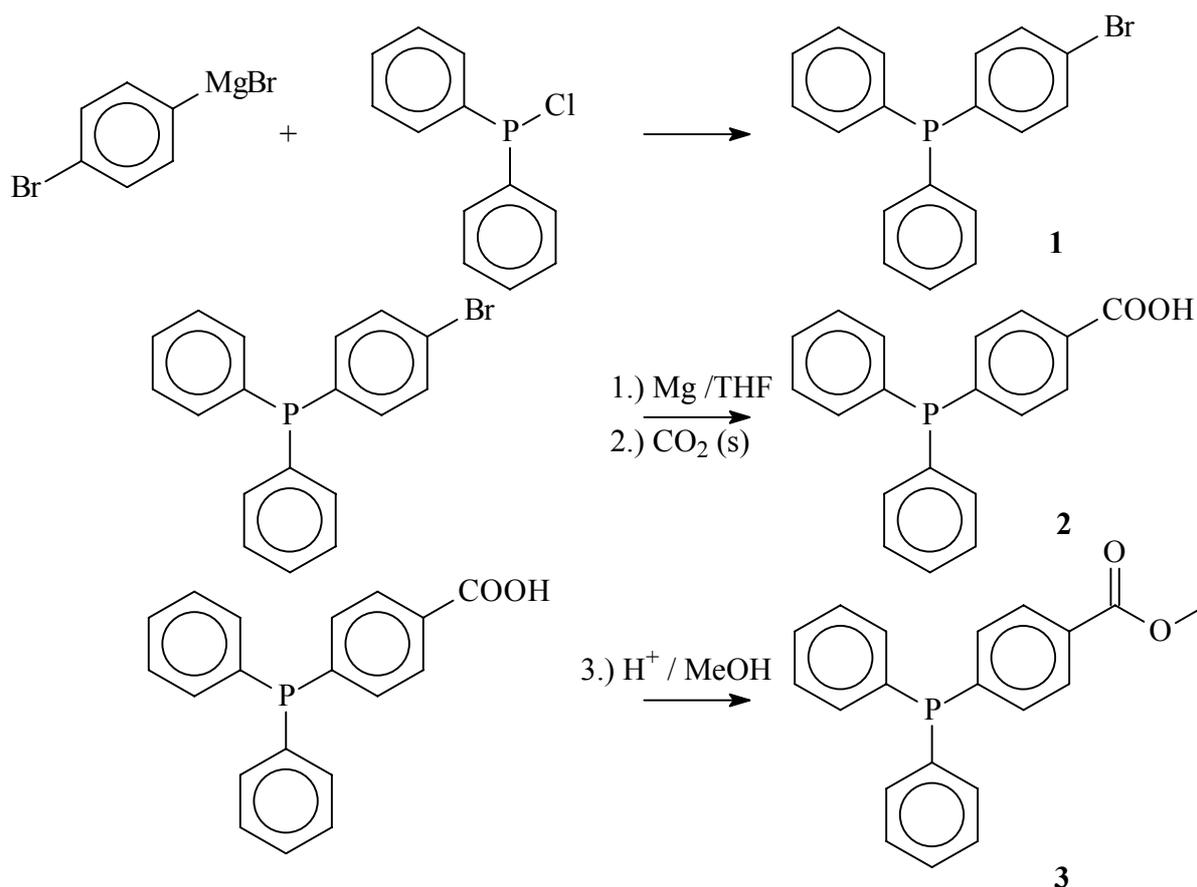


Abbildung 3.7: Syntheschema zur Darstellung von *p*-Diphenylphosphino-benzoensäuremethylester (**3**).

Die Umsetzung des Grignardreagenzes mit Chlordiphenylphosphin zu *p*-Bromdiphenylphosphin (**1**) gelang problemlos, jedoch mußte vor der Durchführung das verwendete Chlordiphenylphosphin unbedingt destillativ gereinigt werden, um aromatische Nebenprodukte abzutrennen.

Die weitere Umsetzung über die *p*-Diphenylphosphinobenzoensäure (**2**) zum gewünschten Produkt *p*-Diphenylphosphinobenzoensäuremethylester (**3**) war ebenfalls unproblematisch. Die Synthese verlief mit einer Gesamtausbeute von 52 %. Die Analyse der Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie ergab keinerlei Hinweise auf unerwünschte Nebenreaktionen.

Ein weitaus elegantere Methode zur Darstellung von **3** ist der über eine Palladiumkatalysierte P-C-Kupplungsreaktion [106]. Hierbei wurde nach dem in Abbildung 3.8 dargestellten Syntheschema vorgegangen. Die Synthese gelang bisher allerdings nur im kleinen Maßstab (d.h. bis zu ca. 5 g Edukt).

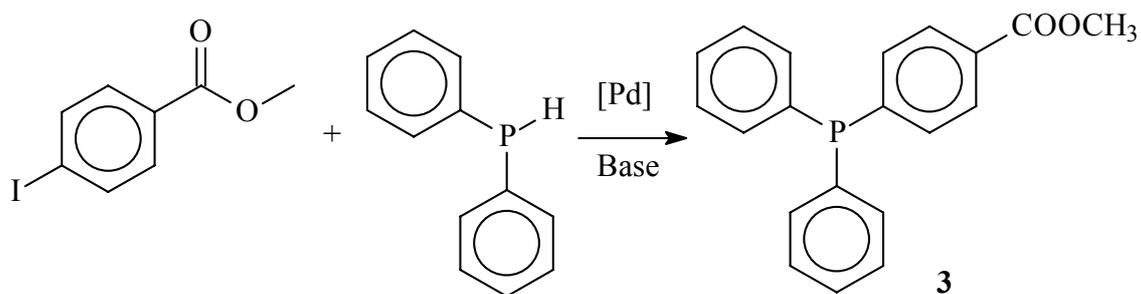


Abbildung 3.8: Alternative Synthese zur Darstellung von **3**.

Die Gesamtausbeute betrug 65 %, sie kann mit Sicherheit durch Optimierung der Synthese noch weiter verbessert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte ebenso wie bei der alternativen Methode keinerlei Nebenprodukte. Da aber hier nur ein Syntheseschritt notwendig war, anstatt der vorher beschriebenen drei Syntheseschritte, wurde die praktische Durchführung um ein Vielfaches vereinfacht.

Es konnte in einem Vorversuch gezeigt werden, daß **3** mit dem Polymer **P1** zur Reaktion gebracht werden kann. Hierzu wurden beide Substanzen miteinander vermengt, und bei 80°C im Feinvakuum erhitzt. Anhand der Kondensation des Destillats mit einer gekühlten Vorlage konnte ausschließlich Methanol als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Dies zeigte, daß die in Abbildung 3.9 dargestellte Reaktion zumindest zum Teil stattfand.

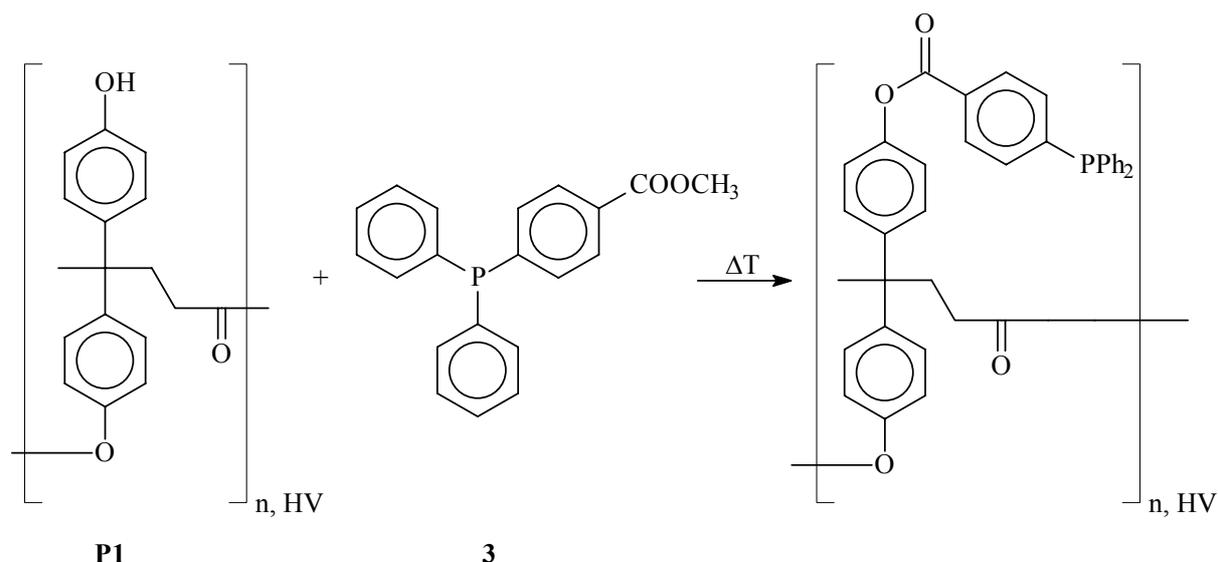


Abbildung 3.9: Umsetzung von **P1** mit **3**.

3.3.2 Synthese von chelatisierenden Liganden für die Arm-first Methode

Weiter wäre es interessant, einen chelatisierenden Liganden für die spätere Hydroformylierung einzusetzen. Die Anforderungen an ein solches Molekül sind fast die gleichen wie für den oben beschriebenen monodentaten Ligand **3**. Ein Ligand mit hervorragenden Chelatisierungseigenschaften ist Bis-1,3-Diphenylphosphinopropan. Ein Derivat hiervon, welches den geforderten Kriterien entspricht, ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

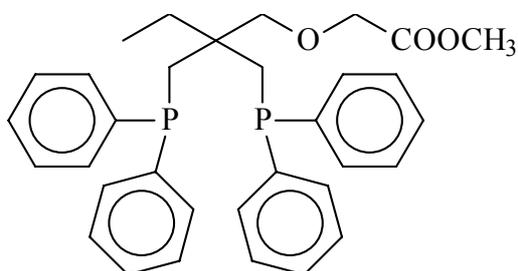


Abbildung 3.10: Chelatisierender Ligand mit einer Methylestergruppe zur Anbindung an Polymer **P1**.

Die Synthese dieser Verbindung gelang in drei Stufen, wobei allerdings bislang nur die erste optimiert worden ist. Das Syntheschema hierzu ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

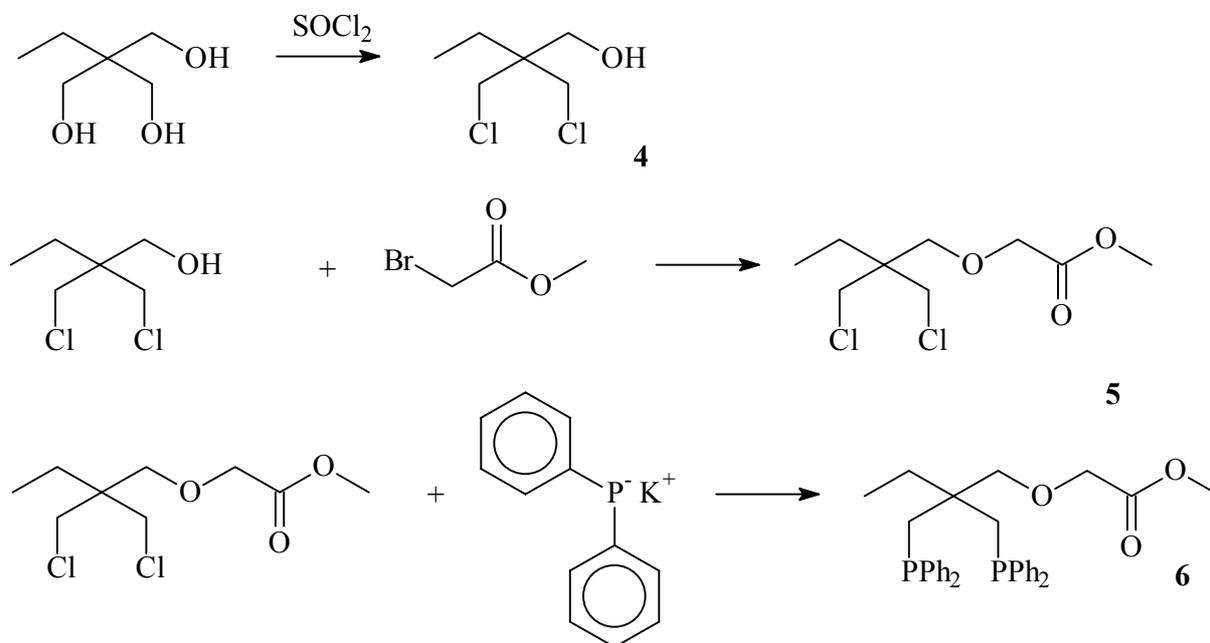


Abbildung 3.11: Syntheschema zur Darstellung eines anknüpfbaren chelatisierenden Liganden.

Die Umsetzung von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan zu 1,1-Bis-(chloromethyl)-1-(hydroxymethyl)-propan (**4**) ist literaturbekannt [107]. Bei der weiteren Umsetzung von (**4**) zu α -(2,2-Bis-(chloromethyl)-but-1-oxy)-essigsäuremethylester (**5**) erwies es sich als wichtig, mindestens einen vierfachen Überschuss an α -Bromessigsäuremethylester zu verwenden, da ansonsten eine intramolekulare Ringbildung unter Abspaltung von HCl zu 2-Chlormethyl-2-ethyl-oxetan stattfinden kann. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

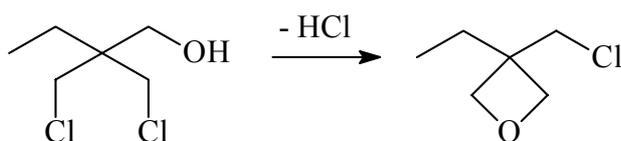


Abbildung 3.12: Bildung des unerwünschten Nebenprodukts 2-Chlormethyl-2-ethyl-oxetan aus **4**.

Die Darstellung von α -(2,2-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-but-1-oxy)-essigsäuremethylester (**6**) gelang durch Umsetzung von **5** mit Kaliumdiphenylphosphid. Die Bildung des gewünschten Produkts konnte zwar $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gut nachvollzogen werden, allerdings muß hier angemerkt werden, daß noch keine befriedigende Methode gefunden wurde, um das Produkt sauber zu isolieren zu können. Aliphatische Phosphine sind sehr oxidationsempfindlich [108] und daher schwer zu handhaben. Bei jedem Reinigungsversuch wurde daher ausschließlich das oxidierte Produkt erhalten.

3.3.3 Polyethylenglykolderivate als hydrophile Seitenarme für die Arm-first Methode

Da bereits gezeigt werden konnte, daß sich Methylestergruppen hervorragend zur Anknüpfung an **P1** eignen, wurde versucht, ein hydrophiles Polymer mit der gleichen Funktionalität am Kettenende zu synthetisieren. Hierbei war es wichtig, daß die Seitenarme kurzkettig sind, da ansonsten die Molmasse des resultierenden Makroliganden zu stark steigen würde.

Einer der einfachsten Vertreter kommerziell verfügbarer kurzkettiger hydrophiler Polymere, ist das Polyethylenglykol (PEG). Desweiteren ist es möglich monofunktionalisierte Derivate des PEG käuflich zu erwerben. Ein Vertreter mit annähernd den erwünschten Eigenschaften ist das monomethylierte Polyethylenglykol mit einer Molmasse von ca. 350 g/mol. Zur Derivatisierung der freien Hydroxygruppe des PEG wurden folgende in Abbildung 3.13 dargestellten Versuche unternommen.

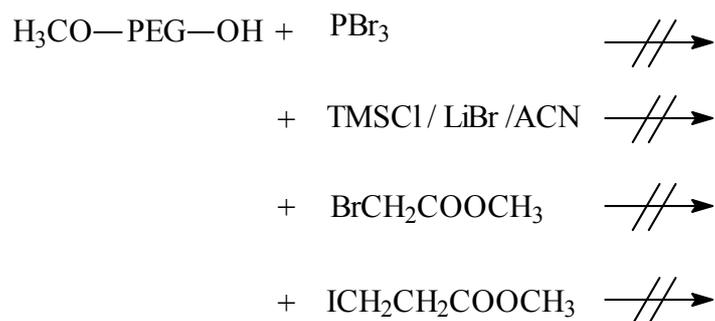


Abbildung 3.13: Versuche $\text{H}_3\text{CO}-\text{PEG}-\text{OH}$ (350 g/mol) zu funktionalisieren.

Da keiner dieser Versuche, trotz breiter Variation der Reaktionsbedingungen, annähernd zum Erfolg führte, mußte auf das PEG verzichtet werden. Statt dessen wurde auf ein anderes funktionalisierbares Polymer zurückgegriffen, das Polyoxazolin.

3.3.4 Polyoxazoline

2-Oxazoline sind fünfgliedrige heterocyclische Iminoether, die sowohl als Monomerbausteine in der Polymerchemie als auch als Schutzgruppenreagenzien in der organischen Chemie Verwendung finden. Die kationische ringöffnende Polymerisation der 2-Oxazoline geht auf die frühen Arbeiten von *Seeliger* [109], *Litt et al.* [110] und *Tomalia* [111] zurück. Mittlerweile vermitteln zahlreiche Übersichtsartikel, einen Einblick in die synthetische Vielfalt der Oxazolinchemie [112-114].

3.3.4.1 Mechanismus der Polymerisation

2-Oxazoline polymerisieren, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, zu Poly(N-acylethylenimiden). Die Polymerisation wird im allgemeinen als lebend eingestuft. Bei jeder Polymerisationsart existiert ein mehr oder weniger komplizierter Initiationschritt, gefolgt von mehreren Wachstumsschritten und mit einem abschließenden Terminierungsschritt.

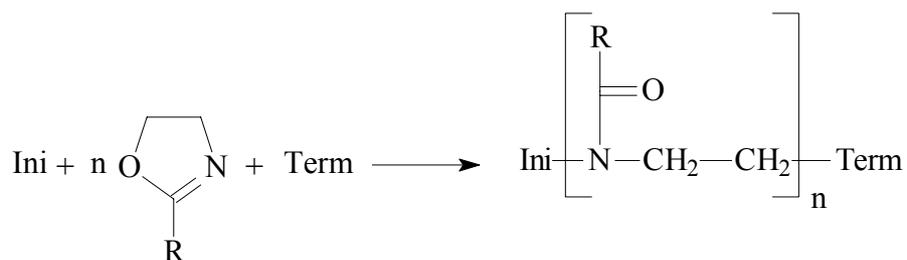


Abbildung 3.14: Schema der Polymerisation von 2-Oxazolinen (Ini = Initiator, Term = Terminationsreagenz).

Geeignete Lösemittel zur Polymerisation von 2-Oxazolinen sind aprotisch-dipolare Substanzen wie z.B. Acetonitril, Benzonitril, Nitromethan und N,N-Dimethylacetamid. Je nach Monomer und Initiator liegen günstige Polymerisationstemperaturen bei 80°C bis 110°C.

INITIIERUNG:

Der erste Schritt zur Polymerisation ist die Initiierung. Als Initiatoren kommen starke Lewis-Säuren (z.B. HClO₄) oder auch starke Alkylierungsmittel (z.B. Triflate) in Frage. Schwache Alkylierungsmittel, wie etwa Benzylhalogenide vermögen, wenn auch etwas schlechter, die Polymerisation von 2-Oxazolinen ebenfalls zu initiieren. Alle zur Initiierung von 2-Oxazolinen befähigten Moleküle haben gemeinsam, daß sie aus dem Oxazolinmonomer ein Oxazoliniumion bilden können. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3.15 verdeutlicht.

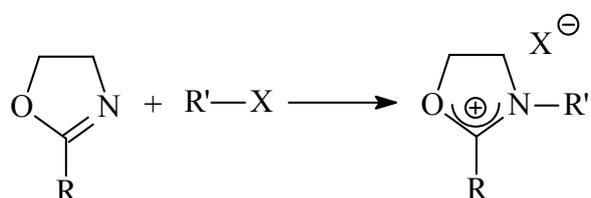


Abbildung 3.15: Initiierung der Polymerisation von 2-Oxazolinen.

Es ist ebenfalls möglich, dieses Initiatorsalz gezielt zu synthetisieren und isolieren, und es dann als Initiator direkt zu verwenden.

KETTENWACHSTUM:

Für die weitere Reaktion existieren zwei Wege, denen unterschiedliche aktive Spezies zugrunde liegen. Da aber diese stets im Gleichgewicht miteinander stehen, laufen gewissermaßen beide Routen gleichzeitig ab.

Im ersten der beiden möglichen Fälle addiert das Oxazoliniumkation ein weiteres Oxazolinmolekül unter Ringöffnung. Das Elektronenpaar des Stickstoffatoms greift dabei das Oxazoliniumkation in 5-Position an, wobei die C-O Bindung gespalten wird. In Abbildung 3.16 ist dieser Mechanismus dargestellt.

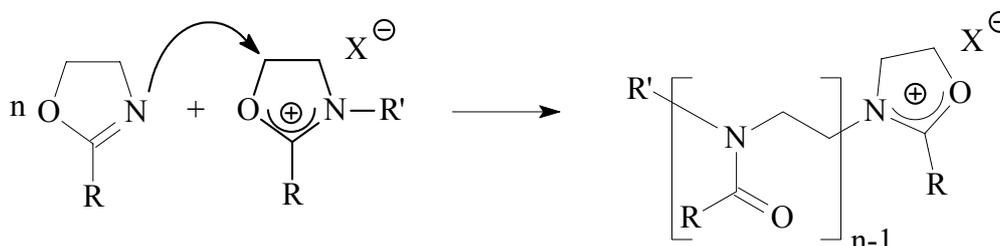


Abbildung 3.16: Kettenwachstum im Falle einer zyklisch-kationischen Spezies.

Im zweiten der möglichen Fälle liegt dem Kettenwachstum kein ionischer, sondern ein kovalenter Mechanismus zugrunde. Hierbei lagert vor der Addition eines weiteren Oxazolinmoleküls das Oxazoliniumkation zunächst nach dem in Abbildung 3.17 dargestellten Gleichgewicht um, bevor es mit weiteren Oxazolineinheiten polymerisiert.

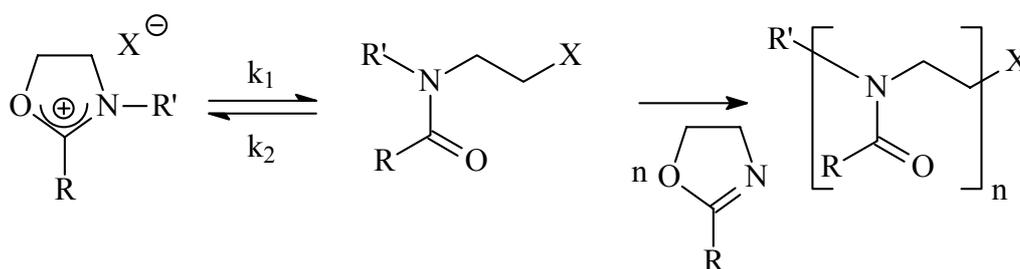


Abbildung 3.17: Umlagerungsgleichgewicht zwischen Oxazoliniumkation und offenkettiger Spezies mit anschließender Polymerisation.

Da nach der Reaktion des Monomers dieselbe Struktureinheit wieder unverändert vorliegt, kann die (nach der ersten Addition) entstandene Spezies erneut mit einem Monomermolekül reagieren. Welche der beiden Möglichkeiten tatsächlich vorliegt, hängt im wesentlichen von der Wahl des Initiators, vom Lösemittel und von der Temperatur ab.

Unabhängig vom Reaktionsmechanismus ist die Triebkraft der Reaktion zum einen die Isomerisierung der reaktiven Iminoetherbindung zur thermodynamisch stabileren Amidbindung [115] und zum anderen die Aufhebung der Ringspannung. Die Reaktionsenthalpie beträgt je nach Monomer, Initiator und Reaktionsbedingungen zwischen 60 kJ/mol und 110 kJ/mol [116].

Sind bei der Polymerisation keine Verunreinigungen, wie z.B. Amine, Carbonsäuren, Alkohole, Wasser usw. zugegen, treten keine Nebenreaktionen auf. Das gilt unter der Voraussetzung, daß das Oxazolin keine reaktiven Gruppen R besitzt, wie z. B. eine Benzylgruppe, was nach der Polymerisation mehr oder weniger stark vernetzte Polymere liefert [117,118].

TERMINATION:

Nachdem sämtliches Monomer abreagiert hat, liegt das reaktive Kettenende unverändert vor. Dieses kann im Sinne einer Termination mit einem (idealerweise) sekundären Amin zur Reaktion gebracht werden. Insbesondere eignet sich Piperidin als Abbruchsreagenz, da es innerhalb kurzer Zeit vollständig mit einem Oxazoliniumkation reagieren kann. Es handelt sich dabei um die in Abbildung 3.18 dargestellte Reaktion.

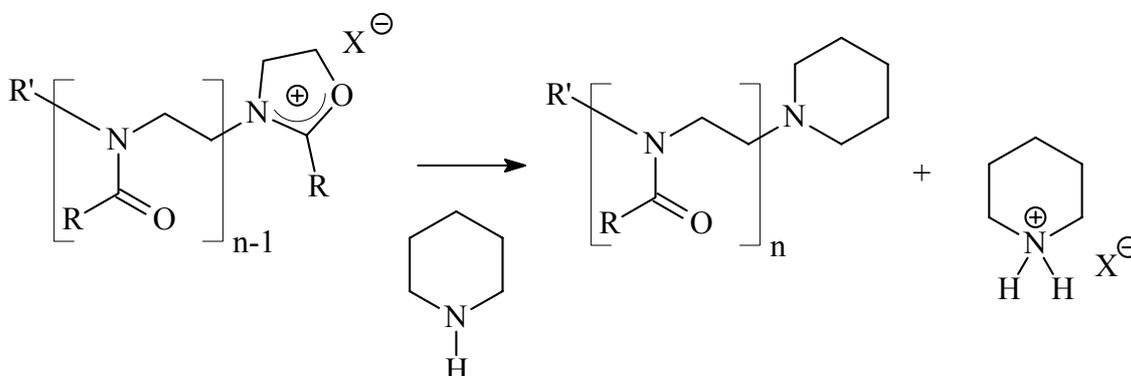


Abbildung 3.18: Abbruch der Polymerisation von 2-Oxazolinen mit Piperidin.

Die Umsetzung des reaktiven Kettenendes mit einem Überschuß an Piperidin führt zur Ringöffnung und zur Bildung eines Piperidiums Salzes. Letzteres kann meist problemlos abgetrennt werden.

Der Abbruch mit Piperidin, oder allgemein mit sekundären Aminen, hat den Vorteil, daß am Kettenende selektiv eine funktionelle Gruppe eingeführt werden kann. Es ist allerdings zu beachten, daß die Terminierung mit Piperidin im Falle des kovalenten Reaktionsmechanismus wenig sinnvoll ist, da aufgrund der wesentlich geringeren Aktivität im Vergleich zum ionischen Kettenende die Abbruchsreaktion meist unvollständig, bzw. unmeßbar langsam stattfindet.

3.3.4.2 Polyoxazoline als hydrophile Seitenarme für die Arm-first Methode

Polyoxazoline können je nach Rest R hydrophil bis hydrophob sein. So sind die Polymere bei R = Methyl und Ethyl wasserlöslich, bei R = Propyl aber bereits in Wasser unlöslich. Das heißt als monomere Bausteine wird auf 2-Methyloxazolin zurückgegriffen, da hiermit die Hydrophilie des resultierenden Polyoxazolins am höchsten ist. Da über die Termination (s. Abschnitt 3.3.4.1) gezielt die zur Reaktion mit den Mizellkern befähigten Funktionalität eingeführt werden soll, muß das Terminationsreagenz neben einer Piperidingruppe (bzw. N-substituierte Piperazingruppe) zusätzlich über eine Methylestergruppe verfügen. Desweiteren sollte der zyklisch-kationische Polymerisationsmechanismus gegenüber dem kovalenten Mechanismus stark begünstigt sein, um eine vollständige Termination gewährleisten zu können.

In Vorversuchen wurden folgende in Abbildung 3.19 dargestellte Terminationsreagenzien bezüglich ihrer Eignung untersucht.

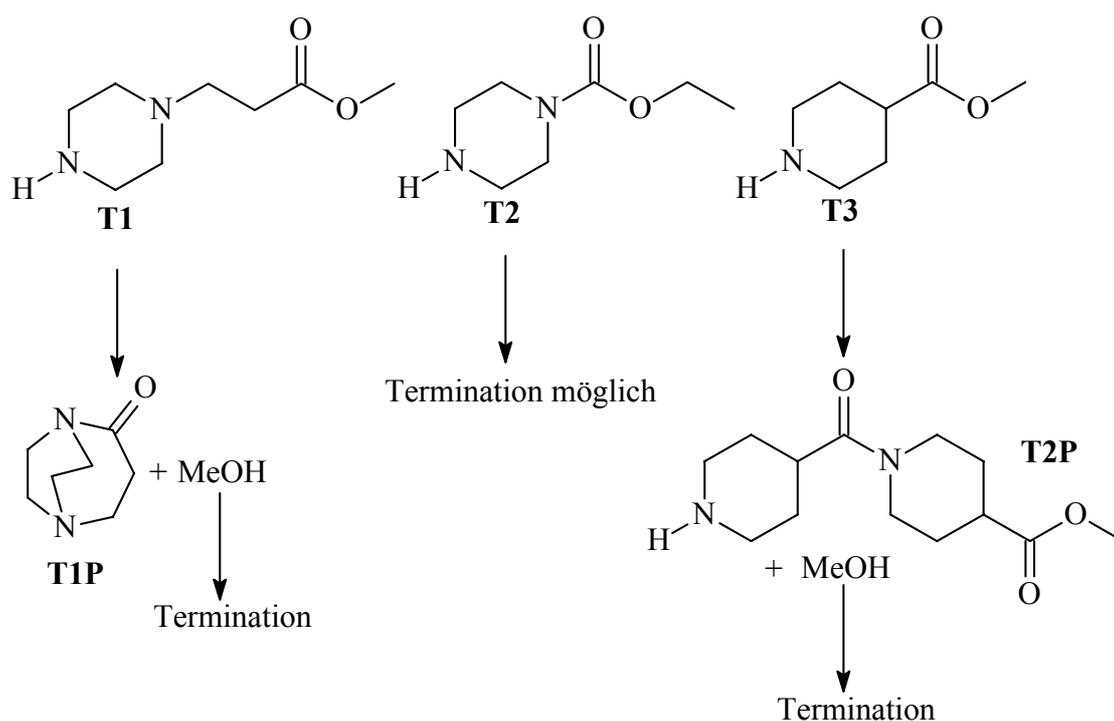


Abbildung 3.19: Auswahl verschiedener Terminationsreagenzien.

TERMINATION MIT β -N-PIPERAZIN-PROPIONSÄUREMETHYLESTER (**T1**):

T1 ist käuflich nicht zu erwerben, kann aber aus Piperazin und Acrylsäuremethylester problemlos mit einer Ausbeute von 43 % synthetisiert werden. Zur Terminierung mit **T1** wurde 2-Methyloxazolin unter Verwendung von Methyltriflat als Initiator polymerisiert und anschließend, bezogen auf den Initiator, die zweifache Menge **T1** zugegeben und einige Stunden bei 85°C gerührt. Als Lösemittel wurde Acetonitril gewählt. Das Polymer wurde nach Standardmethoden gereinigt [84]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymeren konnten keine Piperazinsignale nachgewiesen werden.

Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist in Abbildung 3.19 angedeutet. **T1** wird nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur trüb, d.h. das Terminationsreagenz **T1** ist nicht stabil. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer nicht frisch destillierte Probe ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

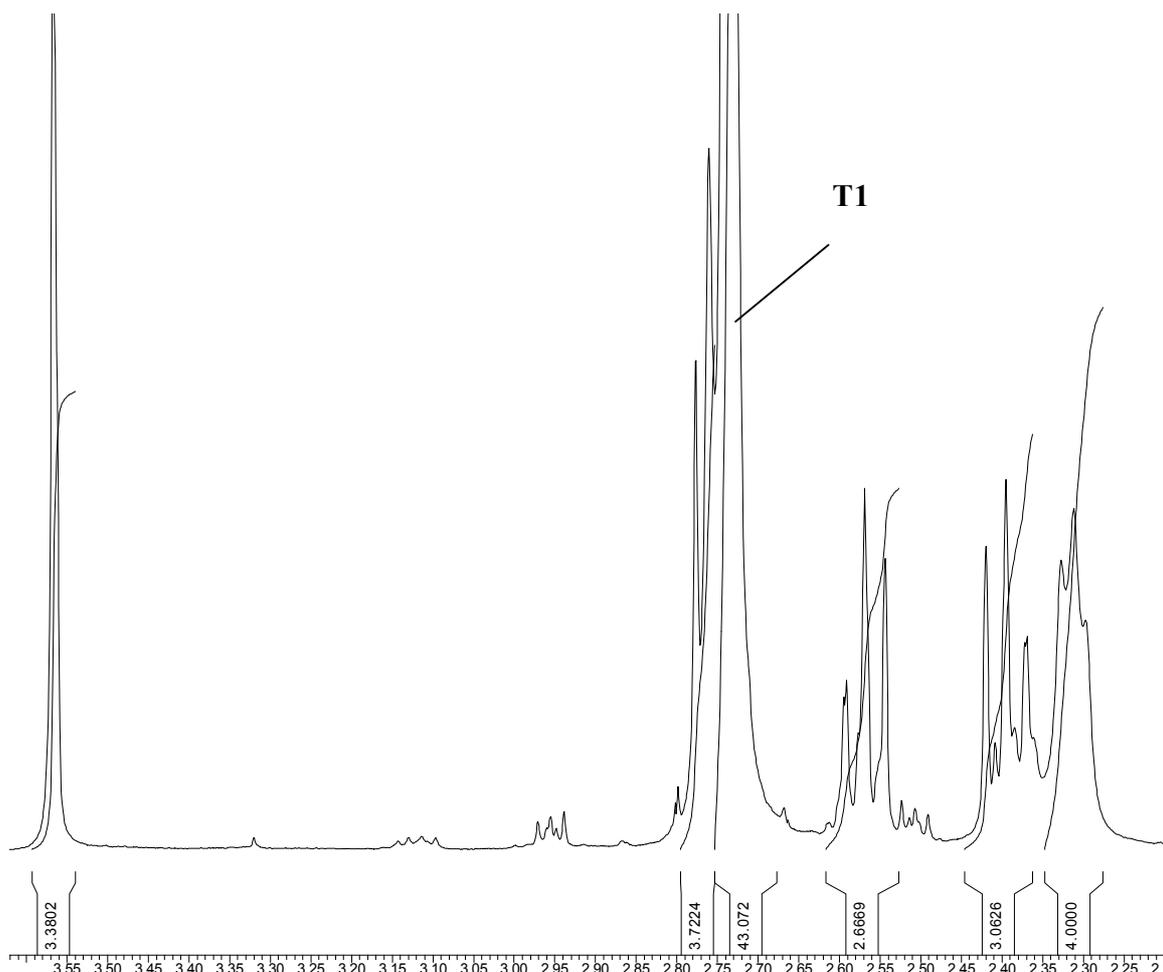


Abbildung 3.20: ^1H -NMR-Spektrum von nicht frisch destilliertem **T1**.

Das in Abbildung 3.20 abgebildete Spektrum zeigt deutlich Verunreinigungen auf; es ist offensichtlich, daß mehr als nur eine Spezies vorliegt. Ein mögliches Zerfallsprodukt von **T1** ist in Abbildung 3.19 als **T1P** dargestellt. **T1P** müßte im ^1H -NMR-Spektrum ein komplexes Kopplungsmuster mit den Integralintensitäten 4 : 4 : 2 : 2 ergeben. Das in Abbildung 3.20 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Kopplungsmuster mit den Signalintensitäten 3,7 (2,8 ppm) : 2,7 (2,6 ppm) : 3,1 (2,4 ppm) : 4,0 (2,3 ppm). Das intensive Signal bei 2,7 ppm ist dem Piperazinring in **T1** zuzuordnen. In Anbetracht der Tatsache, daß noch weitere Verunreinigungen zugegen sein dürften, ist die Ähnlichkeit der Signalintensitäten relativ gut. Mit der Bildung von **T1P**, muß zwangsläufig auch Methanol entstanden sein, welches im oben dargestellten ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.20) bei ca. 3,6 ppm zu sehen ist. Die Signalintensität beträgt hier annähernd drei, was bedeutet,

daß ebensoviel **T1P** wie Methanol entstanden sein muß. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist mit Sicherheit kein vollständiger Beweis für den vorgeschlagenen Zerfall von **T1**. Hierzu müßte z.B. **T1P** aus **T1** isoliert werden.

Die Bildung von Methanol ist insofern von Bedeutung, als Methanol in einer basischen Umgebung ebenfalls die Polymerisation von 2-Oxazolinen terminieren kann. Somit führt die Terminierung mit **T1** nicht zum gewünschten einheitlich funktionalisierten Polymethyloxazolin.

Daher ist es nicht verwunderlich, daß dennoch durchgeführte Versuche zur Kopplung dieser Seitenarmepolymeren mit **P1** nicht zum gewünschten Pfropfprodukt führten.

TERMINATION MIT N-PIPERAZINCARBONSÄUREETHYLESTER (**T2**):

T2 ist käuflich zu erwerben und ist im Gegensatz zu **T1** stabil. Die Terminierung der 2-Methyloxazolinpolymerisation ist, wie das in Abbildung 3.21 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, mit **T2** möglich.

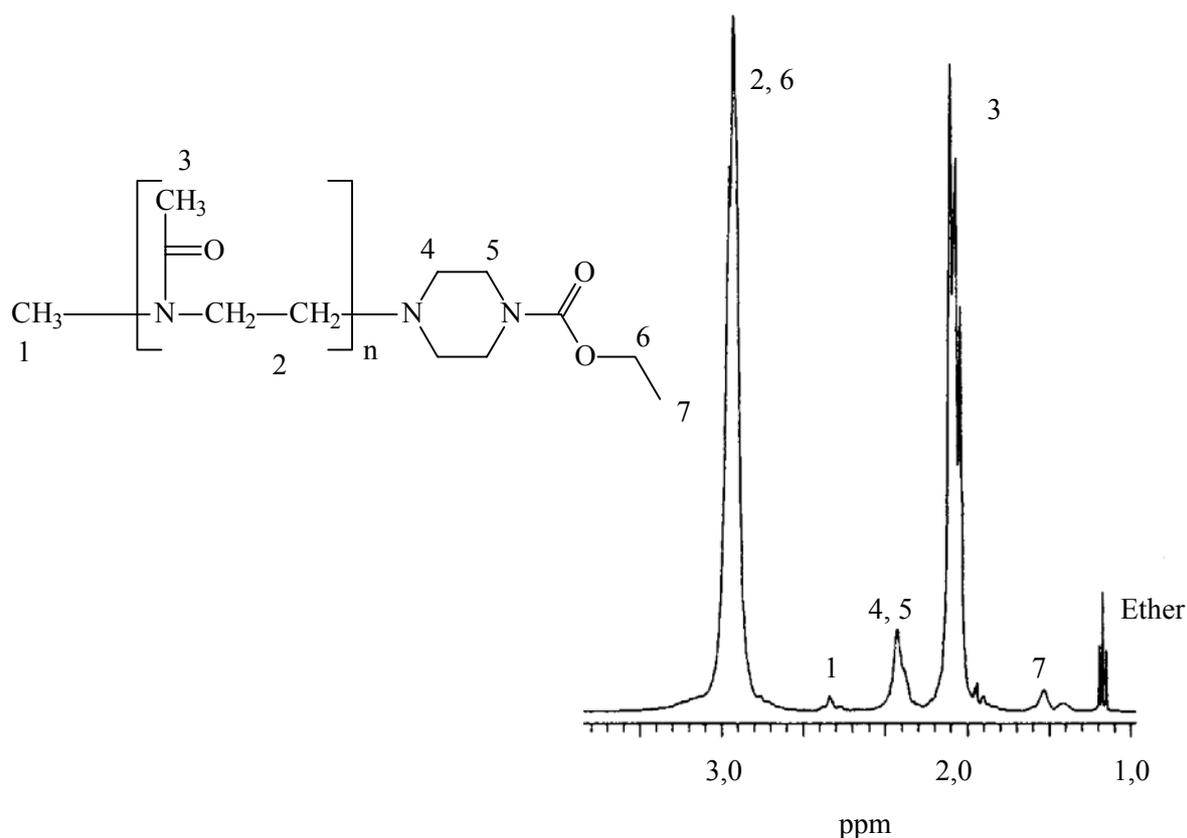


Abbildung 3.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit **T2** terminierten Polymethyloxazolins.

Die terminale Piperazingruppe ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gut zu erkennen, die einzelnen Peaks können, wie in Abbildung 3.21 dargestellt, zugeordnet werden.

Es stellte sich aber heraus, daß **P1** mit diesem funktionalisierten Polymer aus bisher ungeklärten Gründen nicht zu reagieren vermochte. Die Ethylestergruppe müßte aufgrund ihrer Reaktivität mit den freien Hydroxygruppen von **P1** zur Reaktion gebracht werden können. Da es sich aber hier um eine polymeranaloge Reaktion handelt, kann erwartet werden, daß die Reaktionsdauer ansteigt. Selbst im Falle einer Reaktionsdauer von 14 Tagen im Grobvakuum bei 80°C führte jedoch zu keiner im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachvollziehbaren Reaktion.

TERMINATION MIT 4-PIPERIDINCARBONSÄUREMETHYLESTER (**T3**):

T3 ist ebenfalls käuflich zu erwerben und im Gegensatz zu **T1** stabil. Wie bei der Verwendung von **T1** konnte keine spezifische Terminierung beobachtet werden. Eine intramolekulare Zyklisierung dürfte aufgrund der hohen Ringspannung des resultierenden Cyclus auszuschließen sein. Es ist anzunehmen, daß **T3** in einer Dimerisierungsreaktion unter Bildung von **T3P** (s. Abbildung 3.19) Methanol abspaltet, welches seinerseits zum Kettenabbruch bei der 2-Methyloxazolinpolymerisation führen kann. Dieses wurde jedoch nicht näher untersucht.

3.3.5 Verwendung von hochverzweigten Polymeren zur Terminierung der 2-Methyloxazolinpolymerisation

Da die Terminierung mit den Kupplungsreagenzien **T1**, **T2**, **T3** nicht zum gewünschten Erfolg führte, wurde im weiteren versucht, direkt hochverzweigte Polymere als Abbruchsreagenzien zu verwenden. Das resultierende Copolymer hätte dann bereits die Struktur einer unimolekularen Mizelle. Über das Verhältnis der eingesetzten Stoffmengen von Terminationsreagenz und Polymethyloxazolin könnte die Anzahl der noch zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen am hochverzweigten Polymer eingestellt werden, um eine spätere Umsetzung mit dem Ligand **3** zu ermöglichen.

3.3.5.1 Terminierung mit P1

P1 vermag die Polymerisation von 2-Methyloxazolin nicht zu terminieren. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen war es zweckmäßig, diese Versuche in N,N-Dimethylacetamid durchzuführen. In diesem Lösemittel ist eine Oxazolinpolymerisation möglich, so daß es als inert bezüglich den Kupplungsversuchen eingestuft wurde. Variiert wurden Temperatur (85°C bis 120°C) und Reaktionsdauer (bis 5 Tage). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

3.3.5.2 Alternativer hochverzweigter Polyester zur Terminierung der Polymerisation von 2-Methyloxazolin

Carbonsäuren können, im Gegensatz zu Phenolen, die Polymerisation von Oxazolinen terminieren. Daher erschien es zweckmäßig, ein Polymer mit freien Carbonsäuregruppen zu synthetisieren. Ein synthetisch leicht zugängliches Polymer mit freien Carbonsäuregruppen ist das Polykondensat aus 5-Acetoxyisophthalsäure (**M2**). Das Monomer **M2** kann käuflich nicht erworben werden, kann aber problemlos durch Reaktion von Essigsäureanhydrid mit 5-Hydroxyisophthalsäure erhalten werden. Diese Acetylierungsreaktion ist schematisch in Abbildung 3.22 dargestellt.

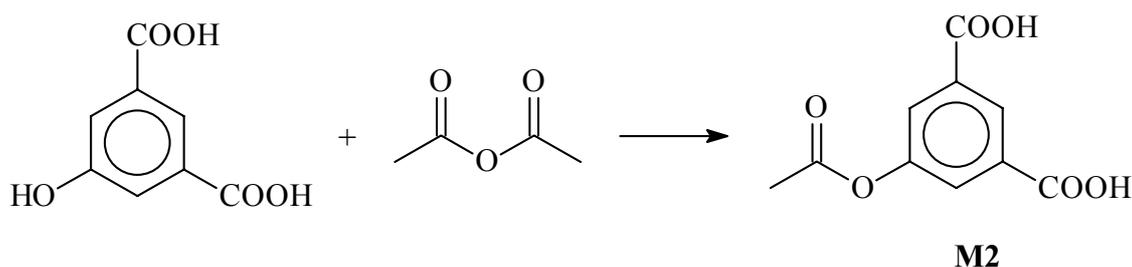


Abbildung 3.22: Acetylierung von 5-Hydroxyisophthalsäure.

Diese Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 94 %. Es sind weder NMR-spektroskopisch noch mittels Dünnschichtchromatographie Verunreinigungen zu erkennen.

Die Polykondensationsreaktion von **M2** ist schematisch in Abbildung 3.23 dargestellt.

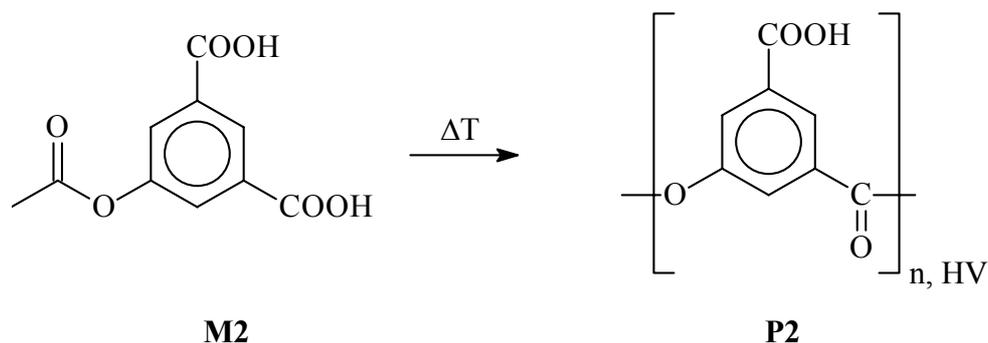


Abbildung 3.23: Polykondensation von **M2** zu **P2**.

Die Polykondensation von **M2** zu **P2** gelingt bei 250°C und mit einer Ausbeute von 90 %.

Sämtliche Versuche, die Polymerisation von 2-Methyloxazolin selektiv mit **P2** zu terminieren schlugen jedoch fehl. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen wurde auch hier auf N,N-Dimethylacetamid als Lösemittel zurückgegriffen. Es konnte mittels GPC keine Pfropfung nachgewiesen werden. Variiert wurden Temperatur (bis 120°C) und Reaktionsdauer (3 Tage). Ein möglicher Grund für das Scheitern dieser Reaktion ist, daß zur Terminierung mit **P2** keine starke Base wie z.B. DBU (1,8-Diazabicyclo [5.4.0.] -7-undecen) oder Triethylamin zugesetzt wurde [119].

Der Theorie nach müßte eine derartige Terminierungsreaktion, wenn auch langsam, möglich sein. Denkbar ist auch, daß aufgrund der schweren Zugänglichkeit der polymeren Carbonsäuregruppe noch höhere Reaktionstemperaturen und eine längere Reaktionsdauer notwendig sind.

3.3.5.3 Hochverzweigte Strukturen mit freien aromatischen Aminfunktionalitäten

Amine sind bekanntermaßen ebenfalls befähigt, die Polymerisation von 2-Methyloxazolin zu terminieren. Aufgrund dessen wurde folgendes, in Abbildung 3.24 dargestellte Monomer synthetisiert.

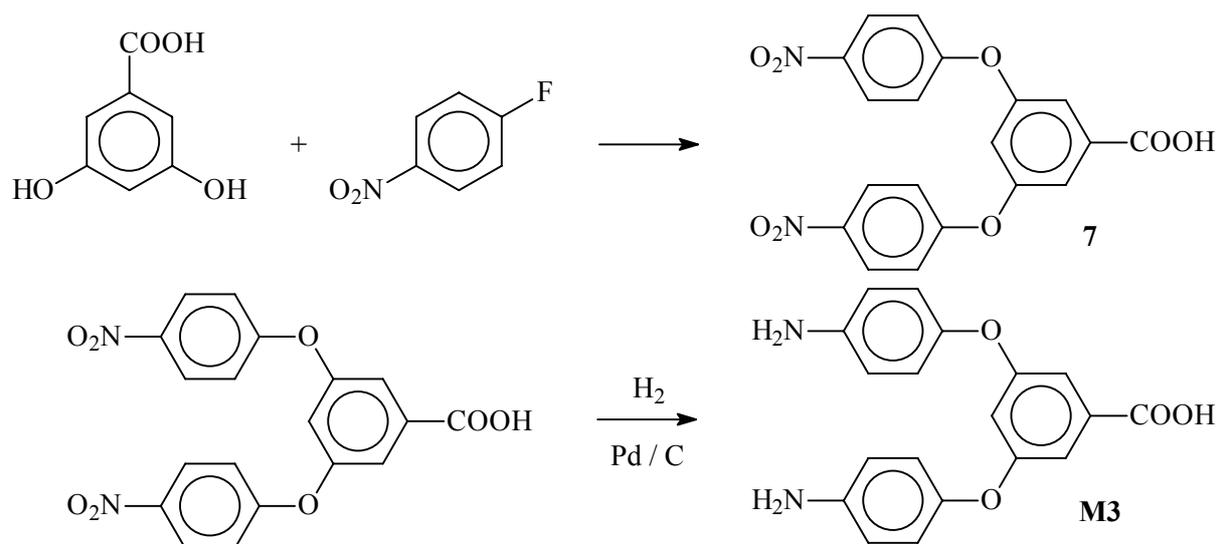


Abbildung 3.24: Synthese von **M3** zur Darstellung eines hochverzweigten Polymers mit freien Aminfunktionalitäten.

Die Darstellung von 3,5-Bis-(p-nitrophenyl-yloxy)-benzoesäure (**7**) aus p-Fluornitrobenzol und 3,5-Dihydroxybenzoesäure gelang problemlos mit einer Ausbeute von 88 %. Anschließend konnte **7** mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle als Katalysator selektiv zu 3,5-Bis-(p-aminophenyl-yloxy)-benzoesäure (**M3**) mit einer Ausbeute von 96 % reduziert werden.

Der Abbruch der Polymerisation von 2-Methyloxazolin direkt mit **M3** gelang jedoch nicht. Es konnte im 1H -NMR-Spektrum keine Umsetzung nachgewiesen werden, so daß angenommen wurde, daß das Polykondensat aus **M3** ebenfalls nicht in der Lage ist, die Polymerisation von 2-Methyloxazolin zu terminieren.

3.3.5.4 Hochverzweigte Strukturen mit freien aliphatischen Aminfunktionalitäten

Ein aromatisches Amin ist -einigen Vorversuchen nach zu urteilen- nicht in der Lage die Polymerisation von 2-Methyloxazolin zu terminieren. Daher wurde im weiteren versucht, ein hochverzweigtes Polymer mit freien aliphatischen Aminfunktionalitäten zu synthetisieren. Synthesen für solche Polymere sind laut Literaturrecherche nicht bekannt. Bekannt ist hingegen die in Abbildung 3.25 mit (**A**) gekennzeichnete Verbindung [120] zur Synthese von hochverzweigten Polymeren.

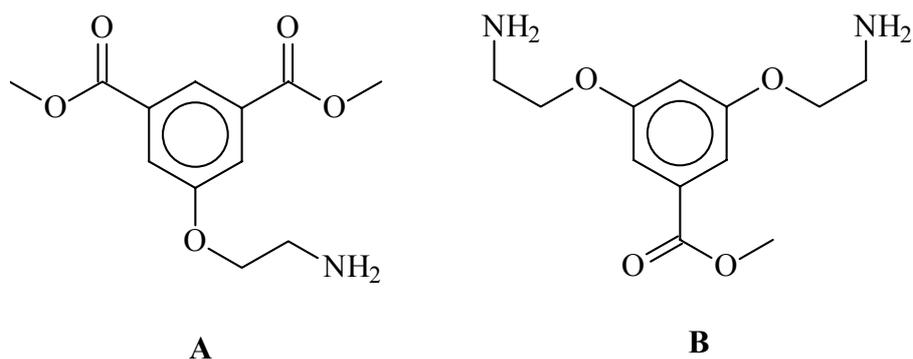


Abbildung 3.25: **A** Literaturbekanntes Monomer; **B** Zielmonomer zur Darstellung eines aminfunktionalisierten hochverzweigten Polymers.

In Anlehnung an Struktur **A** wurde versucht, Struktur **B** zu synthetisieren. Der erste Teil der Synthese ist in Abbildung 3.26 dargestellt.

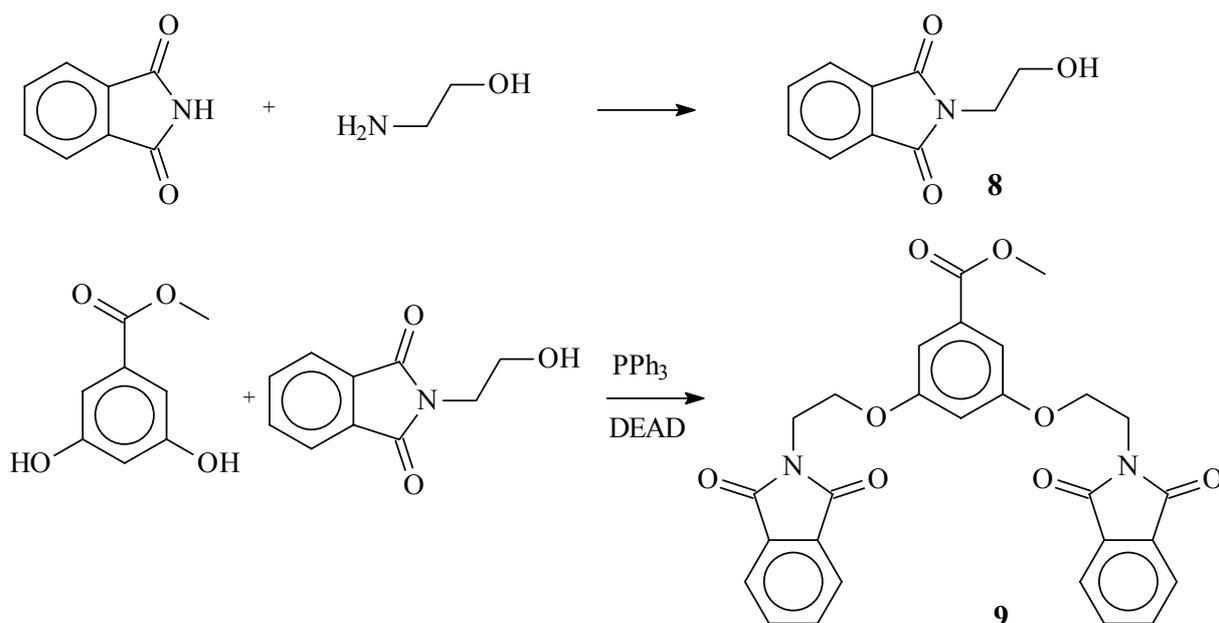


Abbildung 3.26: Syntheschema von *N*-(Hydroxyethyl)-phthalimid (**8**) und 3,5-Bis-(ethoxyphthalimido-yloxy)-benzoesäure-methylester (**9**).

Die Synthesen verliefen mit zufriedenstellenden Ausbeuten (97 % für **8** bzw 67 % für **9**) und waren problemlos durchzuführen. Da die Synthese von **9** nicht optimiert wurde, ist es mit Sicherheit möglich, die Reaktionsführung und damit die Ausbeute

zu verbessern. Im weiteren Verlauf wurde folgende in Abbildung 3.27 dargestellte Reaktion durchgeführt.

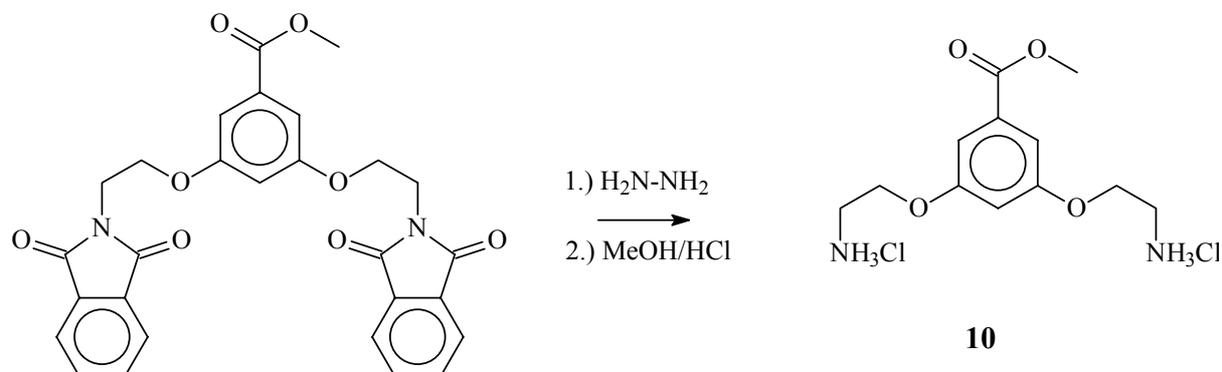


Abbildung 3.27: Synthese von 3,5-Bis-(2-Aminoethoxy-hydrochlorid-yloxy)-benzoesäure-methylester (**10**) aus **9**.

Die Synthese war aufwendig und verlief mit einer Ausbeute von 56 %. Erstaunlich war aber die Tatsache, daß aus **10** das freie Amin nicht gewonnen werden konnte. Dieses Phänomen liegt darin begründet, daß aufgrund der hervorragenden Wasserlöslichkeit des Amins extraktive Methoden nicht zur Abtrennung des gewünschten Produkts herangezogen werden können. Desweiteren darf die wäßrige Lösung nicht zu stark basisch werden, da ansonsten die Methylesterfunktionalität hydrolysiert wird.

Da sämtliche durchgeführten Versuche mit der „arm-first“-Methode nicht zum gewünschten Pfropfprodukt führten, wurde auf die „core-first“-Methode ausgewichen.

3.4 Core-first Methode

Bei der „core-first“ Methode wird zuerst der Kern aufgebaut und anschließend werden die hydrophilen Seitenarme aufgebaut. Das heißt in diesem Fall mußte zuerst ein hochverzweigtes Polymer in einen Makroinitiator umgewandelt werden. Für die hydrophilen Seitenarme wurde auch hier polymeres 2-Methyloxazolin gewählt, da aufgrund des lebenden Charakters der Polymerisation unerwünschte Übertragungsreaktionen auszuschließen sind.

3.4.1 Darstellung eines Makroinitiators aus P1

Initiatoren für die Polymerisation von Oxazolinen sind z.B. Trifluormethansulfonsäure, p-Methyltoluolsulfonsäure oder Alkylhalogenide. Mit Hilfe der Benzylhalogenide ergibt sich eine einfache Möglichkeit, einen gewünschten Makroinitiator zu synthetisieren.

Die freien Hydroxylgruppen am Polymer **P1** sind reaktiv gegenüber z.B. Carbonsäurechloriden. Es bedarf somit eines difunktionellen Moleküls, welches zum einen eine Carbonsäurechloridgruppe trägt und zum anderen eine Benzylhalogenidgruppe. Eine käuflich zu erwerbende Verbindung die diesen Anforderungen entspricht, ist z.B. 3-Chlormethylbenzoylchlorid. Die gewünschte Modifizierung des Polymers **P1** ist in Abbildung 3.28 dargestellt.

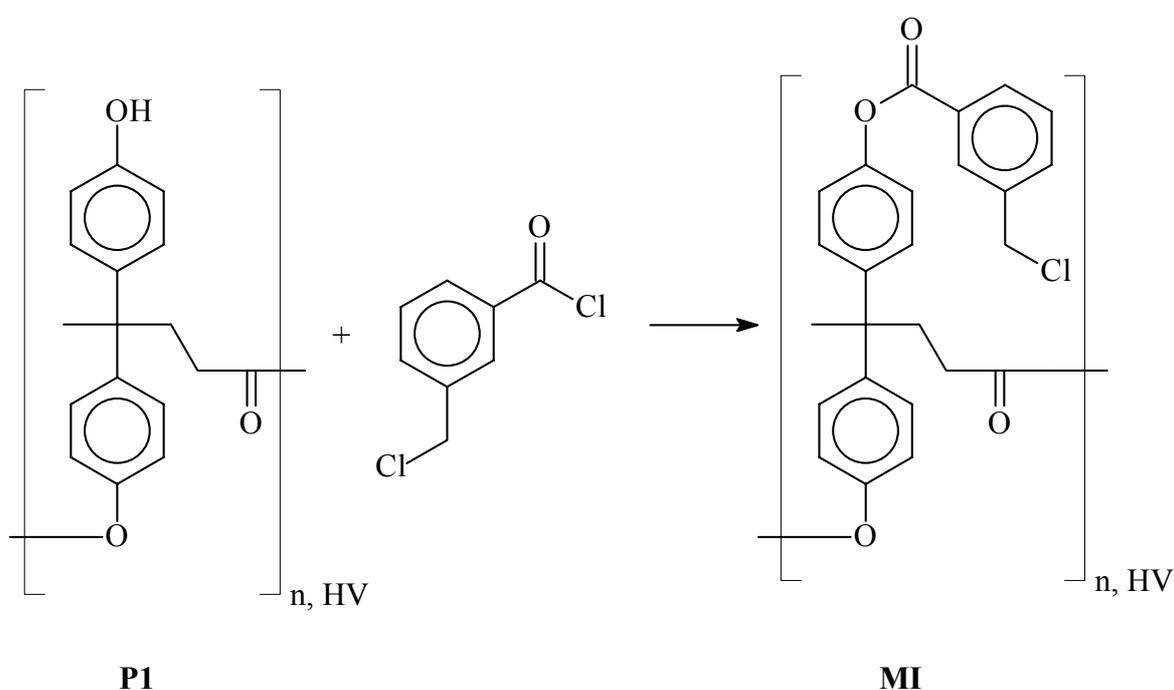


Abbildung 3.28: Modifizierung von **P1** zum Makroinitiator **MI**.

Die Umsetzung von **P1** mit 3-Chlormethylbenzoylchlorid zum Makroinitiator **MI** wurde bereits von *R. Weberskirch* durchgeführt [84]. Er konnte ferner zeigen, daß der synthetisierte Makroinitiator zur Polymerisation von 2-Methyloxazolin befähigt ist.

Die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren zeigen die erfolgreiche Bildung des Makroinitiators anhand zusätzlicher Singulets bei 4,65 ppm bzw. 46,3 ppm, die jeweils der -CH₂Cl

Gruppe zuzuordnen sind. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Verschwinden der Signale der Hydroxylgruppe bei 9,25 und 9,18 ppm) und den Chlorgehalt (berechnet: 8,40 %, gefunden: 8,86 %) des Produkts zufolge ist die Umsetzung quantitativ. Abbildung 3.29 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **MI**.

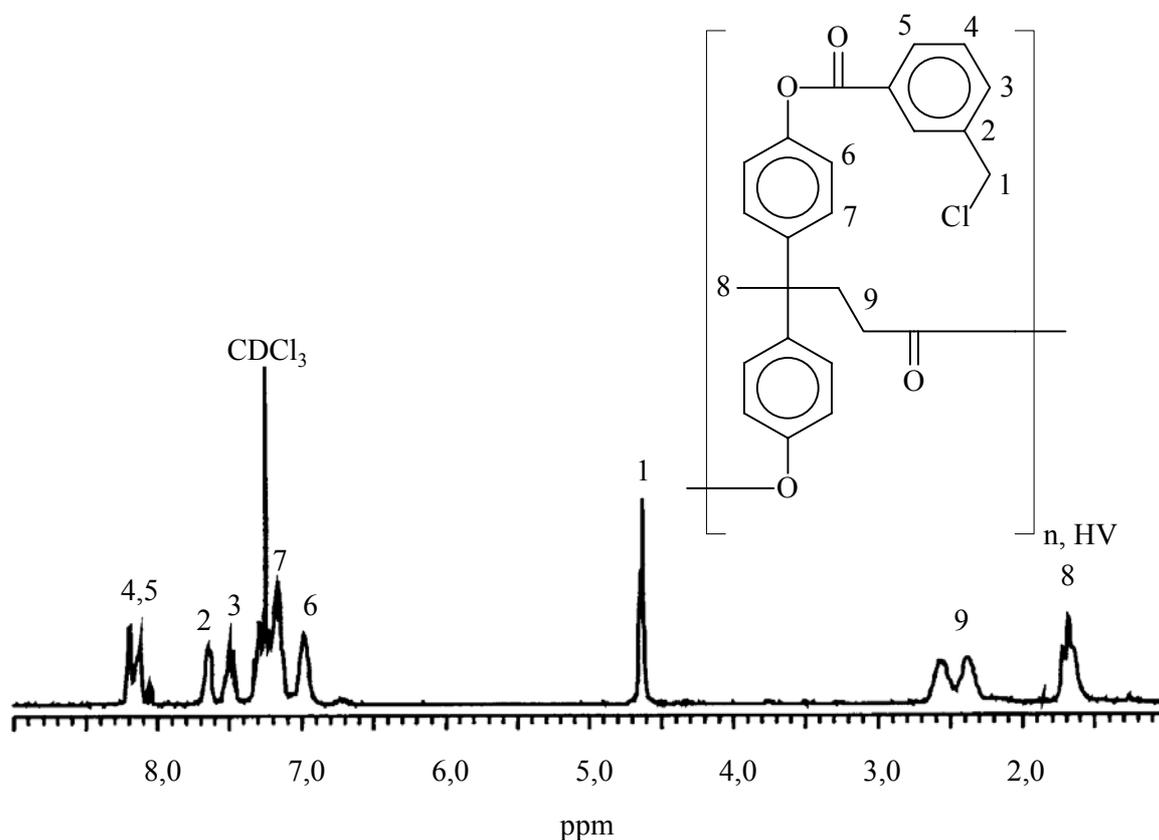


Abbildung 3.29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **MI**.

3.4.2 Einführung von Phosphinliganden

Neben der Möglichkeit 2-Methyloxazolin auf **MI** aufzupropfen, muß noch ein Weg gefunden werden, einen oder mehrere Phosphinliganden kovalent an die „fertige“ unimolekulare Mizelle anzuknüpfen. In Abbildung 3.30 sind die verschiedenen Positionierungsmöglichkeiten schematisch dargestellt.

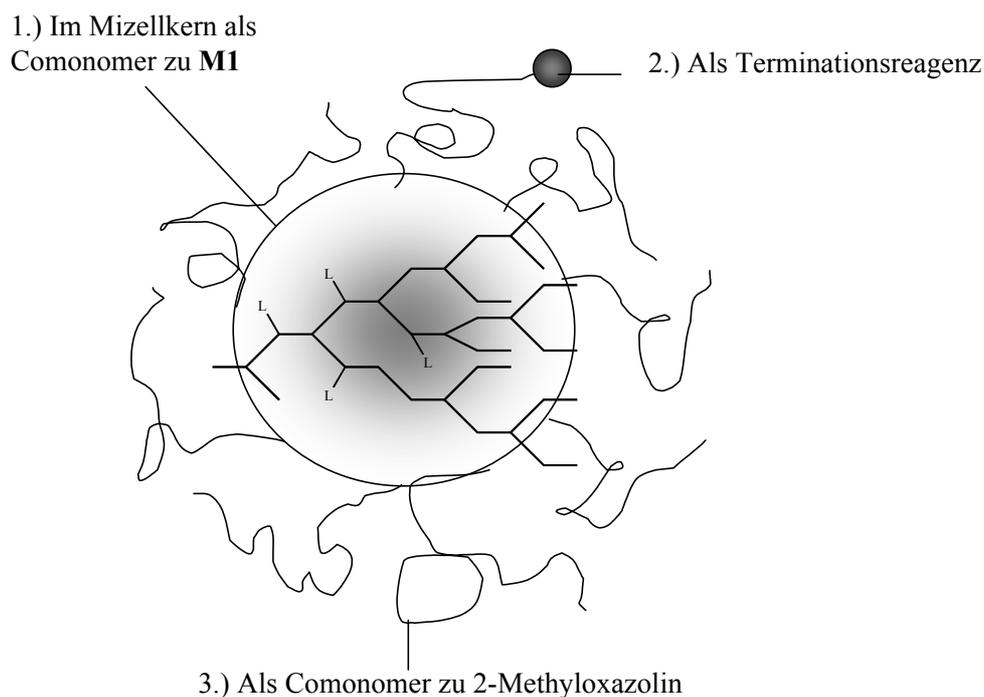


Abbildung 3.30: Positionierungsmöglichkeiten der Phosphinliganden in der unimolekularen Mizelle.

3.4.2.1 Positionierung im Mizellkern

Eine Möglichkeit die Liganden im Mizellkern zu positionieren ist **M1** mit einem Phosphinligand zu cokondensieren. Das entsprechende Triphenylphosphinderivat müsste somit -um als Comonomer zu dienen- zwei phenylische Hydroxygruppen tragen. Ein Molekül das diesen Anforderungen entspricht, ist Bis-(p-hydroxyphenyl)phenylphosphin. Das Syntheschema zur Darstellung der Vorstufe ist in Abbildung 3.31 dargestellt.

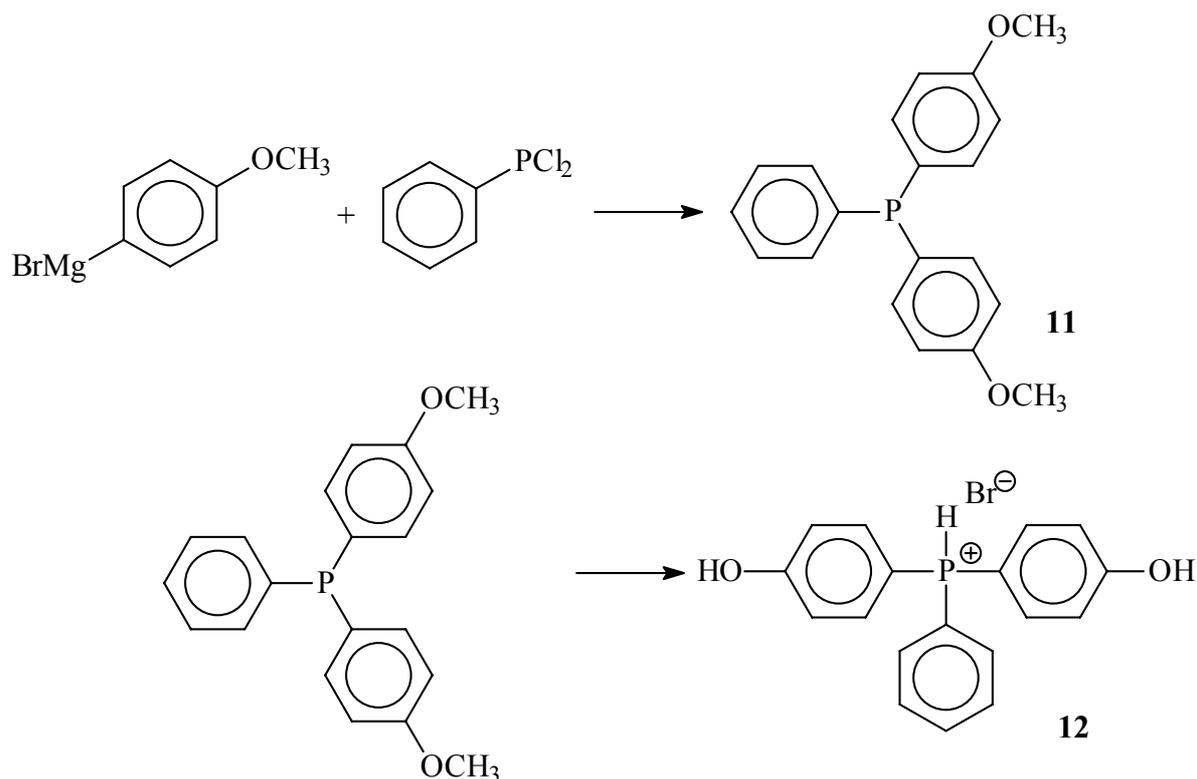


Abbildung 3.31: Syntheschema zur Darstellung der Vorstufe von Bis-(p-hydroxyphenyl)phenylphosphin.

Die Synthese von Bis-(p-methoxyphenyl)phenylphosphin (**11**) gelang mit einer Ausbeute von 75 %. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte im Produkt keinerlei Hinweise auf Nebenreaktionen. Die weitere Umsetzung von **11** mit wäßriger HBr führte zu Bis-(p-Hydroxyphenyl)-phenylphosphin-hydrobromid (**12**), der Vorstufe des gewünschten Produkts. Auch hier waren keinerlei Hinweise auf Nebenreaktionen oder nicht abtrennbare Nebenprodukte vorhanden. Die Umsetzung mit verschiedenen Basen, d.h. die Deprotonierung von **12** führte in keinem Falle zum gewünschten Produkt in sauberer, isolierter Form. Erhalten wurden nur Öle mit unterschiedlichen Reinheitsgraden. Da aber zur Copolykondensation sehr saubere Produkte benötigt werden, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

3.4.2.2 Positionierung am terminalen Ende

Die Positionierung am terminalen Ende ist nicht abwegig. Polymethyloxazolin ist ein sehr flexibles Polymer. Somit ist es durchaus denkbar, daß sich die Kette derart

faltet, daß das hydrophobe triphenylphosphin-derivatisierte terminale Ende zum Mizellkern hin zeigt. Zur Verdeutlichung dient Abbildung 3.32.

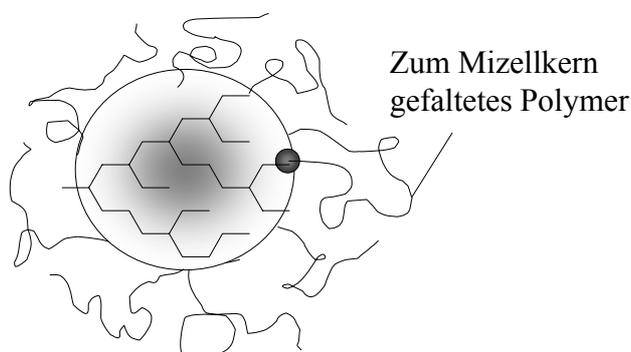


Abbildung 3.32: Faltung eines am terminalen Ende funktionalisierten Polymers zum Mizellkern hin.

Wie bereits mehrfach angesprochen, eignen sich Piperazine oder auch Piperidine zur Terminierung der Polymerisation von 2-Methyloxazolin. Das Zielmolekül müßte demnach eine Funktionalität zur Terminierung und zusätzlich eine Triphenylphosphin Gruppe tragen. Der Syntheseweg zu einem Molekül, welches diesen Anforderungen entspricht, ist in Abbildung 3.33 schematisch dargestellt.

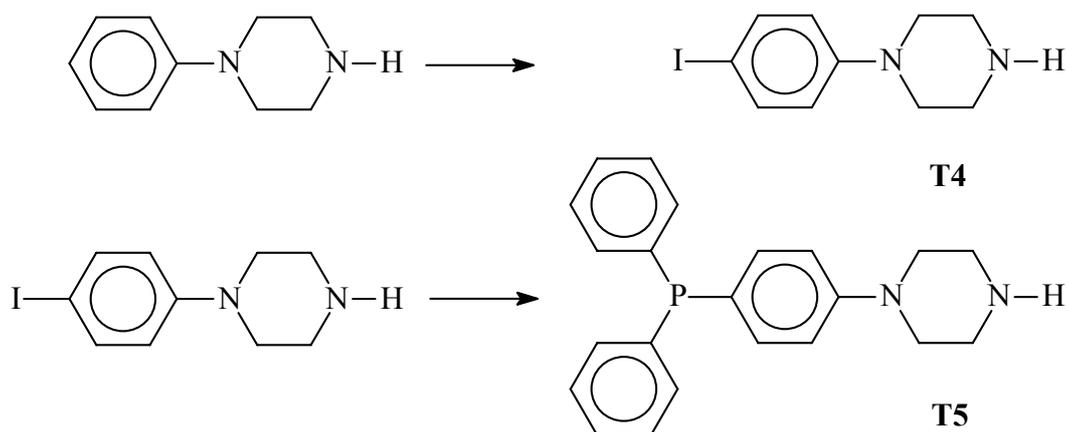


Abbildung 3.33: Syntheschema zur Darstellung von *N*-(4-Diphenylphosphino-phenyl)-piperazin (**T5**).

Die Darstellung verlief über 4-(4-Iodophenyl)piperazin (**T4**) als Zwischenstufe. Diese Synthese ist literaturbekannt [121] und verlief wie beschrieben mit einer Ausbeute

von 70 %. Allerdings waren die Phasentrennungen bei der extraktiven Abtrennung der Nebenprodukte zeitintensiv. Die weitere Umsetzung von **T4** zu N-(4-Diphenylphosphinophenyl)-piperazin **T5** verlief zwar glatt, das entstandene Produkt konnte aber nicht von den Nebenprodukten abgetrennt werden.

In einem Vorversuch wurde **T5** zur Terminierung der Polymerisation von 2-Methyloxazolin herangezogen. Allerdings konnte **T5** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts nicht nachgewiesen werden. Aufgrund dessen muß angenommen werden, daß die entstandenen Nebenprodukte bei der Terminierung stören. Eine gezielte Einführung der Terminierungsgruppe **T5** in die unimolekulare Mizelle ist nicht gelungen.

3.4.2.3 Positionierung in der Polyoxazolinke Kette

Zum Einbau von Phosphaneinheiten in die Grenzschicht zwischen dem Kern von **MI** und der hydrophilen Seitenkette wurde folgende Strategie verfolgt: **MI** wurde equimolar (bezogen auf die Wiederholungseinheit) mit einem Oxazolinderivat zur Reaktion gebracht, welches zusätzlich einen Phosphanliganden trägt. Eine eventuell geeignete Verbindung ist in Abbildung 3.34 dargestellt.

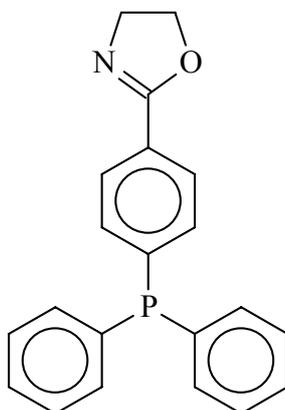


Abbildung 3.34: Oxazolin mit Ligandenfunktionalität.

Im weiteren Verlauf der Synthese der unimolekularen Mizelle wurden Polymethyloxazolin Seitenarme aufgebaut. Die hierbei entstandene unimolekulare Mizelle sollte demnach die in Abbildung 3.35 schematisch dargestellte Struktur besitzen.

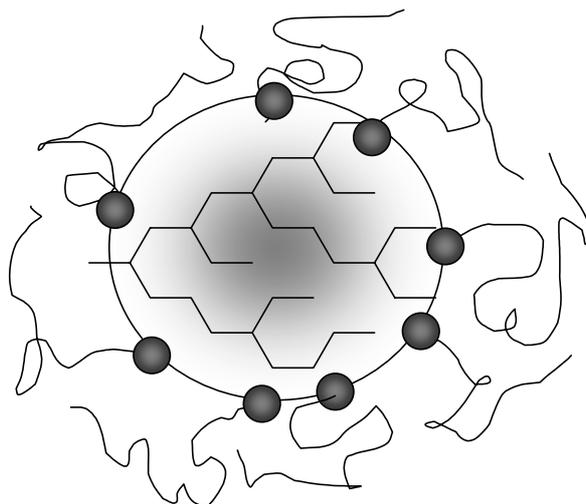


Abbildung 3.35: Unimolekulare Mizelle mit Positionierung der Ligandfunktionalitäten an der Mizellkernoberfläche.

Hier ergäbe sich jedoch folgendes Syntheseproblem: *P. Persigehl* [122] konnte zeigen, daß Triphenylphosphine gegenüber der Oxazolinpolymerisation nicht vollständig inert sind. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom greift das Kettenende an, und der Phosphor wird quartärnisiert. Zum einen ginge somit jegliche Komplexierungseigenschaft verloren und zum anderen wird ein Kettenende terminiert. Zur Verdeutlichung dient Abbildung 3.36.

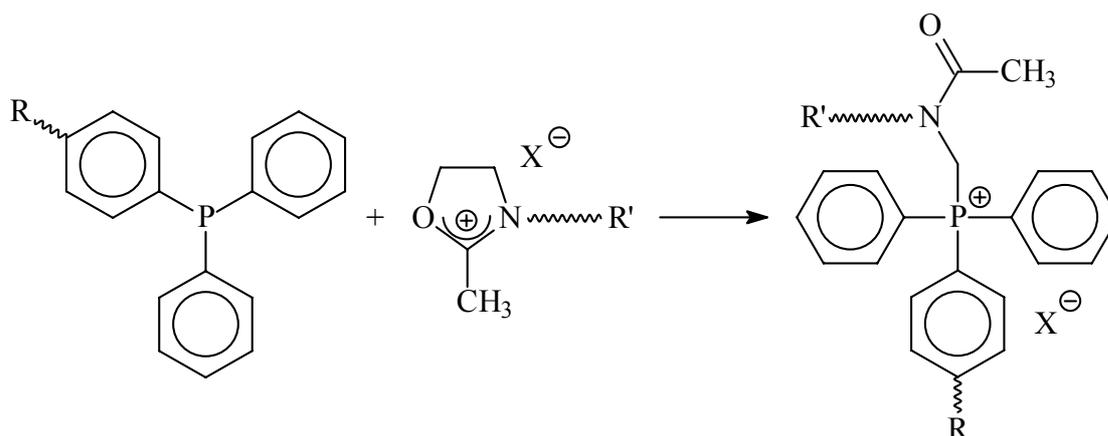


Abbildung 3.36: Quarternisierung der Triphenylphosphingruppe durch das lebende Kettenende der Polymerisation von 2-Methyloxazolin.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, läßt sich aus der Gesamtsynthese dieser Verbindung ableiten.

Verwendet wird nicht das in Abbildung 3.34 gezeigte Molekül, sondern dessen Vorstufe. Der letzte Syntheseschritt bei der Totalsynthese des Zielmoleküls ist eine palladium-katalysierte Reaktion. Hierbei wird ein Iodaromat zum entsprechenden Triphenylphosphinderivat umgesetzt. Da diese Stufe glatt verläuft, soll dieser Syntheseschritt polymeranalog durchgeführt werden. Die Gesamtsynthese erfolgt nach dem in Abbildung 3.37 dargestellten Syntheschema.

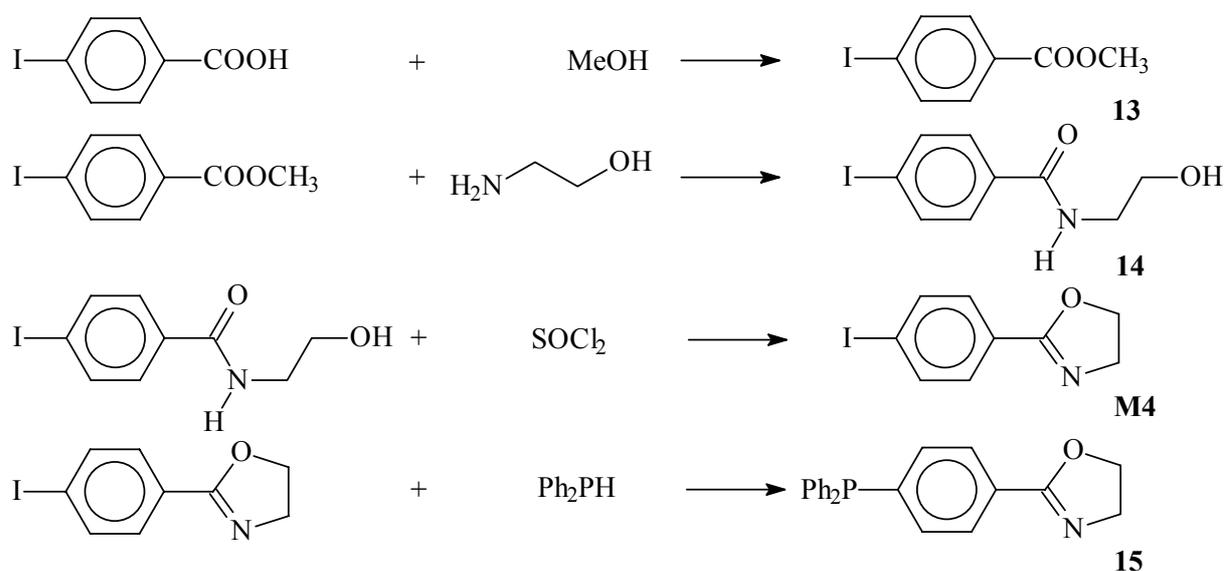


Abbildung 3.37: Syntheschema zur Darstellung von 2-(p-diphenylphosphinophenyl)-1,3-oxazolin (**15**).

Die Umsetzung von p-Iodbenzoesäure zu p-Iodbenzoesäuremethylester (**13**) erfolgte mit einer Ausbeute von 65 %. Diese Synthese ist nicht optimiert, daher ist anzunehmen, daß die Ausbeute noch wesentlich verbessert werden kann. Das Produkt ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Elementaranalyse frei von Verunreinigungen. Im weiteren Verlauf wurde **13** mit Ethanolamin im Sinne einer Umamidierung zur Reaktion gebracht. Das dabei entstandene Produkt p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**14**) ist ebenfalls dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und der Elementaranalyse zu folge frei von Verunreinigungen. Der anschließende Ringschluß zur Bildung von 2-(p-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (**M4**) erfolgte unter Zugabe

von Thionylchlorid zu **14**. Diese Reaktion erfolgte mit einer Ausbeute von 79 % und wurde bereits weitgehend optimiert. Das Produkt ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Elementaranalyse frei von jeglichen Verunreinigungen. Mit einer palladium-katalysierten P-C Kupplung ist die Umsetzung von **M4** zu 2-(p-diphenylphosphinophenyl)-1,3-oxazolin (**15**) möglich. Allerdings konnte das Produkt **15** bisher nicht gereinigt werden, so daß dieses für eine Polymerisation (d.h. als Monomer) nicht in Frage kommt. Da die Vorstufe rein war, und die Pd-Katalysierte Umsetzung auch polymeranalog erfolgen kann, wurde **M4** wie oben bereits erwähnt, zur Darstellung der unimolekularen Mizellen verwendet werden, um dann anschließend die Ligandfunktionalität einzuführen.

3.5 Untersuchungen zur Synthese der unimolekularen Mizellen

Nachdem aus Vorversuchen ersichtlich wurde, daß die Realisierung der Zielstruktur (Kern-Schale Polymer mit Ligandenfunktionalitäten an der hydrophoben Mizellkernoberfläche) möglich ist, galt es an dieser Stelle, die genaue Art und Weise der Verwirklichung zu erarbeiten.

R. Weberskirch konnte zeigen, daß der hier verwendete Makroinitiator zur Initiierung der 2-Methyloxazolin Polymerisation befähigt ist. Dieses Ergebnis konnte bestätigt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß einige der so dargestellten Polymere wasserlöslich sind. Dieser Befund ist von fundamentaler Bedeutung zur Realisierung des Konzeptes, da gezeigt werden konnte, daß die aufgefropften hydrophilen Polymethyloxazolin-Seitenarme eine Solubilisierung des hydrophoben Kerns in wäßrigen Medien ermöglichen.

3.5.1 Modelluntersuchungen zum Initiierungsverhalten von MI

Es wurde folgender in Abbildung 3.38 dargestellter Modellinitiator zur Untersuchung herangezogen:

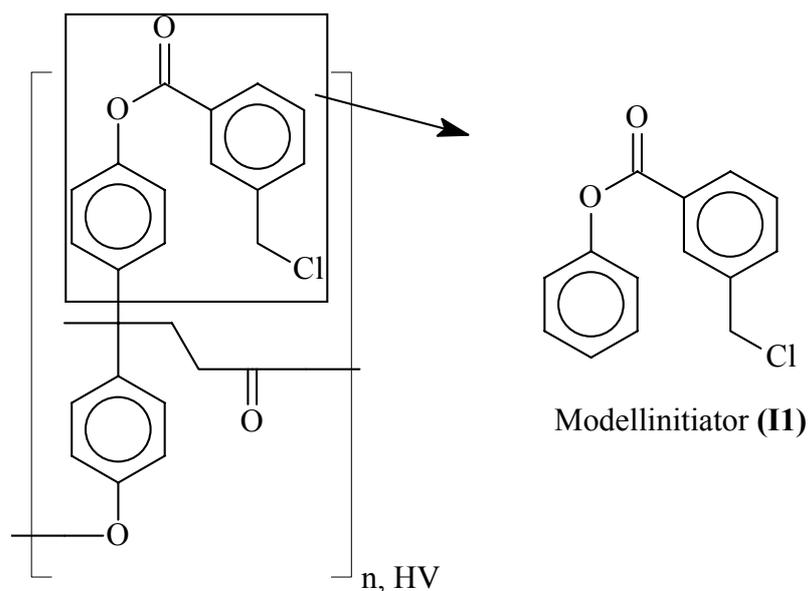


Abbildung 3.38: Ableitung des Modellinitiators (I1).

3.5.2 Synthese des Modellinitiators

Die Synthese von 3-Chlormethylbenzoesäurephenylester (I1) gelingt durch die Umsetzung von Phenol mit 3-Chlormethylbenzoylchlorid und ist in Abbildung 3.39 schematisch dargestellt [84].

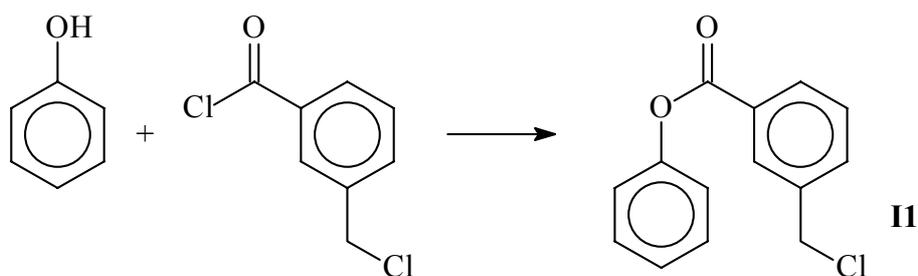


Abbildung 3.39: Synthese von I1.

Die Reaktion wurde in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt und gelang problemlos mit einer Ausbeute von 90 %. Es waren weder im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, noch mittels GC, noch anhand der Elementaranalyse Verunreinigungen zu erkennen. Die Verbindung ist an der Luft stabil, sollte aber nicht länger als eine Woche bei

Raumtemperatur gelagert werden, da ansonsten eine an rosafarbenen Zerfallsprodukten erkennbare Zersetzung eintritt.

3.5.3 Initiatoraktivität

Die unimolekularen Mizellen sollen eine Ligandfunktion an der Mizellkernoberfläche tragen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß am Mizellkern zuerst ein Äquivalent **M4** (s. Abschnitt 3.4.2.3) angebunden wird, und anschließend mit Methyloxazolin weiter polymerisiert wird. Daher mußten zuerst die Bedingungen erarbeitet werden, unter welchen eine Reaktion des Makroinitiators mit der phenylischen Oxazolinfunktionalität stattfinden kann. Hierzu wurde versucht, **I1** mit **M4** zur Reaktion zu bringen.

Zunächst wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um eventuell „online“ eine Kinetik aufstellen zu können. Hierzu wurden (**M4**) und (**I1**) in perdeuteriertem Acetonitril aufgelöst und fünf Stunden bei erhöhter Temperatur (70 °C) zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, daß in der gesamten Zeit keine Reaktion stattfand. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da Phenyloxazoline gewöhnlicherweise bei 110 °C polymerisiert werden, zudem ist Benzylchlorid kein besonders guter Initiator. Zur Erläuterung dient Abbildung 3.40.

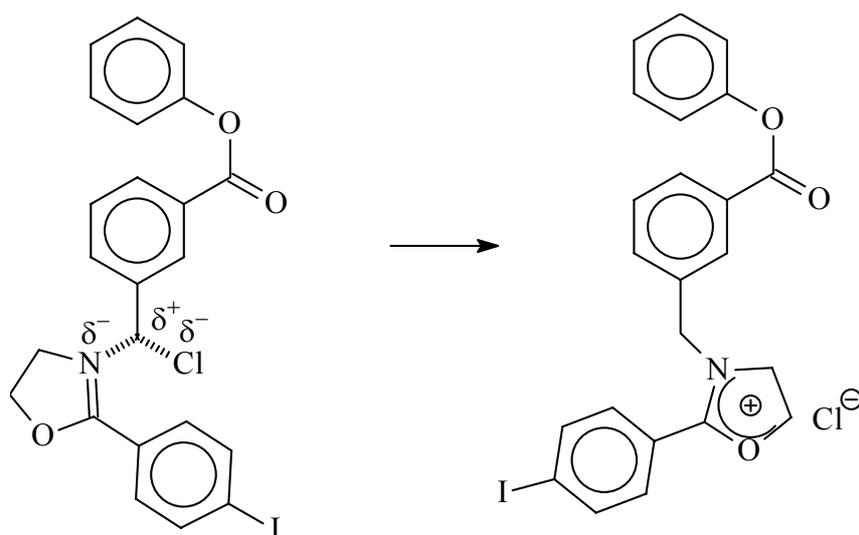


Abbildung 3.40: Reaktion von **I1** mit **M4**.

Bei der Initiierung muß die Kohlenstoff-Chlor-Bindung gebrochen werden. Anschließend reagiert das entstehende Benzylkation mit der Oxazolinfunktionalität. Chlorid ist im allgemeinen ein schlechtes Nucleofug, somit erklärt sich auch das negative Ergebnis des oben erwähnten Versuches.

Als nächstes erschien es zweckmäßig, die Temperatur zu erhöhen, da, wie oben bereits erwähnt, Phenyloxazoline erst bei höherer Temperatur polymerisieren. Es wurden äquivalente Mengen Modellinitiator und p-Iodphenyloxazolin im Druckkolben in perdeuteriertem Acetonitril gelöst, alle acht Stunden eine Probe entnommen und direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Es zeigte sich aber auch hier, daß keine Reaktion stattgefunden hatte.

Bei einem Parallelversuch konnte unter vergleichbaren Bedingungen jedoch gezeigt werden, daß die Polymerisation von 2-Methyloxazolin initiiert werden konnte. D.h. es mußte davon ausgegangen werden, daß die phenylische Oxazolingruppe unter diesen Bedingungen nicht reaktiv genug ist.

Um eine effektivere Initiierung zu erreichen, kann z.B. die Benzylchloridgruppe gegen eine Benzyljodid Struktur ausgetauscht werden. Kaliumiodid ist in Acetonitril löslich, zudem ist Iodid ein gutes Nucleophil. Das heißt die Zugabe von Kaliumiodid dürfte zumindest zum Teil das Chlor verdrängen. Iodid ist aber auch ein gutes Nucleofug, d.h. die zur Initiierung benötigte Spaltung der Kohlenstoff-Halogen Bindung erfolgt leichter. Mit anderen Worten: der im zeitlichen Mittel vorhandene Anteil an Benzylkation ist bei Verwendung von Benzyljodid größer als bei Verwendung von Benzylchlorid. Dieses Verhalten ist sehr ähnlich zu literaturbekannten Beispielen [92,124,125].

Es konnte den Erwartungen entsprechend gezeigt werden, daß eine Zugabe von Kaliumiodid als Coinitiator innerhalb kurzer Zeit zum gewünschten Erfolg führt. Mit dem Modellinitiator war bereits nach wenigen Minuten der Umsatz quantitativ, es fand keine weitere Reaktion statt. Zur genaueren Erläuterung dient Abbildung 3.41.

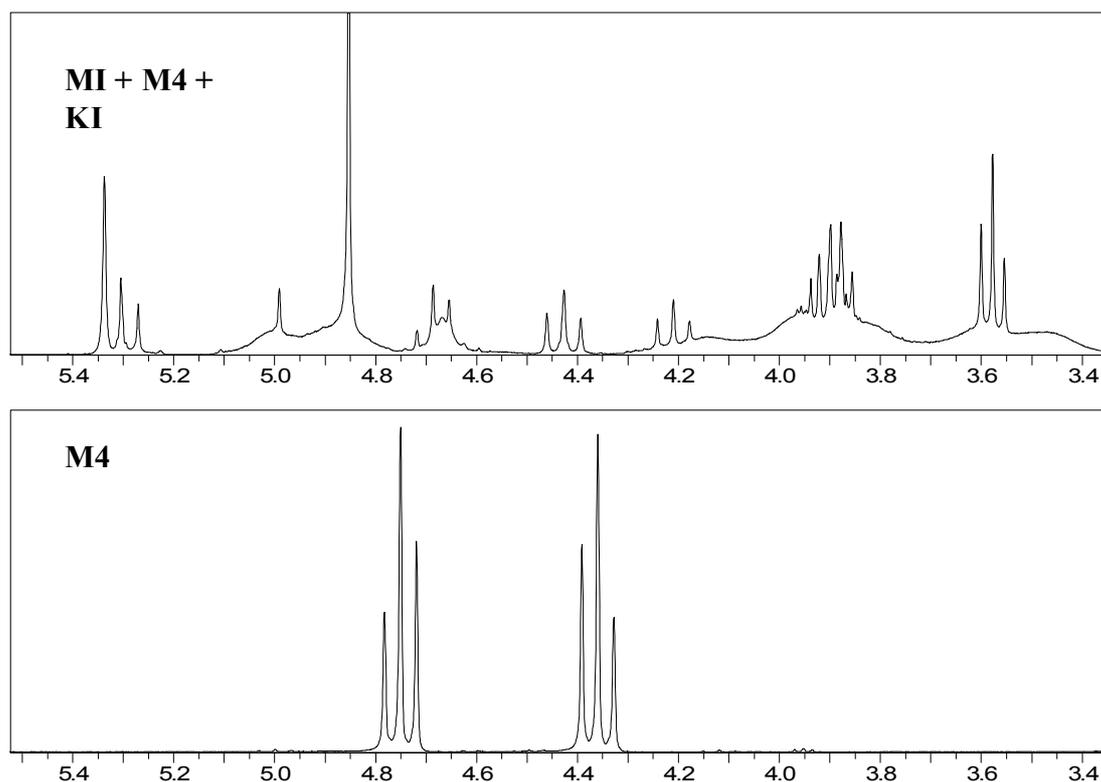


Abbildung 3.41: Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Initiierung von **M4** durch **I1**. Unten : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **M4**.

Abbildung 3.41 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Gemisches nach der Initiierung und darunter das Signal der beiden Methylengruppen von **M4** (deutliche Triplets bei 4,4 und 4,0 ppm) vor der Initiierung. Es zeigen sich einige Besonderheiten. Zum einen ist zu erkennen, daß nach der Initiierung die Oxazolin-Funktionalität nicht mehr vorhanden ist, d.h. diese reagiert hat. Zum anderen ist zu erkennen, daß im Reaktionsgemisch mehrere Spezies vorliegen. Initiierte Oxazoline können, abhängig von den Reaktionsbedingungen, sowohl in der offenkettigen (kovalenten) als auch in der zyklischen (ionischen) vorliegen. Dieses Verhalten ist im konkreten Fall in Abbildung 3.42 dargestellt.

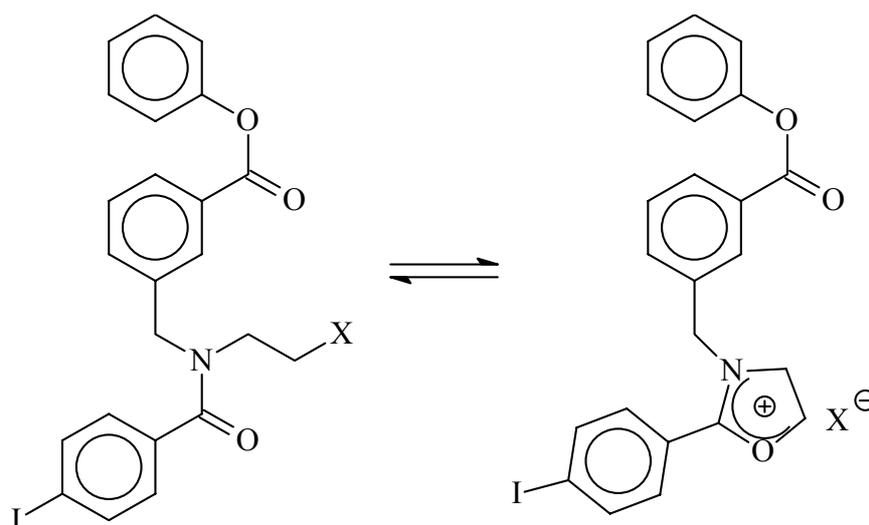


Abbildung 3.42: Gleichgewicht zwischen der zyklischen und der offenkettigen Form.

Welche Spezies bevorzugt vorliegt, hängt hauptsächlich vom Anion ab. Ist das Anion z.B. eine Iodid- oder Triflat-Gruppe, so kann davon ausgegangen werden, daß die geschlossene, d.h. die zyklische Form vorliegt. Ist dagegen das Anion z.B. eine Chlorid- oder eine Tosylat-Gruppe, so liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der offenkettigen, d.h. der kovalenten Form.

In diesem Fall konnte gezeigt werden, daß mit Sicherheit beide Möglichkeiten vorliegen. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß als Anionen sowohl Chlorid als auch Iodid vorhanden sind.

Dies alleine erklärt jedoch die Komplexität des in Abbildung 3.41 dargestellten ^1H -NMR-Spektrums nicht. Bei beiden in Abbildung 3.42 dargestellten möglichen Formen ist zu bemerken, daß aufgrund möglicher Isomerie eine gehinderte Rotation um die C-N Bindung (C stellt hier die benzyliche Methylengruppe dar) vorliegen muß. Aufgrund dessen liegen Rotationsisomere vor. Somit sind unter anderem die Protonen der benzylichen Methylengruppe magnetisch nicht äquivalent. Aufgrund dessen ist eine genaue Interpretation nicht möglich. Es kann lediglich festgestellt werden, daß das gemessene Spektrum der eingangs erläuterten Theorie entspricht.

Die Umsetzung von **I1** mit **M4** zu einer Verbindung führt, welche ihrerseits die Polymerisation von 2-Methyloxazolin initiieren kann. Die sich daraus ergebenden Polymere besitzen eine monomodale Massenverteilung, mit einer Polydispersität zwischen 1,3 und 1,5.

3.6 Synthese der unimolekularen Mizellen

Da nun bekannt war, daß es möglich ist **I1** mit **M4** in der erwünschten Weise zur Reaktion zu bringen, sollten die erreichten Ergebnisse auf den Makroinitiator übertragen werden. Die Synthese der Makroliganden erfolgte in folgenden Schritten.

1. Umsetzung von **MI** mit **M4**.
2. Aufpfropfung mit 2-Methyloxazolin und Terminierung mit Piperidin.
3. Polymeranaloge Umsetzung der kovalent gebundenen Iodaromaten zu Triphenylphosphinen.

3.6.1 Umsetzung von MI mit M4

Die Umsetzung von **MI** mit **M4** verlief analog zu der Umsetzung des Modellinitiators **I1** mit **M4**, d.h. durch Zugabe einer äquimolaren Menge Kaliumiodid. Der einzige Unterschied lag darin, daß aufgrund der Unlöslichkeit von **MI** in Acetonitril, auf Benzonitril als Lösemittel zurückgegriffen werden mußte. Zudem waren die Reaktionszeiten wesentlich länger, da es sich hier um eine polymeranaloge Reaktion handelt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit war ¹H-NMR-spektroskopisch nahezu vollständiger Umsatz zu verzeichnen. Um sicherzustellen, daß sämtliches zugegebenes **M4** abreagiert, wurde für diese Reaktion eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt.

3.6.2 Aufpfropfung mit 2-Methyloxazolin

Die Aufpfropfung mit 2-Methyloxazolin und die anschließende Termination der Polymerisation mit Piperidin führte zu einem Produkt, welches aus der Lösung nur schwierig zu reinigen war. Bei der üblichen Vorgehensweise zur Reinigung von Polyoxazolin wird die Reaktionslösung in Diethylether als Fällungsmittel eingetropt, das Polymer filtriert, z.B. in Chloroform aufgenommen und nochmals aus Diethylether gefällt.

Wurde allerdings hier die Reaktionslösung zu dem Fällungsmittel Diethylether zugetropft, fiel ein sehr viskoses Produkt mit hohem Anteil an Benzonitril aus,

welches nur schwer wieder gelöst werden konnte. Erst die Verdünnung der Reaktionslösung vor dem Ausfällen des Produkts mit dem gleichen Volumen Methylenchlorid und anschließendes Ausfällen in Diethylether erlaubte eine Reinigung der erhaltenen Polymere. Um die letzten Reste Benzonitril zu entfernen, wurden die Polymere nochmals umgefällt. Zur Entfernung der Piperidiniumsalze wurden die Polymere in Ethanol aufgenommen und über basischem Ionenaustauscher gerührt.

Erhalten wurden stark hygroskopische Polymere, welche sich im Gegensatz zu **MI** in Wasser lösten. Das Löslichkeitsverhalten weist also schon auf eine erfolgreiche Pfropfung hin.

Interessant ist der Unterschied der erhaltenen ^1H -NMR-Spektren bei Variation des Lösemittels. In Abbildung 3.43 sind zwei Spektren der gleichen Probe übereinander gelegt.

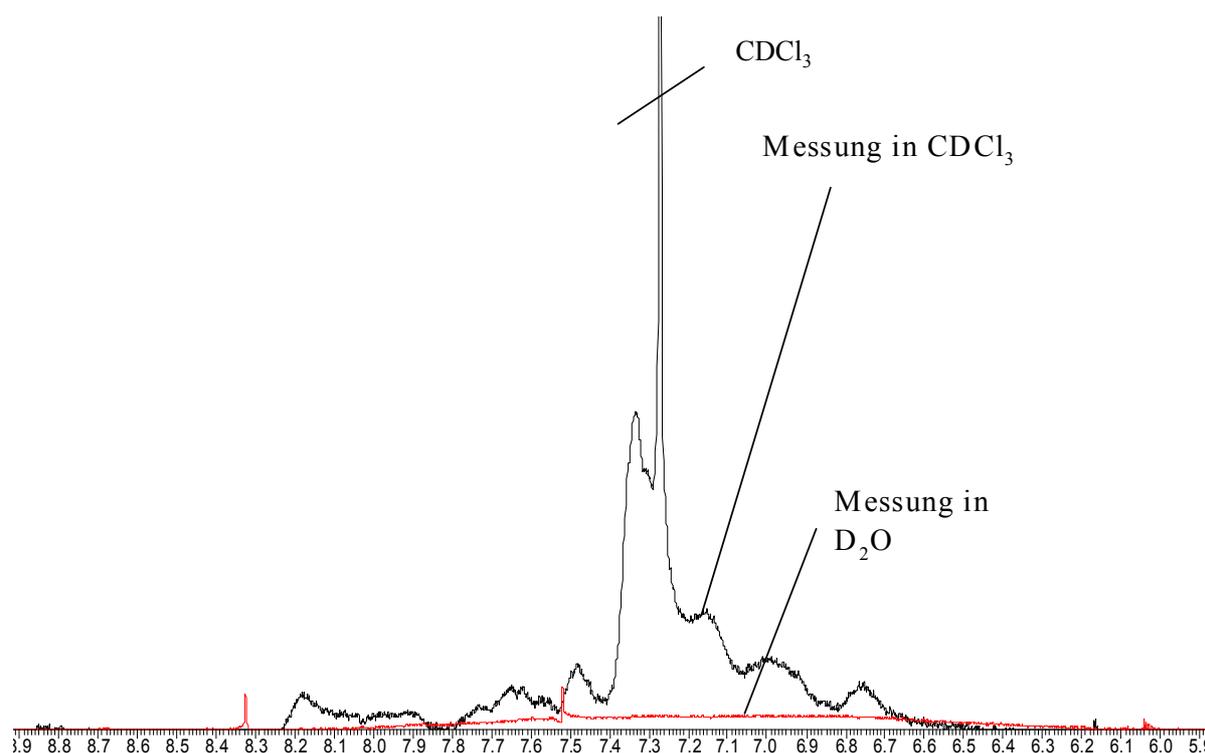


Abbildung 3.43: Ausschnitt des ^1H -Spektrums einer unimolekularen Mizelle aufgenommen in CDCl_3 und zum Vergleich in D_2O .

Ein NMR-Spektrum kann bei dem verwendeten Gerät nur aus Lösung erhalten werden. Der Mizellkern ist jedoch ein hydrophober Bereich, weshalb bei der „Auflösung“ der unimolekularen Mizellen in Wasser keine klassische Lösung vorliegt, im Mizellkern ist kein Lösemittel zugegen. Aufgrund dessen liefert das ^1H -NMR-Spektrum nur einen breiten Peak, der kaum vom Grundrauschen zu unterscheiden ist. Der Bereich des in Abbildung 3.43 dargestellten ^1H -NMR-Spektrums reicht von 6,0 bis 8,6 ppm und ist somit ein Bereich, in dem die Signale den aromatischen Protonen zuzuordnen sind. Die Messung in CDCl_3 liefert ein ^1H -NMR-Spektrum mit einer polymerüblichen Signalverbreiterung.

Da aber in der unimolekularen Mizelle aromatische Protonen nur im Mizellkern bzw. an der Mizellkernoberfläche zu finden sein dürften, liefert der Vergleich dieser beiden Spektren einen schönen Beweis für die Erzeugung von hydrophoben Kompartimenten in Wasser.

3.6.3 Polymeranaloge Umsetzung der Iodaromaten

Vorversuche zeigten, daß die Umsetzung der Iodaromaten ebenfalls polymeranalog ablaufen kann, so daß die Vorstufe nicht isoliert werden mußte. Durch eine Optimierung der Reaktionsparameter, konnte die Synthese der phosphin-funktionalisierten unimolekularen Mizelle auch als „Eintopfreaktion“ durchgeführt werden. Es ist nicht zwingend erforderlich, die in Abschnitt 3.6.2 dargestellte Vorstufe zu isolieren.

Wird bei der Terminierung der Polymerisation von 2-Methyloxazolin ein Überschuß an Piperidin verwendet, kann dieses als Base bei der palladium-katalysierten P-C-Kupplung dienen. Die auf diese Art erhaltenen Polymere liefern das gleiche ^1H -NMR-Spektrum wie solche, bei denen die Vorstufe isoliert, gereinigt und anschließend weiter umgesetzt wird.

Mit dieser „Eintopfstrategie“ wurden verschiedene Liganden synthetisiert. Hierbei wurde nicht nur die Länge des Polymethyloxazolinblockes variiert, sondern auch die Länge des p-Iodphenyloxazolinblockes. In Abbildung 3.44 ist die Struktur der synthetisierten Polymere schematisch dargestellt. Zudem ist ein typisches ^1H -NMR-Spektrum mit der entsprechenden Zuordnung abgebildet.

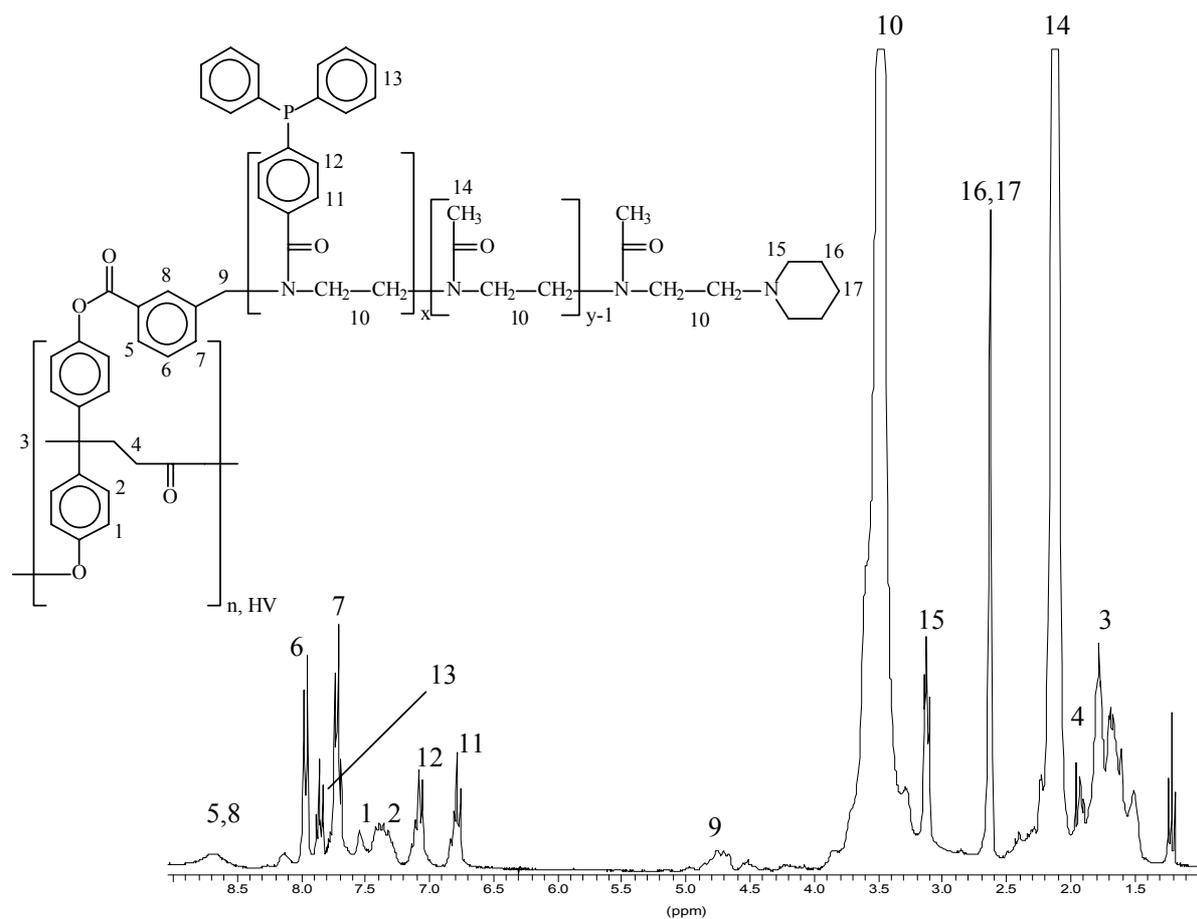


Abbildung 3.44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines synthetisierten Makroliganden.

Die Ergebnisse der Versuche mit Liganden mit unterschiedlichen Blocklängen sollten auf eventuelle Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der anschließenden Hydroformylierung in wässrigen Medien schließen lassen. Die Strukturen der synthetisierten unimolekularen Mizellen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Synthetisierte Liganden (x = Anzahl der Wiederholungseinheiten von *p*-Iodphenyloxazolin, y = Anzahl der Wiederholungseinheiten von 2-Methyloxazolin (s. Abbildung 3.44)).

Ligand	x	y
ML1	1	11
ML2	1	22
ML3	1	32
ML4	1	37
ML5	2	30
ML6	4	34

3.7 Weitere Ligandsynthesen

Weiterhin wurden Liganden mit einer Triphenylphosphinfunktionalität in meta-Stellung synthetisiert. Die Synthese des hierfür benötigten *m*-Iodphenyloxazolins erfolgt nach dem in Abbildung 3.45 dargestellten Syntheschema.

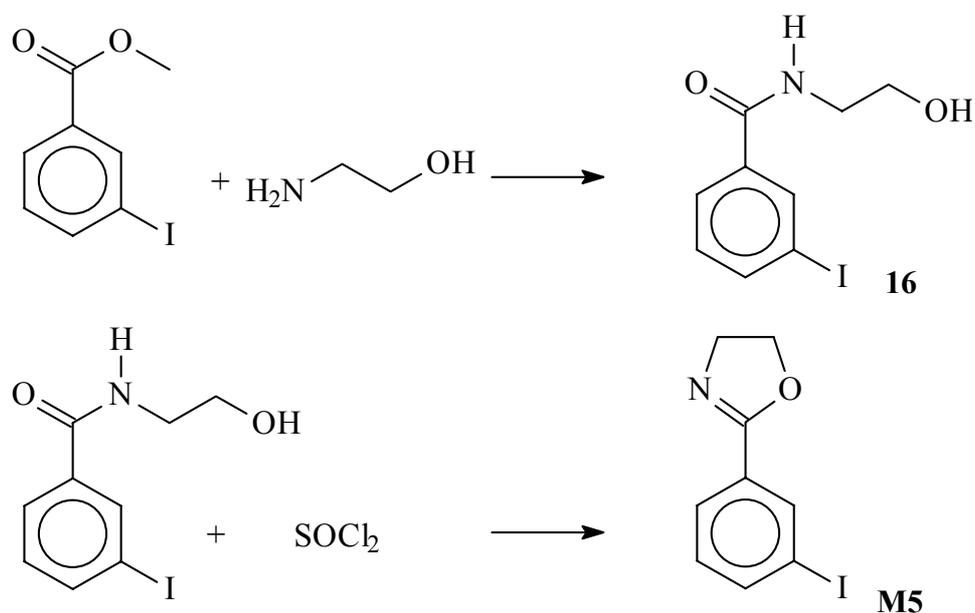


Abbildung 3.45: Syntheschema zur Darstellung von *m*-Iodphenyloxazolin (M5).

Die Synthese von m-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**16**) erfolgte analog der Darstellung von **14**. mit einer Ausbeute von 93 %. Die anschließende Umsetzung von **16** zu 2-(m-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (**M5**) erfolgte analog der Darstellung von **M4** mit einer Ausbeute von 69 %.

Desweiteren wurde versucht, 2-(o-Iodphenyl)-1,3-oxazolin herzustellen. Die Synthese der Vorstufe gelingt nach dem in Abbildung 3.46 dargestellte Syntheschema.

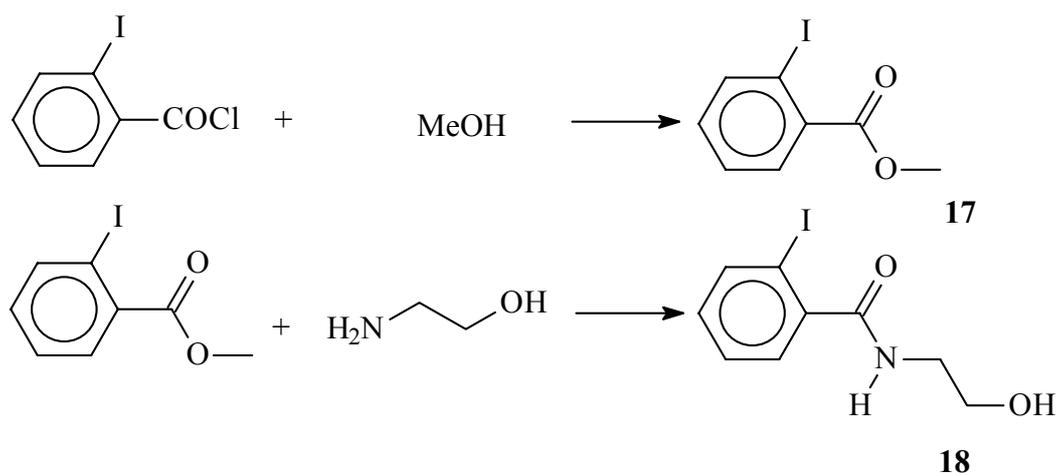


Abbildung 3.46: Syntheschema zur Darstellung der Vorstufe zu 2-(o-Iodphenyl)-1,3-oxazolin.

Die Synthese von o-Iodbenzoesäuremethylester (**17**) erfolgte aus o-Iodbenzoesäurechlorid mit einer Ausbeute von 89 %. Die Synthese von o-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**18**) erfolgte ähnlich der Synthese von **14** und **16** mit einer Ausbeute von 85 %. Der anschließende Ringschluß konnte bislang nicht realisiert werden. Vermutlich stört das Iod die Ringbildung aufgrund seines großen Van-der-Waals Radius.

Unter Verwendung von **M5** wurden zwei weitere Liganden synthetisiert. Diese sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Synthetisierte Liganden (x = Anzahl der Wiederholungseinheiten von *m*-Iodphenyloxazolin, y = Anzahl der Wiederholungseinheiten von 2-Methyloxazolin).

Ligand	x	y
ML7	2	33
ML8	4	31

3.8 Zusammenfassende Betrachtung

Die Verwendung von Synthesestrategien, die auf der „arm-first“-Methode basierten führten allesamt, aufgrund von unvorhersehbaren Schwierigkeiten, nicht zum gewünschten Pfropfprodukt führten.

Mit Hilfe der „core-first“ Methode konnten dagegen die gewünschten unimolekularen Mizellen mit kovalent gebundenen Phosphinfunctionalitäten hergestellt werden. Die Synthese konnte nach Optimierung der Reaktionsbedingungen problemlos in einer „Eintopfsynthese“ und mit einem Minimum an Aufwand durchgeführt werden. Es gelang sowohl die Länge der phosphinhaltigen Monomere als auch die Länge der hydrophilen Seitenarme zu variieren. Die erhaltenen unimolekularen Mizellen waren stets wasserlöslich.

4 Analytische Ultrazentrifuge

Zur Bestimmung der Molmasse der synthetisierten unimolekularen Mizellen stehen nur eine begrenzte Anzahl von Methoden, die ein zuverlässiges Ergebnis liefern können, zu Verfügung. Relativmethoden (z.B. GPC) können keine genauen Molmassen liefern, solange die Kalibrierung mit linearen Substanzen erfolgt. Im Gegensatz dazu ist die Analytische Ultrazentrifuge eine Absolutmethode, welche von der Konnektivität der zu untersuchenden Substanzen vollkommen unbeeinflusst bleibt, d.h. sie ist unabhängig von der „Chemie“ des Polymeren. Die Molmassenbestimmung kann über einen sehr breiten Bereich erfolgen.

Das Kernstück einer analytischen Ultrazentrifuge (UZ) ist ein Rotor, der nach Anfahrphase mit konstanter Geschwindigkeit ω um seine Achse rotiert. In einem bestimmten Abstand vom Rotationszentrum befinden sich sektorförmig gebaute Meßzellen, in denen die zu untersuchende Lösung enthalten sind.

Es können im wesentlichen zwei unterschiedliche Meßmethoden durchgeführt werden: Im Sedimentationsgeschwindigkeitsverfahren [125] wird die Partikelgröße bestimmt. Die Sedimentationsgleichgewichtsmethode [125] liefert die Konzentrationsverteilung der Moleküle im Gleichgewicht zwischen Diffusion und Sedimentation. Durch Kombination beider Methoden kann der Theorie entsprechend die absolute Molmasse bestimmt werden [126].

4.1 Theorie

In einem Zentrifugalfeld wirkt die Reibungskraft F_r der Zentrifugalkraft F_z entgegen. Die Reibungskraft kann für kugelförmige Teilchen entsprechend dem Stokes-Gesetz nach Gleichung (4-1) beschrieben werden:

$$F_r = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (4-1)$$

η : Viskosität des Lösemittels, in dem die Sedimentation gemessen wird

r : Radius des sedimentierenden Teilchens

dx/dt : Sedimentationsgeschwindigkeit

Die Zentrifugalkraft kann nach Gleichung 4-2 bestimmt werden. Hierbei muß beachtet werden, daß die tatsächlich wirkende Kraft um den Auftrieb vermindert ist, d.h. um das Gewicht des Flüssigkeitsvolumens, das von der Masse des Polymeren verdrängt wird.

$$F_z = m \cdot b - v_m \cdot \rho_{LM} \cdot b = b(m - v_m \cdot \rho_{LM}) \quad (4-2)$$

m : Masse eines einzelnen Makromoleküls

b : Zentrifugalbeschleunigung

v_m : Volumen des Teilchens (ohne Lösemittel!)

ρ_{LM} : Dichte des Lösemittels

Das zur Masse m gehörige Volumen v_m ist nicht bekannt. Man kann es durch die Masse m und die Dichte des gelösten Polymeren umschreiben (Gleichung (4-3)):

$$\rho_m = \frac{m}{v_m} \quad (4-3)$$

ρ_m : Dichte des Polymeren

Das spezifische Volumen V wird durch Gleichung (4-4) beschrieben:

$$V = \frac{1}{\rho_m} = \frac{v_m}{m} \quad (4-4)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (4-3) und (4-4) in (4-2) und durch Gleichsetzung der Zentrifugalkraft F_z mit der Reibungskraft F_r erhält man Gleichung (4-5):

$$m \cdot b(1 - V\rho_{LM}) = 6\pi r\eta \frac{dx}{dt} \quad (4-5)$$

Die Molmasse M kann durch Gleichung (4-6) umgeschrieben werden:

$$m \cdot N_L = M \quad (4-6)$$

N_L : Loschmidtsche Zahl

Durch Einsetzen von Gleichung (4-6) in (4-5) wird Gleichung (4-7) erhalten:

$$M = \frac{6\pi r\eta N_L}{b(1 - V \cdot \rho_{LM})} \frac{dx}{dt} \quad (4-7)$$

Für Kugeln lautet die Diffusionsgleichung wie folgt:

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta N_L} \quad (4-8)$$

D : Diffusionskonstante

Aus meßtechnischen Gründen ist es sinnvoller mit der Sedimentationskonstante S als mit der Sedimentationsgeschwindigkeit zu rechnen. Die Sedimentationskonstante S ist nach Gleichung (4-9) definiert.

$$S = \frac{1}{b} \frac{dx}{dt} \quad (4-9)$$

Werden nun Gleichungen (4-8) und (4-9) in Gleichung (4-7) eingesetzt erhält man die „Svedberg-Gleichung“, mit deren Hilfe Molmassen experimentell bestimmt werden können:

$$\bar{M}_{s,D} = \frac{RT}{(1 - v\rho_{LM})} \frac{\bar{S}}{\bar{D}} \quad (4-10)$$

$\bar{M}_{s,D}$: Sedimentations-Diffusionsmittel der Molmasse

\bar{S} : Durchschnittliche Sedimentationskonstante

\bar{D} : Durchschnittliche Diffusionskonstante

4.2 Experimentelle Bestimmung der Molmasse

4.2.1 Sedimentationskonstante

Die Bestimmung der Sedimentationskonstante kann mit Hilfe der Schlierenoptik, der Interferenz oder der UV-Absorption durchgeführt werden. Diese Verfahren sind in ihrer Aussagekraft äquivalent. Welche Meßmethode angewendet, wird hängt ausschließlich von der Probe ab. Die Ultrazentrifuge wird im Geschwindigkeitslauf bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 60.000 rpm gefahren.

Gemessen werden die Sedimentationskonstanten bei unterschiedlichen Konzentrationen des zu untersuchenden Polymeren. Wenn zwischen ermittelter Sedimentationskonstante und Konzentration der Lösung kein Zusammenhang gefunden werden kann, wird die durchschnittliche Sedimentationskonstante herangezogen [127]. Besteht ein Zusammenhang, wird auf Konzentration = 0 (bezüglich Polymer) extrapoliert.

4.2.2 Diffusionskonstante

Die Bestimmung der Diffusionskonstante (Überschichtung) in der Ultrazentrifuge kann wie bei der Bestimmung der Sedimentationskonstante je nach Probe auf unterschiedliche Arten erfolgen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist mit 4000 rpm wesentlich geringer.

Ebenfalls hier wird je nach Meßergebnis entweder der Durchschnitt oder der auf Konzentration = 0 extrapolierte Wert herangezogen.

4.2.3 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung erfolgt mit der Biegeschwingermethode nach Kratky [126]. Hierbei wird die zu untersuchende Lösung in einer Kapillare zur Schwingung gebracht. Die Schwingungsfrequenz ist dabei von der Masse und somit auch von Dichte der Lösung abhängig.

4.3 Ergebnisse

Aufgrund von technischen Problemen (defekte UZ) konnte nur der Ligand **ML5** vermessen werden.

4.3.1 Bestimmung der Sedimentationskonstante

Die Sedimentationskonstante wurde in der Ultrazentrifuge mittels Absorptionsoptik bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 60.000 rpm für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Die Sedimentationskonstanten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1: Bestimmung der Sedimentationskonstante bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Konzentration / $\left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right)$	S / 10^{-13} s
0,001	4,51
0,001	4,64
0,002	5,78
0,003	5,68
0,003	6,05
0,004	4,84
0,004	4,54
0,006	6,05
0,008	5,84
0,009	5,53
$\bar{S} = 5,29 \cdot 10^{-13} \text{ s}$	

Wie aus Tabelle 4.1 entnommen werden kann, ergab sich zwischen der Konzentration und der Sedimentationskonstante kein Zusammenhang. Somit wurde zur Molmassenberechnung die durchschnittliche Sedimentationskonstante verwendet.

4.3.2 Bestimmung der Diffusionskonstante

Die Diffusionskonstante wurde in der Ultrazentrifuge mittels Interferenzoptik bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 rpm für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Die Diffusionskonstanten sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2: Bestimmung der Diffusionskonstante bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Konzentration / $\left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right)$	$D / 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$
0,0025	8,56
0,0030	8,46
0,0039	8,91
0,004	7,99
$\bar{D} = 8,48 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	

Wie aus Tabelle 4.2 entnommen werden kann, ergab sich zwischen der Konzentration und der Diffusionskonstante kein Zusammenhang. Somit wurde zur Molmassenberechnung die durchschnittliche Diffusionskonstante verwendet.

4.3.3 Dichtebestimmung

Bei der Dichtebestimmung ergeben sich für die Dichte ρ_m und für das spezifische Volumen V des Feststoffs:

$$\rho_m = 1,2747 \text{ g/mL}$$

und $V = 0,7850 \text{ mL/g}$

4.3.4 Berechnung der Molmasse

Die Molmasse kann nach Gleichung (4-10) berechnet werden.

$$\bar{M}_{s,D} = \frac{RT}{(1 - V\rho_{LM})} \frac{\bar{S}}{\bar{D}} = \frac{8,31510 \cdot 10^7 \cdot 298,15}{(1 - 0,785 \cdot 0,99705)} \cdot \frac{5,29 \cdot 10^{-13}}{8,48 \cdot 10^{-7}}$$

$$= 71.164 \text{ g/mol}$$

$$\approx 71.000 \text{ g/mol}$$

Die ungefähre theoretische Molmasse für einen Seitenarm, kann wie folgt bestimmt werden.

Initiator:	M_I	=	420,91	g/mol
Molmasse der Ligandmoleküle:	M_L	=	331,35	g/mol
Methyloxazolin:	M_{ox}	=	85,10	g/mol
Piperidin:	M_P	=	85,14	g/mol

Daraus ergibt sich für einen Pfropfast eine Molmasse von

$$\begin{aligned}M_{\text{Pfropf}} &= M_I + 2 \cdot M_L + 30 \cdot M_{\text{Ox}} + M_P \\ &= 420,91 + 662,70 + 2553,00 + 85,14 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{3721,75} \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Allerdings sind in **P1** durchschnittlich 19 Initiatorfunktionalitäten vorhanden. Somit ergibt sich folgende theoretische Molmasse für **ML5**:

$$\begin{aligned}M_T^{\text{ML5}} &= 19 \cdot 3721,75 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{70.713,25} \text{ g/mol} \\ &\approx \mathbf{71.000} \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Die gefundene sehr gute Übereinstimmung deutet klar darauf hin, daß sämtliche Annahmen zutreffen. Ein derart ungewöhnlich kleiner Unterschied läßt auf die Richtigkeit der postulierten Konnektivität für **ML5** schließen.

Ein abschließendes Urteil war leider wegen der fehlenden Messungen an den anderen Systemen nicht mehr möglich.

5 Hydroformylierungsreaktionen

5.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Der zur Hydroformylierung verwendete apparative Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

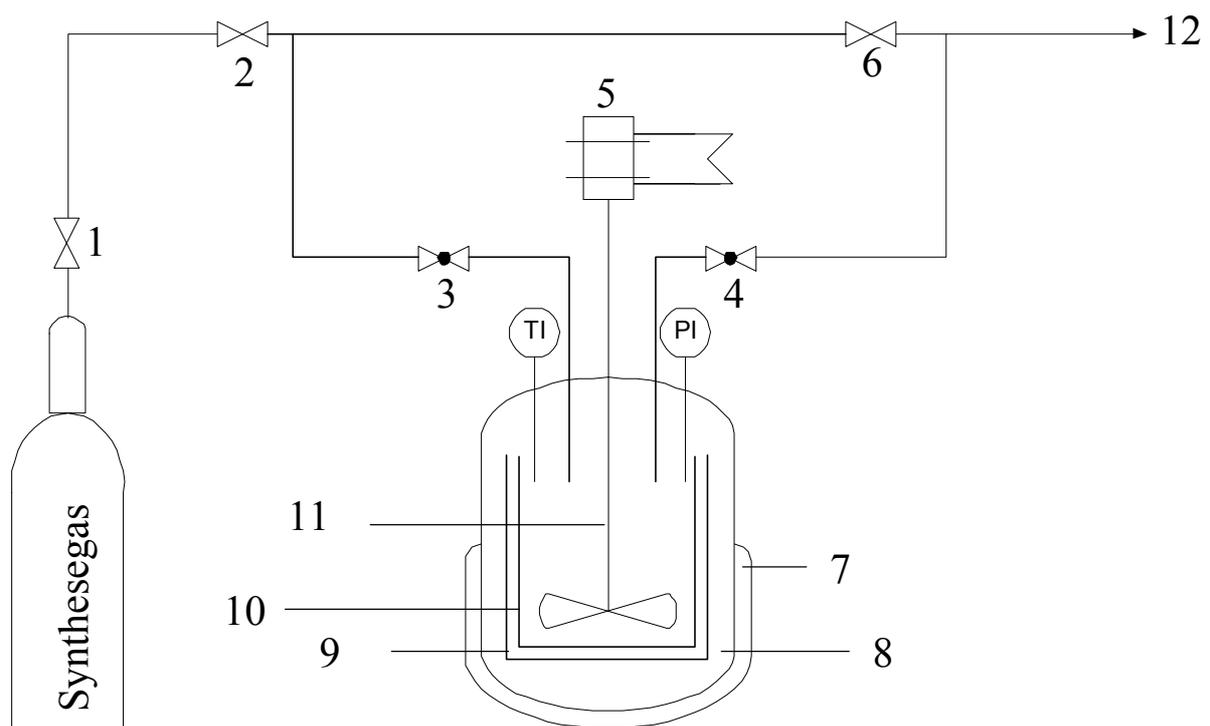


Abbildung 5.1: Apparativer Aufbau zur Hydroformylierung (1,2,6 = Ventile, 3,4 = Nadelventile, 5 = Rührer mit Wasserkühlung, 7 = Heizblock, 8 = Autoklav, 9 = Teflonhülse, 10 = Gitter, 11 = Rührer, 12 = Abluft, TI = Thermometer, PI = Druckmesser).

Zur Hydroformylierung wurden vor Durchführung der Reaktion die Leitungen über die Ventile 1,2 und 6 mit Synthesegas gespült. Über die Nadelventile 3 und 4 wurde Synthesegas aufgepresst bzw. wieder entspannt. Im Autoklaven befanden sich eine Teflonhülse und zusätzlich ein Gitter, welche zur optimalen Durchmischung der Reaktanden dienten. Die Rührung der Reaktionsmischung erfolgte über eine mechanische wassergekühlte Rührereinheit.

Um sicher davon ausgehen zu können, daß die Hydroformylierung tatsächlich in hydrophoben Kompartimenten stattfindet, wurde 1-Octen als vollkommen wasserunlösliches terminales Olefin gewählt. Wie in Vorversuchen sichergestellt werden konnte, vermögen die synthetisierten Makroliganden 1-Octen in Wasser zu solubilisieren.

Dem Ansatz wurde stets Isoocatan im Ausmaß von $\frac{1}{4}$ der eingesetzten Menge 1-Octen als interner GC-Standard zugesetzt. Für die Durchführung der Hydroformylierung wurden die, in Tabelle 5.1 aufgeführten, Parameter gewählt. Es wurden lediglich die Hauptparameter Reaktionszeit, molare Verhältnisse von P und Rh, sowie 1-Octen und Katalysator variiert und die Auswirkung auf das *n/iso* Verhältnis untersucht.

Tabelle 5.1: Untersuchte variable und gleichbleibende Reaktionsparameter für die Hydroformylierung in wäßrigen Medien mit den synthetisierten Makroliganden.

Parameter		Parameterbreite
Temperatur T	fest	125°C
Druck p	fest	38 bar (kalt; entspricht 50 bar bei 125°C)
CO/H ₂ -Verhältnis	fest	1:1
P/Rh-Verhältnis	variiert	$10 \leq P/Rh \leq 50$
Katalysator	fest	Rh(CO) ₂ (acac)
1-Octen/Rh-Verhältnis	variiert	$2000 \leq 1\text{-Octen}/Rh \leq 4000$
Lösemittelmenge	fest	50 mL
Rührergeschwindigkeit	fest	550 min ⁻¹
Reaktionsdauer	variiert	5, 10, 17 h

5.2 Hydroformylierungsreaktionen

Im folgenden wird die Auswirkung der Variation unterschiedlicher Parameter auf die Selektivität beschrieben. Sämtliche *n/iso*-Verhältnisse wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. Hierfür werden die aldehydischen Signale ausgewertet (9,51 ppm, Triplett, *n*-Aldehyd und 9,49 ppm, Dublett, *iso*-Aldehyd). Das *n/iso*-Verhältnis wurde durch Integration der einzelnen Signale bestimmt. Die Produkte wurden mit Toluol- d_8 aus der Reaktionsmischung extrahiert und direkt im Spektrometer vermessen.

5.2.1 Variation der Makroliganden

Die hierzu durchgeführten Versuche und die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Bei allen aufgeführten Versuchen wurde ein P/Rh Verhältnis von 50 eingestellt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 10 Stunden.

Tabelle 5.2: Auswirkung der synthetisierten Makroliganden auf das n/iso-Verhältnis bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser (P/Rh = 50, Reaktionszeit = 10 Stunden, restliche Parameter: s. Tabelle 5.1).

Makroligand	1-Octen/Rh-Verhältnis	<i>n/iso</i> -Verhältnis (Nonanal)
ML1	4000	60 : 40
ML2	4000	63 : 37
ML3	4000	66 : 34
ML4	4000	68 : 32
ML4	2000	67 : 33
ML5	2000	75 : 25
ML6	2000	87 : 13
ML7	2000	76 : 24
ML8	2000	85 : 15

Die Variation des 1-Octen/Rh-Verhältnisses bringt keine gravierende Änderung des resultierenden *n/iso*-Verhältnisses mit sich.

Bei den Hydroformylierungsreaktionen mit **ML1** - **ML4** ergibt sich ein merklich schlechteres *n/iso*-Verhältnis als bei der Verwendung von **ML5** - **ML8**. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Makroliganden besteht in der hydrophoben Blocklänge der ligandtragenden Gruppen (s. Abbildung 3.43). Das bedeutet, daß der hochverzweigte Kern keinen nennenswerten Einfluß auf die Selektivität hat. Der hochverzweigte Kern ist –wenn auch hydrophob- dennoch polar. Mit diesem Effekt ist zu erklären, daß sich der hydrophobe Kern nicht gut zur Solubilisierung des unpolaren 1-Octens eignet, und die Reaktion an der Mizellkernoberfläche und nicht im Inneren stattfindet.

Desweiteren ist denkbar, daß aufgrund der längeren hydrophoben Blocklänge, eine chelatisierende Wirkung auftreten kann. Zwei benachbarte Monomere könnten jeweils ein Katalysatormolekül komplexieren, was zur Folge hätte, daß aufgrund der enormen Sperrigkeit der Liganden eine Selektivität bedingt wird (s. Abschnitt 2.3.1). Zu bemerken ist auch eine Zunahme der Selektivität mit zunehmender Kettenlänge des Polymethyloxazolinblocks. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die, wenn auch nur sehr schwache, komplexierende Eigenschaft von Polymethyloxazolin. Die amidische Bindung kann reversibel an das Rhodium komplexieren und so ebenfalls einen sehr sperrigen Liganden generieren, der Einfluß auf die Selektivität nimmt.

Die Verwendung von **M5** anstatt **M4** zur Darstellung der Makroliganden brachte keinen Vorteil bzw. Unterschied mit sich. Daher kann davon ausgegangen werden, daß bei der Katalyse keine besondere Molekülgeometrie zur Erreichung von hohen *n/iso*-Selektivitäten vorliegen muß.

5.2.2 Variation des P/Rh-Verhältnisses

Ein wichtiger Parameter bei der Hydroformylierung ist das P/Rh-Verhältnis, da dieses einen eminenten Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis im Produktgemisch hat. Untersucht wurden die Makroliganden **ML5** und **ML6**. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 10 Stunden. Verwendet wurde stets ein 1-Octen/Rh-Verhältnis von 2000.

Tabelle 5.3: Auswirkung der synthetisierten Makroliganden auf das *n/iso*-Verhältnis bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser (1-Octen/Katalysator = 2000, Reaktionszeit = 10 Stunden, restliche Parameter: s. Tabelle 5.1).

Makroligand	P/Rh-Verhältnis	<i>n/iso</i> -Verhältnis (Nonanal)
ML5	50 [a]	75 : 25
ML5	40	76 : 24
ML5	25	85 : 15
ML5	10	80 : 20
ML6	50 [b]	87 : 13
ML6	25	90 : 10

[a] Vergleiche Tabelle 5.2. Dieser Versuch diente zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit.

[b] Aus Tabelle 5.2 entnommen.

Der mit [a] gekennzeichnete Versuch aus Tabelle 5.3 diente zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit. Bei identischer Reaktionsführung wurden nahezu identische *n/iso*-Verhältnisse erhalten, so daß gute Reproduzierbarkeit gegeben sein dürfte.

In dieser Versuchreihe konnte gezeigt werden, daß das P/Rh-Verhältnis wie erwartet einen erheblichen Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis im Reaktionsgemisch besitzt. Bei Verwendung von **ML6** konnte sogar ein Ergebniss von 90 : 10 erzielt werden. Mit modernsten Katalysatoren wurden bei der intensiv erforschten Zweiphasen-Hydroformylierung Produktgemische mit einem ähnlichen *n/iso*-Verhältnis erreicht. Es konnte somit ein Verfahren entwickelt werden, das bezüglich Selektivität dem heutigen „state of the art“ nicht nachsteht [6].

Interessant ist der Abfall der Selektivität bei der Verwendung von **ML5** als Makroligand bei einem P/Rh-Verhältnis von 10. Eine Erklärung hierfür ist, daß der zugrunde liegende Mechanismus bei diesem niedrigen P/Rh-Verhältnis ein anderer ist, als bei höheren P/Rh-Verhältnissen. Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert wurde, kann der Reaktion entweder ein assoziativer oder ein dissoziativer Mechanismus zugrunde liegen, wobei letzterer bei höheren Katalysatorkonzentrationen bevorzugt

wird. Aufgrund dessen ist anzunehmen, daß in diesem Fall der dissoziative Mechanismus bevorzugt wird.

5.2.3 Variation der Reaktionsdauer

Zusätzlich wurde untersucht ob die Reaktionszeit einen Einfluß auf das *n/iso*-Verhältnis hat. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Auswirkung der Reaktionsdauer auf das n/iso-Verhältnis bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser (1-Octen/Katalysator = 2000, P/Katalysator = 50, restliche Parameter: s. Tabelle 5.1).

Makroligand	Reaktionsdauer / h	<i>n/iso</i> -Verhältnis (Nonanal)
(ML5)	5	75 : 25
(ML5)	10 [a]	75 : 25
(ML5)	17	75 : 25

[a] Ergebnis aus Tabelle 5.2.

Die Reaktionsdauer hat, wie aus Tabelle 5.4 hervorgeht, keinen Einfluß auf die Selektivität.

5.3 Entstehung von Nebenprodukten

Wie aus Abschnitt 2.3.2 zu entnehmen ist, können sehr viele verschiedene Nebenprodukte bei Hydroformylierungsreaktionen entstehen. Um diese quantifizieren zu können, bedarf es eines GC-Chromatographen mit hoher Auflösung. Aus technischen Gründen konnte nur eine Probe gaschromatographisch untersucht werden. Das zugehörige Chromatogramm ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

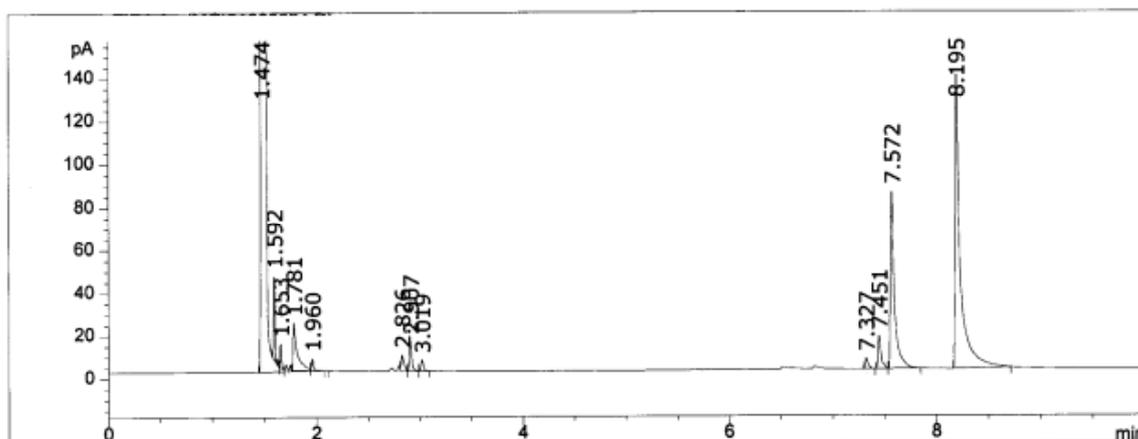


Abbildung 5.2: Gaschromatogramm nach Hydroformylierung von 1-Octen mit **ML3** (1-Octen/Katalysator = 4000, P/Katalysator = 50, Reaktionsdauer = 10 Stunden, restliche Parameter: s. Tabelle 5.1).

Das Chromatogramm zeigt das Ergebnis der Hydroformylierung mit **ML3** als Makroligand, bei einem P/Rh-Verhältnis von 4000 und einer Reaktionsdauer von 10 Stunden. Der Peak bei einer Retentionszeit von 1,474 Minuten ist dem Extraktionsmittel Diethylether, der Peak bei 1,592 Minuten Isooctan zuzuordnen. Der Peak bei einer Retentionszeit von 1,781 Minuten ist einer Verunreinigung im Lösemittel Diethylether zuzuordnen. Bis zu einer Retentionszeit von 1,960 Minuten erscheinen jedoch weitere Peaks, die verschiedenen Alkanen zuzuordnen sind. Der Grund für die Entstehung von Alkanen wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

Das Edukt 1-Octen erscheint im Chromatogramm nicht, was bedeutet, daß nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden alles 1-Octen umgesetzt worden ist. Dennoch erscheinen Peaks in der näheren Umgebung der Retentionszeit von 1-Octen (2,729 Minuten), sie dürften von Isomeren des 1-Octens stammen. Der Grund für Isomerisierungsreaktionen wurde ebenfalls in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

Die Peaks bei Retentionszeiten von 7,327, 7,451, 7,572 und 8,195 Minuten können dem 4-, 3-, 2-, und 1-Nonanal zugeordnet werden. Die Entstehung von *n*- und von *iso*-Aldehyd ergibt sich direkt aus dem Reaktionsmechanismus. Die Entstehung von 4-, und von 3-Nonaledhyd bedeutet, daß das hier untersuchte System aktiv genug ist, um neben terminalen Olefinen, auch interne Olefine zu Hydroformylieren. Durch Vergleich der Signalflächen kann der Anteil der entstandenen Produkte quantifiziert werden. Tabelle 5.5 zeigt die erhaltene Verteilung.

Tabelle 5.5: Nebenproduktverteilung nach Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser mit **ML3** (1-Octen/Katalysator = 4000, P/Katalysator = 50, Reaktionsdauer = 10 Stunden, restliche Parameter: s. Tabelle 5.1).

Produkt	Anteil im Produktgemisch
<i>n</i> -Nonanal	59,1 %
<i>iso</i> -Nonanal	27,7 %
3-Nonanal	3,9 %
4-Nonanal	1,3 %
Alkene (zusammengefaßt)	5,8 %
Alkane (zusammengefaßt)	2,2 %

5.4 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung der Makroliganden ist die Information, in wie weit die Reaktion tatsächlich in einem hydrophoben Medium stattfindet. Eine gute Möglichkeit zur Untersuchung der Mikropolarität um die Phosphinfunktionalität liefert eine fluoreszenzspektroskopische Untersuchung. Diese Untersuchung der Blockcopolymere (die hier synthetisierten Makroliganden sind streng genommen ebenfalls Blockcopolymere) in unterschiedlichen Solvenzien geht auf Untersuchungen von *Webber* und *Munk* [128-131] zurück.

Hierbei soll eine unimolekulare Mizelle synthetisiert werden, die anstelle der Ligandfunktionalität eine fluoreszenzaktive Gruppe wie z.B. Pyren trägt. Das heißt, es soll ein Molekül synthetisiert werden, welches zum einen eine Pyren- und zum anderen eine Oxazolinfunktionalität besitzt.

In Analogie zur Synthese von **M4** und **M5** wurde folgendes Syntheschema verfolgt:

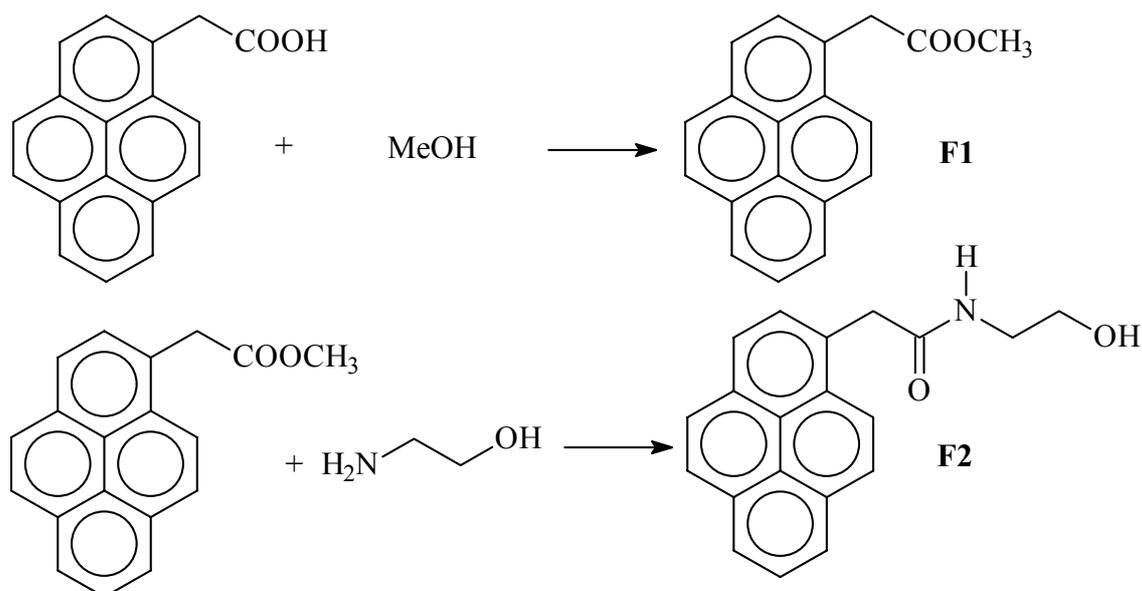


Abbildung 5.3: Syntheschema zur Darstellung von α -Pyrenyl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**F2**).

Die Synthese von Pyrenessigsäuremethylester (**F1**) gelingt aus Pyrenessigsäure mit einer Ausbeute von 61,0 %. Die anschließende Umsetzung mit Ethanolamin zu α -Pyrenyl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**F2**) verlief mit einer Ausbeute von 60 %. Die anschließende Zyklisierung mit Thionylchlorid zum entsprechenden Oxazolin gelang aus bisher ungeklärten Gründen nicht.

Deshalb wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt, die in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 schematisch dargestellt ist.

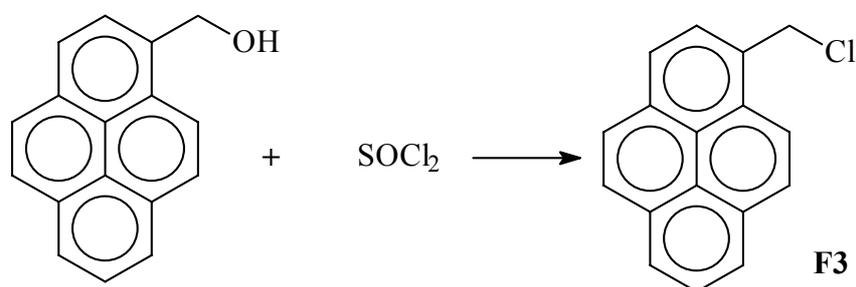


Abbildung 5.4 Darstellung von Chlormethylpyren (**F3**).

Die Darstellung von Chlormethylpyren (**F3**) gelingt problemlos mit einer Ausbeute von 93 %. Die weitere Umsetzung mit lithiiertem Methyloxazolin führte wie in Abbildung 5.5 dargestellt nicht zum gewünschten Produkt.

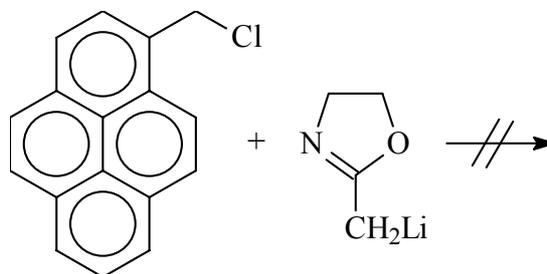


Abbildung 5.5: Versuch der Umsetzung von **F3** mit Lithiummethyloxazolin.

Diese Umsetzungen führten stets zu schwarzen nicht näher charakterisierbaren Produkten. Aus Zeitgründen wurden keine weiteren Syntheseveruche unternommen.

5.5 Zusammenfassende Betrachtung

Es konnte gezeigt werden, daß die synthetisierten Makroliganden in der Lage sind, die Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser zu ermöglichen. Die dabei erreichten *n/iso*-Verhältnisse übertrafen die optimistischsten Erwartungen. In einem Fall konnte sogar ein *n/iso*-Verhältnis von 90:10 erzielt werden und entspricht in etwa der Selektivität eines modernen Katalysators bei der intensiv untersuchten Zweiphasen-Hydroformylierung.

Die Durchführung der Hydroformylierung erwies sich als reproduzierbar, lieferte aber auch Nebenprodukte, die mittels Gaschromatographie quantifiziert werden konnten. Der Alkananteil lag bei etwa 2 % und der Alkenanteil (d.h. Isomere des 1-Octens) bei etwa 6 %.

Desweiteren wurde der Einfluß der Polymethyloxazolin Kettenlänge untersucht, mit dem Ergebnis, daß die Selektivität mit zunehmender Kettenlänge steigt. Möglicherweise wird aufgrund steigender Kettenlänge die Sperrigkeit des Liganden erhöht, welches bekanntermaßen zu einer verbesserten Selektivität führt.

Die Variation des P/Rh-Verhältnisses hat bezüglich der Selektivität eminente Auswirkungen. Mit steigendem Verhältnis nimmt im Einklang mit der Theorie die Selektivität ab. In einem Fall führte dabei die Verminderung des P/Rh-Verhältnisses zu einer schlechteren Selektivität. Als mögliche Erklärung hierfür kann die zunehmende Bedeutung des dissoziativen gegenüber des assoziativen Mechanismus angeführt werden. Ein assoziativer Mechanismus liefert ein wesentlich höheres *n/iso*-Verhältnis.

Es konnten noch keine fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, da die beiden Syntheserouten eines mit einer Oxazolingruppe versehenen Pyrens nicht gelangen.

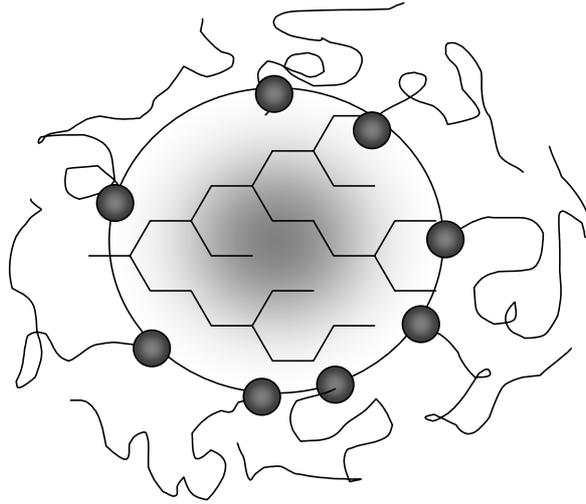
6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war der Aufbau unimolekularer Mizellen mit kovalent angebotenen Phosphonliganden (Makroliganden). Diese Makroliganden sollten wasserlöslich sein und eine Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser ermöglichen. Des Weiteren sollte untersucht werden, inwiefern eine Variation der Hydroformylierungsparameter, bzw. die Struktur der Makroliganden, die Selektivität der Hydroformylierung beeinflussen. Dieses Ziel konnte mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Konzept verwirklicht werden.

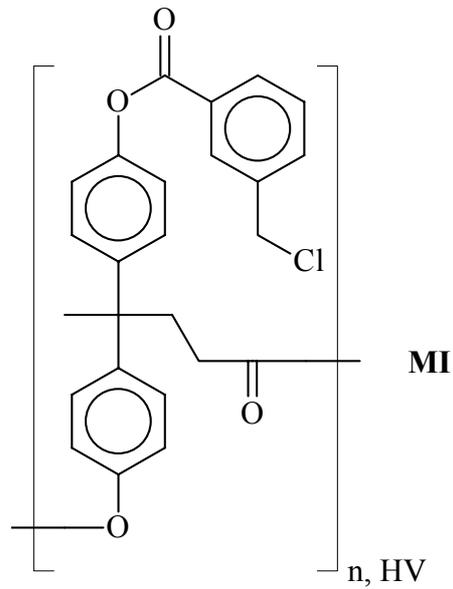
Für den hydrophoben Kern lag aufgrund der leichten Zugänglichkeit die Wahl eines hochverzweigten Polymers nahe. Zur Realisierung dieses Konzepts wurden sowohl „arm-first“ als auch „core-first“ Synthesestrategien untersucht.

Bei der „arm-first“ Methode wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt. Es wurde z.B. versucht, verschiedene hydrophile Seitenarme an verschiedenen hochverzweigten Polymeren anzubinden. Jedoch führte keine der verfolgten Strategien zum gewünschten Erfolg.

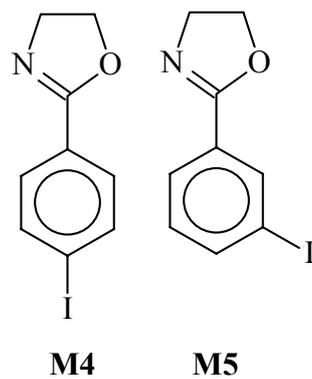
Mit Hilfe der „core-first“ Strategie gelang es dagegen die gewünschten Makroliganden zu synthetisieren. Diese haben die folgende Struktur:



Die Synthese dieser Struktur gelingt durch Verwendung von **MI** als Makroinitiator.



MI wird im folgenden mit einem bis vier Äquivalenten **M4** bzw. **M5** umgesetzt.



Gemäß dem lebenden Charakter der kationischen Oxazolinpolymerisation wird anschließend im Sinne einer „One-Pot, Two-Stage“-Technik [132] auf diesen Polymeren Methyloxazolin aufgepfropft und zum Schluß mit Piperidin terminiert. Dabei wurden unterschiedliche Polymethyloxazolinblocklängen eingestellt. Es konnte durch Optimierung der Synthese erzielt werden, daß es nicht unbedingt erforderlich ist, dieses Pfropfcopolymer vor einer weiteren Umsetzung zum Makroliganden zu isolieren. Zur Fertigstellung der gewünschten Makroliganden werden die Iodaromaten *in situ* in einer polymeranalogen palladium-katalysierten Reaktion in Triphenylphosphin-Funktionalitäten umgewandelt. Die erhaltenen Makroliganden waren stets wasserlöslich und vermögen 1-Octen in Wasser zu solubilisieren.

Wichtig war die Tatsache, daß diese Liganden die Hydroformylierung von 1-Octen in Wasser ermöglichen. Die dabei erreichten *n/iso*-Verhältnisse liegen deutlich über den optimistischsten Erwartungen. In einem Fall konnte sogar ein *n/iso*-Verhältnis von 90:10 erzielt werden, das entspricht der Selektivität eines modernen Katalysators bei der intensiv untersuchten Zweiphasen Hydroformylierung.

Die Durchführung der Hydroformylierung war reproduzierbar, lieferte aber auch ca. 10 % Nebenprodukte.

Darüber hinaus wurde der Einfluß der Kettenlänge der Polymethyloxazolinseitenarme untersucht, mit dem Ergebnis, daß die Selektivität mit zunehmender Kettenlänge steigt. Möglicherweise wird mit steigender Kettenlänge die Sperrigkeit des Liganden erhöht, welches bekanntermaßen zu einer verbesserten Selektivität führt.

Die Variation des P/Rh-Verhältnisses hat bezüglich der Selektivität eminente Auswirkungen. Mit abnehmenden Verhältnis nimmt im Einklang mit der Erfahrung die Selektivität zu. In einem Fall führte die Verminderung des P/Rh-Verhältnisses jedoch zu einer schlechteren Selektivität. Als mögliche Erklärung hierfür kann der zunehmende Anteil des dissoziativen gegenüber des assoziativen Mechanismus angeführt werden.

In weiterführenden Untersuchungen dürfte es zweckmäßig sein, alle wichtigen Parameter zur Hydroformylierungsreaktion zu variieren, um diese zu optimieren und höhere *n/iso*-Selektivitäten zu erreichen.

Weitere Aspekte, die besondere Beachtung verdienen, sind die Untersuchung zur Langzeitstabilität des Katalysators. Hierzu müßte eine Möglichkeit entwickelt werden, die Produkte entweder vollständig aus der Reaktionslösung zu entfernen, oder aber den Makroliganden aus der wäßrigen Phase abzutrennen, um diesen dann weiterzuverwenden. Eine Möglichkeit, die Langzeitstabilität zu verbessern, ist der Verzicht auf Polyester. Es ist möglich, Chlormethylstyrol mit Isobuten derart zu copolymerisieren, daß ein hochverzweigtes Polymer mit freien Benzylchlorid-funktionalitäten gebildet wird. Die anschließende Vorgehensweise würde ganz analog der in dieser Arbeit entwickelten Vorgehensweise erfolgen.

Weiterhin kann dieses Konzept aufgrund der herausragenden Komplexierungsfähigkeit von Triphenylphosphinen auf nahezu alle denkbaren katalysierten Reaktionen übertragen werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Hilfsmittel

Autoklav	PARR 4842
DC-Folien:	Polygramm SIL G/UV ₂₅₄ (SiO ₂)
Dichtebestimmung	Biegeschwinger, Fa. Dr. Virus KG, DMA 02C
DSC:	Fa. Perkin Elmer DSC 7, Aluminiumpfännchen mit Loch; Heizrate 10 K / min; Auswertung erfolgt aus der 2. Heizkurve
Elementaranalysen:	Hr. Barth, Mikroanalytisches Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität München, 85747 Garching
FT-IR-Spektroskopie:	Bruker IFS 55 (alle Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹)
Gaschromatographie:	Fa. Hewlett Packard, 6890 Series, Säule HP-5
GPC:	Fa. Waters, HPLC Pumpe Mod. 510, Säulen: 10, 50 nm Detektoren: UV _{$\lambda = 254$ nm} und RI, Eluent CHCl ₃ bzw. THF bzw. DMF, Eichung mit Polystyrol-Standards
NMR-Spektroskopie:	Kalibrierung mit TMS ($\delta = 0,00$ ppm) oder NMR-Lösemittel. (Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)
¹H-NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 300 (300,13 MHz)
¹³C-NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 300 (75,47 MHz)
Schmelzpunktbestimmung:	Fa. Mettler, FP-5 / FP-51
Ultrazentrifuge:	Fa. Beckmann, XLAI

7.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemikalien / Lösemittel

Alle Basischemikalien wurden von den Firmen *Fluka* oder *Aldrich* bezogen. Sämtliche präparativen Lösemittel wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt. Absolute Lösemittel wurden direkt als solche von der Firma *Fluka* bezogen. Einzige Ausnahme bildet THF, welches vor Gebrauch unter Stickstoff über Natrium destillativ gereinigt wurde. Der zur Hydroformylierung verwendete Katalysator wurde von der Firma *ABCR* bezogen.

Käuflich erworbene Phosphine wurden vor Gebrauch unter Argon destillativ gereinigt. 2-Methyloxazolin wurde vor Gebrauch über CaH_2 mindestens 24 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Argon destillativ gereinigt.

Schutzgas

Als Schutzgas wurde nachgereinigter und getrockneter Stickstoff (BTS-Katalysator der Firma BASF, Molsieb 4 Å) verwendet. In besonderen Fällen wurde Argon der Reinheit 4.0 als Inertgas verwendet, welches direkt ohne Reinigung aus der Gasflasche entnommen wurde.

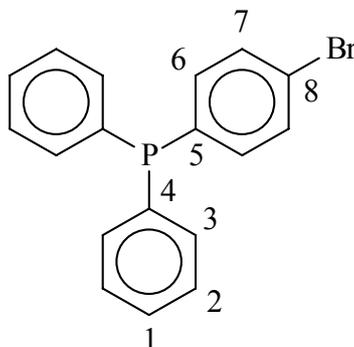
Hydroformylierung

Hierzu wurden die verwendeten Chemikalien 1-Octen und Isooctan, sowie das Lösemittel Wasser vor Gebrauch entgast und anschließend unter Argon destilliert. Der Autoklav wurde zur Beseitigung schwarzer Rhodiumablagerungen vor Verwendung gründlich mit Scheuerpulver / Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen.

Das verwendete Synthesegas wurde direkt ohne weitere Reinigung aus der Gasflasche entnommen.

7.3 Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Phosphinhaltigen Liganden

7.3.1 Diphenyl-(p-bromphenyl)-phosphin (1)



Zu einer Mischung bestehend aus 9,0 g Magnesiumspäne (0,37 mol), 100 mg Iod (0,8 mmol) und 50 mL Ether werden unter Schutzgas zunächst rasch 100 mL einer Lösung von 88,5 g p-Dibrombenzol (0,38 mol) in 600 mL Ether gegeben. Nach Start der Grignardreaktion wird der Rest der Lösung innerhalb 1 h zugetropft. Nach weiterem einstündigem Rühren wird auf -5°C abgekühlt und eine Lösung von 71,75 g frisch destilliertem Chlordiphenylphosphin (0,33 mol) in 150 mL Ether langsam über 2 h zugetropft. Anschließend wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird wieder auf -5°C abgekühlt und es werden innerhalb von 30 min 150 mL einer gesättigten NH_4Cl Lösung und anschließend 150 mL 5 %-iger HCl zugegeben. Die Etherphase wird abgetrennt, die Wasserphase drei mal mit 150 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittelgemisch wird abgetrennt. Das Rohprodukt wird anschließend im Feinvakuum destillativ gereinigt.

Ausbeute: 81,2 g (73,0 % d. Th.)

Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrP}$ (MW = 341,18 g/mol)

Siedepunkt 181°C bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7,46$ (m, $\text{C}^7\text{-H}$, 2H), 7,37-7,24 (m, $\text{C}^{1,2,3}\text{-H}$, 10H),
7,15 (m, $\text{C}^6\text{-H}$, 2H)

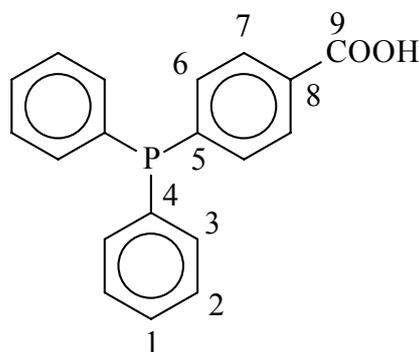
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 136,6$ (C^4), 136,5 (C^5), 135,2 (C^6), 133,7 (C^3),
131,7 (C^7), 129,0 (C^1), 128,6 (C^2), 123,4 (C^8)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = -5,2$ (P)

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3012, 3005, 2994, 2975, 1654$

Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 63,37	4,14
	Gef. 63,52	4,07

7.3.2 p-Diphenylphosphinobenzoesäure (**2**)



Zu einem Gemisch bestehend aus 8,73 g Magnesiumspänen (0,36 mol), 2 Kristallen Iod und 50 mL Ether werden unter Schutzgas $\frac{1}{4}$ einer Lösung von 16,5 mL Ethylbromid (0,22 mol) in 50 mL Ether zugegeben. Nach Start der Grignardreaktion wird ein Gemisch bestehend aus $\frac{1}{2}$ der Ethylbromidlösung und der Lösung von 36,91 g Diphenyl-(p-bromphenyl)-phosphin (**1**) (0,11 mol) in 200 mL Ether innerhalb von 30 min so zugegeben, daß die Reaktionsmischung leicht siedet. Schließlich wird das letzte Viertel der Ethylbromidlösung innerhalb von 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT auf reichlich festes CO_2 gegossen. Nach dem Auftauen wird die

Etherphase abgetrennt, und die restliche zähe Masse drei mal mit 150 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden verworfen. Der Rückstand wird mit 150 mL 10 %-iger HCl versetzt und dreimal mit 150 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel abgetrennt. Das Rohprodukt wird durch umkristallisieren aus Eisessig/Wasser gereinigt.

Ausbeute: 28,71 g (87,0 % d. Th.)

Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (MW = 306,30 g/ mol)

Schmelzpunkt 154°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 8,03$ (m, $\text{C}^7\text{-H}$, 2H), 7,41 - 7,25 (m, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-H}$, 12H)

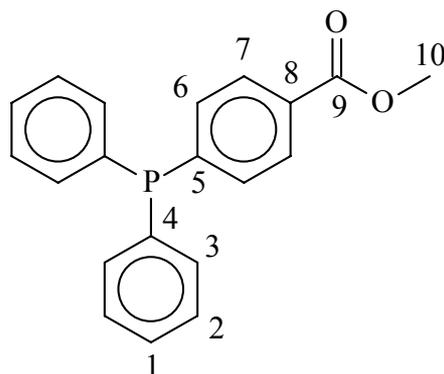
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 171,8$ (C^9), 145,5 (C^5), 136,0 (C^4), 134,0 (C^6), 133,0 (C^3), 129,8 (C^2), 129,2 (C^1), 129,0 (C^8), 128,7 (C^7)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = -5,0$ (P)

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3600 - 2400, 1750, 1650, 1278$

Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)		
Ber.	74,50	4,94
Gef.	74,68	5,03

7.3.3 p-Diphenylphosphinbenzoesäuremethylester (3)



Synthese aus 2:

Eine unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 4,75 g p-Diphenylphosphinbenzoesäure (**2**) (15,5 mmol) in 60 mL Methanol wird 15 h bei RT gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 3,98 g (81,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt 97°C

Synthese aus 13:

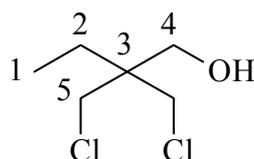
5,53 g p-Iodbenzoesäuremethylester (**13**) (21,1 mmol) werden unter Inertgas im Druckkolben in 50 mL Acetonitril abs. gelöst. Es werden 4,19 g wasserfreies Kaliumacetat (42,7 mmol) und 3,92 g Diphenylphosphin (21,1 mmol) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen und die Suspension 16 h bei 85°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden sämtliche flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand unter Schutzgas in 350 mL Ether (entgast) und 350 mL Wasser (unter Argon destilliert) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 4,02 g (64,9 % d. Th.)

Summenformel C₂₀H₁₇O₂P (MW = 320,32 g/mol)

Schmelzpunkt	99°C	
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 7,88$ (m, $\text{C}^7\text{-H}$, 2H), 7,28 - 7,21 (m, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-H}$, 12H), 3,81 (s, $\text{C}^{10}\text{-H}$, 3H)	
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 167,2$ (C^9), 144,2 (C^5), 136,3 (C^4), 134,3 (C^6), 133,6 (C^3), 130,5 (C^2), 129,8 (C^1), 129,6 (C^8), 129,1 (C^7), 52,6 (C^{10})	
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = -3,82$ (P)	
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3065, 2998, 2949, 1720, 1595, 1559, 1475,$ 1432, 1392, 1282	
Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 74,99	5,35
	Gef. 75,23	5,15

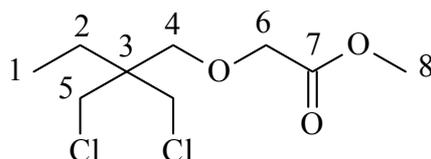
7.3.4 1,1-Bis-(chlormethyl)-1-(hydroxymethyl)-propan (4)



In einem Dreihalskolben werden 20,1 g 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (0,15 mol), das zuvor fein gemörsert wird, in 24,1 g Pyridin (0,31 mol) gelöst. Zu dieser Lösung werden vorsichtig 36,3 g Thionylchlorid (0,31 mol) getropft (Erwärmung des Kolbens, Ölbad als Kühlung). Der Reaktionsansatz wird über Nacht unter Schutzgaszufuhr bei 190°C am Rückfluß erhitzt, um sämtliches SO_2 aus dem Ansatz zu entfernen. Nach Abkühlung werden jeweils 50 mL Wasser bzw. Diethylether hinzugefügt. Die organische Phase wird anschließend separiert und zweimal mit jeweils 150 mL Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird abgetrennt und das Rohprodukt destillativ gereinigt (64°C - 65°C, bei 0,2 mbar).

Ausbeute	16,6g (67,0 % d. Th.)
Summenformel	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O (MW = 171,06 g/mol)
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 3,51 (s, C ⁵ -H, 4H), 3,42 (s, C ⁴ -H, 2H), 1,5 (q, C ² -H, 2H, ³ J = 7,5), 0,9 (t, C ¹ -H, 3H, ³ J = 7,5)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ = 62,6 (C ⁴), 45,6 (C ⁵), 44,5 (C ³), 22,7 (C ²), 7,2 (C ¹)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3368, 2966, 2883, 1462, 1385, 1306, 1051

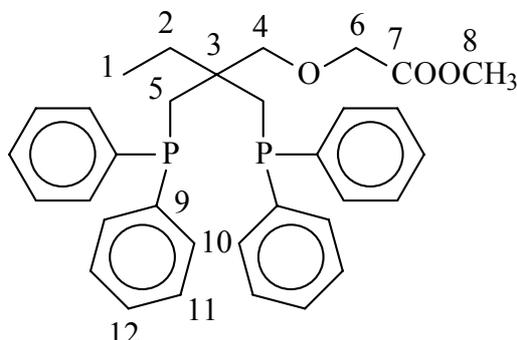
7.3.5 α -(2,2-Bis-(chlormethyl)-but-1-oxy)-essigsäuremethylester (5)



8,01 g 1,1-Bis-(chlormethyl)-1-(hydroxymethyl)-propan (**4**) (46,8 mmol) werden zusammen mit 35,77 g Bromessigsäuremethylester (178,8 mmol) in Gegenwart von 10 g schwach-basischen Ionenaustauscher (vor Gebrauch mehrmals mit Acetonitril gewaschen) in 100 mL Acetonitril abs. gelöst und 16 h gerührt. Das Lösemittel wird abgezogen und überschüssiger Bromessigsäuremethylester destillativ abgetrennt.

Ausbeute	11,37 g (96 % d. Th.) (Rohprodukt)
Summenformel	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ O ₃ (MW = 243,13 g/mol)
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 3,81, (s, C ⁶ -H, 2H), 3,70 (s, C ⁴ -H, 4H), 3,60 (s, C ⁵ -H, 2H), 3,51 (s, C ⁸ -H, 3H), 1,51 (q, C ² -H, 2H, ³ J = 7,5), 0,92 (t, C ¹ -H, 3H, ³ J = 7,5)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ = 168,1 (C ⁷), 62,7 (C ⁶), 53,5 (C ⁴), 46,3 (C ⁸), 45,8 (C ³) 44,7 (C ⁵), 25,8 (C ²), 7,5 (C ¹)

7.3.6 α -(2,2-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-but-1-oxy)-essigsäuremethylester (6)



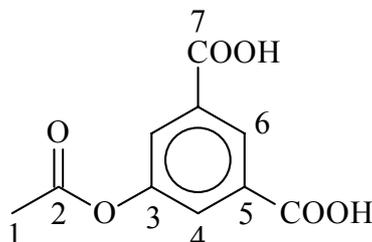
1,0 g α -(2,2-Bis-(chlormethyl)-but-1-oxy)-essigsäuremethylester (**5**) (4,1 mmol) werden unter Schutzgas in 20 mL THF abs. gelöst und auf -5°C gekühlt. Zu der Lösung werden 4 mL einer 0,5 M Kaliumdiphenylphosphidlösung in THF (4,0 mmol) langsam zutropft. Nach 30 min wird die Mischung auf RT erwärmt und 16 h gerührt.

Summenformel $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$ (MW = 542,59 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7,6 - 7,2$ (m, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-H}$, 20H), 3,85, (s, $\text{C}^6\text{-H}$, 2H),
 3,73 (s, $\text{C}^4\text{-H}$, 4H), 3,50 (s, $\text{C}^8\text{-H}$, 3H), 1,80 (s, $\text{C}^5\text{-H}$, 2H)
 1,51 (q, $\text{C}^2\text{-H}$, 2H, $^3\text{J} = 7,5$), 0,92 (t, $\text{C}^1\text{-H}$, 3H, $^3\text{J} = 7,5$)

7.4 Monomersynthesen zur Darstellung der hochverzweigten Polymere

7.4.1 5-Acetoxyisophthalsäure (M2)



10,3 g 5-Hydroxyisophthalsäure (55 mmol) werden in 21 mL Essigsäureanhydrid (222 mmol) suspendiert und bei 140°C 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird mit 100 mL Ether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 11,7 g (94,4 % d. Th.)

Summenformel $C_{10}H_8O_6$ (MW = 224,16 g/mol)

Schmelzpunkt 232°C

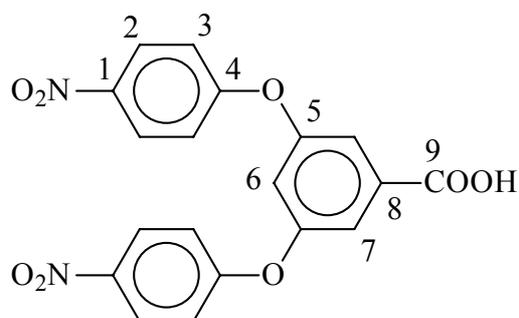
1H -NMR (DMSO- d_6) δ = 13,41 (br, COOH, 2H), 8,35 (s, C⁶-H, 1H), 7,90 (s, C⁴-H, 2H), 2,30 (s, C¹-H, 3H)

^{13}C -NMR (CDCl₃) δ = 168,9 (C⁷), 165,6 (C²), 150,4 (C³), 132,5 (C⁵), 126,9 (C⁶), 126,6 (C⁴), 20,6 (C¹)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3650 - 2450, 2978, 1776, 1710, 1599

Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 53,58	3,60
	Gef. 54,21	3,23

7.4.2 3,5-Bis-(p-nitrophenyl-yloxy)-benzoesäure (7)



10,24 g 3,5-Dihydroxybenzoesäure (66,5 mmol) werden zusammen mit 20,30 g p-Fluornitrobenzol (144 mmol) und 19,9 g wasserfreies K_2CO_3 (219 mmol) in 150 mL und 25 ml N-Methylpyrrolidon abs. unter Schutzgas suspendiert. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider versehen und das Gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch zu Trockne eingengt und der Rückstand in 200 mL 15% H_2SO_4 suspendiert und abfiltriert. Das Filtrat wird jeweils mit 200 mL 10 %-iger H_2SO_4 und Wasser nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 23,2 g (88,0 % d. Th.)

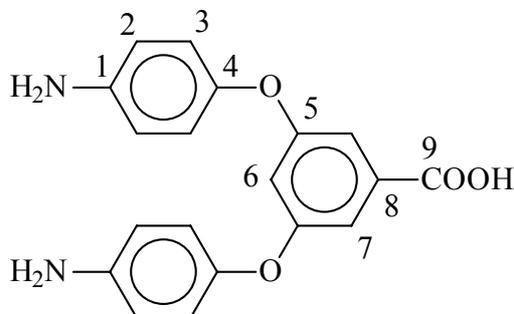
Summenformel $C_{19}H_{12}N_2O_8$ (MW = 396,31 g/mol)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 8,33 (s, COOH, 1H), 8,26 (d, C^2 -H, 4H, 3J = 9,1),
7,43 (d, C^7 -H, 2H, 4J = 2,3), 7,22 (d, C^3 -H, 4H, 3J = 9,1),
7,00 (t, C^6 -H, 1H, 4J = 2,3)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 166,4 (C^9), 162,9 (C^4), 155,4 (C^5), 147,0 (C^1),
142,8 (C^8), 126,5 (C^2), 118,3 (C^3), 117,3 (C^7), 112,7 (C^6)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3600 - 2400, 1720, 1650, 1550

7.4.3 3,5-Bis-(p-aminophenyl-yloxy)-benzoesäure (M3)



2 g 3,5-Bis-(p-Nitrophenyl-yloxy)-benzoesäure (**7**) (5,0 mmol) werden zusammen mit 100 mg Katalysator (Pd auf Aktivkohle) in 200 mL Ethanol gelöst. Die Luft wird im Kolben durch H₂ ersetzt. Die Mischung wird bei einem leichten H₂-Überdruck (Luftballon) gerührt. Hierbei wird stündlich mittels DC die Umsetzung verfolgt. Bei vollständigem Umsatz wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand aus Ethanol / Cyclohexan (50 / 50) umkristallisiert.

Ausbeute 1,63 g (96,3 % d. Th.)

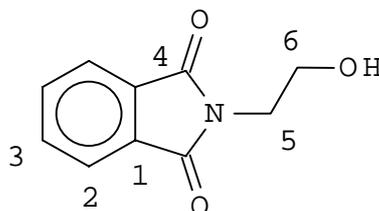
Summenformel C₁₉H₁₆N₂O₄ (MW = 336,34 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,51 (m, C⁷-H, 2H), 6,92 (s, C⁶-H, 1H),
6,67 (d, C³-H, 4H, ³J = 9,5), 6,42 (d, C²-H, 4H, ³J = 9,5)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 166,4 (C⁹), 162,9 (C⁴), 155,4 (C⁵), 142,8 (C⁸),
139,0 (C¹), 118,3 (C³), 117,3 (C⁷), 114,5 (C²), 112,7 (C⁶)

Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)		
Ber.	67,85	4,79
Gef.	66,12	5,63

7.4.4 N-(Hydroxyethyl)-phthalimid (8)



148 g Phthalsäureanhydrid (1,0 mol) wird in einem 1L-Kolben mit Wasserabscheider vorgelegt. 61.0 g Ethanolamin (1,0 mol) werden sehr langsam zugetropft, wobei die Reaktion unter starker Erwärmung des Kolbeninhalts einsetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch stufenweise von 80°C auf 175°C erhitzt und man erhitzt für weitere 5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird aus 500 mL Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 186,5 g (97,0 % d. Th.)

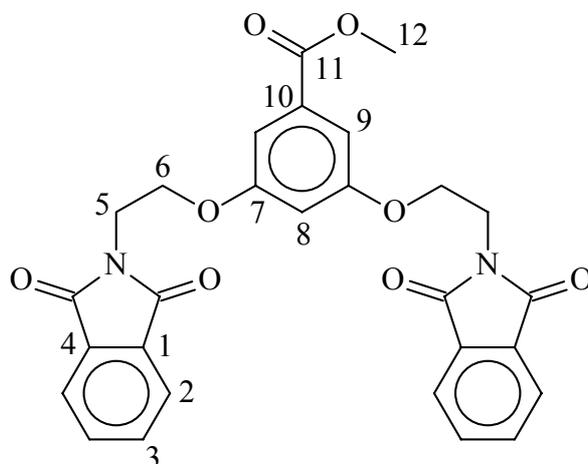
Summenformel: $C_{10}H_9NO_3$ (MW = 191,07 g/mol)

Schmelzpunkt: 126.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7,78$ (dd, $\text{C}^2\text{-H}$, 2H, $^3\text{J} = 5,53$, $^4\text{J} = 3,24$),
7,66 (dd, $\text{C}^3\text{-H}$, 2H, $^3\text{J} = 5,35$, $^4\text{J} = 3,01$),
3,83 (m, $\text{C}^{5,6}\text{-H}$, 4H), 2,61 (br, OH, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 168,7$ (C^4), 134,0 (C^1), 131,9 (C^3), 123,3 (C^2),
60,7 (C^6), 40,1 (C^5),

7.4.5 3,5-Bis-(ethoxyphthalimido-yloxy)-benzoesäuremethylester (9)



8,41 g 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester (50 mmol), 27,4 g Triphenylphosphin (104,4 mmol) und 19,96 g N-(2-Hydroxyethyl)-phthalimid (**8**) (104,4 mmol) werden in 200 mL THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 18,1 g Azodicarbonsäurediethylester (104 mmol) werden langsam unter Eiskühlung innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Anschließend erwärmt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und rührt über Nacht weiter. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. die Hälfte eingeeengt, wonach ein weißer Feststoff ausfällt. Der Ansatz wird filtriert und das Filtrat mit wenig THF gewaschen und anschließend im Vakuumschrank (100 mbar) bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

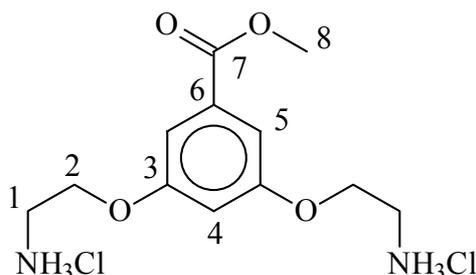
Ausbeute: 14,0 g (67,0 % d. Th.)

Summenformel: C₂₀H₂₂N₂O₈ (MW = 418,34 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃)
 δ = 7,78 (dd, C²-H, 2H, ³J = 5,53, ⁴J = 3,24),
 7,66 (dd, C³-H, 2H, ³J = 5,35, ⁴J = 3,01),
 7,10 (t, C⁹-H, 2H, ⁴J = 2,29), 6,56 (t, C⁸-H, 1H, ⁴J = 2,29),
 4,19 (t, C⁶-H, 2H, ³J = 5,38), 4,07 (t, C⁵-H, 2H, ³J = 5,73),
 3,81 (s, C¹²-H, 3H)

^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 168,1$ (C^4), $166,5$ (C^{11}), $159,2$ (C^7), $134,0$ (C^1),
 $132,0$ ($\text{C}^{3,10}$), $123,4$ (C^2), $108,2$ (C^9), $106,7$ (C^8), $65,0$ (C^6),
 $52,2$ (C^5), $37,2$ (C^{12})

7.4.6 3,5-Bis-(2-Aminoethoxy-hydrochlorid-yloxy)-benzoesäure-methylester (10)



10 g 3,5-Bis-(ethoxyphthalimido-yloxy)-benzoesäuremethylester (**9**) (23,9 mmol) werden in 100 mL Methanol suspendiert und mit 3,8 mL Hydrazinhydrat (78 mmol) versetzt. Die Mischung wird 5 h lang unter Rückfluß erhitzt. Danach wird auf RT abgekühlt und die Reaktionsmischung über Nacht weitergerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, mit wenig kaltem Methanol nachgewaschen, in 100 mL Methanol suspendiert und mit 20 mL methanolischer Salzsäure versetzt. Die Suspension wird weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend wieder auf RT gekühlt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und verworfen. Die klare Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und aus möglichst wenig Methanol in 250 mL Ether getropft. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und mit Ether nachgewaschen. Das Produkt wird im Vakuumtrockenschrank (100 mbar) bei 50°C über Nacht getrocknet.

Ausbeute 4,38 g (56 % d. Th.)

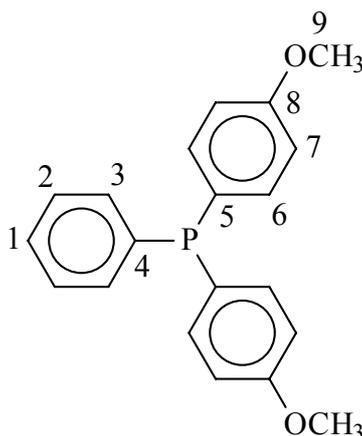
Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (MW = 327,20 g/mol)

^1H -NMR (CDCl_3) $\delta = 8,12$ (br, N-H, 6H), $7,04$ (s, C^5 -H, 2H),
 $6,49$ (s, C^4 -H, 1H), $4,36$ (m, C^1 -H, 4H), $3,88$ (s, C^8 -H, 3H),
 $3,31$ (m, C^2 -H, 4H),

^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 164,6$ (C^7), $158,3$ (C^3), $131,7$ (C^6), $107,0$ (C^5),
 $104,2$ (C^4), $65,0$ (C^7), $53,4$ (C^8), $38,8$ (C^2)

7.5 Synthese von Phosphincomonomeren

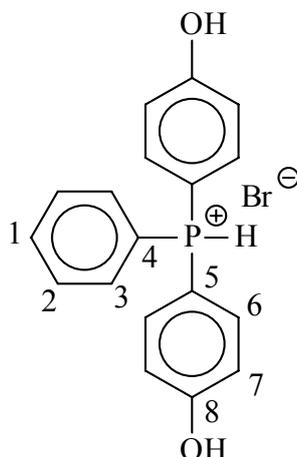
7.5.1 Bis-(p-Methoxyphenyl)-phenylphosphin (11)



4,2 g Magnesium (173 mmol) werden unter Schutzgas mit 50 mL absolutem THF überschichtet und es werden 2 kleine Kristalle Iod zugegeben. Die Mischung wird 15 min bei RT gerührt. Anschließend wird rasch 1/10 einer Lösung von 35,6 g p-Bromanisol (190 mmol) in 300 mL THF abs. zugegeben, so daß die Reaktion anspringt. Der Rest der Lösung wird langsam während 2 h zugetropft, so daß die Wärmeentwicklung gut unter Kontrolle gehalten werden kann. Anschließend wird nach vollständiger Zugabe die Mischung 5 h unter Rückfluß erhitzt, dann wird auf -5°C gekühlt und es wird zu der Mischung eine Lösung von 12,9 g Dichlorphenylphosphin (72 mmol) in 300 mL THF während 1 h zugetropft. Der Ansatz wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Mischung wird anschließend auf Eis gegossen und vorsichtig mit 10%-iger HCl auf pH 1 gebracht. Das THF wird aus der Mischung abgetrennt. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit jeweils 200 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit 50 mL HCl konz. extrahiert, vereinigt und vorsichtig mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert. Aus der Lösung setzt sich ein Öl ab, welches bei Kühlung fest wird. Das erhaltene Öl wird von der wäßrigen Phase abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute	17,4 g (75 % d. Th.)	
Schmelzpunkt	89°C	
Summenformel	C ₂₀ H ₁₉ O ₂ P (MW = 322,34 g/mol)	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 7,59 (m, C ^{1,2} -H, 3H), 7,24-7,10 (m, C ^{3,6,7} -H, 6H), 3,73 (s, C ⁹ -H, 6H), 2,45 (br, P-H, 1H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ = 162,1 (C ⁸), 137,4 (C ⁴), 134,7 (C ⁶), 133,7 (C ³), 129,7 (C ⁵), 128,6 (C ²), 128,5 (C ¹), 114,1 (C ⁷), 61,3 (C ⁹)	
³¹ P-NMR (CDCl ₃)	δ = -5,41 (P)	
IR (KBr)	ν̃ = 3012, 2995, 1592, 1566, 1494, 1449, 1429, 1247, 831, 753, 697	
Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 74,52	5,94
	Gef. 74,75	5,87

7.5.2 Bis-(p-Hydroxyphenyl)-phenylphosphin-hydrobromid (**12**)



10,0 g Bis-(p-Methoxyphenyl)-phenylphosphin (**11**) (31 mmol) werden unter Schutzgas in 50 mL 48 % Bromwasserstoffsäure 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Ansatz auf 0°C gekühlt und über Nacht kristallisiert ein weißer Niederschlag aus, welcher aus der eiskalten Lösung abgetrennt wird. Der Niederschlag wird aus Methanol / 48 %-iger Bromwasserstoffsäure (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute 6,2 g (53 % d. Th.)

Summenformel $C_{18}H_{16}BrO_2P$ (MW = 375,20 g/mol)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 7,59 (m, $C^{1,2}$ -H, 3H), 7,24-7,05 (m, $C^{3,6,7}$ -H, 6H), 6,50 (br, P-H, 1H)

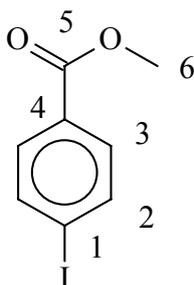
^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 157,4 (C^8), 137,1 (C^4), 134,7 (C^6), 133,7 (C^3), 129,7 (C^5), 128,6 (C^2), 128,5 (C^1), 114,1 (C^7)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3067, 3001, 2328, 1600, 1576, 1494, 1424, 1283, 1118, 846, 746, 683

Elementaranalyse		C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber.	57,62	4,30
	Gef.	50,70	4,23

7.6 Synthesen substituierter Phenyloxazoline

7.6.1 p-Iodbenzoesäuremethylester (13)



20,0 g p-Iodbenzoesäure (120 mmol) werden in 50 mL Dichlorethan aufgenommen und gerührt. Zu der Suspension werden 1,5 mL H₂SO₄ konz. und 7,75 g Methanol (241,9 mmol) zugegeben und die Mischung 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden dem Ansatz 150 mL CHCl₃ zugefügt. Die organische Phase wird jeweils mit 100 mL Wasser, zweimal mit NaHCO₃ (5 Gew.-%) und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird aus Hexan/Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 13,7 g (64,81% d. Th.)

Summenformel: C₈H₇IO₂ (MW = 262,04 g/mol)

Schmelzpunkt: 114 °C

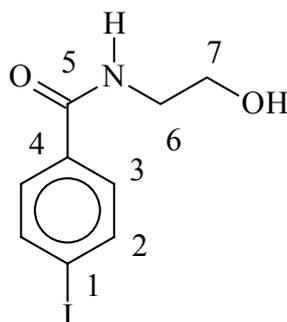
¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,77 (d, C²-H, 2H, ³J = 8,77)
7,70 (d, C³-H, 2H, ³J = 8,59), 3,88 (s, C⁶-H, 3H)

^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 166,5$ (C^5) $137,7$ (C^2), $131,0$ (C^3), $129,6$ (C^4),
 $100,7$ (C^1), $52,2$ (C^6),

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3012, 2993, 2946, 1933, 1714, 1584, 1486, 1454,$
 $1322, 754$

Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 36,67	2,69
	Gef. 36,66	2,71

7.6.2 p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**14**)



10,26 g Ethanolamin (168 mmol) werden bei Raumtemperatur zu 22,0 g p-Iodbenzoesäuremethylester (**13**) (84 mmol) gegeben. Die Lösung wird für 4 h auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei das entstehende Methanol sofort destillativ abgetrennt wird. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird im Feinvakuum das überschüssige Ethanolamin entfernt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und kristallisiert das festgewordene Rohprodukt aus Ethanol um.

Ausbeute: 20,77 g (85,0 % d. Th.)

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{INO}_2$ (MW = 290,98 g/mol)

Schmelzpunkt: $163\text{ }^\circ\text{C}$

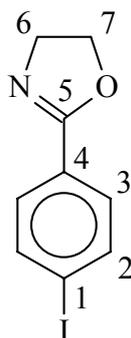
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta = 8,33$ (t, OH, 1H, $^3J = 5,34$) $7,69$ (d, C²-H, 2H, $^3J = 8,4$),
 $7,48$ (d, C³-H, 2H, $^3J = 8,4$) $4,57$ (br, N-H, 1H),
 $3,36$ (m, C⁷-H, 2H) $3,17$ (m, C⁶-H, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta = 166,0$ (C⁵) $137,4$ (C²), $134,3$ (C³), $129,6$ (C⁴),
 $98,9$ (C¹), $60,0$ (C⁷), $42,6$ (C⁶),

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3302, 3257, 3012, 2994, 2983, 1626, 1557$

Elementaranalyse	C	H	N
Ber.	37,14	3,46	4,83
Gef.	37,32	3,36	4,81

7.6.3 2-(p-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (M4)



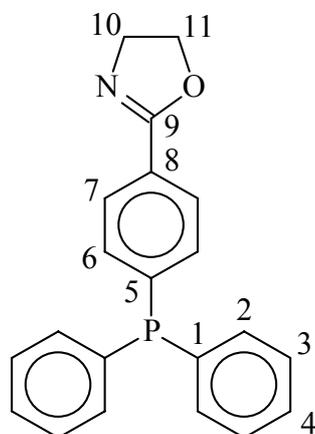
15,35 g p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**14**) (52,7 mmol) werden in 30 mL CH_2Cl_2 suspendiert und auf 0°C gekühlt. 12,55 g Thionylchlorid (105,5 mmol) werden dem Ansatz langsam zugetropft und der Ansatz wird 5 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird weitere 5 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch abfiltriert und das Filtrat in wenig Eiswasser gelöst. Es wird vorsichtig mit NaHCO_3 neutralisiert und das Produkt abfiltriert und mit Eiswasser nachgewaschen.

Ausbeute 11,4 g (79,22 % d. Th.)

Summenformel $\text{C}_9\text{H}_8\text{INO}$ (MW = 262,04 g/mol)

Schmelzpunkt	112°C			
¹ H-NMR (CDCl ₃)	$\delta = 7,75$ (d, C ² -H, 2H, ³ J = 8,4), $7,65$ (d, C ³ -H, 2H, ³ J = 8,4), $4,42$ (t, C ⁷ -H, 2H, ³ J = 9,5), $4,02$ (t, C ⁶ -H, 2H, ³ J = 9,5)			
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	$\delta = 164,2$ (C ⁵), $137,6$ (C ²), $129,7$ (C ³), $127,0$ (C ⁴), $98,4$ (C ¹), $67,8$ (C ⁷), $54,7$ (C ⁶)			
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3012, 2997, 2964, 1659, 1236, 1014$			
Elementaranalyse	C	H	N	I
Ber.	39,59	2,95	5,13	46,47
Gef.	39,56	2,93	5,09	44,71

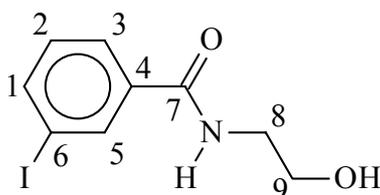
7.6.4 2-(p-diphenylphosphinophenyl)-1,3-oxazolin (15)



Unter Schutzgas werden in einem Druckkolben 3 g 2-(p-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (10,99 mmol) zusammen mit 40 mg Pd(OAc)₂ (0,18 mmol) in 25 mL Acetonitril abgelöst. Dem Gemisch werden 2,19 g Kaliumacetat (22,31 mmol) und 2,04 g Diphenylphosphin (10,97 mmol) zugefügt. Anschließend wird 5 h bei 85 °C gerührt. Das Lösemittel wird abgetrennt und der Rückstand in 20 mL gelöst. Anschließend wird mit jeweils 50 mL Wasser, verd. NaHCO₃, und nochmals Wasser extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösemittel abgetrennt.

Ausbeute	2,14 g (59 % d. Th.)
Summenformel	C ₂₁ H ₁₈ NOP (MW = 331,35 g/mol)
Schmelzpunkt	124 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 7,88 (m, C ⁷ -H, 2H), 7,32 - 7,20 (m, C ^{1,2,3,6} -H, 12H) 4,43 (t, C ¹⁰ -H, 2H, ³ J = 9,5), 4,03 (t, C ¹¹ -H, 2H, ³ J = 9,5)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ = 164,2 (C ⁹), 136,7 (C ⁵), 136,5 (C ⁸), 134,3, (C ⁶), 133,7 (C ³), 132,4 (C ⁴) 129,4 (C ⁷), 129,1 (C ²) 128,1 (C ¹), 68,6 (C ¹¹), 54,3 (C ¹⁰)
³¹ P-NMR (CDCl ₃)	δ = -3,62 (P)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3014, 2999, 2985, 1675, 1554, 1530, 1412

7.6.5 m-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**16**)



Die Synthese erfolgt analog der von p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**14**). Das erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert. Bei der Synthese werden folgende Mengen eingesetzt.

3-Iodbenzoesäureethylester: 20,9 g (76 mmol)

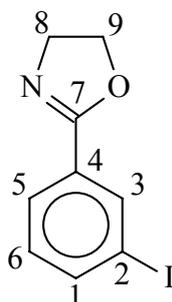
2-Ethanolamin: 9,3 g (152 mmol)

Ausbeute 20,6 g (93 % d. Th.)

Summenformel C₉H₁₀INO₂ (MW = 291,08 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 8,29$ (m, $\text{C}^5\text{-H}$, 1H), 8,10 (br, OH, 1H), 7,90 (m, $\text{C}^3\text{-H}$, 1H), 7,78 (m, $\text{C}^1\text{-H}$, 1H), 7,13 (m, $\text{C}^2\text{-H}$, 1H), 4,57 (br, N-H, 1H), 3,36 (m, $\text{C}^9\text{-H}$, 2H), 3,17 (m, $\text{C}^8\text{-H}$, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 167,9$ (C^7), 140,8 (C^1), 136,2 (C^5), 135,2 (C^4), 130,9 (C^2), 126,2 (C^3), 94,0 (C^6), 60,0 (C^9), 52,5 (C^8)

7.6.6 2-(m-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (M5)



Die Synthese erfolgt analog der von 2-(p-Iodphenyl)-1,3-oxazolin (**M4**). Eingesetzt werden folgende Mengen:

m-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid:	2,3 g (8 mmol)
Thionylchlorid	1,9 g (16 mmol)

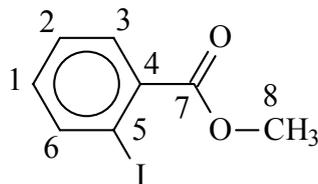
Ausbeute 1,44 g (69 % d. Th.)

Summenformel $\text{C}_9\text{H}_8\text{INO}$ (MW = 262,04 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 8,29$ (m, $\text{C}^3\text{-H}$, 1H), 7,90 (m, $\text{C}^5\text{-H}$, 1H), 7,78 (m, $\text{C}^6\text{-H}$, 1H), 7,13 (m, $\text{C}^1\text{-H}$, 1H), 4,43 (t, $\text{C}^8\text{-H}$, 2H, $^3J = 9,3$), 4,05 (m, $\text{C}^9\text{-H}$, 2H, $^3j = 9,3$)
--------------------------------------	---

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	$\delta = 163,8$ (C^7), 140,6 (C^1), 140,5 (C^4), 137,5 (C^5), 130,4 (C^2), 127,8 (C^3), 94,2 (C^6), 68,3 (C^8), 55,2 (C^9)
---	---

7.6.7 o-Iodbezoessäuremethylester (17)



25 g 2-Iodbenzoylchlorid (94 mmol) werden unter Schutzgas in 70 mL THF abs. gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu der Lösung werden langsam 9,5 g Triethylamin abs. (94 mmol) zugetropft und es wird nach Beendigung der Zugabe 15 min weiter rühren gelassen. Zu der Suspension werden langsam 100 mL Methanol zugetropft und 30 min gerührt. Anschließend wird auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Das Lösemittelgemisch wird abgezogen und der Rückstand in 200 mL Ether aufgenommen. Die organische Phase wird mit jeweils 100 mL Wasser, 5 %-iger HCl und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel abgezogen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt destillativ aufgearbeitet.

Ausbeute 21,92 g (89 % d. Th.)

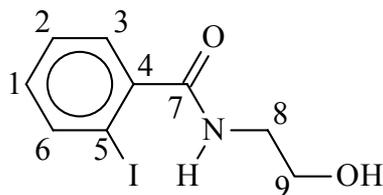
Summenformel C₈H₇IO₂ (MW = 262,04 g/mol)

Siedepunkt 150°C / 13mbar

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,96 (dd, C⁶-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
 7,76 (dd, C³-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
 7,36 (dd, C²-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
 7,11 (dd, C¹-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9), 3,90 (s, C⁸-H, 3H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 166,9 (C⁷), 141,2 (C⁶), 135,1 (C⁴), 132,6 (C¹),
 130,9 (C³), 127,8 (C²), 94,0 (C⁵), 52,4 (C⁸)

7.6.8 o-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (18)



Die Synthese erfolgt analog der von p-Iodbenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**14**). Die Reinigung erfolgt destillativ im Feinvakuum. Das erhaltene Rohprodukt ist ein Öl und kann aus Essigester umkristallisiert werden.

Bei der Synthese werden folgende Mengen eingesetzt.

2-Iodbenzoesäuremethylester: 20 g (76 mmol)
2-Ethanolamin: 9,3 g (152 mmol)

Ausbeute 18,8 g (85 % d. Th.)

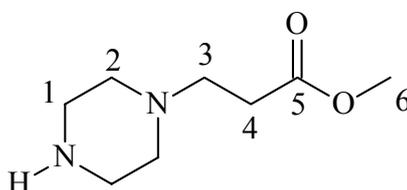
Summenformel C₉H₁₀INO₂ (MW = 291,08 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 8,33 (br, OH, 1H)
7,96 (dd, C⁶-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
7,76 (dd, C³-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
7,36 (dd, C²-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
7,11 (dd, C¹-H, 1H, ³J = 7,8; ⁴J = 0,9),
4,57 (br, N-H, 1H), 3,36 (m, C⁹-H, 2H) 3,17 (m, C⁸-H, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 166,9 (C⁷), 141,2 (C⁶), 135,1 (C⁴), 132,6 (C¹),
130,9 (C³), 127,8 (C²), 94,0 (C⁵), 60,0 (C⁹), 53,5 (C⁸)

7.7 Synthese der Terminationsreagenzien

7.7.1 β -N-Piperazin-propionsäuremethylester (T1)



16,0 g Piperazin Hydrochlorid (101 mmol) werden mit 8,4 g NaHCO₃ (100 mmol) in 200 mL Methanol bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird auf RT abgekühlt und die Mischung mit 8,6 g Acrylsäuremethylester (100 mmol) tropfenweise versetzt. Zur vollständigen Reaktion wird 12 h bei RT gerührt. Nach Zusatz einer methanolischen NaOCH₃-Lösung bis zum Umschlag von Phenolphthalein, wird anschließend vom entstandenen NaCl abfiltriert, unter verminderten Druck eingedampft und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Der Vorlauf wird verworfen, gesammelt wird die Fraktion bei 92°C und 0,1mbar.

Ausbeute 7,5 g (43,2 % d. Th.)

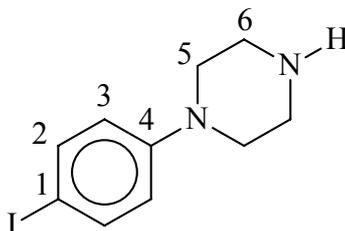
Summenformel C₈H₁₆N₂O₂ (MW = 172,22 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3,67 (s, C⁶-H, 3H), 2,75 (m, C³-H, 2H),
2,65 (m, C¹-H, 4H), 2,48 (m, C²-H, 4H),
2,35 (t, C⁴-H, 2H, ³J = 7,2)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 172,0 (C⁵), 57,7 (C²), 51,1 (C¹), 50,4 (C⁶), 48,7 (C³),
33,0 (C⁴)

Elementaranalyse	C	H	N
(Angaben in Gew.-%)			
Ber.	55,79	9,36	16,27
Gef.	56,27	9,23	15,60

7.7.2 N-(4-Iodphenyl)-piperazin (T4)

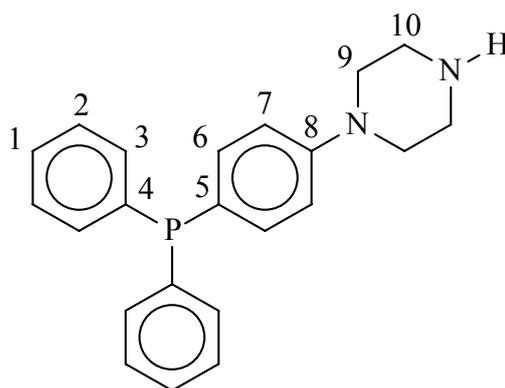


4,86 g N-Phenylpiperazin (30 mmol) werden in 7 mL Eisessig/Wasser (3:1) bei 60°C gelöst. Eine aus 5,36 g Iodmonochlorid (33 mmol) in 23 mL Eisessig/Wasser (3:1) Lösung bestehend wird langsam zugetropft. Die Mischung wird 1 h gerührt, auf RT abgekühlt und anschließend 1 h weitergerührt. Der Ansatz wird über Eiswasser gegossen und mit 20 mL einer 1 N Natriumthiosulfat Lösung versetzt, anschließend mit 5 N NaOH auf pH 13 gebracht. Die resultierende Mischung wird drei mal mit jeweils 100 mL extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute	6,05 g (70 % d. Th.)
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ IN ₂ (MW = 288,13 g/mol)
Schmelzpunkt	122°C
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 7,30 (d, C ² -H, 2H, ³ J = 8,0), 6,65 (d, C ³ -H, 2H, ³ J = 8,0), 2,98 (m, C ^{5,6} -H, 8H), 1,60 (s, N-H, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ = 143,4 (C ⁴), 138,3 (C ²), 114,7 (C ³), 92,3 (C ¹), 60,1 (C ⁵), 52,3 (C ⁶)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 2950, 2910, 2820, 1585, 1490, 1240, 830, 810

Elementaranalyse		C	H	N
(Angaben in Gew.-%)	Ber.	41,66	4,51	9,72
	Gef.	41,96	4,73	10,01

7.7.3 N-(4-Diphenylphosphinophenyl)-piperazin (T5)



2,0 g N-(4-Iodphenyl)-piperazin (**T4**) (6,9 mmol) werden unter Schutzgas im Druckkolben in 50 mL Acetonitril abs. gelöst. Es werden 1,96 g wasserfreies Kaliumacetat (20 mmol) und 1,85 g Diphenylphosphin (10 mmol) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen und die Suspension 16 h bei 85°C gerührt. Zur Aufarbeitung werden sämtliche flüchtigen Komponenten entfernt und der Rückstand unter Schutzgas in 350 mL Ether (entgast) und 350 mL Wasser (unter Argon destilliert) aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel wird entfernt.

Rohausbeute 2,64 g

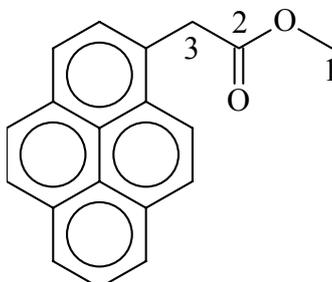
Summenformel C₂₂H₂₃N₂P (MW = 346,41 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,70-7,10 (m, C^{Ar}-H, 14H), 3,7-2,3 (m, C^{9,10,11}-H, 10H)

³¹P-NMR (CDCl₃) δ = -5,23 (P)

7.8 Synthese der Fluoreszenzsonden

7.8.1 Pyrenessigsäuremethylester (F1)



4,81 g Pyrenessigsäure (19 mmol) werden in 150 mL 1,1,1-Trichlorethan gelöst. Zu der Lösung werden 1,78 g Methanol (55,5 mmol) und 0,1 mL konzentrierte H_2SO_4 zugefügt und die Mischung wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wird auf RT abgekühlt und die organische Phase wird mit jeweils 100 mL Wasser, 10%-iger NaHCO_3 und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und zu Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 3,2 g (61% d. Th.)

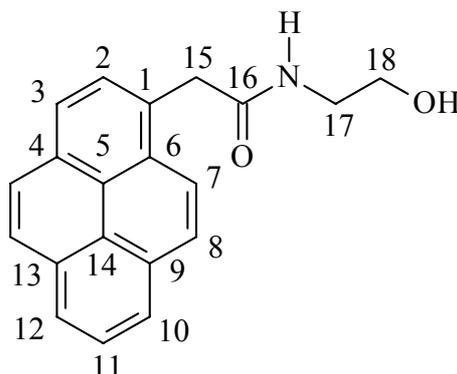
Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (MW = 274,31 g/mol)

Schmelzpunkt 132 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 8,25-7,90 (m, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-H}$, 9H), 4,36 (s, $\text{C}^3\text{-H}$, 2H),
2,17 (s, $\text{C}^1\text{-H}$, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 172,4 (C^2), 131,7-123,6 (C^{Ar}), 39,7 (C^1), 31,3 (C^3)

7.8.2 α -Pyrenyl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-amid (F2)



Die Synthese erfolgt analog der von p-Iodobenzoesäure-(2-hydroxyethyl)-amid (**15**). Das erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung aus Methanol umkristallisiert. Bei der Synthese werden folgende Mengen eingesetzt.

Pyrenessigsäuremethylester (**F1**): 2,50 g (9 mmol)
 2-Ethanolamin: 1,12 g (18 mmol)

Ausbeute 0,8 g (29,6 % d. Th.)

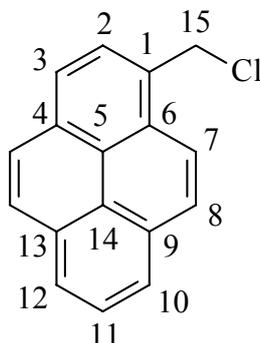
Summenformel $C_{20}H_{17}NO_2$ (MW = 303,36 g/mol)

Schmelzpunkt $195^{\circ}C$

1H -NMR ($CDCl_3$) $\delta = 8,25-7,90$ (m, C^{Ar} -H, 9H), 4,48 (s, C^4 -H, 2H),
 5,86 (br, N-H, 1H) 3,71 (t, C^1 -H, 2H, $^3J = 8,2$),
 3,43 (t, C^2 -H, 2H, $^3J = 8,2$), 1,41 (br, O-H, 1H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) $\delta = 173,0$ (C^3), 132,7-123,1 (C^{Ar}), 62,8 (C^1), 43,2 (C^4),
 42,3 (C^2)

7.8.3 Chlormethylpyren (F3)



3.0 g Hydroxymethylpyren (12,9 mmol) werden in 20 mL trockenem Toluol mit 1,12 g Pyridin (14,2 mmol) gelöst. Anschließend werden bei RT 2,64 g Thionylchlorid (33,4 mmol) langsam zugegeben. Die Mischung wird 2 h gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit kaltem Toluol nachgewaschen, und im Vakuumtrockenschrank (100 mbar) bei 50°C über Nacht getrocknet.

Ausbeute 3,0 g (93 % d. Th.)

Summenformel $C_{17}H_{11}Cl$ (MW = 250,72 g/mol)

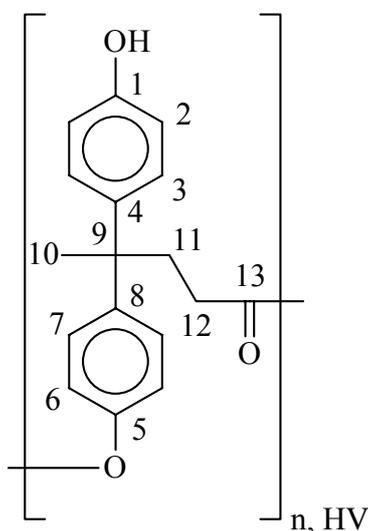
Schmelzpunkt 143°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 8,73 - 7,85 (m, C^{Ar} -H, 9H), 4,81 (s, C^1 -H, 2H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 131,9 - 122,7 (C^{Ar}), 44,8 (C^1)

7.9 Synthese der hochverzweigten Polymere

7.9.1 Polykondensation von M1 zu P1



14,3 g 4,4-Bis(p-hydroxyphenyl)valeriansäure (**M1**) (0,05 mol) werden im Reaktionskolben vorgelegt. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und anschließend mit Stickstoff gefüllt. Anschließend wird auf 120 °C erhitzt und eine Spatelspitze Dibutylzinndiacetat hinzugefügt. Anschließend wird auf 200°C erhitzt und 4 h im Stickstoffstrom gerührt. Danach wird weiter im Feinvakuum (0.03 mbar) gerührt bis keine Blasen im Reaktionsgemisch entstehen (ca. 8 h). Das Polymer wird nach dem Abkühlen in 50 mL Aceton gelöst und in 2 L Wasser gefällt. Das cremefarbene Polymer wird abfiltriert und im Grobvakuum bei 50 °C getrocknet.

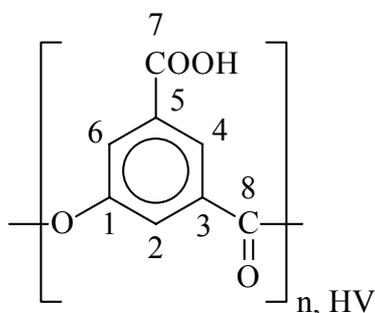
Ausbeute: 12,6 g (88,11 % d. Th.)

Summenformel $C_{17}H_{16}O_3$ (MW = 268,31 g/mol)
(Wiederholungseinheit)

1H -NMR (DMSO- d_6) δ = 9,25, 9,18 (br, OH, 1H), 7,24, 7,05, 6,78 (br, C^{Ar} -H, 8H), 2,50 (m, C^{12} -H, 2H), 2,35 (m, C^{13} -H, 2H), 1,60 (m, C^{10} -H, 3H)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6)	$\delta = 172,2$ (C^{13}), $156,4$ (C^1), $148,3$ (C^5), $139,7$ (C^8), $137,9$ (C^4), $128,0$ (C^3 , C^7), $122,1$ (C^6), $115,9$ (C^2), $45,2$ (C^9), $37,4$ (C^{11}), $31,3$ (C^{10}), $27,8$ (C^{12})	
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3384, 2968, 1733, 1612, 1511, 1436, 1171, 1014,$ 833	
GPC	$\bar{M}_n = 7240$; $\bar{M}_w = 10200$; $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,4$	
DSC	$T_g = 95^\circ\text{C}$	
Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 76,10	6,01
	Gef. 76,02	5,93

7.9.2 Polykondensation von M2 zu P2



Die Polykondensation erfolgt analog zu der in 6.9.1 beschriebenen Polykondensationsvorschrift. Die Polykondensationstemperatur beträgt 250°C . Es werden $20,29\text{ g}$ 5-Acetoxyisophthalsäure (90 mmol) eingesetzt.

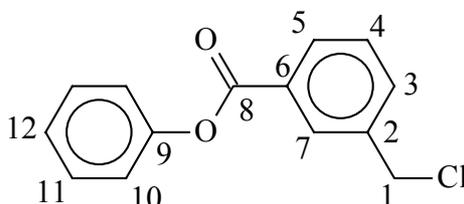
Ausbeute $13,29\text{ g}$ (90% d. Th.)

Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (MW = $164,11\text{ g/mol}$)
(Wiederholungseinheit)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)	$\delta = 8,9 - 6,9$ (m, $\text{C}^{2,4,6}\text{-H}$, 3H), 4,8 - 2,8 (H_2O)
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)	$\delta = 171,5$ (C^7), 168,2 (C^7), 165,4 (C^8), 153,1 - 152,5 (C^1) 135,6 ($\text{C}^{3,5}$), 133,1 ($\text{C}^{3,5}$), 130,5 - 129,1 ($\text{C}^{2,4,6}$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3750\text{-}2250$, 3089, 2923, 1736, 1595, 1461, 1438 1202, 1086, 980, 747
DSC	$T_g = 235^\circ\text{C}$
GPC	$\bar{M}_n = 2400$; $\bar{M}_w = 3500$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$

7.10 Synthese der Initiatoren

7.10.1 3-Chlormethylbenzoesäurephenylester (I1)

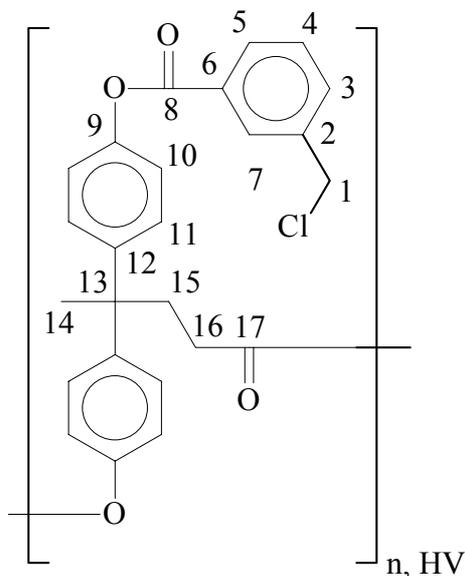


1,19 g Phenol (12,6 mmol) werden und Schutzgas in 40 mL Chloroform gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 1,76 mL Triethylamin (12,6 mmol) und 1,78 mL 3-Chlormethylbenzoesäurechlorid (12,6 mmol) in jeweils 10 mL Chloroform gelöst zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h gerührt, auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in 80 mL Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit jeweils 100 mL Wasser extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und anschließend zu Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 2,80 g (90 % d. Th.)

Schmelzpunkt	60°C	
Summenformel	$C_{14}H_{11}ClO_2$ (MW = 246,69 g/mol)	
1H -NMR ($CDCl_3$)	$\delta = 8,22$ (m, C^7 -H, 1H), $8,16$ (m, C^5 -H, 1H), $7,66$ (m, C^3 -H, 1H), $7,51$ (m, C^4 -H, 1H), $7,45$ (m, C^{11} -H, 2H), $7,30 - 7,20$ (m, $C^{10,12}$ -H, 3H), $4,65$ (s, C^1 -H, 2H)	
^{13}C -NMR ($CDCl_3$)	$\delta = 165,1$ (C^8), $151,3$ (C^9), $138,6$ (C^2), $134,1$ (C^3), $130,6$ (C^6), $130,5$ (C^7), $129,9$ (C^5), $129,5$ (C^{11}), $126,4$ (C^{12}), $122,1$ (C^{10}), $45,8$ (C^1)	
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3068, 2973, 1728, 1589, 1494, 1444, 1286, 1266$ $1187, 744, 702$	
Elementaranalyse	C	H
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 68,16	4,49
	Gef. 68,18	4,62

7.10.2 Hochverzweigter Makroinitiator (MI)



3,13 g **P1** (11,7 mmol) werden in 25 mL THF aufgelöst, die Lösung auf 0°C gekühlt und 1,63 mL Triethylamin (11,7 mmol) und 1,87 mL (12,8 mmol) 3-Chlormethylbenzoylchlorid langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 50 min unter Argon bei 0 °C gerührt und anschließend 120 min bei RT. Das Polymer wird anschließend abfiltriert und aus Wasser gefällt. Anschließend wird das Rohprodukt in Aceton gelöst und nochmals in Wasser gefällt.

Ausbeute: 4,58 g (93,0 % d. Th.)

Summenformel $C_{25}H_{22}ClO_4$ (MW = 421,90 g/mol)
(Wiederholungseinheit)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 8,19 (m, C^7 -H, 1H), 8,15 (m, C^5 -H, 1H),
7,64 (m, C^3 -H, 1H), 7,50 (m, C^4 -H, 1H), 7,26, 7,25, 7,16
6,98, 6,71 (m, C^{Ar} -H, 6H), 4,63 (s, C^1 -H, 2H), 2,56, 2,38
(m, C^{16} -H, C^{15} -H, 4H), 1,68 (m, C^{14} -H, 3H)

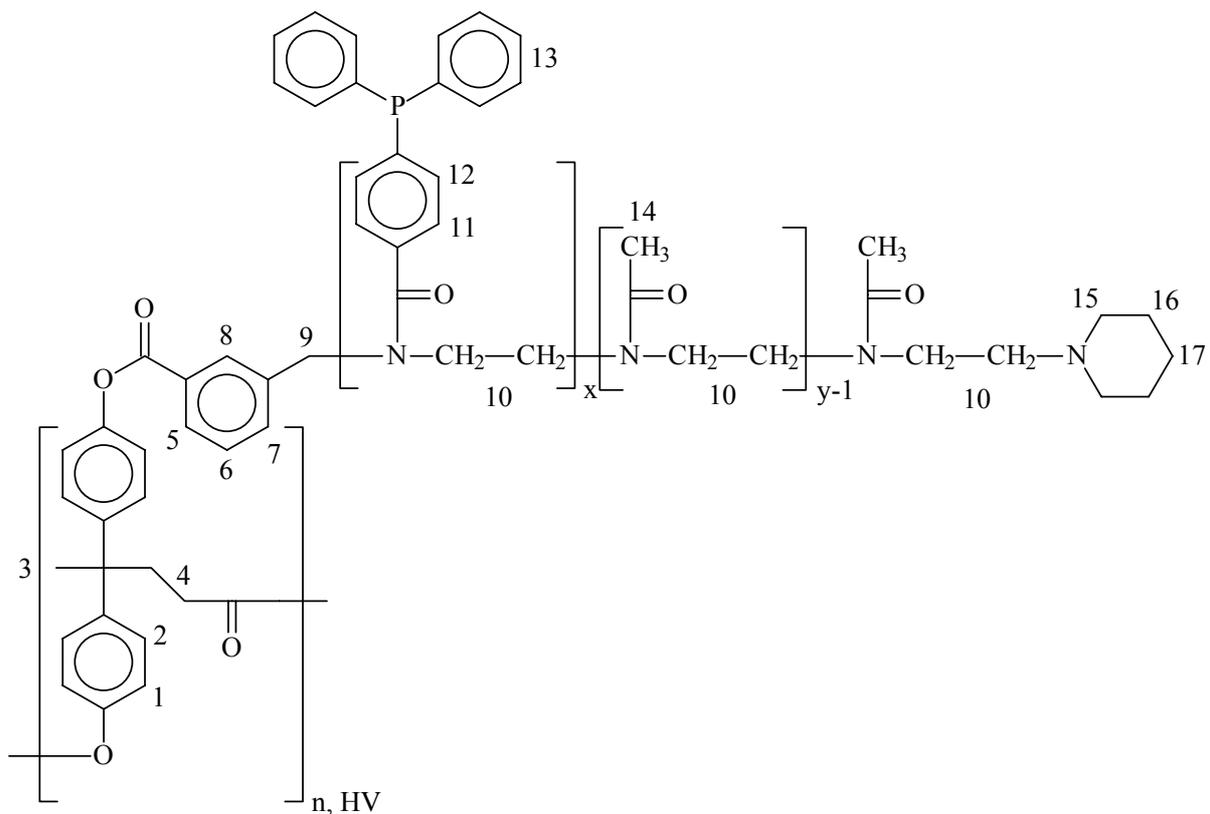
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 164,6$ (C^{17}), 140,1, 148,9, 145,9, 145,7, 138,5, 133,7, 130,2, 130,1, 129,1, 128,5, 128,3, 121,3, 121,2, (C^{Ar}), 45,4 (C^1), 36,4 (C^{15}), 30,4 (C^{14}), 27,9 (C^{16})

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3071, 2966, 1735, 1506, 1209, 1170, 831, 706$

GPC $\bar{M}_n = 2250$; $\bar{M}_w = 4100$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,6$

Elementaranalyse	C	H	Cl
(Angaben in Gew.-%)	Ber. 71,17	5,26	8,40
	Gef. 69,54	5,09	8,86

7.11 Synthese der Makroliganden



Bei der Synthese der einzelnen Makroliganden sind die verwendeten Mengen in Tabelle 7.1 und 7.2 zusammengefaßt.

In einem Druckkolben wird **P1** in 20 mL Benzotrifluorid abs. gelöst und mit einer äquimolaren Menge KI (d.h. 200 mg bzw. 80 mg) (wasserfrei) versehen. Die Mischung wird auf 80°C erhitzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die entsprechende Menge **M4** bzw. **M5** zugegeben, der Kolben verschlossen und 24 h, bzw. 48 h für **ML6** und **ML8**, bei 110°C gerührt. Anschließend wird die entsprechende Menge Methyloxazolin zugegeben und die Mischung 24 h bei 85°C gerührt. Dem Ansatz werden 0,55 g Piperidin abs. (6,4 mmol) zugefügt und die Mischung weitere 3 h bei 85°C gerührt. Anschließend werden dem Ansatz 0,5 mL Diphenylphosphin (6,5 mmol) und 40 mg Palladiumacetat (0,18 mmol) zugesetzt und 24 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 20 mL CH₂Cl₂ abs. verdünnt und aus 500 mL Diethylether abs. gefällt. Das ausgefallene Polymer wird filtriert und in 50 mL CH₂Cl₂ abs. gelöst und nochmals aus 500 mL Diethylether abs. gefällt. Das Polymer wird filtriert und im Feinvakuum getrocknet. Das Polymer wird stets über Inertgas aufbewahrt.

Tabelle 7.1: Mengen der eingesetzten Edukte bei der Synthese der verschiedenen Makroliganden (X = Anzahl der Ligandenwiederholungseinheiten, Y = Länge des Methyloxazolinblockes).

Ligand	M1	M4	Methyloxazolin	X	Y
ML1	0,5 g (1,2 mmol)	0,32 g (1,2 mmol)	1,12 g (13,1 mmol)	1	11
ML2	0,5 g (1,2 mmol)	0,32 g (1,2 mmol)	2,20 g (25,9 mmol)	1	22
ML3	0,5 g (1,2 mmol)	0,32 g (1,2 mmol)	3,22 g (37,8 mmol)	1	32
ML4	0,5 g (1,2 mmol)	0,32 g (1,2 mmol)	3,70 g (43,5 mmol)	1	37
ML5	0,5 g (1,2 mmol)	0,64 g (2,4 mmol)	3,00 g (35,2 mmol)	2	30
ML6	0,2 g (0,5 mmol)	0,50 g (1,9 mmol)	1,37 g (16,1 mmol)	4	34

Tabelle 7.2: Mengen der eingesetzten Edukte bei der Synthese der verschiedenen Makroliganden. (X = Anzahl der Ligandenwiederholungseinheiten, Y = Länge des Methyloxazolinblockes).

Ligand	Makroini	M5	Methyloxazolin	X	Y
ML7	0,2 g (0,5 mmol)	0,26 g (1,0 mmol)	1,35 g (15,8 mmol)	2	33
ML8	0,2 g (0,5 mmol)	0,50 g (1,9 mmol)	1,27 g (14,9 mmol)	4	31

Für Liganden **ML1** bis **ML6**:

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 8,6 (m, C^{5,8}-H), 8,0 (m, C⁶-H), 7,9 (m, C¹³-H),
 7,7 (m, C¹³-H), 7,5 (m, C¹-H), 7,4 (m, C²-H),
 7,1 (m, C¹²-H), 6,7 (m, C¹¹-H), 4,7 (m, C⁹-H),
 3,5 (m, C¹⁰-H), 3,1 (m, C¹⁵-H), 2,6 (C^{16,17}-H),
 2,1 (m, C¹⁴-H), 1,9 (m, C⁴-H), 1,7 (m, C³-H)

Sämtliche Makroliganden liefern ähnliche Spektren

Die Untersuchung mittels DSC ergab folgende, in Tabelle 7.3 zusammengefaßte Daten. Für alle anderen Makroliganden konnte kein Glasübergang festgestellt werden.

Tabelle 7.3: Zusammengefaßte Ergebnisse der DSC.

Makroligand	T _g
ML1	133°C
ML2	105°C
ML5	129°C

7.12 Hydroformylierung von 1-Octen

Die Hydroformylierung wird im Autoklaven durchgeführt. Hierzu werden die Edukte, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ als Katalysator (Einwägen auf $\pm 5\%$) und das Lösemittel Wasser (stets 50 mL) unter Inertgas in den Autoklaven gefüllt und dieser fest verschlossen. Anschließend werden die Leitungen angeschlossen und drei mal mit Synthesegas gespült. Dem Autoklav werden 10 bar Synthesegas aufgepresst und dieser wird mit einer CO-Sonde auf Dichtigkeit geprüft. Anschließend wird langsam entspannt und nochmals 38 bar Synthesegas aufgepresst. Der Autoklav wird auf 125°C erhitzt. Nach der in Tabelle 7.4 angegebenen Reaktionszeit wird auf RT abgekühlt und langsam entspannt. Zur Bestimmung des *n/iso*-Verhältnisses wird 1 mL Reaktionslösung entnommen, mit 1 mL Toluol- d_8 extrahiert und direkt im NMR-Spektrometer vermessen. Sämtliche durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt.

Tabelle 7.4: Übersicht der Versuche zur Hydroformylierung.

Ligand	Reaktionszeit	Kat. / mg	1-Octen / mg	Iso-octan / mg	Ligand / mg	1-Octen Kat.	Isooctan Kat.	Ligand Kat.
ML1	10 h	0,68	1185	301	330	4000	1000	50
ML2	10 h	0,50	861	219	320	4000	1000	50
ML3	10 h	0,74	1300	331	720	4000	1000	50
ML4	10 h	0,60	1077	274	600	4000	1000	50
ML4	10 h	0,60	538	134	600	2000	500	50
ML5	10 h	1,50	1304	332	605	2000	500	50
ML5	10 h	1,12	974	245	362	2000	500	40
ML5	10 h	1,28	1113	265	258	2000	500	25
ML5	10 h	1,53	1324	337	123	2000	500	10
ML5	17 h	1,60	1392	354	322	2000	500	25
ML5	5 h	0,93	808	206	187	2000	500	25
ML6	10 h	1,66	1436	731	677	2000	1000	50
ML6	10 h	1,61	1391	354	330	2000	500	25
ML7	10 h	1,34	1161	295	539	2000	500	50
ML8	10 h	1,19	1029	262	244	2000	500	50

8. Literaturverzeichnis

- [1] Holleman-Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 91-100 Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York, Seite 201 (1985).
- [2] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), „*Handbook of Heterogeneous Catalysis*“, VCH, Weinheim 3 Bände (1997).
- [3] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **105**, 402 (1993).
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), „*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*“, VCH, Weinheim, 2 Bände (1996).
- [5] Anonym, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **27**, 257 (1979).
- [6] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 1524 (1993).
- [7] W. Keim, T. M. Shryne, R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, H. van Zwet (SHELL Int. Res.), DE-P 2054009 (1969), *Chem. Abstr.* **64**, 198449c (1969).
- [8] W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **56**, 850 (1984).
- [9] A. Behr, W. Keim, *Arab. J. Science Eng.* **10**, 377 (1985).
- [10] R. L. Pruett, *Adv. Organometallic Chem.* **17**, 1 (1979).
- [11] B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41**, 544 (1993).
- [12] B. Cornils, „*New Syntheses with Carbon Monoxide*“, (Ed.: J. Falbe), Springer-Verlag, Berlin (1980), Kapitel 1.
- [13] J. Falbe, „*Carbon Monoxide in Organic Synthesis*“, Springer Verlag, Berlin · New York (1970).
- [14] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, „Organic Synthesis via Metal Carbonyls“ (I. Wender, P. Pino eds.), Vol 2, Seite 43, Wiley, New York (1977).
- [15] O. Horn, H. Bestian, *Chem. Technol.* 2nd ed. **3**, 744 (1959).

- [16] H. Bestian, H. -J. Friedrich, O. Horn, *Chem. Technol., revised edition, 3rd edition 1969 – 1975*, **4**, 85 (1972).
- [17] J. Falbe, W. Payer, *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem. 4th edition 1972-1984*, **7**, 118 (1988).
- [18] K. Weissermel, H.–J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie. 3rd edition*, VCH, Weinheim, Setite 134 (1988).
- [19] H. Bahrmann, H. Bach, *Ullmanns Encycl. Ind. Chem. 5th edition*, **A18**, 321 (1991).
- [20] H. Adkins, G. Grsek, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 343 (1948).
- [21] I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3041 (1953).
- [22] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. Barbieri, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4049 (1954).
- [23] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, *Chem. Ind. (Milan)* **37**, 6 (1955).
- [24] T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, *J. Org. Chem.* **22**, 598 (1957).
- [25] K. Noack, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **10**, 101 (1967).
- [26] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind. (London)* 467 (1960).
- [27] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4023 (1961).
- [28] G. Csontos, B. Heil, L. Marko, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **239**, 47 (1974).
- [29] F. E. Paulik, *Catal. Rev.* **6**, 49 (1972).
- [30] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 3133 (1968).
- [31] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 2753 (1970).
- [32] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1392 (1970).
- [33] G. Wilkinson, *Bull. Soc. Chem. Fr.* 5055 (1968).
- [34] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **34**, 327 (1969).
- [35] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 2660 (1968).
- [36] C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 886 (1963).
- [37] C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Chimia* **26**, 141 (1972).
- [38] D. M. Rudkovskii, N. S. Imyanitov, *Zh. Prikl. Khim.* **35**, 2719 (1962).
- [39] J. Bertrand, C. Aldridge, S. Husebeye, H. Jonassen, *J. Org. Chem.* **29**, 790 (1964).
- [40] E. Naragon, A. Millendorf, J. Vergilio, U.S. Patent 2699453 (1955) *Chem. Abstr.* **74**, 2376s (1955).
- [41] F. Piacenti, P. Pino, R. Lazzaroni, M. Bianchi, *J. Chem. Soc. C* 488 (1966).

- [42] F. Asinger, O. Berg, *Chem. Ber.* **88**, 445 (1955).
- [43] F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, A. Lomoro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 789 (1976).
- [44] M. Bianchi, F. Piacenti, P. Frediani, U. Matteoli, *J. Organomet. Chem.* **137**, 361 (1977).
- [45] R. Kummer, H. J. Nienburg, H. Hohenschutz, M. Strohmeyer, *Adv. Chem. Ser.* **132**, 19 (1974).
- [46] B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmid, E. Wiebus (Ruhrchemie AG), DE-B 3234701 (1982); *Chem. Abstr.* **100**, 194022k (1984).
- [47] R. Gärtner, B. Cornils, L. Bexten, D. Kupies (Ruhrchemie AG), DE-B 3235029 (1982); *Chem. Abstr.* **100**, 198449c (1984).
- [48] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie AG), DE-B 3235030 (1982); *Chem. Abstr.* **101**, 55331t (1984).
- [49] L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies (Ruhrchemie AG), DE-B 3431643 (1982); *Chem. Abstr.* **105**, 117009n (1986).
- [50] H. Bahrmann, B. Cornils, W. Konkol, W. Lipps (Ruhrchemie AG), DE-B 3412335 (1984); *Chem. Abstr.* **104**, 185989m (1985)
- [51] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, H. Hahn (Ruhrchemie AG), DE-B 3546123 (1985); *Chem. Abstr.* **107**, 153922e (1985).
- [52] H. Bach, H. Bahrmann, B. Cornils, W. Gick, V. Heim, W. Konkol, E. Wiebus (Ruhrchemie AG), DE-B 3726128 (1987); *Chem. Abstr.* **111**, 156420h (1989).
- [53] G. Dämbkes, H. Hahn, J. Hibbel, W. Materne (Ruhrchemie AG), DE-B 3347406 (1983); *Chem. Abstr.* **103**, 127031m (1985).
- [54] B. Cornils, W. Konkol, H. Bahrmann, H. Bach, E. Wiebus (Ruhrchemie AG), DE-B 3443474 (1984); *Chem. Abstr.* **105**, 210764q (1986).
- [55] P. Lappe, H. Springer (Hoechst AG), DE-B 3934824 (1989); *Chem. Abstr.* **114**, 231481w (1991).
- [56] W. Konkol, H. Bahrmann, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner (Hoechst AG), DE-B 4135050 (1993) *Chem. Abstr.* **117**, 31481w (1993).
- [57] W. A. Herrmann, R. B. Manetsberger, (Hoechst AG), P4321512.2 (1993) *Chem. Abstr.* **117**, 31481w (1993)..
- [58] G. Papadogianakis, B. Fell, H. Bahrmann (Hoechst AG), EP-B 489330 (1992); *Chem. Abstr.* **117**, 131385m (1992).

- [59] W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl (Hoechst AG), DE-B 3840600 (1988); *Chem. Abstr.* **114**, 43174z (1990).
- [60] W. A. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl (Hoechst AG), DE-B 3921295 (1989); *Chem. Abstr.* **114**, 143702p (1990).
- [61] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann (Hoechst AG), DE-B 4040314 (1990); *Chem. Abstr.* **117**, 151154p (1992).
- [62] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Mantesberger, H. Bahrmann (Hoechst AG), DE-B 4220267A (1992) *Chem. Abstr.* **115**, 4174z (1992).
- [63] J. R. Livingston, E.J. Mozeleski, G. Sartori (Exxon Chem. Pat. Inc.), US-A 747597 (1993) *Chem. Abstr.* **112**, 17445d (1993).
- [64] H. Bach, H. Bahrmann, W. Gick, K. Konkol, E. Wiebus, *Chem. Ing. Tech.* **59**, 882 (1987)
- [65] H. Bahrmann, H. Bach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **30**, 611 (1987).
- [66] W. Konkol, H. Bahrmann, *Gesellschaft Deutscher Chemiker*, **23. Hauptversammlung, VCH, Weinheim, 95 (1991).**
- [67] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **73**, 191 (1992).
- [68] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.* **97**, 65 (1995).
- [69] J. A. Kulpe, Dissertation, Technische Universität München (1989).
- [70] B. Cornils, W. A. Herrmann, „*Aqueous Phase Organometallic Catalysis and Applications*“, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [71] I. T. Horváth, R. V. Kastrup, A. A. Oswald, E. J. Mozeleski, *Catal. Lett.* **2**, 85 (1989).
- [72] R. A. Dubois, P. E. Garrou, K. Lavin, H. R. Allcock, *Organometallics* **3**, 649 (1984).
- [73] A. G. Abatjoglou, E. Billig, D. R. Bryant, *Organometallics* **3**, 923 (1984).
- [74] A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *Organometallics* **3**, 932 (1984).
- [75] R. M. Deshpande, S. S. Divekar, R. V. Gholap, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **67**, 333 (1991).
- [76] D. F. Evan, H. Wennerström, „*The Colloidal Domain – Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*“, VCH, Weinheim (1994).

- [77] D. Myers, „*Surfactant Science and Technology*“, 2. Ausgabe, VCH, Weinheim (1992).
- [78] Y. Moroi, „*Micelles – Theoretical and Applied Aspects*“, Plenum Press New York (1992).
- [79] J. Israelachvili in K. L. Mittal, B. Bothorel, „*Surfactants in Solution*“, Vol. 4, Plenum Press New York (1986).
- [80] P. Mukerjee, „*Solubilization in Aqueous Micellar Systems*“ in K. L. Mittal, „*Solution Chemistry of Surfactants*“, Bd. 1, Plenum Press New York (1979).
- [81] [a] J. H. Fendler, E. J. Fendler, „*Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*“, Academic Press (1975).[b] G. Oehme, „*Micellar Catalysis*“, in B. Cornils, W. A. Herrmann, „*Aqueous Phase Organometallic Catalysis and Applications*“, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [82] N. J. Turro, G. Sidney Cox, M. A. Pczkowski, *Top. Curr. Chem.* **129**, 58 (1984).
- [83] E. Kissa, „*Fluorinated Surfactants; synthesis – properties – applications*“, in Surfactant Science Series, Bd. 50, Marcel Dekker, Inc., New York (1994).
- [84] R. Weberskirch, *Dissertation*, Technische Universität München (1998).
- [85] E. Malmström, A. Hult, *J. M. S. -Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C37 (3)**, 555 (1997).
- [86] R. Weberskirch, *mündliche Mitteilung*.
- [87] S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, T. Saegusa, *Polym. Bull.* **13**, 447 (1985).
- [88] P. F. Romeo, H. C. Wang, L. M. Wheeler, *Polymer Prep.* **31(1)**, 460 (1990).
- [89] M. Grasmüller, *Dissertation*, Technische Universität München (1998).
- [90] O. Nuyken, J. R. Sanchez, B. Voit, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A34**, 1261 (1997).
- [91] O. Nuyken, J. R. Sanchez, B. Voit, *Polym. Bull.* **38**, 657 (1997).
- [92] T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Macromolecules* **8**, 390 (1975).
- [93] O. Nuyken, *Angew. Makromol. Chem.* **223**, 29 (1994).
- [94] J. P. Kennedy, M. Hiza, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **21**, 3573 (1983).
- [95] A. Takacs, R. Faust, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A33(2)**, 117 (1996).
- [96] Y. C. Bae, Z. Fodor, R. Faust, *Macromolecules* **30**, 198 (1997).
- [97] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **30**, 89 (1979).
- [98] H. Deng, S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **29**, 1772 (1996).

- [99] R. Weberskirch, R. Hettich, O. Nuyken, D. Schmaljohann, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 863 (1999).
- [100] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **25**, 5561 (1992).
- [101] A. R. Brenner, B. I. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2673 (1996).
- [102] E. M. M. de Brabander, A. Nijenhui, R. Borggreve, J. Put, *Polym. News* **22**, 6 (1997).
- [103] C. H. Hawker, K. L. Wolley, J. M. J. Freché, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1287 (1993).
- [104] C. J. Hawker, J. M. J. Freché, *J. Org. Chem. Chem. Commun.*, 1010 (1990).
- [105] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *Syn. Commun.* **22(6)**, 841 (1992).
- [106] O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **522**, 69 (1996).
- [107] C. Erdmann, *Dissertation*, Technische Universität München (1998).
- [108] B. Zimmermann, *Dissertation*, Technische Universität München (2000).
- [109] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **78**, 613 (1966).
- [110] T. G. Bassiri, A. Levy, A. Litt, *Polym. Lett.* **5**, 871 (1967).
- [111] D. A. Tomalia, D. P. Sheetz, *J. Polym. Sci., Part A* **4**, 2253 (1966).
- [112] S. Kobayashi, T. Saegusa, „*Ring-opening Polymerization*“, Kap. 11, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York (1984).
- [113] S. Kobayashi, *Progr. Polym. Sci.* **15**, 751 (1990).
- [114] K. Aoi, M. Okada, *Progr. Polym. Sci.* **21**, 151 (1996).
- [115] S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **68**, 209 (1985).
- [116] M. Ruile, *Dissertation*, Technische Universität München (1998).
- [117] G. Cai, M. H. Litt, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **30**, 649 (1992).
- [118] M. Litt, A. Levy, J. Herz, *J. Macromol. Sci. Chem.* **9**, 703 (1975).
- [119] S. Büchel, *mündliche Mitteilung*.
- [120] T. Huber, *Dissertation*, Technische Universität München (1999).
- [121] R. N. Hanson, S. Hariharan, R. Astik, *J. Heterocyclic Chem.* **22**, 47 (1985).
- [122] P. Persigehl, *mündliche Mitteilung*.
- [123] T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Makromol. Chem.* **177**, 2271 (1976).

- [124] O. Nuyken, J. R. Sanchez, B. Voit, *Makromol. Rapid Commun.* **18**, 125 (1997).
- [125] C. H. Chervenka, „*A Manual of Methods for the Analytical Ultracentrifuge*“, Spinco Division of Beckman Instr., CA, USA (1973)
- [126] B. Vollmert, „*Grundriss der Makromolekularen Chemie*“, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962
- [127] Prof. Dr. E. Killmann, *mündliche Mitteilung*.
- [128] C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, P. Munk, S. E. Webber, *Macromolecules* **25**, 2541 (1992).
- [129] K. Prochazka, D. Kiserow, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk, S. E. Webber, *Macromolecules* **25**, 454 (1992).
- [130] K. Prochazka, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk, S. E. Webber, *Macromolecules* **25**, 461 (1992).
- [131] J. Chan, D. Kiserow, C. Ramireddy, P. Munk, S. E. Webber, *Macromolecules* **26**, 7016 (1992).
- [132] S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **19**, 535 (1986).

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

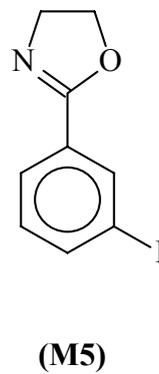
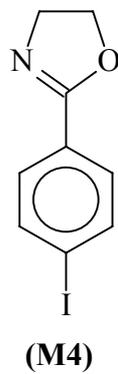
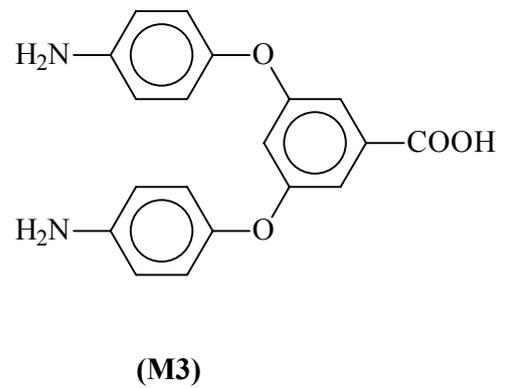
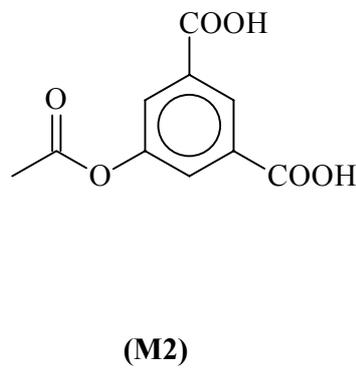
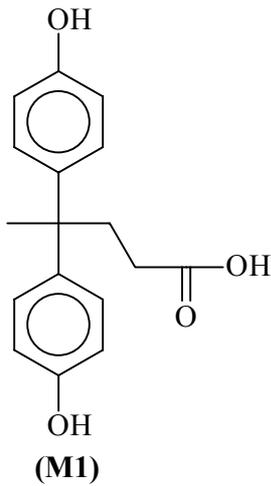
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
°C	Temperatur in grad Celcius
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
br	breit
cm	Centimeter
cod	Cyclooctadien
d	Dublett (NMR)
d. Th.	der Theorie
d.h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Doppeldublett (NMR)
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DMF	Dimethylformamid
DMSO- <i>d</i> ₆	Perdeuterodimethylsulfid
DSC	engl: Differential Scanning Calorimetry
FT	Fourier Transform
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie

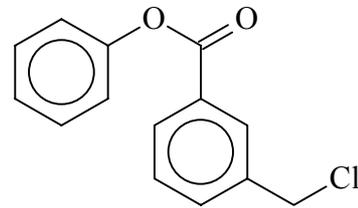
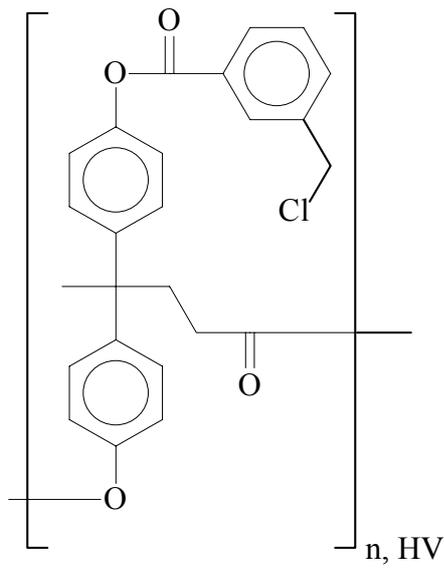
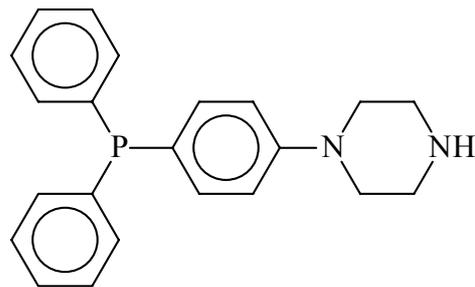
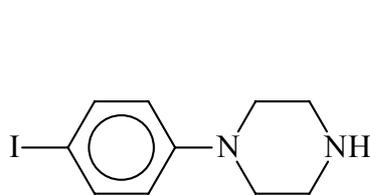
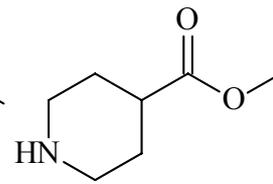
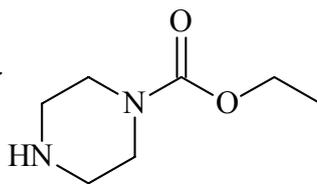
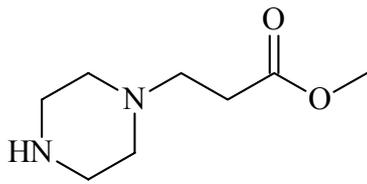
h	Stunden
HV	Hochverzweigt
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>iso</i>	verzweigtes Produkt
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
kJ	Kilojoule
konz.	konzentriert
m	Meter
m	Multiplett (NMR)
mbar	Millibar
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmasse
$\bar{M}_{S,D}$	Sedimentations-Diffusionsmittel der Molmasse
\bar{M}_w	Massenmittel der Molmasse
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MTBSTFA	N-Methyl-N-(t-butyl dimethylsilyl)trifluoracetamid
MW	Molmasse
<i>n</i>	lineares Produkt
NMR	Kernspinresonanz (engl: nuclear magnetiv resonance)
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.	siehe
SHOP	engl: Shell Higher Olefin Process
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran

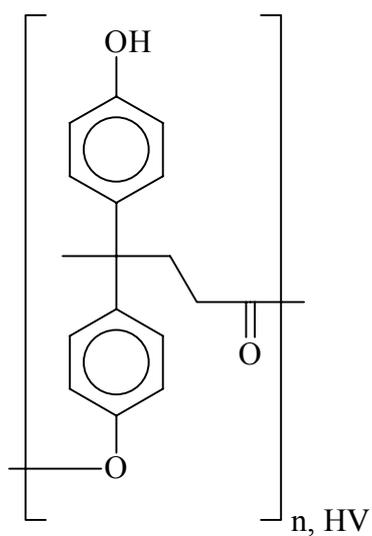
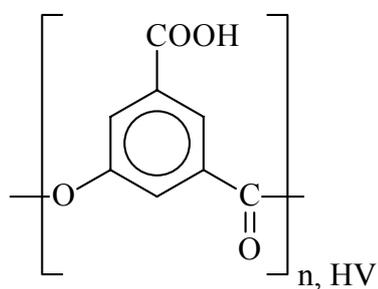
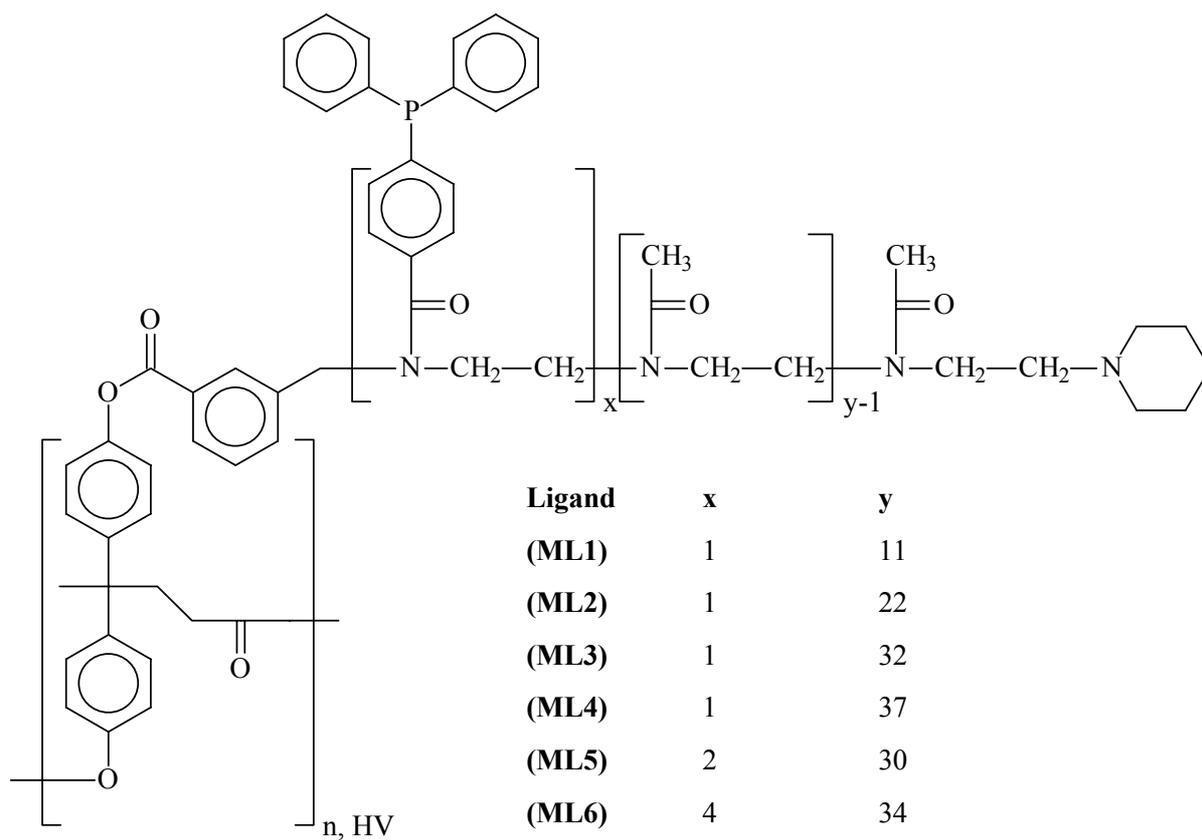
TMS	Tetramethylsilan
tppts	Triphenylphosphintrisulfonat (Trinatriumsalz)
z.B.	zum Beispiel

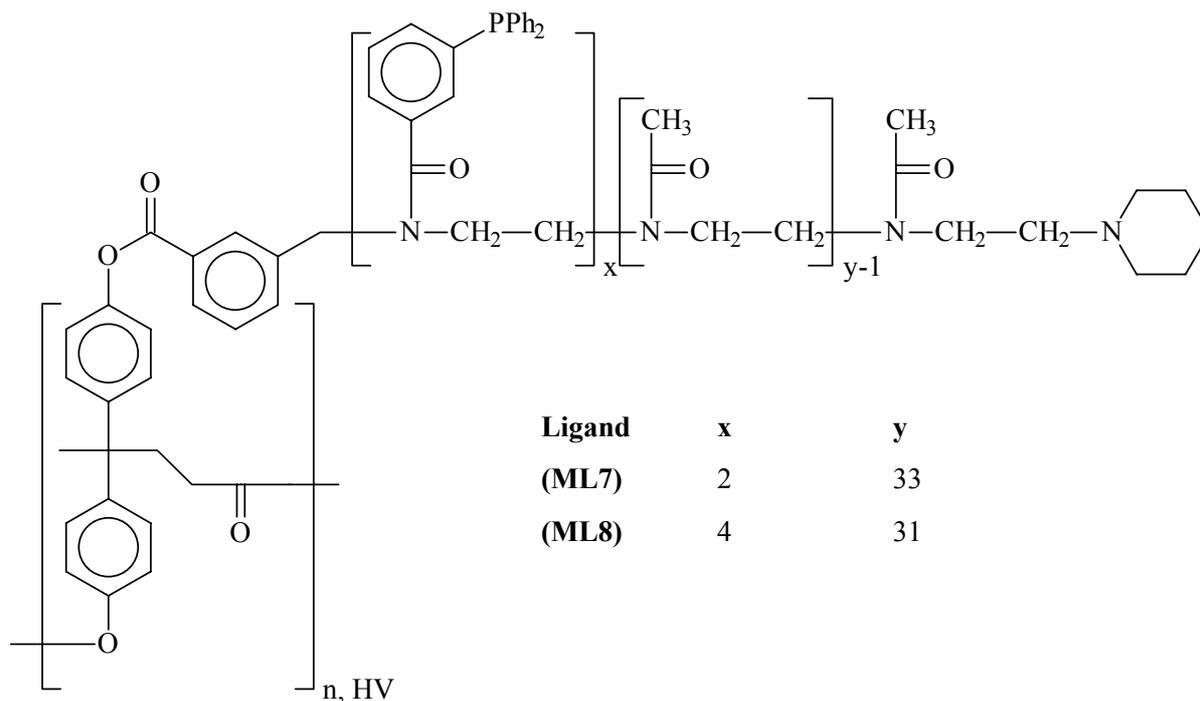
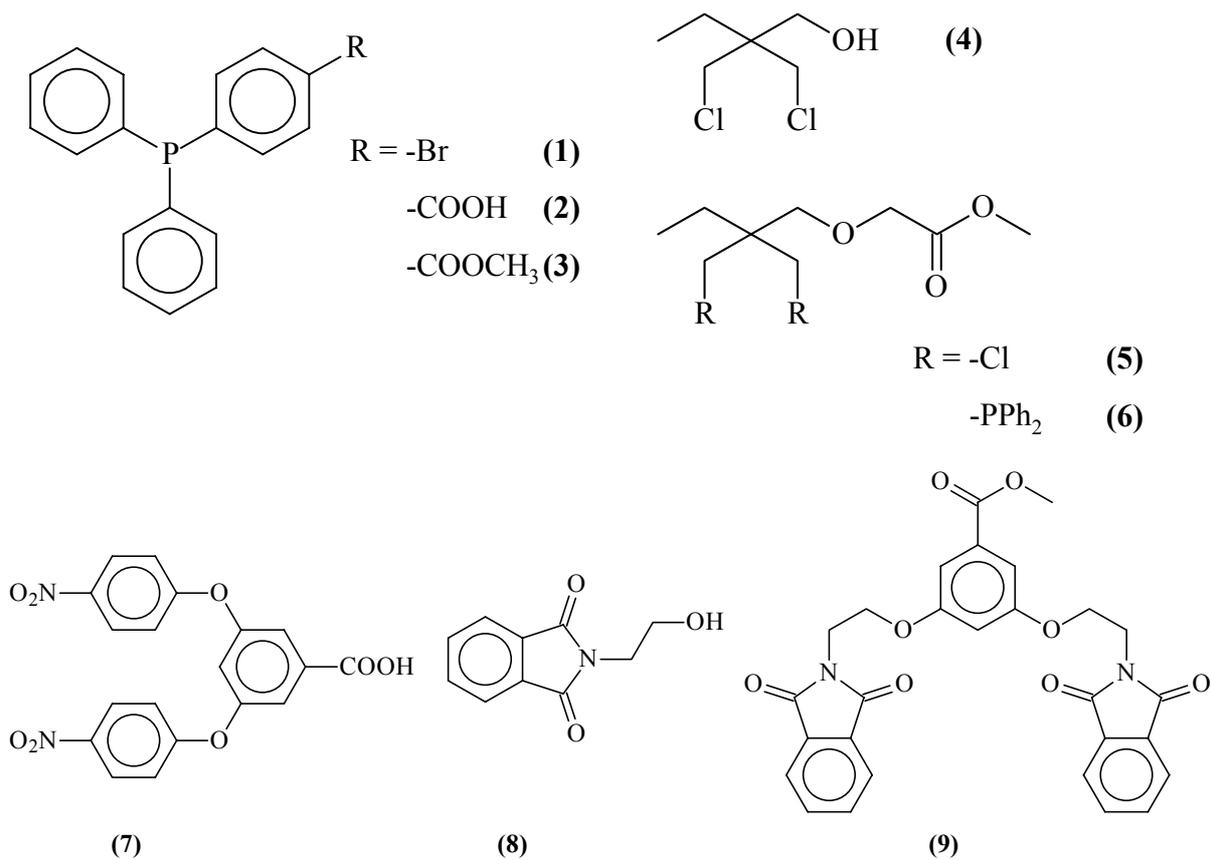
9.2 Formelverzeichnis

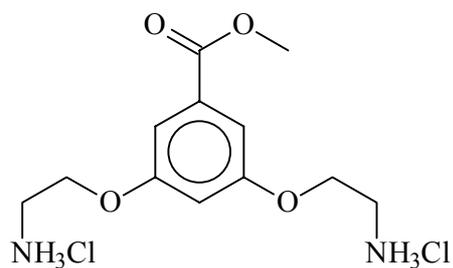
MONOMERE:



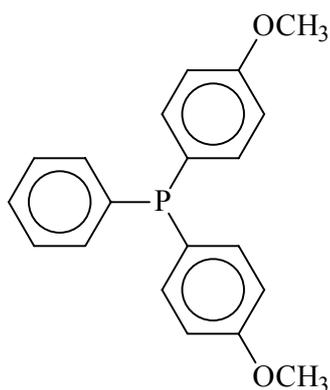
INITIATOREN:TERMINATIONSREAGENZIIEN:

POLYMERE:**(P1)****(P2)**MAKROLIGANDEN:

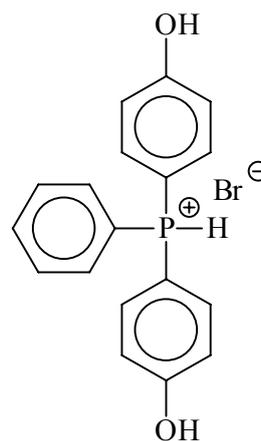
SONSTIGES:



(10)



(11)



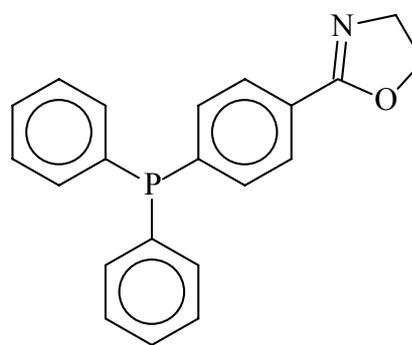
(12)

R = -COOCH₃

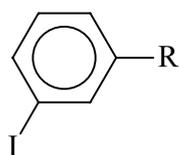
(13)

-CONH(CH₂)₂OH

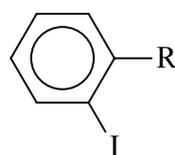
(14)



(15)

R = -CONH(CH₂)₂OH

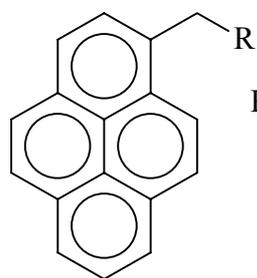
(16)

R = -COOCH₃

(17)

-CONH(CH₂)₂OH

(18)

R = -COOCH₃

(F1)

-CONH(CH₂)₂OH

(F2)

-Cl

(F3)