

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Einsatzmöglichkeiten von 2,3-Dihydrofuran in der Polymerchemie

Harald Braun

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. (komm.) Dr. W. Nitsch, em.
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
2. Priv.-Doz. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 7.5.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 29.5.2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis Dezember 2001 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München unter der Leitung von *Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken* durchgeführt.

Ich danke sehr herzlich

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das mir entgegengebrachte Vertrauen, den gewährten großen Freiraum und das stets wohlwollende Interesse an meiner Arbeit.

Darüber hinaus möchte ich *Prof. Yusuf Yagci* und *Prof. James Crivello* für die Ermöglichung und Unterstützung bei den Auslandsaufenthalten in Istanbul und in Troy sehr herzlich danken.

Dr.-Ing. Heidi Samarian gilt mein besonderer Dank, die einen reibungslosen Verlauf dieser Arbeit am Lehrstuhl ermöglicht hat, sowie für die Durchsicht des Manuskripts.

Herrn *Dipl.-Chem. Jan Robert* und Frau *Dipl.-Chem. Vera Maria Graubner* für die hervorragende Arbeitsatmosphäre im Labor,

Herrn *Dipl.-Chem. Dirk Schön*, der mich durch das ganze Studium und durch einen Teil meines Lebens begleitet hat, für seine Freundschaft.

Mein Dank gilt ferner allen „Makros“ für ihre Kollegialität und Hilfsbereitschaft.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern *Heidemarie* und *Karl Braun*, die mich liebevoll in allen Situationen nach Kräften unterstützt haben und ohne die ich das Studium und diese Arbeit nicht so problemlos hätte durchführen können.

Meiner Frau Bea – Ich liebe dich!

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
Ac	Acetyl
al	aliphatisch
Äq.	Stoffmengenäquivalent
Ar	Aromat
ATRP	metal-catalysed atom-transfer radical polymerization
B	Base
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
ctc	Kritische Mizellbildungskonstante
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DHF	2,3-Dihydrofuran
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
d. Th.	der Theorie
E	Edukt
ee	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuß
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl

γ	Gerüstschwingung
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde; Plancksches Wirkungsquantum
Hex	Hexan
I	Integral
In	Initiatorgruppe
IR	Infrarot-Spektroskopie
J	skalare Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
L	Ligand
m	IR: mittelstark, NMR: Multiplett
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
Me	Methyl
min	Minute
NBS	N-Bromsuccinimid
ν	IR: Streckschwingung, NMR: Resonanzfrequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
n_D^{20}	Brechungsindex bei 20 °C und Licht der Wellenlänge 589 nm
NMR	nuclear magnetic resonance
Nu	Nucleophil
OTf	Trifluormethansulfonat
OTs	<i>p</i> -Toluolsulfonat
p	Druck
P	Produkt
PDI	Polydispersitätsindex ($PDI = M_w \cdot M_n^{-1}$)

Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	parts per million
PMMA	Polymethylmethacrylat
P_n	Polymerisationsgrad
q	Quartett
R, R'	Reste
RAFT	reversible addition-fragmentation chain transfer
Red.	Reduktion
R_f	Retentionsfaktor
ROMP	Ring-Opening-Metathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	IR: stark bzw. symmetrisch, NMR: Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
subst.	substituiert
t	Triplett
t	Retentionszeit im Gaschromatogramm in min
T	Temperatur in °C
TBAB	Tetra-n-butylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl
TMS	Tetramethylsilan
TON	turn over number
UV	Ultraviolett
w	schwach
X	Abgangsgruppe
Y	Anion, z.B. Halogenid, Acetat
δ	IR: Deformationsschwingung, NMR: chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge in nm

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Zielsetzung	3
2	KATIONISCHE POLYMERISATION VON VINYLETHER	5
2.1	Die Photopolymerisation in der technischen Anwendung	5
2.2	Kationische Photoinitiatoren	7
2.2.1	Aryldiazonium-Salze.....	7
2.2.2	Diaryliodonium-Salze	8
2.2.3	Triarylsulfonium-Salze.....	9
2.2.4	Dialkylphenacylsulphonium-Salze.....	10
2.2.5	Pyridinium-Salze.....	11
2.2.6	Aryl-Cyclopentadienyl-Eisen-Salze.....	12
2.3	Kettenwachstum von Vinylethern.....	13
2.4	Kettenübertragung und Kettenabbruch von Enolethern.....	15
2.4.1	Kettenübertragung.....	15
2.4.2	Kettenabbruch	16
3	GRUNDLAGEN DER HECK-REAKTION	17
3.1	Katalysatoren.....	18
3.2	Reaktionsbedingungen	20
3.3	Mechanismus.....	21
4	2,3-DIHYDROFURAN	25
4.1	Darstellung von 2,3-Dihydrofuran	25
4.2	Polymerisationsmöglichkeiten von 2,3-Dihydrofuran	26
4.3	Stereochemische Untersuchungen an Poly(2,3-dihydrofuran).....	27
5	SYNTHESE VON 2,3-DIHYDROFURANDERIVATEN MITTELS HECK- REAKTION.....	29
5.1	Reaktion von 2,5-Dihydrofuran mit Brombenzolderivaten	30

5.1.1	Variation der Reaktionsbedingungen	31
5.2	Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen	33
5.3	Synthese von monofunktionellen 2,3-Dihydrofuran- Derivaten	34
5.4	Synthese von Poly(2,3-dihydrofuran-3yl)-3-benzoesäure	35
5.5	Heck-Reaktion von Bromalkenen mit 2,3-Dihydrofuran	37
5.5.1	Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol	37
5.5.2	Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3yl)-hexen	37
5.6	Synthese von Vernetzern auf 2,3-Dihydrofuran-Basis	39
5.7	Die mizellare Heck-Reaktion von 2,5-Dihydrofuran mit Iodbenzol in Wasser	41
5.7.1	Grundlagen der Mizellaren Katalyse	41
5.7.2	Amphiphile Polymere als Makroliganden für die mizellare Katalyse	43
5.7.3	Poly(2-oxazolin)e als geeignetes Polymersystem	44
5.7.4	Durchführung der Reaktion	47
5.7.5	Reaktionsverfolgung und Umsatz-Zeit-Abhängigkeit	49
6	POLY(2,3-DIHYDROFURANE).....	51
6.1	Polymerisation monofunktionaler 2,3-Dihydrofuran-Derivate	52
6.2	Copolymerisation difunktionaler 2,3-Dihydrofuran- Derivate	56
6.3	Neue siliziumhaltige Initiatoren zur kationischen Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran	59
6.3.1	Siliziumhaltige Initiatoren	59
6.3.2	Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mittels neuartiger Siliziuminitiatoren	61
6.3.3	Austausch des Gegenions am siliziumhaltigen Initiatorsalz	62
7	NEUARTIGE COPOLYMERISATION VON VINYLETHERN MIT ACRYLATEN	67
7.1	Copolymerisation von Acrylaten und Vinylethern	69
7.2	Kombination von kontrollierter radikalischer Polymerisation mit anschließender kationischer Polymerisation	77
7.2.1	Kontrollierte radikalische Polymerisation	77

8	INITIATORFREIE SPONTANE, PHOTOINITIIERTE UND RADIKALISCHE COPOLYMERISATION VON 2,3-DIHYDROFURAN MIT ELEKTRONENARMEN OLEFINEN VIA CHARGE-TRANSFER-KOMPLEX..	81
8.1	Grundlagen der initiatorfreien photochemischen Polymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen	81
8.2	Initiatorfreie Polymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen	85
8.2.1	Polymerisationskinetik von Charge-Transfer-Komplexen mit Photoinitiator	88
8.2.2	Einfluß von Luftsauerstoff	89
9	RINGÖFFNENDE METATHESE POLYMERISATION VON 2,3-DIHYDROFURAN	91
9.1	Mechanismus der Olefin-Metathese.....	91
9.2	Metathesereaktionen – Überblick.....	95
9.2.1	Die Ringöffnende Metathese-Polymerisation	96
9.3	ROM-Polymerisation funktionalisierter 2,3-Dihydrofuran-Derivate	100
10	ZUSAMMENFASSUNG	105
11	EXPERIMENTELLER TEIL.....	109
11.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	109
11.2	Analytische Methoden zur Charakterisierung der Verbindungen.....	110
11.3	Reagenzien	112
11.4	Arbeitsvorschriften und analytische Daten	112
11.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion.....	112
11.4.2	3-Phenyl-2,3-dihydrofuran.....	113
11.4.3	4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-toluol	114
11.4.4	4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat.....	115
11.4.5	4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-anilin.....	116
11.4.6	4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-acetophenon	117
11.4.7	1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol.....	118
11.4.8	1,4-Bis-(2,3-dihydrofuran-3yl)-benzol.....	119
11.4.9	4,4'-Bis-(2,3-dihydrofuran-3yl)-biphenyl.....	120

11.4.10	1,6-Bis[4-brombenzol]-2,5-dioxahexan	121
11.4.11	1,10-Bis(4-brombenzol)-2,9-dioxadecan	121
11.4.12	1,6-Bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan.....	122
11.4.13	1,10-Bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan.....	123
11.4.14	Poly[3-(2,3-dihydrofuran-3yl)-benzoesäure]	124
11.4.15	1-Brom-1-hexen	124
11.4.16	3-(1-Hexenyl)-2,3-dihydrofuran	125
11.5	Polymerisationen der monofunktionellen 2,3-Dihydrofuran-Derivate	126
11.5.1	Poly(2,3-dihydrofuran).....	126
11.5.2	Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)	126
11.5.3	Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-acetophenon]	127
11.5.4	Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-toluol]	127
11.5.5	Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat].....	127
11.5.6	Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-styrol]	128
11.5.7	Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-hexen]	128
11.6	Copolymerisation von 2,3-Dihydrofuran-Derivaten	129
11.6.1	Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,10-bis-[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan.....	129
11.6.2	Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan	130
11.6.3	Poly[2,3-dihydrofuran]-co-4,4'-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-biphenyl.....	130
11.6.4	Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,4-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzol	130
11.6.5	Poly[3-phenyl-2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan	131
11.7	Neue siliziumhaltige Initiatoren	131
11.8	Copolymerisation von Vinylethern mit Acrylaten	132
11.9	Polymerisation ohne Initiator	133
11.10	Ringöffnende Metathese Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran	133
11.11	Mizellare Heck-Reaktion	134
12	LITERATURVERZEICHNIS	137

1 Einleitung

Die Entwicklung der industriellen Polymerchemie umschließt sowohl technische Neuerungen als auch besondere Marktentwicklungen. Dabei ist die Wachstumsdynamik der Kunststoffindustrie ungebrochen. Nach vorliegenden statistischen Erhebungen stieg der weltweite Verbrauch an Kunststoffen im Jahr 2000 auf über 150 Mio Tonnen. Dies entspricht gegenüber 1999 einem Wachstum um 5.3%. Die sprunghaft gestiegenen Rohölpreise verstärken weiterhin den Kostendruck; die Margenprobleme der Erzeuger und Verarbeiter nahmen zu. Dies führte einerseits zu kontinuierlicher Kostendegression und andererseits zur Fortführung der seit einigen Jahren zu beobachtenden Restrukturierung und Konsolidierung der Kunststoffindustrie.^[1]

Betrachtet man im Besonderen die Lackindustrie, so verfolgt sie einen Weg zu ökologisch verbesserten Lacksystemen. Dies senkt drastisch den Verbrauch von Energie und organischen Lösungsmitteln. Während auf metallischen Untergründen die Pulverlackierung dominiert, gewinnt bei der Holzlackierung die Strahlungshärtung als ökonomisch und ökologisch fortschrittlichste Härtungsmethode Marktanteile. Zukünftige Entwicklungen gehen in Richtung wässriger Produkte und UV-härtbarer Pulver. Der Markt strahlungshärtender Acrylate liegt weltweit bei ca. 120 000 Tonnen mit Schwerpunkt in USA und Europa und Wachstumsraten von etwa 8% pro Jahr in den nächsten 10 Jahren. Andere Bindemittel haben momentan im Vergleich zu den Acrylaten eine noch untergeordnete wirtschaftliche Bedeutung.

Auch bei den Haftklebstoffen etablieren sich zurzeit die UV-vernetzbaren Acrylate als zusätzliche Klebstoffklasse neben den herkömmlichen Systemen wie Polymerlösungen, Dispersionen und Hotmelts auf Basis von Blockcopolymeren (Styrol/Isopren und Styrol/Butadien). Bei den Acrylaten handelt es sich um lösemittel- und wasserfreie 100%-Systeme, die als Hotmelt verarbeitet werden.

Diese oben erwähnten Lacke, Anstrichmittel und Beschichtungen sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Die Anforderungen an Lacke und Anstrichfarben sind sehr unterschiedlicher Natur. Sie sollen die Oberflächen der verschiedenen Werkstoffe gegen mechanische Einflüsse (Abrieb, Kratzer), Chemikalien oder Witterungseinflüssen schützen und im allgemeinen auch gleichzeitig für ein ansprechendes Äußeres sorgen. Die Unterlagen, auf die Beschichtungen aufgebracht werden, sind zum Beispiel Papier, Pappe, Textilien, Glas, Kunststoffe und auch Metalle. Wichtig dabei ist, daß die Bindemittel (meist Polymere) in der Lage sind, einen zusammenhängenden, dichten Film auf der vorgegebenen Oberfläche auszubilden und auf ihr fest zu haften ^[2,3,4,5].

Im industriellen Bereich solcher Beschichtungen, Anstrichstoffe und Lacke haben sich die Polyacrylate unter Zusatz von Vernetzern, wie oben beschrieben, etabliert ^[6]. Die Acrylate vereinigen viele Vorteile in sich. Die Monomere der Acrylsäureester lassen sich mittels Reppe-Synthese kostengünstig darstellen. Die Polymerisation der Acrylate ist sehr schnell, und die Polymerisate können leicht verarbeitet werden. Zusätzlich besitzen sie sehr gute mechanische und chemische Eigenschaften, wie z. B. hohe Bruchfestigkeit, gute Witterungsbeständigkeit wie im Falle von PMMA. Jedoch gibt es auch einige Nachteile dieser Substanzklasse. So kann bei der radikalischen Polymerisation von Acrylaten Sauerstoff inhibierend wirken, weswegen unter Schutzgas oder mit hohen Initiatorkonzentrationen gearbeitet werden muss. Außerdem werden die Acrylate als gesundheitsschädlich eingestuft und sind darüber hinaus hochentzündlich. Auf Metallen zeigen die Polyacrylate mäßig gute Haftungseigenschaften.

Diese Probleme der Acrylate könnten durch den Wechsel zu einer anderen Verbindungsklasse, den Polyvinylethern, eventuell umgangen werden.

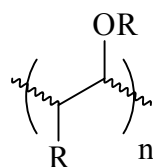


Abb. 1 Allgemeine Struktur von Polyvinylethern.

Die Polyvinylether eignen sich sehr gut, die Polyacrylate in ihrer Breite der Anwendungsmöglichkeiten zu ergänzen oder zu ersetzen und die alten Herstellungsverfahren

zu verwenden, da sie ebenfalls zu Filmen verarbeitet werden können und im allgemeinen eine sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeit aufweisen ^[7]. Polyvinylether sind im Gegensatz zu Polyacrylaten ausschließlich durch kationische Polymerisation zugänglich, die nicht durch Luftsauerstoff inhibiert werden, so dass sich die Verwendung großer Initiatorkonzentrationen erübrigt. Ein gravierendes Problem der kationischen Polymerisation unsubstituierter Vinylether ist jedoch die Freisetzung von Spuren von Acetaldehyd. Diese Bildung von Acetaldehyd kann allerdings bei Verwendung cyclischer Vinylether, wie 2,3-Dihydrofuran, leicht unterbunden werden.

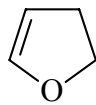


Abb. 2 2,3-Dihydrofuran.

Dieser zyklische Vinylether ist überaus reaktiv bezüglich der kationischen Polymerisation ^[8] und außerdem leicht zugänglich. Somit besitzt dieses Monomer prinzipiell ein großes Potential für die industrielle Anwendung als UV-härtender Filmbildner, falls Monomervariationen möglich sind und geeignete Vernetzer für dieses System zur Verfügung stehen.

1.1 Zielsetzung

Es sollte eine neue Klasse von 2,3-Dihydrofuranderivaten mittels Heck-Reaktion synthetisiert werden und auf ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften im Sinne der Verwendung als Acrylatersatz untersucht werden.

Aus synthetischer Sicht ergaben sich folgende Problemstellungen:

1. Anwendung der Heck-Reaktion als neue Möglichkeit zur Darstellung von 2,3-Dihydrofuranderivaten
2. Optimierung der Reaktionsbedingungen
3. Möglicher Umstieg auf umweltfreundliche Lösemittelsysteme

Des Weiteren sollten Möglichkeiten untersucht werden, wie das 2,3-Dihydrofuran sonst noch in der Polymerchemie zum Einsatz gebracht werden kann.

2 Kationische Polymerisation von Vinylether

2.1 Die Photopolymerisation in der technischen Anwendung

Die photochemisch induzierte Polymerisation von Monomeren mit Licht der Wellenlänge 200 bis 700 nm bildet die Basis wichtiger industrieller Prozesse mit einer großen Anwendungsbreite. Sie findet Anwendung für:

- lichthärtende Druckfarben
- Photoresistsysteme in der Lithographie und Elektronik
- UV-härtende Lacke, zum Beispiel für Holz oder Metalle
- Beschichtungen von Discs und Glasfasern
- lichthärtende Zahnfüllmassen

Gerade die Anwendung der UV-härtenden Systeme hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt. Die ersten UV-härtbaren Systeme werden Ende der 60er Jahre in der Technik eingeführt, heute beträgt das Handelsvolumen bereits mehr als 500 Millionen Dollar pro Jahr.

Die Anwendung der UV-Härtung erlaubt im Unterschied zu herkömmlichen Polymerisationsverfahren wegen kurzer Belichtungs- und Reaktionszeiten einen schnelleren Fertigungsprozess. Da die Initiierung photochemisch und nicht thermisch erfolgt, werden zudem Energie und damit Kosten gespart. Außerdem können so auch temperaturempfindliche Substrate, wie Papier oder Kunststoff, beschichtet werden.

Den Forderungen nach einer umweltfreundlichen Chemie kann die UV-Härtung dadurch Rechnung tragen, dass sie in der Technik ohne Lösemittel durchgeführt wird.

Die kationische Photopolymerisation, welche im Falle der Polymerisation von Vinylethern verwendet wird, kann in folgende Schritte aufgeteilt werden:

- Initiation
- Kettenwachstum
- Nebenreaktionen wie Kettenübertragung
- Abbruch

Im folgenden Kapitel sollen die für die Arbeit wichtigen Gesichtspunkte der kationischen Photopolymerisation kurz erläutert werden.

Bei der Photopolymerisation von Vinylethern wird ein sogenannter Photoinitiator zugesetzt, der bei Bestrahlung Lichtenergie absorbiert. Dabei wird ein Elektron aus der Elektronenhülle des Initiators in ein Orbital höherer Energie gehoben. Diese angeregten Moleküle zerfallen dann in Kationen, welche die Polymerisation der Monomere initiieren (Abb. 3)^[9].

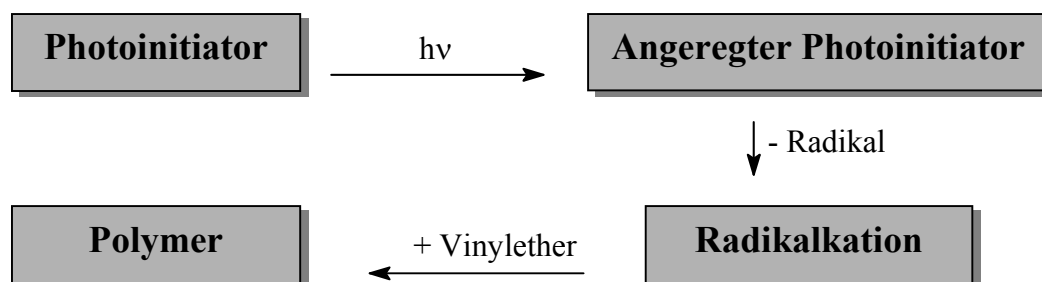


Abb. 3 Schematische Darstellung der kationischen Photopolymerisation von Vinylethern.

Wichtig bei Photoinitiatoren ist deren Absorptionsfrequenz, die mit mindestens einer Emissionslinie der eingesetzten Strahlungsquelle übereinstimmen muß, damit die angeregte Spezies gebildet werden kann. Zusätzlich sind große Absorptionskoeffizienten und eine hohe Stabilität bei Lichtausschluß erwünscht. Die Bildung der reaktiven Spezies sollte mit hoher Quantenausbeute und ohne gleichzeitige Freisetzung retardierender Nebenprodukte erfolgen. Die Löslichkeit der Initiatoren im Monomer ist ein weiterer Gesichtspunkt, der für die technische Anwendung zu beachten ist. Für die kationische Polymerisation verwendet man hauptsächlich Initiatoren, die bei der Bestrahlung mit energiereichem Licht eine Brönstedt- oder Lewissäure bilden. Als kationische Photoinitiatoren werden Aryldiazonium-, Diarylhalogenonium- und Triarylsulfonium-Salze sowie Pyridinium- und gemischte Cyclopentadienyl-Aryl-Metall-Salze eingesetzt^[10].

2.2 Kationische Photoinitiatoren

2.2.1 Aryldiazonium-Salze

Die Aryldiazoniumsalze (vgl. Abb. 4) waren die ersten kommerziell eingesetzten kationischen Photoinitiatoren. Sie können sehr leicht durch Reaktion von Anilin-Derivaten mit Natriumnitrit und einer Brönstedtsäure hergestellt werden ^[11].

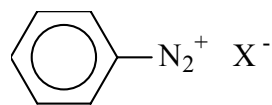


Abb. 4 Aryldiazonium-Salz mit $\text{X}^- = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{BF}_4^-$.

Ein Nachteil dieser Salze ist die Freisetzung von Stickstoff bei dem Zerfall, die zu kleinen Gaseinschlüssen in den Beschichtungen führen kann. Wie man der Reaktionsgleichung (Abb. 5) entnehmen kann, bildet sich bei der Initiation die Lewisäure Phosphorpentafluorid. Diese kann durch Reaktion mit Wasser oder Alkohol eine Brönstedtsäure erzeugen, die ihrerseits als Initiator wirken kann ^[12]. Die Verwendung von Aryldiazoniumsalzen für die technische Herstellung von Beschichtungen wird durch die Freisetzung von Stickstoff und die zusätzlich beobachtete Thermolabilität stark eingeschränkt ^[12].

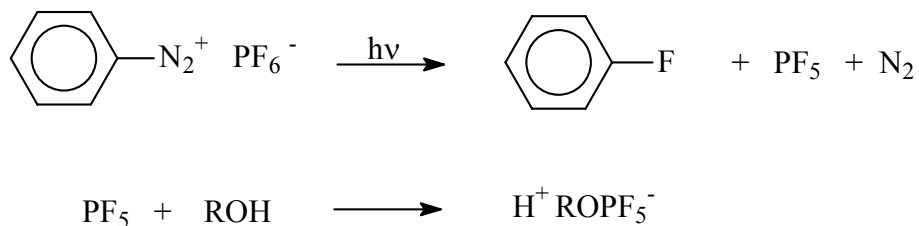


Abb. 5 Zerfallsmechanismus eines Aryldiazonium-Salzes bei Bestrahlung mit UV-Licht.

2.2.2 Diaryliodonium-Salze

Diaryliodoniumsalze (Abb. 6) sind leicht darstellbar und sehr reaktiv. Symmetrische Diaryliodoniumsalze können durch eine Reaktion von aromatischen Verbindungen mit Kaliumiodat in Gegenwart von Sulfonsäure und Essigsäureanhydrid erhalten werden ^[13]. Diese Salze sind bis 300°C thermostabil und bilden keine flüchtigen Zerfallsprodukte. Diarylbromonium- und Diarylchloronium-Salze wären ebenfalls gut geeignete Photoinitiatoren. Da letztere jedoch nur schwer zugänglich sind, spielen sie in der Technik keine Rolle. Die Zerfallsprodukte der Iodoniumverbindungen färben das Polymer leicht bräunlich, so dass diese Verbindungen für die technische Anwendung von transparenten Lacken keine große Bedeutung haben ^[14,15].

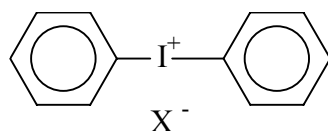


Abb. 6 Diaryliodonium-Salz mit $X^- = PF_6^-, AsF_6^-, BF_4^-$

Der mit UV-Licht initiierte Zerfall der Diaryliodoniumsalze ist in Abb. 7 und Abb. 8 veranschaulicht. Es gibt zwei Möglichkeiten der Spaltung dieser Salze. Auf der einen Seite hat man die heterolytische Spaltung (Abb. 7), wobei sich ein Phenylkation bildet, während bei der homolytischen Spaltung (Abb. 8) ein Phenyliodonium-Radikalkation entsteht. Beide Kationen können weiterreagieren, so dass sich im Folgeschritt die aktive Spezies $H^+PF_6^-$ bilden kann, welche die Polymerisation initiiert ^[16].

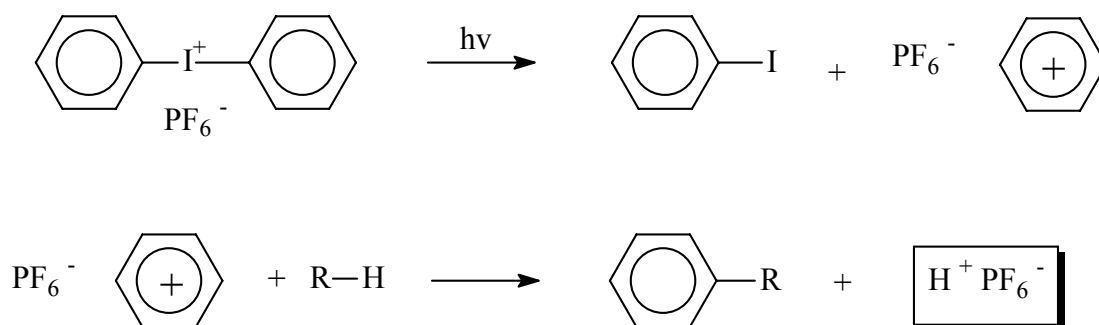


Abb. 7 Mechanismus der heterolytischen Spaltung des Diaryliodonium-Salzes

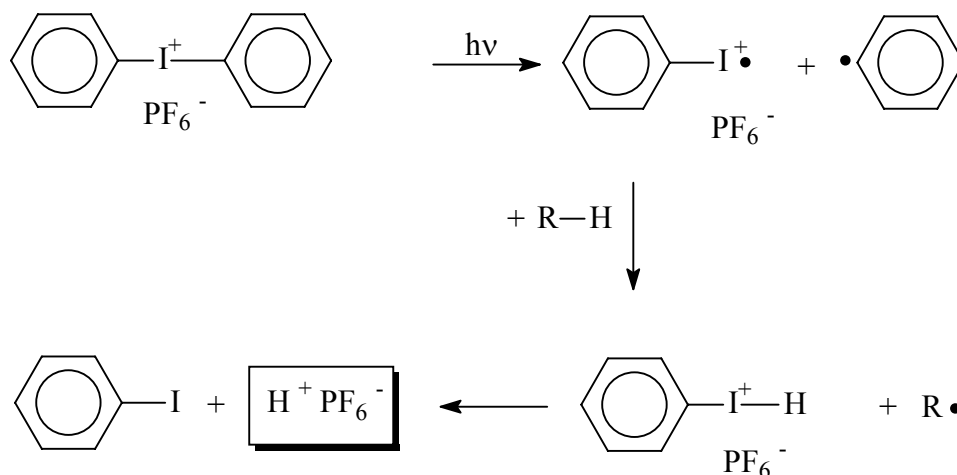
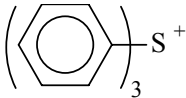
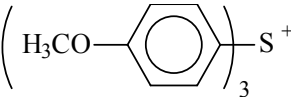
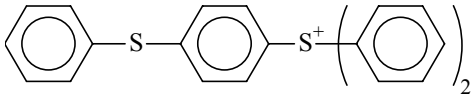


Abb. 8 Mechanismus der homolytischen Spaltung eines Diaryliodonium-Salzes

2.2.3 Triarylsulfonium-Salze

Triarylsulfoniumsalze sind durch eine Friedel-Crafts-Kondensation aromatischer Ketone mit Schwefeldichlorid zugänglich, in deren Verlauf ein Chloridion abgespalten wird und eine zweite Kondensation eintritt^[17]. Der Initiationsmechanismus ist dem der Iodoniumsalze sehr ähnlich. Es werden wiederum heterolytische oder homolytische Spaltung diskutiert. Letztendlich bildet sich auch hier eine starke Brönstedtsäure, die die Initiierung des Monomers bewirkt. In Tabelle 1 sind einige Triarylsulfoniumsalze, sowie deren Absorptionsdaten zusammengestellt^[18]. Wie aus der Tabelle hervorgeht, absorbieren diese Verbindungen Licht in einem Wellenlängenbereich zwischen 250 und 350 nm, d. h. in einem Bereich, der durch die üblichen UV-Lampen abgedeckt ist^[19].

Tabelle 1 Struktur und UV-Charakteristik verschiedener Sulfoniumsalze.

Kation	Anion	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} / (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
	AsF ₆ ⁻	227	21 000
	AsF ₆ ⁻	255 280	21 700 10 100
	PF ₆ ⁻	230 300	24 330 19 500

2.2.4 Dialkylphenacylsulphonium-Salze

Dialkylphenacylsulphonium-Salze lassen sich sehr einfach und kostengünstig in beliebig vielen Variationsmöglichkeiten darstellen. Es wird ein Thiol mit Iodmethan, Kaliumhydroxid, Tetrabutylammoniumbromid in Toluol eine Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend aufgearbeitet. Der gebildete Thioether wird dann mit 2-Bromacetophenon, Natriumhexafluoroantimonat, z.B. Methyl-1-octadecylsulfid mit 2-Butanon, zu dem gewünschten Dialkylphenacylsulphonium-Salz umgesetzt. Dialkylphenacylsulphonium-Salze haben viele Vorteile bei dem Einsatz als Photoinitiatoren. Erstens sind sie sehr leicht und aus kostengünstigen Ausgangsverbindungen darstellbar, zweitens kann man die Lösungseigenschaften und die Initiierung an jedes Monomersystem anpassen. Die neuen Initiatoren können sowohl photochemisch in verschiedenen Wellenbereichen, als auch thermisch für die Polymerisation von verschiedensten Monomeren, die kationisch polymerisierbar sind, wie z.B. Epoxide und Vinylether, verwendet werden.^[20]

Nachfolgend sei noch in Abb. 9 die photochemische Initiierung kurz dargestellt. Dialkylphenacylsulphonium-Salze zeigen im Gegensatz zu Diaryliodonium- und

Triarylsulphonimsalzen keine Zersetzung bei Belichtung mit UV-Licht mit anschließender Bildung der initiiierenden Säure, sondern es handelt sich, wie man in Abb. 9 sieht, um einen reversiblen Prozeß ohne Zerfall. Es wird ein geeignetes Monomer protoniert und anschließend sequentiell weiteres Monomer an das Kettenende addiert. Wie man in Abbildung 9 auch sieht, kann eine Termination durch das vorher gebildete Schwefelylid erfolgen.^[21]

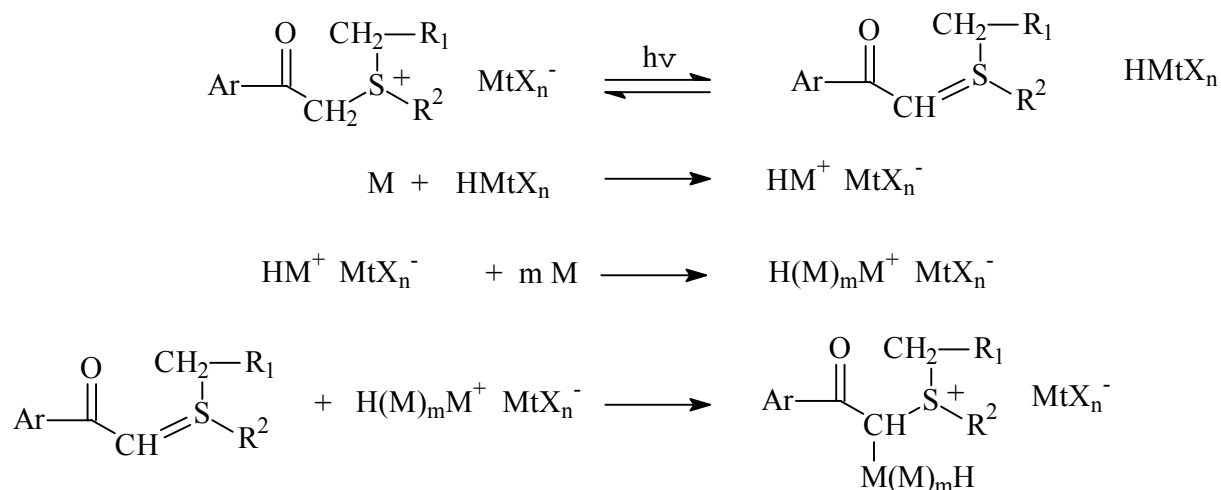


Abb. 9 Möglicher Initiierungsmechanismus der Dialkylphenacylsulphonium-Salze

2.2.5 Pyridinium-Salze

N-Alkoxy-pyridinium-Salze werden mit sehr guten Ausbeuten bei der Reaktion von Pyridin-N-Oxiden mit Triethyloxoniumhexafluorophosphat in Methylenchlorid erhalten ^[22].

Die beiden diskutierten Initiierungsmechanismen sind in der nachfolgenden Abb. 10 veranschaulicht. Werden diese Oniumsalze mit UV-Licht bestrahlt, so wird im ersten Reaktionsschritt die Sauerstoff-Stickstoffbindung homolytisch unter Ausbildung eines Radikalkations gespalten. Dieses Radikalkation abstrahiert ein Wasserstoffradikal von einem Lösemittel- oder Monomermolekül und bildet so einen protonierten Heteroaromaten. Der protonierte Heteroaromat spaltet schließlich ein Proton ab, welches die kationische Polymerisation initiiert ^[23,24,25,26].

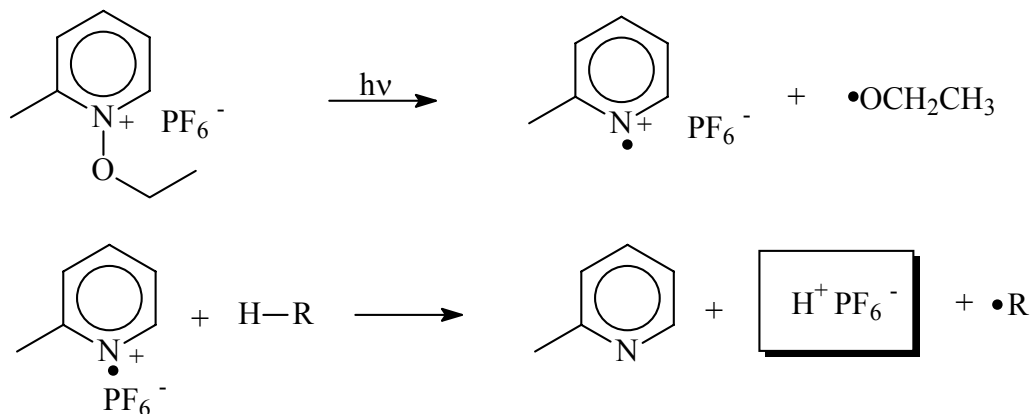


Abb. 10 Initiierungsmechanismus im Falle von N-Ethoxy-2-picolinium-hexafluorophosphat.

2.2.6 Aryl-Cyclopentadienyl-Eisen-Salze

Ferroceniumkomplexe werden für die kationische Polymerisation schon seit 10 Jahren industriell eingesetzt. Der Vorteil dieser Verbindungen ist ihre einfache Darstellung aus Ferrocen, die große Variabilität der Absorption durch Änderung der Liganden und deren hohe thermische Stabilität ^[27].

Ein käuflich verfügbarer Initiator dieser Verbindungsklasse ist Irgacure 261[®] [(η^6 -Isopropylbenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]hexafluorophosphat von Ciba. Die UV-induzierte kationische Polymerisation wird exemplarisch an einem Beispiel in der nachfolgenden Abb. 11 dargestellt ^[28,29,30].

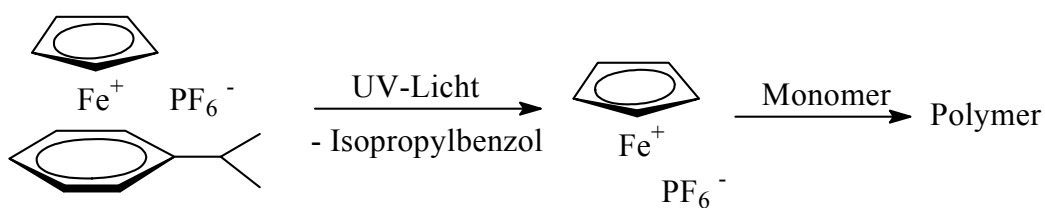


Abb. 11 Photochemische Initiierung durch Irgacure 261[®]

2.3 Kettenwachstum von Vinylethern

Das Kettenwachstum der kationischen Polymerisation von Vinylethern erfolgt generell über ein Carbokation, das durch die Alkoxygruppe in α -Stellung stabilisiert wird (vgl. Abb. 12). Dieses Carbokation wurde durch den Photoinitiator gebildet ^[31].

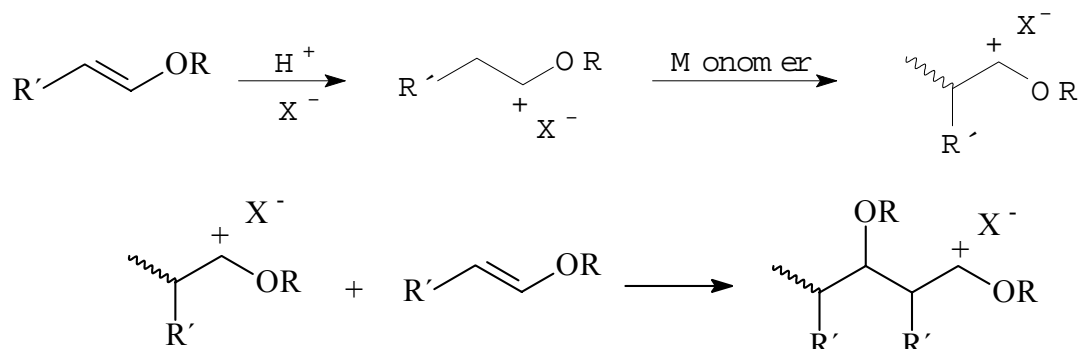


Abb. 12 Mechanismus des Kettenwachstums bei der kationischen Polymerisation von Vinylethern.

Allerdings setzen, wie schon erläutert, unsubstituierte Vinylether bei der kationischen Polymerisation Spuren von Acetaldehyd frei, der die Augen sowie die Atmungsorgane reizt. Für die Bildung der Aldehyde bei der kationischen Polymerisation werden zwei Mechanismen vorgeschlagen. Zum einen könnte durch einen photochemischen Prozeß über einen sechsgliedrigen Übergangszustand Ethylvinylether in Acetaldehyd und Ethen zerfallen. Zum anderen könnten Enoether unter saurer Katalyse Wasser an die Doppelbindung addieren. Säurespuren sind durch den Initiierungsprozeß in dem System stets vorhanden, und Spuren von Wasser sind nur schwer vollständig auszuschließen. Das durch das Wasser gebildete Halbacetal ist instabil, es zerfällt in Acetaldehyd und Ethanol (vgl. Abb. 13) ^[32, 33]. Dieser zweite Weg ist unter den gegebenen experimentellen Bedingungen sehr plausibel.

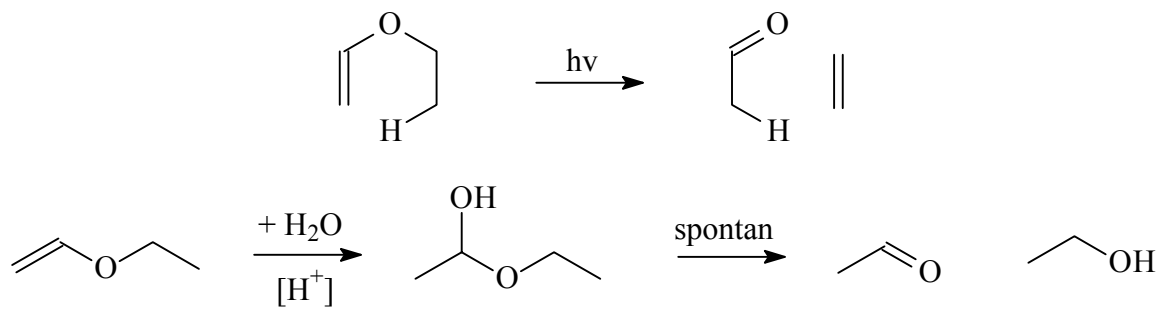


Abb. 13 Bildung von Acetaldehyd bei der kationischen Polymerisation von Ethylvinylether

Führt man an der Doppelbindung geeignete Substituenten ein, so bilden sich bei der Polymerisation höhere Aldehyde oder Ketone. Diese sind zwar unbedenklicher als Acetaldehyd, können aber dennoch in höherer Dosis die Haut reizen. Im Gegensatz dazu können zyklische Enoether, wie 2,3-Dihydrofuran, keinen zyklischen Übergangszustand ausbilden, der für die Entstehung von Aldehyden erforderlich ist. Die Entstehung von Aldehyden gemäß dem zweiten Mechanismus ist ebenfalls unwahrscheinlich, da das Gleichgewicht zwischen offener Kette und Halbacetal auf Seiten des thermodynamisch stabileren Fünfrings liegt ^[34]. Darüber hinaus ist 2,3-Dihydrofuran ein sehr reaktiver Enoether, wie B. Raether zeigen konnte ^[8]. 2,3-Dihydrofuran ist ein cyclischer β -substituierter Enoether mit einer starken Ringspannung und einer elektronenreichen cis-Doppelbindung, die deutlich reaktiver ist als die entsprechende trans-Doppelbindung. Dieses System ist daher für die kationische Polymerisation prädestiniert.

2.4 Kettenübertragung und Kettenabbruch von Enolethern

2.4.1 Kettenübertragung

Bei der kationischen Polymerisation von Enolethern wird die Molmasse hauptsächlich durch Kettenübertragungsreaktionen limitiert. Diese sind auf den Transfer eines β -Protons zu einem Monomermolekül oder einem Gegenion zurückzuführen, wie in Abb. 14 formuliert wird [35,36].

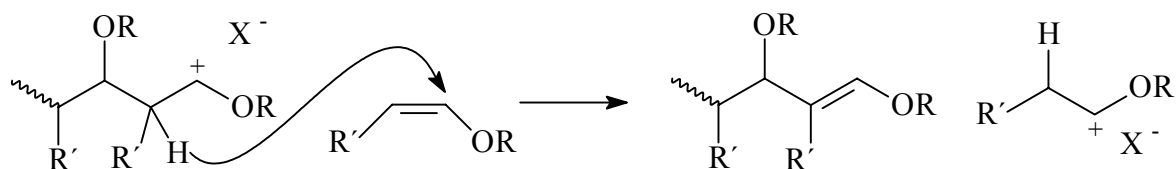


Abb. 14 Kettenübertragungsreaktion bei Enolethern

Da Kettenübertragungsreaktionen eine höhere Aktivierungsenergie aufweisen als die des Kettenwachstums, können die Übertragungsreaktionen durch die Wahl einer niedrigen Reaktionstemperatur zurückgedrängt werden.

Die Kettenübertragung zum Gegenion des Photoinitiators ist vernachlässigbar, sofern schwach nukleophile Anionen verwendet werden, so daß eine Protonenübertragung auf das Anion sehr unwahrscheinlich ist. Als Gegenionen werden deshalb hauptsächlich Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat verwendet.

Kettenübertragungsreaktionen auf das Monomer führen ebenfalls zum Absinken der Molmasse. Dieser Effekt wird durch schwach basische Funktionen, wie z. B. Carbonylgruppen, im Monomer verstärkt. Solche funktionellen Gruppen im Monomer können zum Teil initiiierende Spezies abfangen und wieder abgeben, so daß bei der Polymerisation eine Induktionsperiode auftreten bzw. die Polymerisationsgeschwindigkeit abnehmen kann, die Reaktion jedoch nicht inhibiert wird. Bei der Herstellung vernetzter Polymere stören solche Funktionalitäten in multifunktionellen Monomeren weniger, da der Vernetzer ohnehin

die beiden Ketten zwischen denen der Transfer stattfindet, verknüpft. Die aus monofunktionellen Monomeren aufgebauten Polymeren mit geringeren Molmassen, infolge der Kettenübertragung, werden also durch die Vernetzung kompensiert.

2.4.2 Kettenabbruch

Abbruchreaktionen sind im allgemeinen bei der kationischen Photopolymerisation vernachlässigbar. Deshalb schreitet die kationische Photopolymerisation, im Gegensatz zur radikalischen photochemisch induzierten Polymerisation, auch nach Beenden der Belichtung weiter fort. Dieses Phänomen wird Dunkelreaktion genannt ^[10].

Basische Gruppen wie Amin-, Urethan- und Amidfunktionalitäten im Monomer erschweren die kationische Polymerisation, da sie mit den die Polymerisation initiiierenden Kationen Wechselwirkungen eingehen. Dies kann zum Abbruch der Polymerisation führen. Verbindungen mit diesen genannten Gruppierungen sind folglich für kationische Polymerisation weniger geeignet als Ester oder Ether.

3 Grundlagen der Heck-Reaktion

Die im Jahre 1971 von Mizoroki ^[37] und ein Jahr später von Heck ^[38] beschriebene Olefinierung von Arylhalogeniden in Gegenwart katalytischer Mengen von Palladiumorganen wird heute allgemein als Heck-Reaktion bezeichnet ^[39]. Die Reaktion hat für die Synthese von arylierten und in Erweiterung der ursprünglichen Arbeiten, auch zur Synthese von vinylierten Olefinen, ^[40] in der organischen Synthese fundamentale Bedeutung erlangt. In zahlreichen Übersichtsartikeln wird der Bedeutung der methodischen Entwicklung und den synthetischen Anwendungen der Heck-Reaktion Rechnung getragen ^[41, 42].

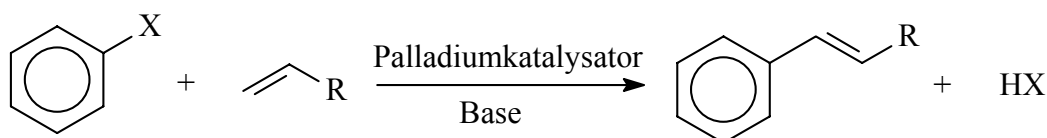


Abb. 15 Allgemeine Heck-Reaktion von einem Arylhalogenid mit einem Olefin

Üblicherweise werden als Abgangsgruppen X in den eingesetzten Aryl-X- oder Vinyl-X-Verbindungen Halogenide, vor allem Bromide und Iodide, Triflate ^[43, 44, 45, 46], Diazoniumsalze (Matsuda-Heck-Reaktion) ^[47, 48], hypervalente Iodoverbindungen ^[49], N-Nitroso-N-arylacetamide ^[50] und Aroylhalogenide (Blaser-Heck-Reaktion) ^[51] verwendet. Es können aber auch Benzylhalogenide ^[52] oder aromatische Carbonsäureanhydride ^[53] als Arylierungsmittel eingesetzt werden. Preisgünstige und in verschiedenen Substitutionsmustern verfügbare Chloraromaten, sind unter den Bedingungen der Heck-Reaktion allerdings wenig reaktiv. Ein industrieller Einsatz dieser attraktiven Eduktklasse ist daher bisher nicht möglich ^[54]. Es müssen meist teure Iod- oder, mit Einschränkungen, Bromaromaten als Arylkomponenten eingesetzt werden.

Aber auch andere gravierende Einschränkungen der Heck-Reaktion stehen einer weitreichenden industriellen Anwendung der Reaktion entgegen. Konventionelle

Katalysatorsysteme wie $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPh}_3$ werden bei Temperaturen über 150°C unter Abscheidung von elementarem Palladium zersetzt, und auch eine effiziente Methode zur Rückgewinnung und Wiederverwendung der Palladiumkatalysatoren konnte bisher nicht realisiert werden. Aufgrund geringer Katalysatorumsatzzahlen sind darüber hinaus meist relativ nennenswerte Mengen an Katalysator notwendig, und auch die anfallende Salzfracht ist für technische Anwendungen wenig attraktiv. Nur bei sehr hoher Wertschöpfung der Produkte können diese gravierenden Nachteile in Kauf genommen werden. Trotz der genannten Nachteile besitzt die Heck-Reaktion in der organischen Synthese eine sehr große Bedeutung, die sich wie folgt erklärt. Neben der intermolekularen Reaktion zu überwiegend disubstituierten Olefinen ist auch die intramolekulare Umsetzung möglich. Dabei können hochselektiv tertiäre und quartäre Kohlenstoffatome regio- und stereoselektiv aufgebaut werden. Für Naturstoff- und Wirkstoffsynthesen ist diese intramolekulare Variante der Heck-Olefinierung daher besonders interessant^[55]. Durch geeignete Wahl der Substrate kann ferner die als Intermediat des Katalysezyklus entstehende σ -Alkylpalladium-Spezies so stabilisiert werden, daß weitere Folgereaktionen möglich werden. Sehr elegante Domino-Reaktionen konnten auf diese Weise realisiert werden.

Die leichte Verfügbarkeit aromatischer Halogenide, die weitreichende Toleranz funktioneller Gruppen^[41, 42] und die meist milden Reaktionsbedingungen sind als weitere Vorteile der Heck-Reaktion hervorzuheben^[56].

3.1 Katalysatoren

Die Reaktionsbedingungen in der Heck-Olefinierung können stark variieren. Sehr oft werden für die Heck-Reaktion in situ Mischungen von Palladium(II)acetat mit Triarylphosphanen als Katalysatoren eingesetzt. Die zugesetzten Phosphanliganden dienen dabei zur Stabilisierung des Palladiums, wodurch die Abscheidung von elementarem Palladium minimiert wird^[40]. Da diese Katalysatorsysteme stabil gegenüber Wasser und Luft sind, ist eine einfache Handhabung gewährleistet. Alternativ können aber auch Palladium(0)- oder Palladium(II)-Phosphan-Komplexe wie Tetrakis-(triphenylphosphan)-palladium(0) oder Bis-(triphenylphosphan)-palladium(II)chlorid verwendet werden.

Eine Modifikation zu diesen „klassischen“ Katalysatorsystemen wurde von Jeffrey entwickelt ^[57]. Ohne Zusatz von Phosphanliganden wird die Reaktion in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen durchgeführt (Jeffrey-Bedingungen). Vermutlich wirken diese Salze dabei als Phasentransfer-Katalysatoren für die Base, so daß die Reaktion in diesem System fest/flüssig ebenfalls effektiv ablaufen kann. Erst kürzlich berichteten Reetz et al. über den Einsatz eines ebenfalls Phosphan-freien, hoch aktiven Katalysatorsystems ^[58]. Unter Zusatz von N,N-Dimethylglycin werden dabei Palladiumsalze wie Pd(OAc)₂ oder PdCl₂(PhCN)₂ in der Heck-Reaktion von Arylbromiden eingesetzt.

Sehr effektiv kann die Heck-Reaktion mit den in den letzten Jahren entwickelten, strukturell definierten Homogenkatalysatoren durchgeführt werden. Die erstmals von Broßmer in der Heck-Olefinierung eingesetzten cyclometallierten Palladiumkomplexe ^[59] stellen effektive Katalysatorsysteme für die Umsetzung von Brom- und auch Chloraromaten dar ^[60]. Der einfachste Vertreter dieser allgemein als „Palladacyclen“ bezeichneten Substanzklasse ist in Abb. 16 gezeigt. Dieser kann auf einfache Weise aus Palladium(II)acetat und Tri(o-tolyl)phosphan hergestellt werden.

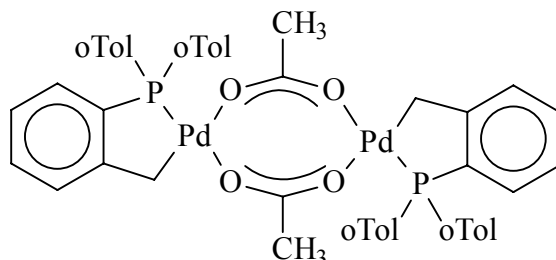


Abb. 16 Acetato-verbrückter Palladacyclus.

Die hier diskutierten Phospha-Palladacyclen zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität (Zersetzung >250 °C) sowie Resistenz gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus. Speziell für Heck-Reaktionen bei hohen Temperaturen (100-160 °C), bei denen klassische Katalysatorsysteme unter Palladiumabscheidung zersetzt werden, können Palladacyclen mit Vorteil eingesetzt werden. Dabei wurden mit dem oben gezeigten Palladacyclus für die Umsetzung von desaktivierten Bromaromaten Katalysatorumsatzzahlen von bis zu TON = 220 000, für die Umsetzung von Chloraromaten von bis zu TON = 32 000 gefunden ^[60]. Sehr ähnliche Eigenschaften weist auch der kürzlich vorgestellte und auf gleiche Weise aus

Tri(1-naphtyl)phosphan und Palladium(II)acetat dargestellte Palladacyclus nach Shaw et al. auf^[61].

Neben Homogenkatalysatoren wurden für die Heck-Reaktion auch heterogene Systeme erfolgreich eingesetzt. So wird beispielsweise über die Verwendung von Palladium auf Aktivkohle oder Magnesiumoxid, aber auch anderen Trägermaterialien, berichtet. Der Einsatz von auf „Controlled-Pore-Glass“ immobilisierten Palladiumkomplexen ist ebenfalls möglich^[62]. Die leichte Abtrennbarkeit der Katalysatoren von der Reaktionslösung ist hier als wesentlicher Vorteil gegenüber den homogenen Systemen hervorzuheben. Leaching-Effekte können jedoch in vielen Fällen nicht ausgeschlossen werden^[63].

Eine gewisse Zwischenstellung zwischen homogenen und heterogenen Systemen nehmen die in der Literatur beschriebenen Palladium-Cluster- und Palladium-Kolloid-Katalysatoren ein^[64], die erfolgreich in einer zweiphasig geführten Heck-Reaktion eingesetzt wurden^[65].

3.2 Reaktionsbedingungen

Die in der Heck-Reaktion entstehende Säure wird durch Zusatz einer Base abgefangen. Es kommen dabei unterschiedliche Basen wie Amine, Alkalimetallacetate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate sowie auch Basengemische zum Einsatz^[41, 42]. Als Lösemittel dienen in der Regel polar-aprotische Solvenzien, die als σ -Donor-Liganden fungieren können. Besonders vorteilhaft sind Lösemittel wie DMF, DMAc, DMSO oder Acetonitril. Aber auch lösemittelfreie Varianten, sowie Reaktionen in Toluol oder in Wasser sind beschrieben^[41, 42]. Die Reaktionstemperaturen und -zeiten hängen sehr stark vom eingesetzten Arylhalogenid und der Katalysatorstabilität ab. Normalerweise wird die Heck-Reaktion in einem Bereich von 80 bis 140 °C durchgeführt. Unter milderen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur bis 80 °C), wie sie für die Umsetzung von Iod- und aktivierten Bromaromaten ausreichen, kann auf den Einsatz von Phosphanen zur Stabilisierung des Palladiumkatalysators verzichtet werden. Der Einfluß des angelegten Drucks bei der Durchführung der Heck-Reaktion mit klassischen Katalysatoren wurde von Reiser et al. untersucht^[66]. Hoher Druck steigert dabei die Aktivität dieser Katalysatoren.

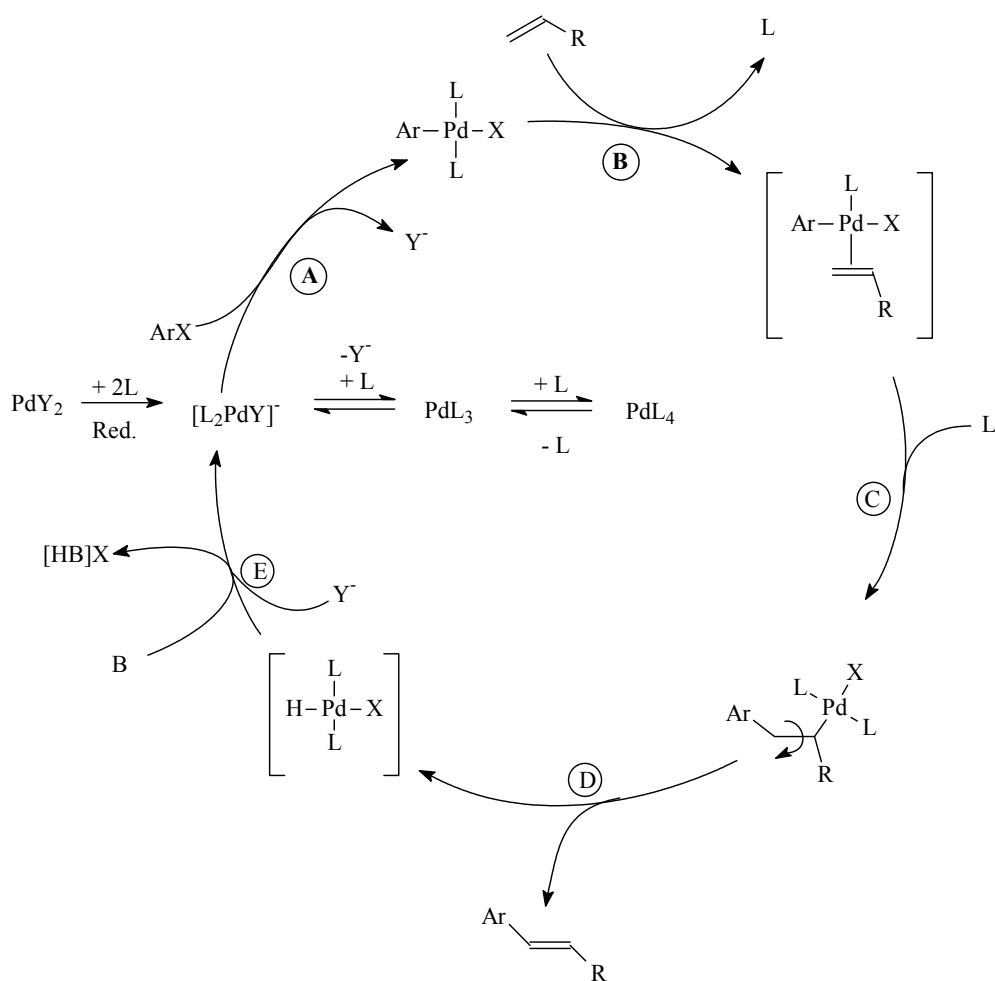
3.3 Mechanismus

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist über den exakten Mechanismus der Heck-Reaktion wenig bekannt. Dies ist in erster Linie auf die komplizierte Zusammensetzung der Reaktionsansätze zurückzuführen. Beispielsweise liegt bei Verwendung von anorganischen Basen wie Alkalimetallacetaten oder -carbonaten ein Zweiphasensystem vor, da sich diese Basen nur in geringen Mengen in organischen Lösemitteln lösen. Die genaue Wirkung und Funktionsweise der Base im katalytischen Zyklus ist somit größtenteils unbekannt. Zusätzlich kommen als Katalysatorsysteme sehr unterschiedliche Systeme zum Einsatz. Sowohl Palladium(0)- als auch Palladium(II)-Verbindungen werden als Prä-Katalysatoren zugegeben. Bei den *in situ* Mischungen eines Palladium-Salzes oder -Komplexes mit Phosphanen können eine Reihe von Gleichgewichtsreaktionen ablaufen und unterschiedliche Palladiumkomplexe entstehen. Erschwert wird die Situation darüber hinaus durch die häufig zugesetzten Co-Katalysatoren wie Tetraalkylammoniumhalogenide oder Alkalimetallhalogenide^[57, 67]. Diese können als Phasentransfer-Katalysatoren wirken bzw. zusätzlich Halogenidionen in der Lösung zur Verfügung stellen, die an das Palladium-Zentrum koordinieren.

Trotz der unterschiedlichen Systeme, die in der Heck-Reaktion zum Einsatz kommen, kann die prinzipielle Reaktionssequenz jedoch als gesichert betrachtet werden. Dieser allgemein akzeptierte Mechanismus ist im folgenden beschrieben (Schema 1), ohne auf Details einzugehen, die nur für sehr spezielle Systeme nachgewiesen sind. Ar-X steht hier sinngemäß für alle Edukte, die in der Heck-Reaktion verwendet werden.

Die als Katalysatorvorstufen häufig eingesetzten Palladium(II)-Verbindungen werden *in situ* durch Phosphan^[68], Aminbase^[69], Lösemittel^[41] oder Olefin^[70] reduziert. Es können auch direkt Palladium(0)-Verbindungen als Katalysatoren verwendet werden. In beiden Fällen werden Donorligand-stabilisierte Palladium(0)-Spezies mit verschiedenen Koordinationszahlen gebildet, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Ein koordinativ ungesättigter 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex wird dabei als katalytisch aktive Spezies angenommen^[71]. Arbeiten von Amatore et al.^[72] zeigen, daß die Koordination von Halogenid- oder Acetationen an das Palladium(0)-Zentrum die Reaktivität bezüglich einer oxidativen Addition (Schritt A, Schema 1) steigert. Ein modifizierter Palladium(0)-Komplex vom Typ L_2PdX^- wird deshalb als katalytisch aktiv betrachtet^[72].

Im ersten Schritt des katalytischen Zyklus reagiert die Palladium(0)-Spezies mit der Ar-X-Verbindung in einer oxidativen Additionsreaktion zu einer σ -Arylpalladium(II)-Verbindung, wobei der thermodynamisch stabilere trans-Komplex entsteht (Schritt A, Schema 1) ^[73]. Untersuchungen von Priermeier ^[60] haben gezeigt, daß diese oxidativen Additionsprodukte an Stelle einfacher Palladiumverbindungen auch direkt eingesetzt werden können. Es wird in diesem Fall keine Induktionsperiode beobachtet, und das gefundene Produktspektrum stimmt mit dem klassischer Systeme überein. Im zweiten Reaktionsschritt (Schritt B, Schema 1) erfolgt die Koordination des Olefins an das nunmehr elektrophile Palladium-Zentrum.



Schema 1 Der Mechanismus der Heck-Reaktion. X, Y, = Cl, Br, I; R, R' = Substituenten; L = Ligand; B = Base.^[73]

Das koordinierte Olefin insertiert in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung unter syn-Stereochemie (Schritt C, Schema 1) unter Ausbildung einer σ -Alkylpalladium(II)-Spezies. Nach Rotation um die C-C-Bindung erfolgt in einer prinzipiell reversiblen Reaktion eine syn- β -Hydrid-Eliminierung (Schritt D, Schema 1), wobei das Produkt freigesetzt wird. Im letzten Reaktionsschritt des Katalysezyklus wird in einer basenvermittelten reduktiven Eliminierung von HX die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies regeneriert (Schritt E, Schema 1). Welcher Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt von der Wahl der Edukte ab. Werden beispielsweise Chloraromaten als Arylkomponenten eingesetzt, gilt allgemein die oxidative Addition (Schritt A, Schema 1) als langsamster und damit auch für die Gesamtreaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, da die Reaktivität für Arylhalogenide in der Reihe $\text{ArI} > \text{ArBr} \gg \text{ArCl}$ stark abnimmt.

Die Regiochemie bei der Insertion des Olefins in die Pd-C(Aryl)-Bindung wird meist durch sterische Wechselwirkungen kontrolliert. Der Aryl-Rest greift bevorzugt das sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom des Olefins an ^[74]. Jedoch kann die Insertion auch von entgegengesetzter Richtung erfolgen, so daß zwei Regioisomere gebildet werden. Das Verhältnis der beiden Produkte wird vor allem durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Olefins bestimmt, wie es anhand einiger Beispiele in Abb. 17 gezeigt wird ^[75].

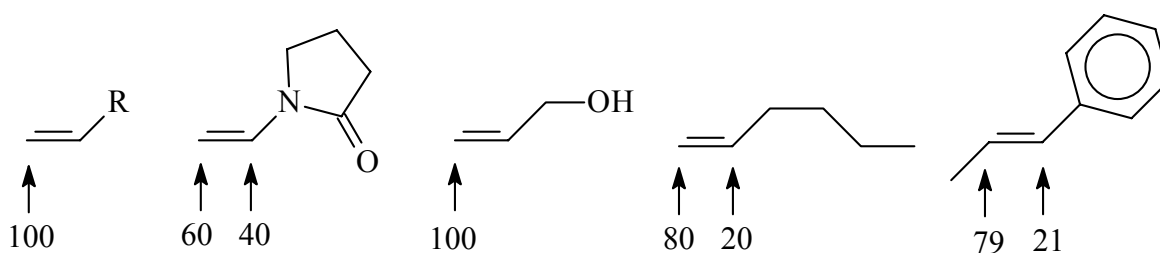


Abb. 17 Regioselektivität der Heck-Reaktion ausgewählter Olefine.



Wird die Heck-Reaktion allerdings in Gegenwart von Silber(I)- oder Thallium(I)-Salzen durchgeführt oder werden Aryltriflate eingesetzt, so werden kationische Palladium-Spezies im Katalysezyklus durchlaufen, und die Regiochemie der Olefin-Insertion wird im wesentlichen durch die Polarität des Olefins bestimmt.

Die Stereochemie bei der Insertion des Olefins in die Pd-C-Bindung kann durch sterisch anspruchsvolle chirale Phosphanliganden kontrolliert werden. Der Aryl-Rest kann nur noch von einer Seite her angreifen, so daß sich bevorzugt nur ein Stereoisomer bildet. Jedoch können auch Fehlinsertionen entstehen, so daß zwei Stereoisomere gebildet werden. Das Verhältnis der beiden Produkte wird vor allem durch die Reaktionsbedingungen und den chiralen Phosphanliganden bestimmt, als weniger entscheidend erwies sich bei der Frage der Stereochemie, welche elektronischen Eigenschaften das Olefin besitzt (Abb. 18) ^[76].

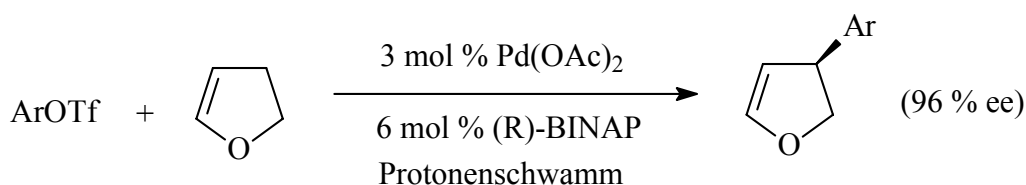


Abb. 18 Beispiel für eine enantioselektive Heck-Reaktion ^[76]

4 2,3-Dihydrofuran

Nachfolgend sollen die Darstellung von 2,3-Dihydrofuran sowie dessen Polymerisationsmöglichkeiten zusammenfassend dargestellt werden.

4.1 Darstellung von 2,3-Dihydrofuran

2,3-Dihydrofuran kann auf mehrere Arten dargestellt werden. So kann 1,4-Butandiol mit Hilfe von Kobalt / Kieselgur dehydratisiert und dehydriert werden, wie man der Abb. 19 entnehmen kann ^[77].

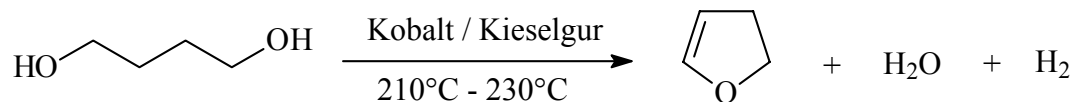


Abb. 19 Synthese von 2,3-Dihydrofuran aus 1,4-Butandiol

Eine andere Möglichkeit stellt die Umlagerung von 2,5-Dihydrofuran mit Hilfe verschiedener Katalysatoren dar ^[78, 79, 80]. Dabei wird 2,5-Dihydrofuran durch eine Umsetzung von 1,4-Dichlor-but-2-en mit starken Basen bei erhöhter Temperatur ^[79] oder durch Cyclisierung von 2-Vinyloxiran ^[81, 82] erhalten. Vinyloxiran selbst ist seit kurzem durch selektive Oxidation von Butadien zugänglich (vgl. Abb. 20) ^[83].

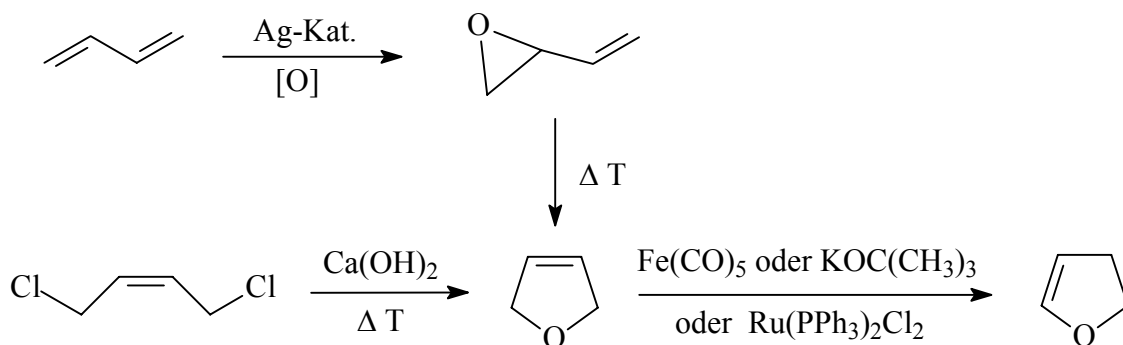


Abb. 20 Synthesemöglichkeiten von 2,3-Dihydrofuran über 2,5-Dihydrofuran

4.2 Polymerisationsmöglichkeiten von 2,3-Dihydrofuran

Die Herstellung von Makromolekülen durch Polymerisation der Doppelbindung von 1,2-disubstituierten Ethenen ist relativ schwierig. Vinylether stellen hier eine Ausnahme dar. 2,3-Dihydrofuran ist ein β -substituierter Vinylether mit einer elektronenreichen cis-Doppelbindung, der eine besonders hohe Reaktivität besitzt. 2,3-Dihydrofurane sind als Monomere für die kationische Polymerisation besonders gut geeignet, da sie folgende Bedingungen erfüllen^[8]:

- Vollständiger Umsatz innerhalb von Sekunden
- Sehr schnelle Reaktion bei Raumtemperatur
- Hohe Polymerisationsgrade der entstehenden Produkte
- Bildung farbloser, transparenter Produkte
- Keine Aldehydbildung

Erstmals wurde 2,3-Dihydrofuran 1954 von D. A. Barr und J. B. Rose kationisch polymerisiert^[84]. Die Initiierung der kationischen Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran-Systemen ist mit Lewis-Säuren, wie Bortrifluorid^[84, 85, 86, 87], Aluminiumtrichlorid^[86], Ethylaluminiumdichlorid^[87], Iod^[88] und Acetylperchlorat^[88] beschrieben worden. Es gibt

auch noch die Möglichkeit der kationisch ringöffnenden Polymerisation. Welche Polymerisation stattfindet, hängt von der Substitution des 2,3-Dihydrofuran-Systems ab. Die ringöffnende Polymerisation ist hier jedoch nicht von Interesse.

Unsubstituierte oder nur in 3-Stellung substituierte 2,3-Dihydrofurane polymerisieren unter Ringerhaltung, wie in nachfolgender Abbildung schematisch dargestellt ist ^[84, 85, 87,88].

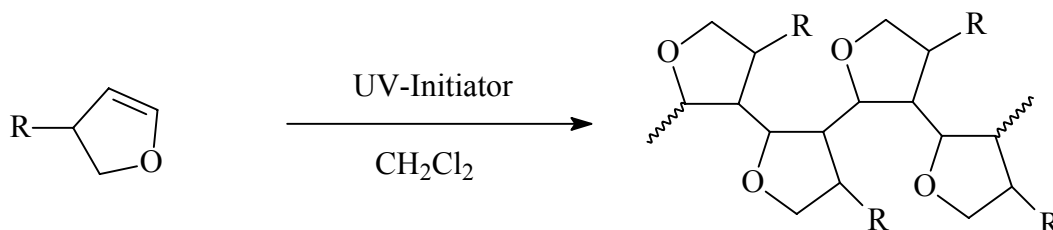


Abb. 21 Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran-Derivaten durch Öffnen der π -Bindung

Die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) stellt eine weitere Methode dar, um 2,3-Dihydrofuran ohne nachfolgende Umlagerung zu polymerisieren. Metathesekatalysatoren wie z.B. Fischer-Carbene ^[89] oder Grubbs-Katalysatoren ^[90, 91, 92, 93, 94, 95] können eingesetzt werden, um ein lineares Polymer mit Vinylethereinheiten zu erhalten (vgl. Abb. 22).

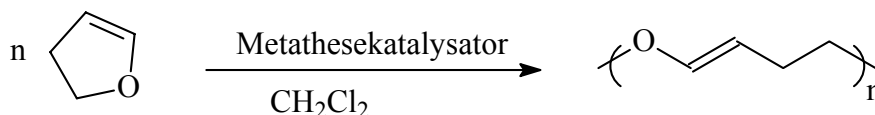


Abb. 22 Ringöffnende Metathesepolymerisation von 2,3-Dihydrofuran

4.3 Stereochemische Untersuchungen an Poly(2,3-dihydrofuran)

F. Sanda und T. Matsumoto stellten 1995 fest, daß die Glasübergangstemperatur T_g von Poly(2,3-dihydrofuran) deutlich mit den Polymerisationsbedingungen variiert ^[87]. Sie führten dies auf die Konfiguration des Polymers zurück und konnten einen linearen Zusammenhang zwischen dem Anteil an erythro-Isomeren und der Glasübergangstemperatur ermitteln.

Anhand von zwei Beispielen soll der Einfluß der Polymerisationsbedingungen auf die Glasübergangstemperatur veranschaulicht werden. Sanda und Matsumoto polymerisierten

5 Synthese von 2,3-Dihydrofuranderivaten mittels Heck-Reaktion

Aus den Ergebnissen vorhergehender Untersuchungen ^[97], die sich unter anderem mit der Synthese von 2,3-Dihydrofuranderivaten beschäftigten, gingen die jetzigen Versuchsbedingungen für die Heck-Reaktion nahtlos über. So wurde das bekannte Heck-System, das sich aus 2,5-Dihydrofuran, Iodaromat, Natriumacetat, Tetrabutylammoniumbromid, DMF und dem Palladiumkatalysator zusammensetzte, wie folgt geändert: Der Iodaromat wurde gegen einen Bromaromaten ausgetauscht und die Reaktionstemperatur wurde von 70°C auf 110°C erhöht. Unter diesen Bedingungen erhielt man nach 18 Stunden bezüglich des Bromaromaten fast immer einen quantitativen Umsatz. Bei weiterer Variation von Katalysator, Base, Lösemittel und Zusätze konnten jedoch nur noch marginale Verbesserungen bei den Ausbeuten an 2,3-Dihydrofuranderivaten beobachtet werden. Die Reaktion wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen verfolgt. Gleichzeitig wurden die Reaktionsbedingungen optimiert.

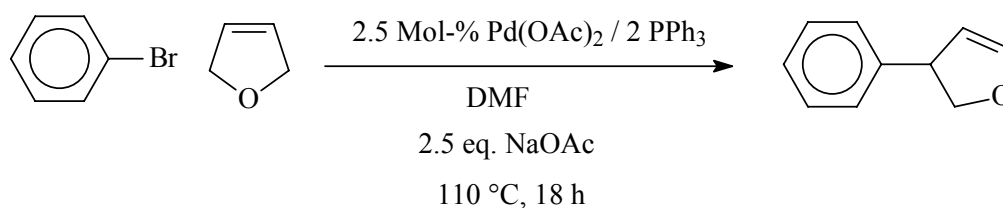
Tabelle 2 Konzentration bzw. Stoffmengenverhältnisse der Reaktionskomponenten

PPh ₃ : Pd	Pd(OAc) ₂	Bromaromat	NaOAc	ⁿ Bu ₄ NBr	2,5-Dihydrofuran
2 : 1	0.1 Mol-%	1 Äq.	2.5 Äq.	0.5 Äq.	5 Äq.

5.1 Reaktion von 2,5-Dihydrofuran mit Brombenzolderivaten

In den zunächst unter Normaldruck durchgeführten Vorversuchen ergaben die Heck-Reaktionen nur sehr geringe Ausbeuten. Deswegen wurden alle Umsetzungen zur Heck-Reaktion von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran in fest verschlossenen Druckkolben durchgeführt. In den Untersuchungen zur Variation der Reaktionsparameter wurde, wie schon erläutert, Brombenzol für die Heck-Reaktion als Arylhalogenid eingesetzt. Exemplarisch für die Ergebnisse sämtlicher Versuche ist in Abb. 24 das Produktspektrum gezeigt, das jeweils anhand der GC/MS-Daten beobachtet und identifiziert wurde.

Die Ausbeuten und der Umsatz wurden mittels Gaschromatographie verfolgt. Durch destillative oder säulenchromatographische Aufarbeitung ließ sich das gewünschte Hauptprodukt isolieren. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie über GC-Analytik durch Vergleich der Peakflächen von Edukten zu Produkten.



Nebenprodukte:

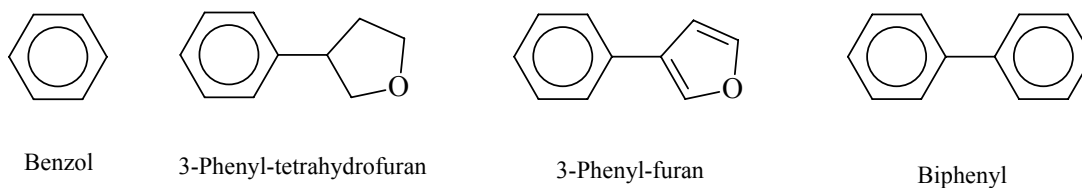
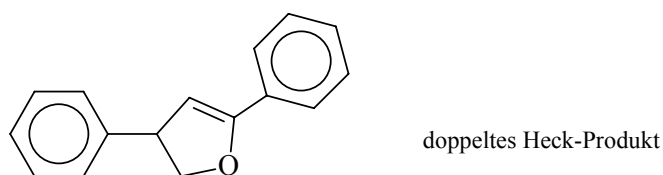


Abb. 24 Schematische Umsetzung von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran.

5.1.1 Variation der Reaktionsbedingungen

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz und auf die Ausbeute wurde anhand von Versuchsreihen unter Variation der verschiedenen Einflußgrößen beurteilt. Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran gewählt. Die ermittelten Bedingungen sollten anschließend auf andere Bromaromaten übertragen werden.

In den ersten Versuchen zur Umsetzung von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran wurde mit einem fünffachen Überschuß an Olefin gearbeitet, um die Bildung von doppelten Heck-Produkten möglichst gering zu halten. Es bestätigte sich, wie auch schon von anderen Autoren berichtet wurde ^[34, 35], daß der Umsatz bei einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 bis 1:5 fast quantitativ ist. Bei größeren Mengen an Olefin (1 : 10) wurde im Falle anderer Heck-Reaktionen ein Rückgang des Umsatzes berichtet. Dies ist auf die Vergiftung des Katalysators durch Bildung von π -Olefin-Komplexen zurückzuführen. Bei einer Stöchiometrie von 1 : 1 bis 1 : 2 werden erhebliche Mengen an Nebenprodukten gebildet. Die besten Ausbeuten für die erwünschten Heck-Produkte werden bei einem Verhältnis von 1 : 5 erhalten, so daß dieses Verhältnis auch hier gewählt wurde.

Als Basen werden für die Heck-Reaktion üblicherweise Acetate, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle oder tertiäre Amine verwendet ^[40, 41]. Aber auch synergistische Effekte bei der Verwendung von Basengemischen konnten festgestellt werden. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Base nicht nur als Reagenz zum Binden der entstehenden Säure fungiert, sondern direkt in den Katalysezyklus eingreifen kann. Wie aus der Literatur, sowie aus orientierenden Vorversuchen ^[97] mit Iodaromaten hervorgeht, eignen sich für die Modellreaktion Natriumacetat und Kaliumacetat am besten.

Die Heck-Reaktionen erwiesen sich größtenteils als unabhängig vom Katalysatorsystem ($\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{PPh}_3$; Palladacyclus). Die zumeist eingesetzte Katalysatormenge von 0.025 Äquivalenten bezüglich dem Iodaromaten hat sich für das System bewährt. Die Katalysatormenge kann mit Sicherheit noch reduziert werden, wie man aus dem Vergleich mit anderen Arbeiten ableiten kann ^[40, 41]. Genauere Untersuchungen sind für dieses System nicht notwendig, da die erreichten Ausbeuten für die Synthese von Monomeren ausreicht. Es wurden anschließend die Reaktionsparameter Lösemittel und Reaktionstemperatur variiert sowie das Umsatz-Zeitverhalten betrachtet.

5.1.1.1 Variation des Lösemittels

Wie aus Voruntersuchungen^[97] mit Iodaromaten bekannt ist, sind die Lösemittel Toluol und Tetrahydrofuran ungeeignet, da nur ein geringer Umsatz festgestellt werden konnte. Somit wurden ausschließlich DMAc und DMF verwendet, da mit diesen Lösemitteln mit Abstand die besten Ausbeuten erzielt werden konnten. GC-Untersuchungen zufolge betragen nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden, bezogen auf den Bromaromaten, die Umsätze annähernd 100 % in DMF. Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen konnten in DMAc ebenfalls quantitative Umsätze beobachtet werden. Es wurde jedoch auf DMF zurückgegriffen, da es einen niedrigeren Siedepunkt besitzt und somit später leichter wieder abgetrennt werden kann. Es ist also festzuhalten, daß die dipolar-aprotischen Lösemittel DMAc und DMF die besten Ausbeuten an Heck-Produkten ergeben.

5.1.1.2 Variation der Reaktionstemperatur

Die Wahl der Reaktionstemperatur ist in erster Linie für die Umsätze, sowie das Produktspektrum von Bedeutung. Wie sich zeigte, kann die Ausbeute wie erwartet durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Ab etwa 110 °C werden für präparative Zwecke hinreichend gute Ausbeuten bei einer Reaktionszeit von 18 Stunden erhalten. Durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf mehr als 120 °C entstehen in größerem Maße Nebenprodukte, wie sie auch bei anderen Arbeiten gefunden wurden.^[40,41] Für die nachfolgenden Reaktionen wurde daher bei Reaktionstemperaturen von 110 °C gearbeitet.

5.1.1.3 Der Zeit-Umsatz-Verlauf

Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Umsetzung der Edukte der Heck-Reaktion von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran, wurden zu definierten Zeiten Proben aus dem Versuchsansatz entnommen. Bei der Durchführung der Reaktion unter Rückflußbedingungen in einem Schlenk-Kolben, ergaben sich auch bei sehr langer Reaktionszeit nur minimale Umsätze im Vergleich zu den Versuchen im Druckkolben. Vermutlich ist dieser Effekt darauf zurückzuführen, daß im Schlenk-Gefäß die Konzentration von 2,5-Dihydrofuran in der Reaktionslösung sehr gering ist. Bei höheren Reaktionstemperaturen befindet sich das bei 67 °C siedende 2,5-Dihydrofuran überwiegend im Gasraum über der Lösung (Normaldruck).

Im Druckkolben ist der Gasraum dagegen sehr viel kleiner und infolge des sich aufbauenden Drucks die 2,5-Dihydrofuran-Konzentration in Lösung größer.

Infolgedessen wurden alle weiteren Versuche im Druckkolben durchgeführt. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, der Kolben geöffnet und eine Probe genommen und sofort gaschromatographisch analysiert. Es zeigte sich, daß bei 110 °C nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden die Reaktion weitgehend beendet war, und danach nur noch ein minimaler weiterer Umsatz festgestellt werden konnte.

5.1.1.4 Einfluß von Zusätzen

Wie aus vielen anderen Publikationen zu entnehmen ist ^[56], kann durch Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid der Umsatz der Heck-Reaktionen deutlich gesteigert werden. So konnte auch hier bei der Modell-Heck-Reaktion bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen (5 h, 110 °C, DMF) unter Verwendung von einem Äquivalent n-Bu₄NBr der Umsatz um 20 % (von 43% auf 63%) gesteigert werden.

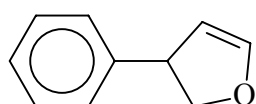
5.2 Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen

Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte die Reaktion von Brombenzol mit 2,5-Dihydrofuran optimiert werden. Es ergaben sich dabei folgende Reaktionsbedingungen:

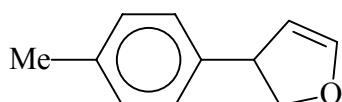
- Base: 2.5 Äquivalente Natriumacetat
- Lösemittel: DMF
- Reaktionstemperatur: 110 °C
- Katalysatorsystem: 0.025 Äquivalente Pd(OAc)₂ / 0.05 Äquivalente PPh₃
- Olefin: 5 Äquivalente 2,5-Dihydrofuran
- Bromaromat: 1 Äquivalent
- 1 Äquivalent n-Bu₄NBr
- Reaktionszeit: 18 h

5.3 Synthese von monofunktionellen 2,3-Dihydrofuran-Derivaten

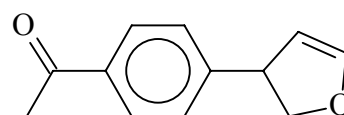
Unter den in Kap. 5.2 angegebenen Reaktionsbedingungen, ließen sich mit Hilfe der Heck-Reaktion folgende Verbindungen problemlos darstellen:



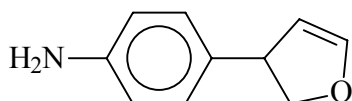
3-Phenyl-2,3-dihydrofuran



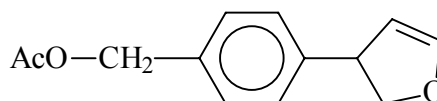
4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)toluol



4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-acetophenon



4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-anilin



4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat

Abb. 25 Einige ausgewählte Beispiele der dargestellten monofunktionellen 2,3-Dihydrofuran-Derivate.

Der Umsatz der Reaktionen war nach 18 Stunden im Falle aller Reaktionen nahezu vollständig. Die Reaktion von 4-Brombenzylbromid mit 2,5-Dihydrofuran zu 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylbromid gelang unter den Standardreaktionsbedingungen jedoch nicht so wie geplant, da das Acetatanion sich in DMF als verglichen mit dem Bromid-Anion stärkeres Nukleophil erwies, so daß während dieser Heck-Reaktion 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat gebildet wird.

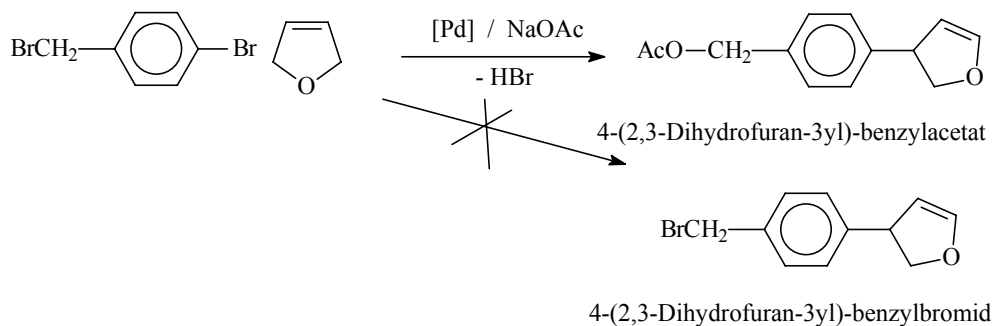


Abb. 26 Synthese von 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat.

5.4 Synthese von Poly(2,3-dihydrofuran-3-yl)-3-benzoesäure

Bei dem Versuch 3-Brombenzoesäure mit 2,5-Dihydrofuran unter den erarbeiteten Standard-Heck-Reaktionsbedingungen zu 3-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzoesäure umzusetzen, konnte nach dem Aufarbeiten nicht das erwartete Monomer erhalten werden, sondern es entstand in situ das entsprechende makromolekulare Produkt (Abb. 27).

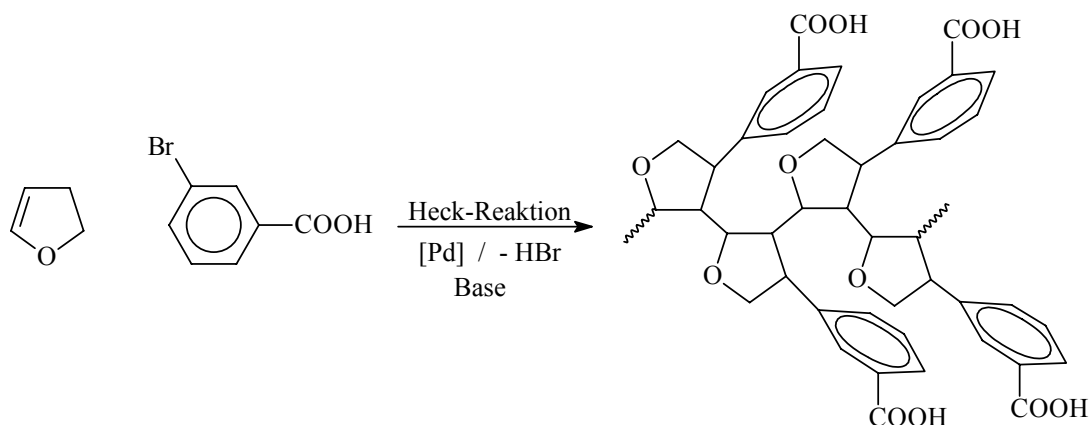


Abb. 27 In situ Synthese von Poly(2,3-dihydrofuran-3-yl)-3-benzoesäure.

Protonen, die von der Benzoesäure leicht abgespalten werden, können die entstehenden Monomere sofort polymerisieren, so daß sich während der eigentlich geplanten „Monomersynthese“ bereits das Polymer bildet. Dieses Produkt hat eine Molmasse von ca. 2 000 g/mol ($M_n = 2070$, $M_w = 2610$, $PDI = 1.3$), was einer Kettenlänge von 10-12 Einheiten entspricht. Infolge der hohen Konzentration an initiiierenden Protonen sind die Ketten relativ kurz. Von diesem Ansatz ausgehend, könnte man versuchen aus Mischungen von Brombenzol mit Brombenzoesäure und DHF in situ Polymere herzustellen, die Säurefunktionen enthalten sowie höhere Molmassen besitzen. Diesen funktionalisierten Polymer können anschließend an den Säurefunktionen noch weitere Seitenketten angepfropft werden, so daß interessante vernetzte Copolymere, wie exemplarisch in Abb. 28 gezeigt, zugänglich sein könnten.

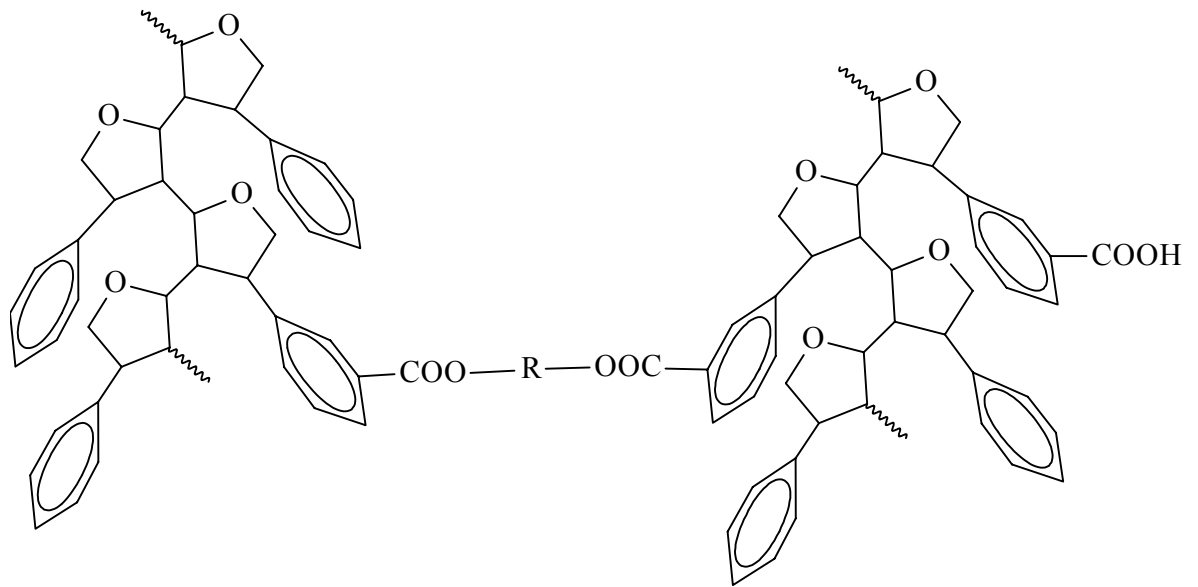


Abb. 28 Mögliche Teilstruktur eines vernetzten Poly[(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)-co-(2,3-dihydrofuran-3yl)-3-benzoesäure]

5.5 Heck-Reaktion von Bromalkenen mit 2,3-Dihydrofuran

5.5.1 Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol

Es konnte 1-Bromstyrol mit 2,5-Dihydrofuran unter den Standardreaktionsbedingungen (Kap. 5.2, jedoch bei 80 °C) zu 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol umgesetzt werden (vgl. Abb. 29). Laut GC/MS-Analytik erhält man das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 62 %. Die etwas niedrigere Ausbeute ist sehr gut mit der Bildung von Polymeren in der Reaktionslösung zu erklären, die bereits bei 80°C stattfindet. Es wird allerdings nur die Styroldoppelbindung angegriffen. Wie später bei der Polymerisation festgestellt wurde, kann man sowohl die Vinyletherereinheit kationisch und die Styroleinheit radikalisch nacheinander polymerisieren. Die Verunreinigungen konnten mittels Säulenchromatographie entfernt werden. Diese Verbindungsklasse ermöglicht die Synthese von 2,3-Dihydrofuran-derivaten, jedoch ohne Einsatz von Halogenaromaten, sondern von Halogenalkenen.

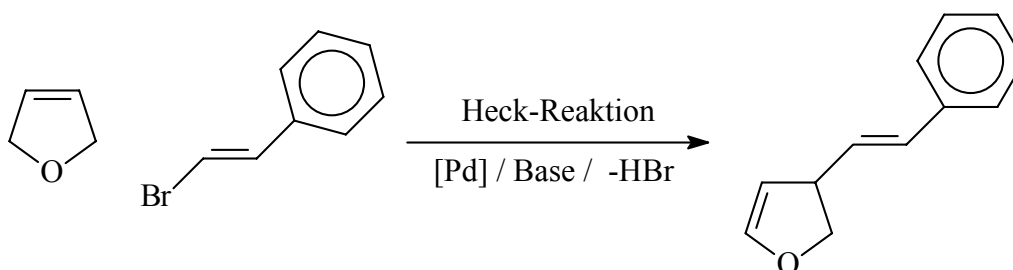


Abb. 29 Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol

5.5.2 Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-hexen

Als Vorstufe für diese neue Art von 2,3-Dihydrofuran-derivaten, die keinen Benzolring enthalten, benötigt man als erstes ein Bromalken. Dieses kann sehr leicht aus einem Alkin, wie z.B. 1-Hexin dargestellt werden. 1-Hexin wird dafür mit Catecholboran umgesetzt, damit die Hydrobromierung in α -Position (anti-Markownikoff) verläuft, so dass unter Zusatz von NaBr und NBS, 1-Brom-hexen entsteht.

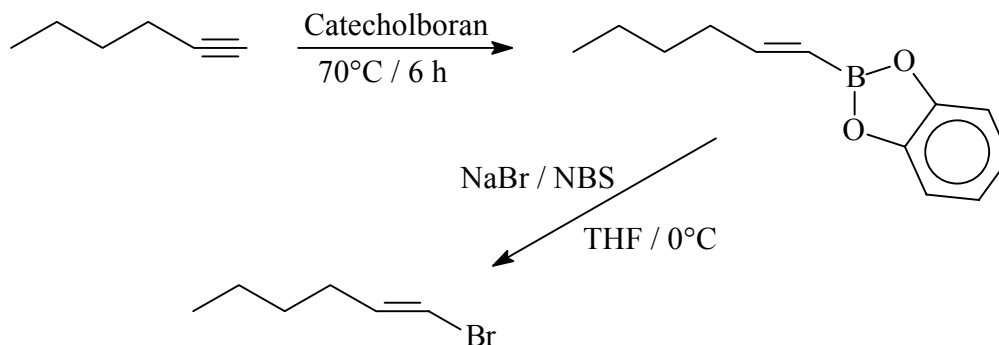


Abb. 30 Darstellung von 1-Bromhexen aus 1-Hexin.

1-Bromhexen wird anschließend mit DHF unter den Standard-Heck-Bedingungen jedoch bei 80°C umgesetzt. Nach 30 Stunden fällt 1-(2,3-Dihydrofuran-3yl)-hexen mit einer Ausbeute von 45% an. Diese niedrige Ausbeute kann wieder mit der Bildung von größeren Mengen an Polymer erklärt werden. Dabei wird die Alkendoppelbindung thermisch polymerisiert. Nach säulenchromatographischer Trennung fiel 1-(2,3-Dihydrofuran-3yl)-hexen in reiner Form an, jedoch ist es nicht sehr luftstabil, so dass es immer unter Schutzgas gehalten werden sollte. Anderenfalls tritt mit Luftsauerstoff (Biradikal) eine radikalische Polymerisation der Vinylgruppe auf.

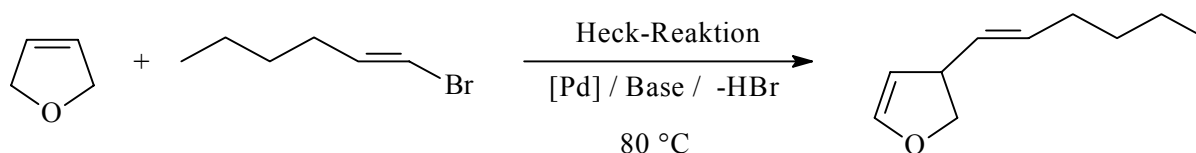


Abb. 31 Synthese von 1-(2,3-Dihydrofuran-3yl)-hexen.

5.6 Synthese von Vernetzern auf 2,3-Dihydrofuran-Basis

2,3-Dihydrofuran ist zwar ein ausgezeichnetes Monomer für die kationische Polymerisation, jedoch konnte noch kein kostengünstiger und einfach zugänglicher Vernetzer für dieses System gefunden werden, um so einen industriellen Einsatz zu ermöglichen. Daher sollen die in Kap. 5.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion auf difunktionelle Bromaromaten angewendet werden, um difunktionelle 2,3-Dihydrofuran-derivate zu erhalten. Die einfachste Darstellung eines möglichen Vernetzers auf Basis von 2,3-Dihydrofuran ist die Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol oder 4,4'-Dibrombiphenyl mit 2,5-Dihydrofuran unter Standardbedingungen. Auf diesem Weg waren in sehr guten Ausbeuten 1,4-(Bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzol bzw. 4,4'-(Bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-biphenyl zugänglich (Abb. 32).

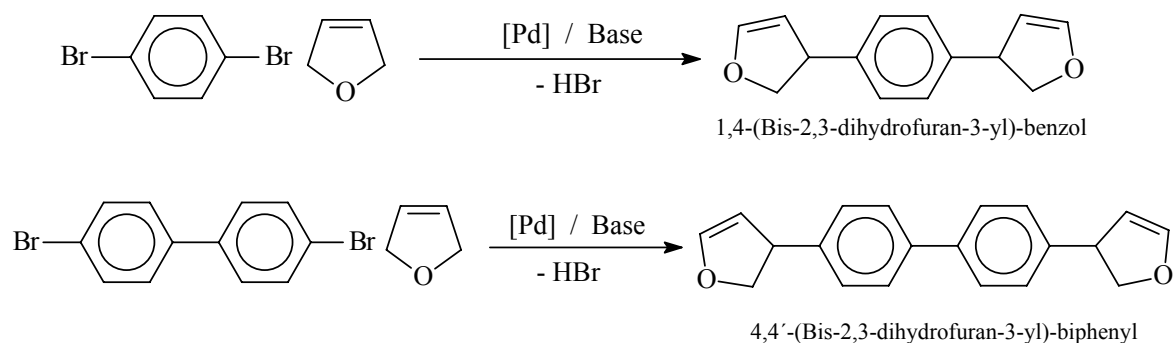


Abb. 32 Synthese von Vernetzern auf 2,3-Dihydrofuran-Basis

Ein anderer Zugang zu bifunktionellen Vernetzern auf 2,3-Dihydrofuran-Basis ist die Synthese von difunktionellen Bromarylverbindungen als Vorstufen, die mittels eines Kohlenwasserstoff-Spacers verknüpft sind. Besonders geeignet sollte die Verknüpfung der einzelnen Segmente mittels Etherbindung sein. Derart verbrückte 2,3-Dihydrofuran-Systeme dürften für die kationische Photopolymerisation sehr interessant sein, da wegen der im Vergleich zu Carbonylsauerstoff-Atomen geringeren Basizität von Alkoxysauerstoff-Atomen die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht sein dürfte. Dieser Weg sollte ebenfalls verfolgt werden.

Als Vorstufe für derartige etherverbrückte 2,3-Dihydrofuran-Derivate benötigt man 4-Brom-benzylbromid, welches mit einem difunktionellen Alkohol (Glykol, 1,6-Hexandiol) umgesetzt wird. Bei dieser Williamsonschen-Ethersynthese reagiert der Alkohol in Gegenwart von NaOH mit dem Benzylhalogenid. Der Zusatz eines Phasentransferkatalysators ($n\text{-Bu}_4\text{NBr}$) ermöglicht aufgrund der gesteigerten Wechselwirkungen zwischen dem Alkoholat und dem 4-Brombenzylbromid hohe Ausbeuten.

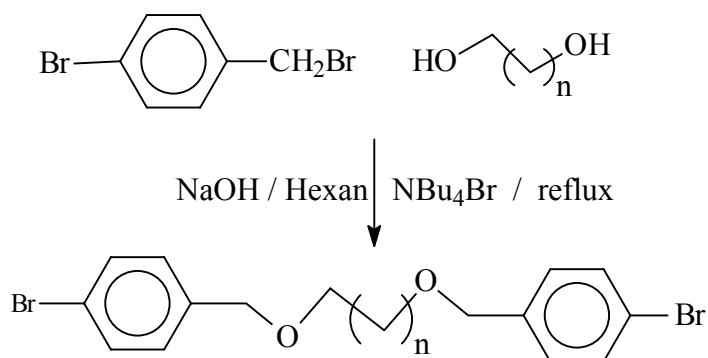


Abb. 33 Williamsonsche-Ethersynthese von 1,10-Bis(4-brom-phenyl)-2,9-dioxadecan ($n = 5$) sowie 1,6-Bis(4-brom-phenyl)-2,5-dioxahexan ($n = 1$).

Die so gebildeten difunktionellen Bromverbindungen wurden der Standard-Heck-Reaktion (Kap. 5.2) unterworfen. In guten Ausbeuten waren so 1,10-Bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan bzw. 1,6-Bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan zugänglich. Beide Vernetzer konnten säulenchromatographisch gereinigt und charakterisiert werden.

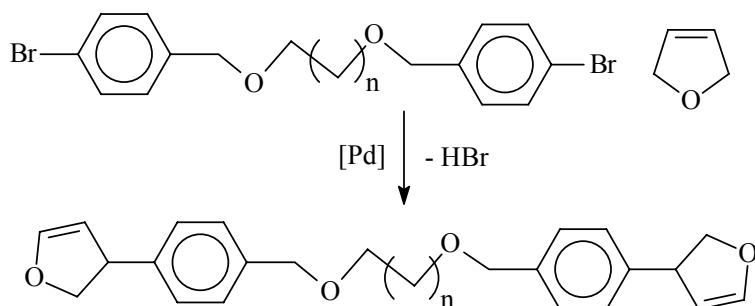


Abb. 34 Synthese von 1,10-Bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan ($n = 5$) bzw. 1,6-Bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan ($n = 1$).

5.7 Die mizellare Heck-Reaktion von 2,5-Dihydrofuran mit Iodbenzol in Wasser

5.7.1 Grundlagen der Mizellaren Katalyse

Bei Mizellen handelt es sich um aus Tensidmolekülen gebildete Aggregate in einer wässrigen Umgebung.^[98] Die Katalyse im Zusammenhang mit diesen Aggregaten wurde bereits Ende der 60er Jahre in der Literatur diskutiert.^[99] Dabei werden drei Typen unterschieden:

- Das Tensid bildet die Mizelle und wird bei der Reaktion umgesetzt.
- Die Wechselwirkungen zwischen den Substraten der Reaktion und der Mizelle beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit.
- Die Mizelle trägt katalytisch aktive Gruppen, an denen die Reaktion erfolgt.

In den ersten beiden Fällen entspricht die Funktion der Mizelle jedoch nicht dem in der metallorganischen Chemie verwendeten Begriff der Katalyse. Lediglich der dritte Typ stellt eine Kombination aus der Existenz mizellarer Aggregate und einer übergangsmetallkatalysierten Reaktion dar. Der Unterschied zu einer herkömmlichen Katalyse besteht darin, dass die Umsetzung in einem vom Tensid gebildeten Nanoreaktor abläuft (Abb. 35).

Das Prinzip dieses Katalysetyps soll im Folgenden modellhaft betrachtet werden. Der Ablauf ist mit dem der Emulsionspolymerisation vergleichbar.^[100] Die Mizelle solubilisiert in ihrem hydrophoben Kern die organischen Edukte **E**. Anschließend werden diese an den im Mizellkern gebundenen Katalysezentren **K** umgesetzt. Die Reaktion läuft also, wie bei der homogenen Katalyse, im organischen Medium ab. Der Reaktionsraum ist lediglich in mehrere kleine Kompartimente, die mizellaren Nanoreaktoren, aufgeteilt. Der Stofftransport des gebildeten Produktes **P** aus der Mizelle heraus sowie der Nachtransport des Eduktes **E** in die Mizelle hinein erfolgt über die umgebende Wasserphase. Außerdem wird dieser Transport durch die Dynamik der Mizellbildung unterstützt. Aufgrund der großen Oberfläche sämtlicher

Mizellen ist davon auszugehen, dass der Stofftransport ausreichend hoch ist und somit keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch diese Einflussgröße vorliegt.

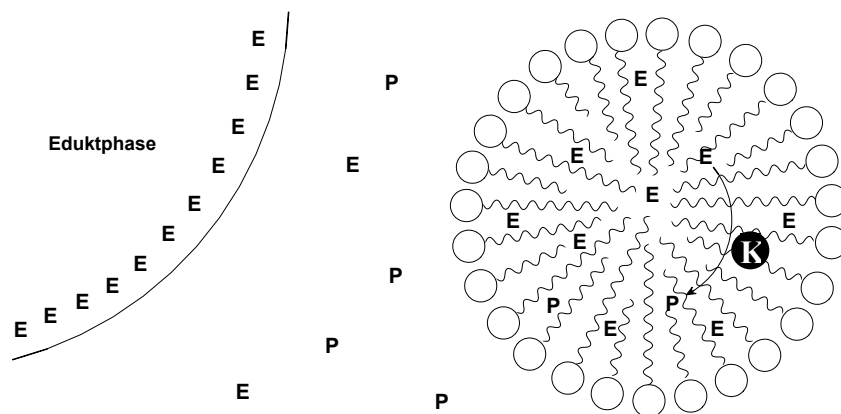


Abb. 35 Schematische Darstellung der mizellaren Katalyse. Die Umsetzung von Edukt E am Katalysator K zum Produkt P erfolgt im hydrophoben Kern der Mizelle, dem mizellaren Reaktor.

Der wesentliche Vorteil des Prinzips liegt in der Anbindung des Katalysators über die Tensidmoleküle an die Wasserphase. So können nach der Reaktion die Edukte und Produkte durch einfache Extraktion der Wasserphase mit einem organischen Lösemittel entfernt und die abgetrennte Katalysatorphase im nächsten Durchlauf erneut eingesetzt werden.

An das Tensid sind zwei Anforderungen zu stellen. Zum einen muss es ausreichend amphiphil sein, damit Aggregation in Wasser auftritt und die organischen Edukte solubilisiert werden. Des weiteren muss es eine Ligandfunktion tragen, um das Metallatom im Mizellkern zu fixieren. Diese beiden Merkmale muss jedes Tensidmolekül zeigen; ansonsten besteht neben der Gefahr, das Metallatom zu verlieren, die Möglichkeit, dass einzelne Mizellen überhaupt kein Katalysatorzentrum tragen und somit inaktiv sind.

5.7.2 Amphiphile Polymere als Makroliganden für die mizellare Katalyse

Als amphiphile Liganden scheinen funktionalisierte polymere Tenside hervorragend geeignet zu sein. So können polymere Liganden prinzipiell durch Ultrafiltration aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Damit besteht neben der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes durch Extraktion eine weitere Möglichkeit der Katalysatorabtrennung. Außerdem stabilisieren polymere Tenside die Mizelle, da die Dynamik der Mizellumbildung verlangsamt wird.^[101] Vor allem aber können durch die Synthesemöglichkeiten der Polymerchemie die Eigenschaften des Tensidmoleküls bzw. der Mizelle gezielt eingestellt und im weiten Bereich variiert werden. Besonders interessante Parameter sind dabei der Anteil des Liganden im Polymermolekül, das Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Polymerteil sowie das hydrophobe Volumen. Über letzteres kann die Größe des Aggregats und dadurch das Solubilisierungsvermögen der Mizelle verändert werden. Ein weiterer Vorteil von polymeren Tensiden liegt in der niedrigeren kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)^[102] im Vergleich zu den Werten von niedermolekularen Verbindungen. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, dass der hydrophile Bereich im polymeren Tensid in der Regel nichtionisch ist und es deshalb aufgrund der geringeren Tensid-Tensid-Abstoßung bereits bei kleinerer Konzentration zur Aggregation der einzelnen Moleküle kommt.

Als polymere Grundstruktur zur Bildung amphiphiler Makromoleküle liegt ein blockweiser Aufbau nahe. So scheint ein AB-Blockcopolymer aus einem hydrophilen A-Teil und einem ligandfunktionalisierten hydrophoben B-Teil geeignet. Der nötige Polaritätsunterschied in den beiden Polymerblöcken kann entweder durch unterschiedliche Polymersysteme (z.B.: Poly(styrol)-*block*-poly(ethylenoxid)) oder durch zwei verschiedene Monomere eines Polymersystems (z.B.: Acrylate, Oxazoline, Vinylether) ausgebildet werden. Bei der zweiten Strategie wird der Polaritätsunterschied über die Seitenkette des jeweiligen Monomers gesteuert.

Die Funktionalisierung des hydrophoben Polymerteils mit der Ligandgruppe erfolgt am besten über die Monomerseitenkette, da so eine hohe Liganddichte im Tensidmolekül erreicht werden kann. Des Weiteren kann die Ligandkonzentration im Polymerisat durch statistische

Copolymerisation funktionalisierter und nicht-funktionalisierter hydrophober Monomere einfach variiert werden (Abb. 36).

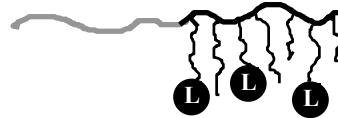


Abb. 36 Schematischer Aufbau eines amphiphilen AB-Blockcopolymeren bestehend aus hydrophilem Block (grau) und hydrophobem Block (schwarz). Die Ligandfunktionalisierung (L) erfolgt im hydrophoben Block über die Monomerseitenketten.

Als Ligandfunktion ist die Triphenylphosphingruppe geradezu prädestiniert. Diese Einheit ist in der Lage eine Vielzahl von Metallen zu komplexieren und in den meisten metallorganischen Katalysatorkomplexen als universeller Ligand vertreten.^[103]

5.7.3 Poly(2-oxazolin)e als geeignetes Polymersystem

Ein Polymersystem, das den im letzten Abschnitt gestellten Anforderungen entspricht, ist das der Poly(2-oxazolin)e. So konnten mit diesen Polymeren im vergangenen Jahr Tensidstrukturen für die mizellare Katalyse verwirklicht werden.^[104] Im Folgenden sollen die Vorteile von 2-Oxazolinen als Monomere kurz erläutert werden.

Eine grundlegende Bedingung für den Aufbau amphiphiler Strukturen mit definierter Polymerarchitektur stellt der lebende Charakter der zugrundeliegenden Polymerisationsreaktion dar.^{[100],[105]} Dies ist bei der Polymerisation von 2-Oxazolinen erfüllt, da sie kationisch lebend abläuft.^[106] Einerseits können so Polymere synthetisiert werden, die bezüglich ihrer Molmassenverteilung besonders einheitlich sind, andererseits kann der Polymerisationsgrad der Makromoleküle kontrolliert und durch die Wahl der Konzentrationsverhältnisse voreingestellt werden. Über das aktive Kettenende, welches im

Fall der Oxazoline positiv geladen ist, können durch einen Wechsel des Monomers blockartige Strukturen aufgebaut werden.

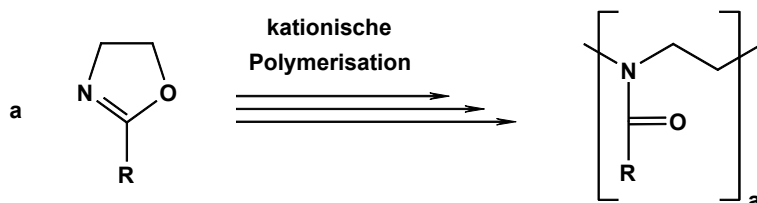


Abb. 37 Kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen zu Poly(2-oxazolinen).

Die amphiphile Eigenschaft des Polymers kann durch den Einsatz zweier verschiedener Monomere erreicht werden, da die Hydrophilie des Oxazolinmoleküls über die Seitenkette in 2-Position bestimmt wird. So bilden 2-Methyl- und 2-Ethyl-2-oxazoline hydrophile Polymere, wohingegen Poly(2-oxazolin)e mit längeren Alkylresten in den Seitenketten hydrophob sind. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass auch fluorophile Polymere aufgebaut werden können (Tabelle 3).^[107]

Ein bedeutender Vorteil der 2-Oxazoline liegt in der reichhaltigen Synthesechemie der Monomerverbindungen. Da Oxazoline in der organischen Chemie als Schutzgruppen Verwendung finden,^[108] stehen bereits einige Monomerverbindungen auch kommerziell zur Verfügung bzw. existieren etablierte Syntheserouten zu neuen Verbindungen.

Tabelle 3 Abhängigkeit der Polymerlöslichkeit von der Oxazolinseitenkette in 2-Position

	Seitenkettenrest R	Polymereigenschaft
	CH ₃ , C ₂ H ₅	hydrophil
	C _n H _{2n+1} mit n > 3	lipophil
	C _n F _{2n+1} mit n > 1	fluorophil

Der kontrollierte Ablauf der Polymerisationsreaktion von Oxazolinen ist ebenfalls als positiv anzusehen. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen kationischen

Polymerisationen, wie der von Vinylethern, verhältnismäßig langsam und so die Abführung der Reaktionswärme gut zu kontrollieren.

Die Synthese von amphiphilen Diblockpoly(2-oxazolin)en beruht auf den Arbeiten von Persigehl^[104] und Schönfelder.^[110] Dabei wurde der hydrophile Teil durch 2-Methyl-2-oxazoline gebildet, der hydrophobe Bereich enthielt 2-Alkyl-2-oxazoline mit Seitenketten einer Länge von sieben bis zwölf Kohlenstoffatomen. Als Ligandfunktion wurden im hydrophoben Block des Polymers an den Kettenenden der Oxazolinbausteine statistisch Triphenylphosphingruppen eingefügt (Abb. 38).

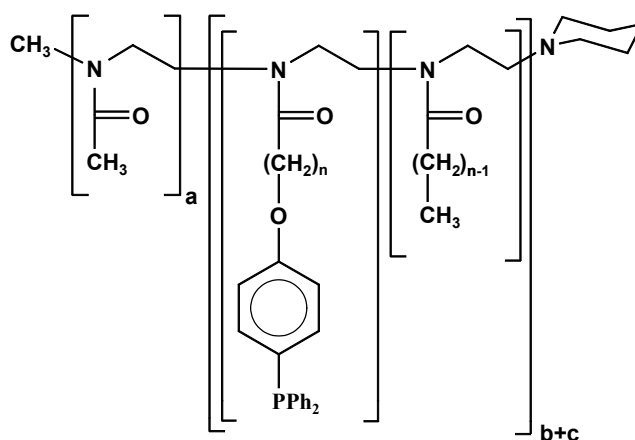


Abb. 38 Amphiphile Polymertenside auf Basis von Poly(2-oxazolin)en nach *Persigehl*. Die hydrophile Kopfgruppe (linker Molekülteil, $a \approx 30$) wird durch einen Block aus 2-Methyl-2-oxazolin gebildet. Der hydrophobe Schwanz (rechte Molekülhälfte, $b + c \approx 6$) enthält 2-Alkyl-2-oxazolin-Bausteine mit länger-kettigen Seitenarmen ($7 < n < 12$). Einzelne Monomere des hydrophoben Bereichs sind mit Triphenylphosphingruppen funktionalisiert.

Diese amphiphilen Makroliganden haben Anwendung in der mizellaren Katalyse gefunden. So ist es gelungen, die Hydroformylierung von 1-Octen an einem Rhodiumkomplex in der wässrigen Polymerlösung durchzuführen. Die dabei erzielten TOF-Werte (*turnover frequency*) sind außerordentlich groß und verleihen dem Verfahren einen hohen Stellenwert. Erste Extraktionsversuche haben gezeigt, dass sowohl die Rückgewinnung der Katalysatorphase als auch deren Einsatz in weiteren Katalyseläufen möglich ist; auch

wenn in den nachfolgenden Katalysezyklen eine etwas geringere Aktivität zu verzeichnen war.

Natürlich gibt es neben der Hydroformylierung von α -Olefinen noch viele weitere bedeutende Katalysereaktionen, zum Teil auch mit industriellem Potential. Eine Reaktionsklasse von großer Attraktivität ist die der *C-C-Kupplungen vom Heck-Typ*.^[109] Schönfelder¹¹⁰ konnte in seiner Diplomarbeit zeigen, dass dieses neuartige mizellare Katalysatorsystem auch auf die Heck-Reaktion anwendbar ist. Das beste Polymer-Katalysatorsystem ($\text{PM}_{\text{E}_{30}}\text{IPP}_{\text{P}_{64}}\text{Hex}_2$) wurde für die nachfolgenden Untersuchungen eingesetzt (siehe Abb. 38). Es wurde die Reaktion von 2,5-Dihydrofuran mit Iodbenzol exemplarisch gaschromatographisch untersucht.

5.7.4 Durchführung der Reaktion

Die stöchiometrischen Mengen der verschiedenen Reaktionskomponenten wurden den üblichen Werten der Heck-Reaktion angepasst und die gleichen Konzentrationen wie von Schönfelder^[110] verwendet. Dabei wurde als Basisgröße die Konzentration des Polymerliganden unabhängig von der Struktur auf $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ festgesetzt. Durch Wahl dieser Polymerkonzentration sollte sichergestellt werden, dass zum einen alle verwendeten Makroliganden in Wasser vollständig gelöst und zum anderen die kritische Mizellbildungskonzentration um mehr als den Faktor 1000 überschritten wurde.

Bei einem Lösemittelvolumen von 5 mL Wasser war also eine Polymerstoffmenge von 5 μmol einzuwiegen. Mit Hilfe der Liganddichte des jeweiligen Polymers ergab sich daraus die Stoffmenge an Triphenylphosphingruppen, die wiederum die Menge an Palladiumacetat festlegte. Dabei sollte das Verhältnis von Ligand zu Palladium 4 : 1 betragen. Durch diesen Überschuss an Liganden war gewährleistet, dass genügend Triphenylphosphingruppen zur Verfügung standen, um das Metall zu aktivieren und den Katalysatorkomplex zu bilden. Die Menge an Katalysator wurde auf 5 mol-% in Bezug auf das Edukt Iodbenzol eingestellt, wengleich davon auszugehen war, dass unter bestmöglichen Reaktionsbedingungen viel geringere Mengen ausreichen sollten. In derselben Weise wurde die Stoffmenge an Olefin mit einem dreifachen Überschuss wesentlich höher angesetzt, als es unter optimalen Bedingungen nötig wäre. Durch diese Maßnahme sollte einerseits die doppelte Substitution vermieden und

andererseits sichergestellt werden, dass trotz eventueller Nebenreaktionen genügend Reagenz zur Verfügung stand. Das Tetrabutylammoniumbromid wurde äquimolar, die Base Kaliumcarbonat im 2.5-fachen molaren Überschuss bezogen auf Iodbenzol zum Ansatz gegeben (Tabelle 4).

Tabelle 4 Konzentration bzw. Stoffmengenverhältnisse der Reaktionskomponenten

Polymerligand	PPh ₃ : Pd	Pd(OAc) ₂	Iodbenzol	2,5-Dihydrofuran	K ₂ CO ₃	ⁿ Bu ₄ NBr
1.0 mmol · L ⁻¹	4 : 1	5 Mol-%	1 Äq.	3 Äq.	2.5Äq.	1 Äq.

Aus Experimenten von Schönfelder war bekannt, dass der Katalysatorkomplex zunächst präformiert werden muss. Zu diesem Zweck wurden das Polymer und Palladiumacetat in Dichlormethan gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel vollständig abkondensiert. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde innerhalb einer Stunde durch heftiges Rühren bei Raumtemperatur und unter Ultraschall in 5 mL Wasser gelöst, mit den restlichen Komponenten versetzt und bei 50 °C gerührt.

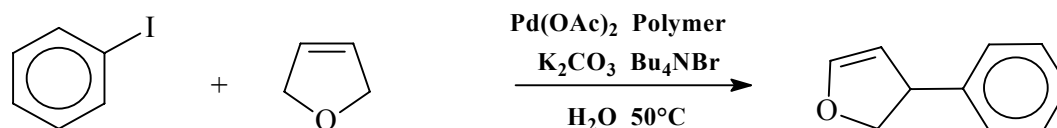


Abb. 39 Mizellare Heck-Reaktion von Iodbenzol mit 2,5-Dihydrofuran.

Trotz der äußerst milden, für die Heck-Reaktion ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen setzte bereits nach einer Stunde Produktbildung ein. Dabei verfärbte sich der Ansatz allmählich von milchig-weiß über orange zu einem hellen Braunton, was auf die Entstehung der aktiven Katalysatorspezies zurückzuführen ist.^[111] Die Tatsache, dass für den Start der Umsetzung die Präformierung des Katalysators von Nöten war, kann als Indiz für den Ablauf der Reaktion in der Mizelle angesehen werden.

5.7.5 Reaktionsverfolgung und Umsatz-Zeit-Abhängigkeit

Als wichtigste Untersuchung sollte zunächst die Umsatz-Zeit-Abhängigkeit erfasst werden. Dazu wurde die Reaktion mit dem Makroliganden $\text{PMe}_{30}\text{IPP}_{64}\text{Hex}_2$ unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt und mit Hilfe gaschromatographischer Analyse verfolgt. Zur quantitativen Auswertung der Messungen wurde der Reaktionsmischung Tetradecan als interner Standard zugefügt. Auf diesen wurde zuvor kalibriert, indem vier Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Edukten und Produkt für verschiedene Umsätze hergestellt und im GC vermessen wurden.

Während der Umsetzung wurden in Zeitintervallen von einer Stunde Proben mit einem Volumen von $1\mu\text{l}$ durch den Autosampler des GC entnommen und gaschromatographisch analysiert und die Chromatogramme auf den Standard Tetradecan bezogen. Die Retentionszeiten der Edukte Iodbenzol und 2,5-Dihydrofuran wurden durch Vergleichsmessungen referenziert. In Abb. 40 ist die beobachtete zeitliche Entwicklung des 3-Phenyl-2,3-dihydrofurans dargestellt.

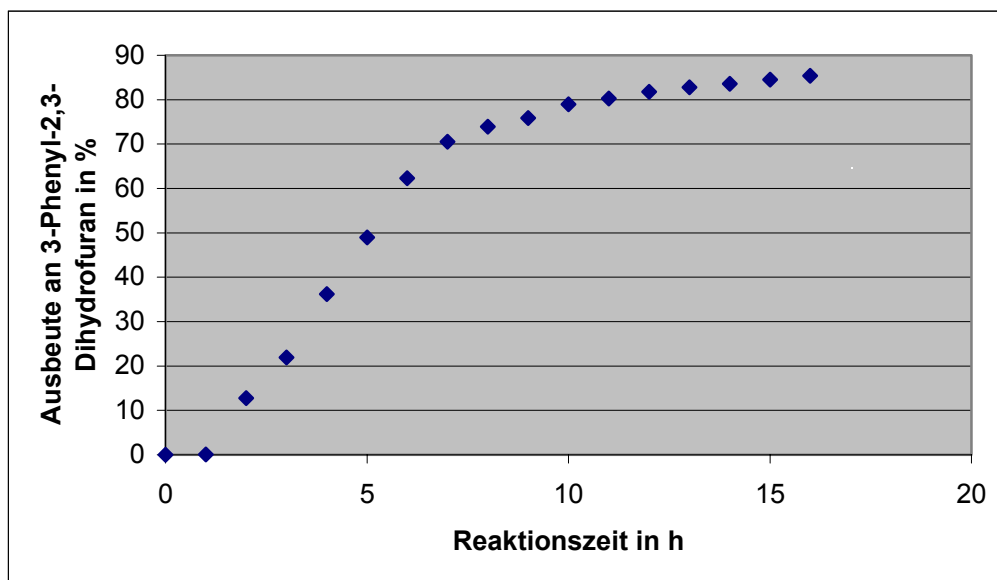


Abb. 40 Zeit-Ausbeute-Kurve von der mizellaren Heck-Reaktion von Iodbenzol mit 2,5-Dihydrofuran unter Verwendung von Polymer $\text{PMe}_{30}\text{IPP}_{64}\text{Hex}_2$.

Die Bildung des Produktes 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran ist eindeutig zu verfolgen und mit einer Gesamtausbeute von 85 % nach 16 Stunden, bezogen auf das eingesetzte Iodbenzol, sehr hoch. Dies ist vor allem aufgrund der niedrigen Temperatur bei einer Reaktionszeit von 16 h ein außergewöhnliches Ergebnis. Betrachtet man den Verlauf der Bildung von 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran mit der Zeit genauer, so kann man erkennen, dass die Kurve sigmoides Verhalten zeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der anfänglichen Reaktionsphase von etwa einer Stunde zunächst die aktive Katalysatorspezies durch Reduktion des Palladiummetalls gebildet wird. Erst im Anschluss daran beginnt die Umsetzung zum 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran. Das System kann folglich mit einer Konsekutivreaktion vom Typ $A \rightarrow B \rightarrow C$ verglichen werden, bei der das ermittelte Verhalten für die 3-Phenyl-2,3-dihydrofuranzunahme dem typischen Kurvenverlauf für die Komponente C entspricht.^[112]

Als Nebenprodukte konnten bei der Reaktion Biphenyl und 3-Phenylfuran identifiziert werden. Jedoch waren die Anteile dieser Verbindungen erwartungsgemäß sehr gering, für Biphenyl 1.3 % und für 3-Phenylfuran etwa 0.8 %.

Das Ergebnis dieses Know-How-Transfers ist die Nutzung der mizellaren Heck-Reaktion mit dem Reaktionsmedium Wasser zur Synthese von 2,3-Dihydrofuran-derivaten auf sehr mildem und umweltfreundlichem Wege. Das Katalysatorsystem kann nach der Reaktion sofort wieder verwendet und zu neuen mizellaren Umsetzungen eingesetzt werden. Es stellt nun die Möglichkeit bereit, die 2,3-Dihydrofuran-derivate auf einem sehr attraktiven und auch für die Industrie geeigneten Weg herzustellen und somit einen neuen Markt aufzustoßen. Derzeit stellt der hohe synthetische Aufwand zur Darstellung des polymeren Liganden den einzigen Nachteil dieser Methode dar. Es bleibt abzuwarten, ob sich ähnliche Katalysatorsysteme in der Großindustrie nicht noch durchsetzen werden, vielleicht weniger zur Darstellung von Monomeren, wohl aber zu der von pharmazeutischen Produkten.

6 Poly(2,3-dihydrofurane)

Die in Kap. 5 beschriebenen mono- und difunktionellen 2,3-Dihydrofuranderivate sollten in Dichlormethan photochemisch polymerisiert werden. Strahlungsquelle war eine Quecksilber-Xenon-Hochdruckdampflampe (400 mW/cm^2), als Photoinitiator wurde das unten dargestellte (Abb. 41) Sulfoniumsalz gewählt. Dieses Salz bildet im Gegensatz zu den Diaryliodoniumsalzen sowie dem Initiator Irgacure 261 von Ciba keine farbigen Zerfallsprodukte, so dass klare, transparente Polymere zugänglich sind.

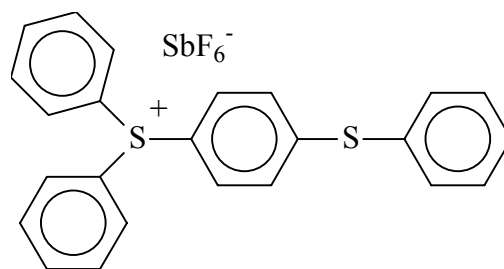


Abb. 41 Verwendeter Photoinitiator für alle kationischen Polymerisationen

Bei der Polymerisation der 2,3-Dihydrofuranderivate war jeweils eine starke Wärmeentwicklung zu beobachten. Dies ist auf den Übergang von einem äußerst gespannten ungesättigten Fünfring in einen gesättigten Fünfring mit geringerem Energieinhalt zurückzuführen. So ließ sich der Fortschritt der Reaktion an der starken Wärmeentwicklung erkennen, die bei hohen Monomerkonzentrationen zum Sieden des Lösemittels führte. Eine Kühlung des Systems war jedoch nicht von Nöten, da selbst bei höheren Temperaturen Polymere mit ausreichender Molmasse gebildet wurden.

Die synthetisierten Polymere wurden auf ihr thermisches Verhalten hin mit Hilfe der Thermogravimetrie im Luftstrom untersucht. Die Glasumwandlungstemperaturen wurden mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie ermittelt.

6.1 Polymerisation monofunktionaler 2,3-Dihydrofuran-Derivate

Die in Abb. 42 gezeigten Monomere wurden kationisch (Abb. 43) photopolymerisiert.

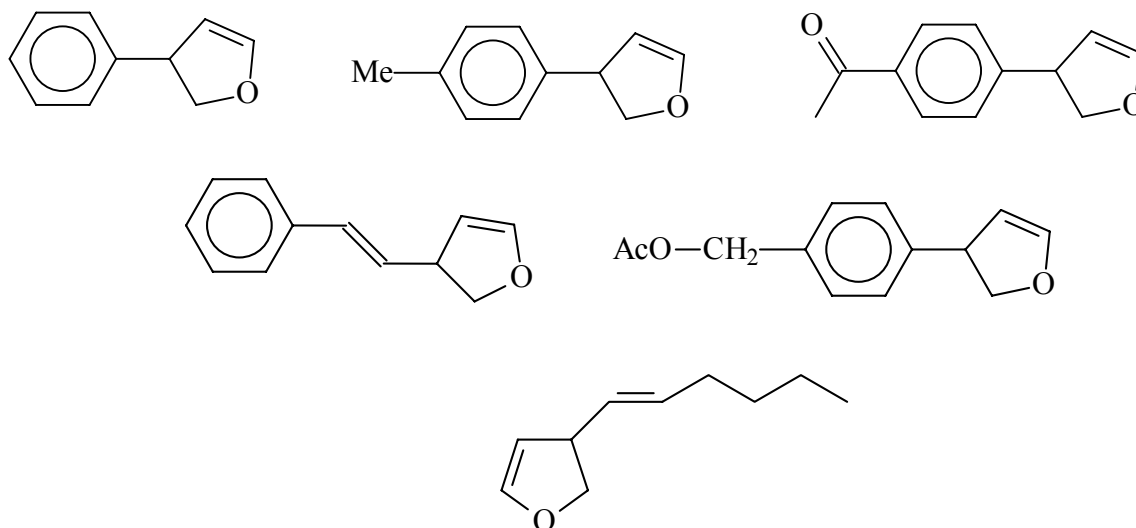


Abb. 42 Verwendete Monomere

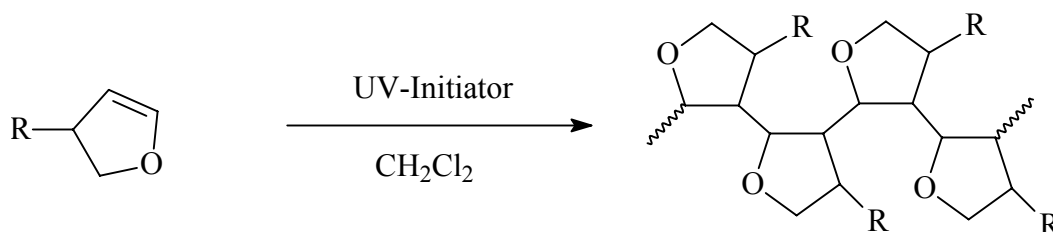


Abb. 43 Schematische Darstellung der polymerisierten monofunktionalen 2,3-Dihydrofuran-derivate

Sämtliche Polymere, die in Lösung hergestellt wurden, bildeten klare Filme aus. Auch bei der Polymerisation in Substanz wurden meist Filme erhalten. In Tabelle 5 sind die Molmassen und die Polydispersitäten der Polymere aufgelistet. Wie man erkennen kann, besitzen alle Polymere sehr geringe Molmassen im Bereich um 2000 g/mol, obwohl das Verhältnis von Monomer zu Initiator immer größer als 50 : 1 war. Bedingt durch die starke Wärmetönung, die bei der Polymerisation auftritt, sind verstärkt Übertragungsreaktionen möglich, so daß keine hohen Molmassen erzielt werden konnten. Mit dieser Überlegung ist auch der Befund

der hohen Polydispersität (PDI=2.1) bei der Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran zu erklären. Durch Kühlung und lebende kationische Bedingungen sollte es aber möglich sein, die Molmassen der 2,3-Dihydrofuranderivate nach oben zu treiben und dabei schmälere Verteilungen zu erhalten. Für die Filmbildungseigenschaften erwiesen sich hohe Molmassen aber nicht als nötig, die hier erzielten Molmassen reichten völlig aus, um gute freitragende Filme mit guten mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

Tabelle 5 Molmassen und Polydispersitäten der aus monofunktionalen 2,3-Dihydrofuranderivaten gewonnenen Polymere; Bestimmung durch GPC (Chloroform)

Polymer	Molmasse M_n	Polydispersität PDI	Verhältnis M / I
Poly(2,3-dihydrofuran)	17 100	2.1	1000 / 1
Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)	2 970	1.3	150 / 1
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3yl)-toluol]	1 080	1.0	50 / 1
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3yl)-acetophenon]	2 030	1.5	200 / 1
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3yl)-benzylacetat]	2 280	1.3	50 / 1
Poly[3-(2,3-dihydrofuran-3yl)-benzoesäure]	2 070	1.3	-
Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3yl)-hexen]	3460	1.7	100 / 1
Poly[1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol]	4750	1.9	100 / 1

Es wurde auch bei AFM-Messungen festgestellt, dass das 2,3-Dihydrofuransystem sehr glatte Oberflächen besitzt, die mit einer mittleren Oberflächenrauigkeit von 0.26 μm im Vergleich zu anderen Polymeren (z.B.: Acrylate: $>1\mu\text{m}$) als sehr glatt bezeichnet werden kann. In nachfolgender AFM-Aufnahme (Abb. 44) ist die sehr glatte Oberflächenstruktur erkennbar. Das Polymer wurde auf einem Siliziumwaver mit einer mittleren Rauigkeit von $>0.1\mu\text{m}$ aufgeschleudert und anschließend mit Hilfe eines Photoinitiators polymerisiert.

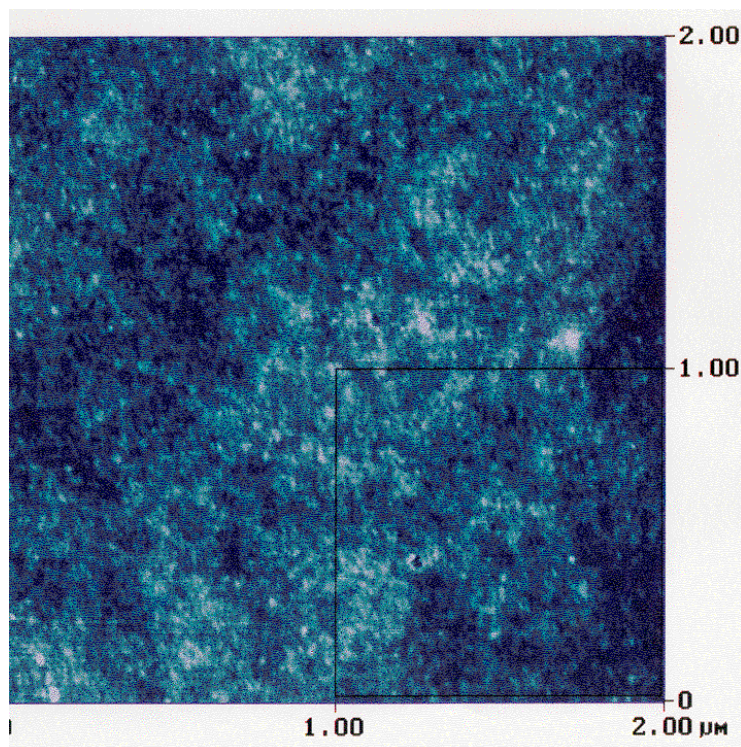


Abb. 44 AFM-Aufnahme von Poly-2,3-dihydrofuran auf einer Si-Oberfläche.

Andere 2,3-Dihydrofuranderivate und auch vernetzte Systeme wurden ebenso mittels AFM-Technik untersucht. Es konnte aber kein Zusammenhang zwischen dem Monomer und der Rauigkeit festgestellt werden. Alle erhaltenen Oberflächenrauigkeiten lagen in einem Bereich von 0.2 bis 0.4 μm .

Durch ein Absenken der Reaktionstemperatur oder eine größere Verdünnung des Polymerisationsansatzes ist es möglich zu höheren Molmassen und engeren PDI zu gelangen. Matsumoto konnte zeigen, daß ein Absenken der Polymerisationstemperatur auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ annähernd lebende Bedingungen bei der Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran vorliegen. Die Temperaturniedrigung bewirkt eine Unterdrückung der Übertragungsreaktionen, da diese eine höhere Aktivierungsenergie besitzen als der Wachstumsschritt. Man könnte durch geeignete Kühlung des Ansatzes die Polymerisation unter kontrollierten Bedingungen ablaufen lassen, wobei dann eine sehr schmale Molmassenverteilung zu erwarten ist.

Die thermischen Eigenschaften der aus den monofunktionellen Verbindungen gewonnenen Polymere sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt. Wie man aus der Tabelle 6

entnehmen kann besitzen die Polymere eine Zersetzungstemperatur von 239 °C bis 367 °C, je nachdem in welcher Art die Benzolringe noch funktionalisiert sind. Die niedrigste Zersetzungstemperatur weist das Benzoesäurederivat auf, da es sehr leicht Kohlendioxid abspalten kann. Das stabilste nicht vernetzte Derivat ist das unsubstituierte 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran, das eine Zersetzungstemperatur von 326 °C zeigte. Bei den mit der DSC gemessenen Glasübergangstemperaturen konnte festgestellt werden, daß die substituierten Derivate eine höhere T_g besitzen als das unsubstituierte Derivat. Die höchste T_g zeigte das Acetophenonderivat, welches eine T_g von 157 °C aufwies.

Interessant sind auch die Eigenschaften von Poly[1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol] und Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-hexen]. Beide können sehr leicht durch thermische Energie oder durch radikalische Initiatoren später noch vernetzt werden, ohne Zusatz eines Vernetzers. Dies kann auf die im Polymer noch vorhandenen freien Doppelbindungen zurückgeführt werden. Nach dieser Vernetzung zeigen diese Polymere eine überaus große thermische Beständigkeit.

Tabelle 6 Zersetzungs- und Glasübergangstemperaturen von Poly(2,3-dihydrofuran-derivaten)

Polymer	$T_{\text{zers.}} / ^\circ\text{C}^{\text{a)}$	$T_g / ^\circ\text{C}^{\text{b)}$
Poly(2,3-dihydrofuran)	311	141
Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)	326	124
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-toluol]	248	145
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-acetophenon]	317	157
Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat]	277	139
Poly[3-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzoesäure]	239	127
Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-hexen]	296 ^{c)} / 342 ^{d)}	102 ^{c)}
Poly[1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol]	302 ^{c)} / 367 ^{d)}	132 ^{c)}

a) Bestimmt mittels STA (10 °C/min)

b) Bestimmt mittels DSC (20 °C/min)

c) vor der thermischen Vernetzung

d) nach der themischen Vernetzung

6.2 Copolymerisation difunktionaler 2,3-Dihydrofuran-Derivate

Mit 2,3-Dihydrofuran steht ein Monomer zur Verfügung, das sich sehr rasch quantitativ polymerisieren läßt. Das Polymer ist farblos transparent, filmbildend und thermisch sehr stabil. Die für einen industriellen Einsatz als Lack notwendige Lösemittelresistenz ist jedoch erst durch Vernetzer zu erzielen. Mit Hilfe der unten gezeigten (Abb. 45) difunktionalen Verbindungen sollte dies möglich sein. Die mittels Heck-Reaktion dargestellten bifunktionalen Monomere wurden zur Copolymerisation mit 2,3-Dihydrofuran eingesetzt.

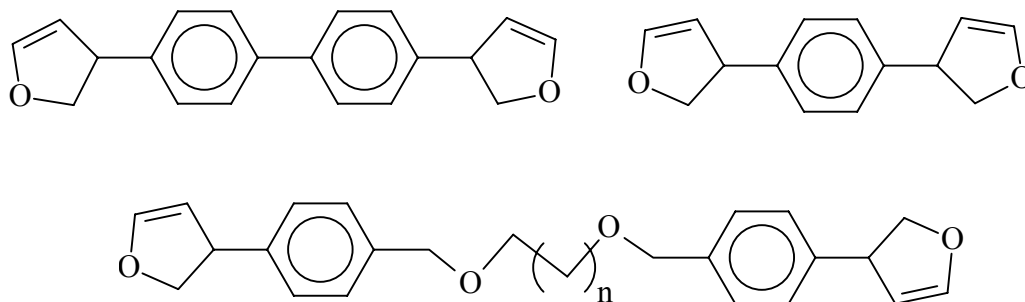


Abb. 45 Synthetisierte difunktionelle Vernetzer auf 2,3-Dihydrofuran-Basis ($n = 1,5$)

2,3-Dihydrofuran und 10 Mol-% des jeweiligen Vernetzers wurden in Dichlormethan gelöst und 0.1Mol-% an Initiator zugegeben. Alle difunktionalen Monomere lösen sich sehr gut in Dichlormethan. Die Copolymerisationen verlaufen unter starker Wärmeentwicklung. Die erhaltenen Polymere sind in allen gängigen organischen Lösemitteln unlöslich, es ist daher anzunehmen, daß eine Vernetzung erfolgreich war. Eine Charakterisierung war nur durch Infrarotspektroskopie möglich. Die anzunehmende Struktur der Copolymere ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

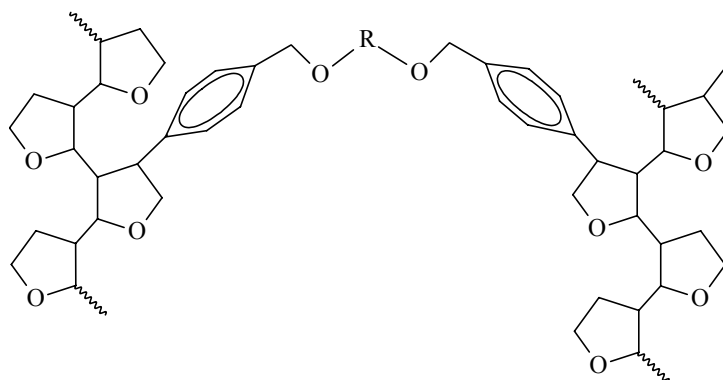


Abb. 46 Ausschnitt aus einer der anzunehmenden Strukturen der vernetzten Poly(2,3-dihydrofuranen)

Die Daten der thermischen Untersuchung der Polymere sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten von Poly(2,3-dihydrofuran) sowie von Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran) mit in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 7 Zersetzungs- und Glasübergangstemperaturen von Poly(2,3-dihydrofuran-derivaten)

Polymer	$T_{\text{zers.}} / ^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$T_{\text{g}} / ^\circ\text{C}^{\text{b}}$
Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)	326	124
Poly(2,3-dihydrofuran)	311	143
Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan	371	137
Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,10-bis-[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan	361	118
Poly[3-phenyl-2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan	285	140
Poly[2,3-dihydrofuran]-co-[1,4-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzol]	358	151
Poly[2,3-dihydrofuran]-co-[4,4'-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-biphenyl]	364	155

a) Bestimmt mittels STA (10 °C/min)

b) Bestimmt mittels DSC (20 °C/min)

Auffallend bei allen Polymeren ist deren hohe thermische Stabilität. Dies dürfte bedingt sein durch die Ringstruktur des Poly(2,3-dihydrofuran) als Wiederholungseinheit. Bei der Zersetzungstemperatur der vernetzten Polymere tritt eine Zersetzung aller Bindungen auf, während bei nichtvernetzten Polymeren nur eine Spaltung einer einzelnen Bindung zur Zersetzung führt. Alle Netzwerke sind sehr temperaturstabil, da in ihren Strukturen nur primäre Etherfunktionen und stabile, substituierte Tetrahydrofuranringe enthalten sind.

Sehr interessant ist auch der Unterschied der Glasübergangstemperaturen bei den etherverbrückten Verbindungen. Die Verbindung mit dem kurzen Spacer hat eine höhere T_g , da diese Kette weniger flexibel ist. Die Verbindung mit dem langen Spacer zeigt einen deutlich niedrigere T_g , das man auf den längeren, flexibelen Hexylspacer zurückführen kann. Beide vernetzten Polymere besitzen eine annähernd gleiche Zersetzungstemperatur. Man kann somit durch Wahl der Spacerlänge die T_g variieren.

6.3 Neue siliziumhaltige Initiatoren zur kationischen Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran

Die kationische Polymerisation von Vinylethern ist, wie schon vorher erwähnt, ein industriell genutzter Prozeß zur Herstellung von Klebstoffen, Weichmachern, Textilhilfsmitteln und weiteren Produkten^[113]. Als Initiatoren können Lewis-Säure/Wasser-Systeme aber auch Salze dienen. Die Dissoziation der Salze wird durch Komplexierung des Gegenions gefördert, das Gegenion muß aber schwach koordinierend sein, damit das wachsende Kettenende stabilisiert werden kann. Einen stärkeren Einfluß übt das Kation selbst, sowie das Lösemittel aus. Die Dissoziationskonstanten sind im allgemeinen klein, so daß bei den üblicherweise geringen Initiatorkonzentrationen nur dissoziierte Ionen vorliegen. In vielen Fällen lagern sich die so gebildeten Initiator-kationen direkt an ein Monomer unter Bildung von "Monomerkationen" an. Ein Beispiel dafür ist die Polymerisation von Vinylethern mit Tropyliumhexachloroantimonat (s. Abb. 47).

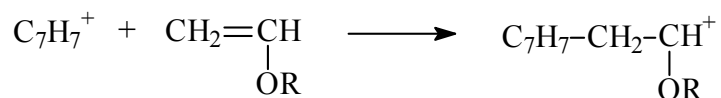


Abb. 47 Polymerisation von Vinylethern mit Tropyliumhexachloroantimonat.

Die Bildung von Makromonomeren erfolgt aber nicht immer. Teilweise muß das Initiatorsalz erst noch mit anderen Komponenten umgesetzt werden.

6.3.1 Siliziumhaltige Initiatoren

Bei bestimmten siliziumhaltigen Kationen findet die Bildung von Monomerkationen nicht statt. In diesem Fall kann eine Initiierung der Polymerisation aber durch Reaktion des Salzes mit einer Carbonylfunktion erfolgen^[114] (s. Abb. 48).

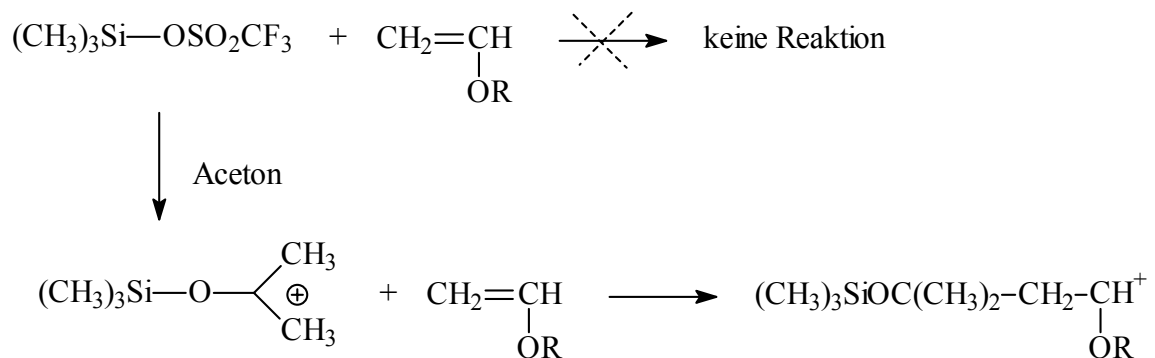


Abb. 48 Polymerisation von Vinylethern durch Umsetzung des Initiators Trimethylsilyltriflat mit Carbonylverbindungen

Trimethylsilyltriflat ist nicht in der Lage Vinylether zu polymerisieren. Es kann aber durch Zugabe von Aceton ein Siloxycarbeniumion generiert werden, daß dann in der Lage ist, die Polymerisation zu starten. Oligosilane bzw. Polysilane können als Makroinitiatoren benutzt werden, so daß z.B. Kammpolymere hergestellt werden können^[115,116].

Die Eignung der beiden Initiatoren AB 24 und AB 49 (s. Abb. 49) zur kationischen Polymerisation soll im Weiteren untersucht werden.

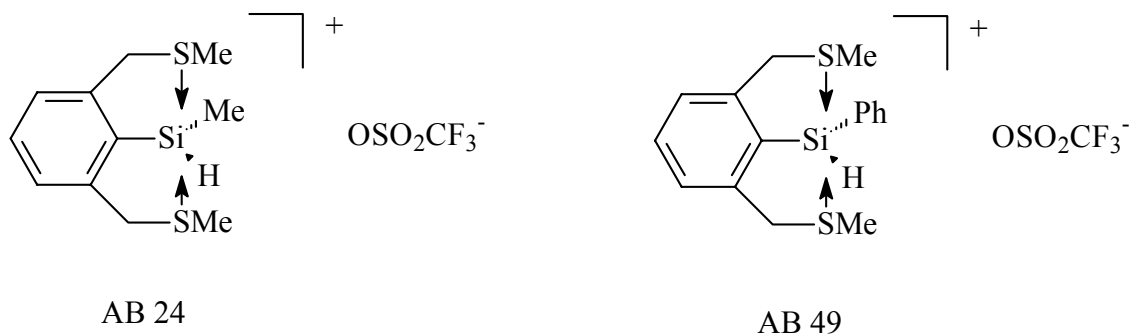


Abb. 49 Neue siliciumhaltige Initiatoren.

Als Monomer wurde 2,3-Dihydrofuran ausgewählt, da die kationische Polymerisation von Vinylethern mit siliciumhaltigen Initiatoren in der Literatur teilweise schon beschrieben ist.

6.3.2 Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mittels neuartiger Siliziuminitiatoren

Vorversuche haben gezeigt, daß die Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran und von Butylvinylether mit den Initiatoren AB 24 und AB 49 auch ohne Zugabe von Carbonylverbindungen erfolgt. Die Reaktion wird direkt initiiert und verläuft exotherm. Versuche in einer Glovebox sollen den Einfluß von Wasser minimieren (die Initiatoren sind extrem hygroskopisch) und zeigen, ob und in welchem Maße der Initiator eingebaut wird.

Aus der GPC-Analytik folgt eine Molmasse von $M_n = 25316$ g/mol (PDI = 1,63) für das Polymer, das mit AB 24 gestartet wurde und eine Molmasse von $M_n = 26312$ g/mol (PDI = 1,64) bei Verwendung des Initiators AB 49. Die theoretische Molmasse berechnet sich zu $M_n = 28740$ g/mol und entspricht damit fast exakt der detektierten Molmasse. Unterschiede ergeben sich durch Übertragungsreaktionen, sie liegen aber auch zum Teil in der GPC-Analytik, da mit Polystyrolstandards gearbeitet wurde.

Die NMR-Analytik zeigt ein typisches Spektrum für Poly-2,3-Dihydrofuran. Die Signale des Initiators liegen zum größten Teil unter den Signalen des Polymeren, so daß keine eindeutige Aussage zu treffen ist, ob der Initiator als Kopfgruppe vorliegt. Im aromatischen Bereich des Polymerspektrums lassen sich keine Initiatorsignale feststellen, was deutlich gegen den Einbau spricht.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Initiatoren und der Polymeren beweist, daß die Initiatoren nicht im Polymer eingebaut wurden. Die Identität der Spektren der Polymeren, die durch die verschiedenen Initiatoren gestartet wurden, zeigt, daß als Initiator entweder ein Proton vorlag, oder der Initiator nicht als Kopfgruppe erhalten geblieben ist, oder die Kopfgruppe unter der Nachweisgrenze der Analytik liegt.

Der genaue Initiierungsmechanismus kann durch diese Experimente nicht geklärt werden. Der Vergleich von theoretischer und experimenteller Molmasse legt nahe, daß eine quantitative Initiierung erfolgte. Die Initiatoren AB 24 und AB 49 sind als Kopfgruppe nicht detektierbar. Es ist möglich, daß sie beim Quenchen mit Methanol durch ein Proton substituiert wurden (s. Abb. 50). Diese Theorie würde durch die NMR-Experimente unterstützt, da dort weder die Initiatoren noch eine andere Kopfgruppe zu erkennen sind. Warum die Polymerisation entgegen der Literatur auch ohne Zugabe von

Carbonylverbindungen gestartet werden konnte, kann nicht aus den vorliegenden Experimenten geklärt werden.

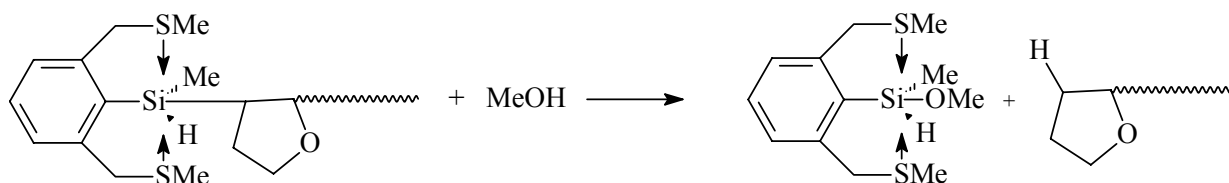


Abb. 50 Substitution der Kopfgruppe beim Quenchen mit Methanol.

Fraglich bleibt, ob der Initiator mit Restfeuchte aus den Lösemitteln reagiert hat und dadurch eine protische Initiierung erfolgte. In diesem Falle hätte aber eine quantitative Umsetzung des Initiators erfolgen müssen. Initiierung durch Verunreinigungen des Katalysators, z.B. durch Schwefelwasserstoffe als mögliche Zerfallsprodukte, erscheint unwahrscheinlich, da die Molmasse des Polymeren kontrolliert werden konnte.

Die Polymerisation von Vinylethern mit den Initiatoren AB 24 und AB 49 ist möglich. Sie erfolgt direkt und ist exotherm. Das kontrollierte Einstellen von Molmassen über das Monomer- zu Initiatorverhältnis ist nach ersten Experimenten zu urteilen möglich. Der Initiator wird nicht als Kopfgruppe eingebaut bzw. während des Quenchens wieder entfernt. Es kann daher nicht abschließend geklärt werden, ob die Initiierung direkt erfolgt, oder ob eine Reaktion des Initiators mit Restfeuchte vorab erfolgt.

6.3.3 Austausch des Gegenions am siliziumhaltigen Initiatorsalz

Die neue siliciumhaltige Verbindung AB 24b soll ebenfalls auf ihre Eignung als Initiator zur kationischen Polymerisation von Vinylethern untersucht werden. Im Unterschied zum Initiator AB 24 enthält diese Verbindung ein anderes Gegenion.

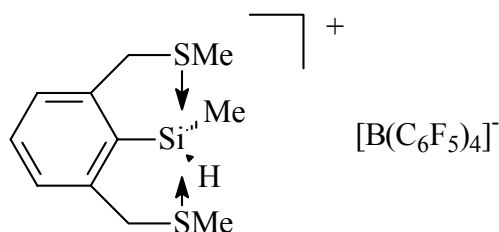


Abb. 51 Siliziumhaltiger Initiator AB 24b mit einem perfluoriertem Tetrphenylborat anion.

Bei der Verwendung eines Triflats als Gegenion, besteht die Möglichkeit, daß die eigentliche Initiierung durch Protonbildung aus vorangegangener Reaktion mit Restfeuchte erfolgt. Dies ist bei der Verbindung AB 24b nicht möglich.

Die Molmasse lässt sich annähernd über einen weiten Bereich gezielt einstellen was anhand der folgenden Ansätze gezeigt werden kann:

Tabelle 8 Polymerisationsansätze von 2,3-Dihydrofuran mit einem Siliziuminitiator AB24b.

Nr.	Einwaage AB 24b mg	Einwaage 2,3 Dihydrofuran mg	Dichlormethan ml	Umgefällt Aus
1	92,0	135	10	Hexan
2	94,0	144	10	Methanol
3	9,9	150	10	Methanol
4	3,3	194	10	Methanol

Die Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran konnte unter Verwendung der Verbindung AB 24b initiiert werden. Da eine vorherige Reaktion mit Restfeuchte unwahrscheinlich ist, wirkt AB 24b direkt als Initiator. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Verbindungen AB 24 und AB 49 ebenfalls direkt als Initiatoren wirkten.

Bei der Verwendung der Initiatoren AB 24 und AB 49 entsprachen die gemessenen Molmassen den theoretisch berechneten. Es zeigt sich bei der Verwendung von AB 24b, daß die Molmassen nicht gut eingestellt werden können, da das Monomer sehr reaktiv ist und mit dem neuen Initiator sehr viel schneller abreagiert als mit AB24 und AB49 und dabei eine starke Wärmetönung auftritt, welche die Übertragungsreaktionen begünstigen. Es sollte eine genauere Untersuchung mit diesen Katalysatoren durchgeführt werden, inwieweit sie als kationische Initiatoren eingesetzt werden können. Dafür sollten andere Monomere verwendet werden und bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden, um die Übertragsreaktionen zu reduzieren.

Tabelle 9 Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit dem Initiator AB 24b - Vergleich der theoretisch berechneten und der gemessenen Molmasse.

Nr.	\bar{M}_n (theor.)	\bar{M}_n	PDI
1	1400	5818	1,86
2	1410	7177	2,26
3	13900	15207	2,25
4	52500	22000	2,6

Im untersuchten Bereich von 1.400 g/mol bis 55.000 g/mol treten erhebliche Differenzen zwischen der gemessenen und der theoretisch berechneten Molmasse auf. Außerdem ist der PDI mit Werten über 2 ziemlich hoch, was auf ein hohes Maß an Übertragungsreaktionen schließen läßt, das durch die starke Wärmeentwicklung der Polymerisation verursacht wird. Dies wird auch aus den Chromatogrammen der GPC deutlich. Bei den Ansätzen 3 und 4 kann man das Ausbilden einer kleinen Schulter im niedermolekularen Bereich beobachten.

Bei den ersten beiden Ansätzen wurden sehr hohe Initiatorenkonzentrationen eingesetzt, um niedrige Molmassen zu erhalten. Beim Überführen der Initiatorlösung in die

Monomerlösung findet direkt die Polymerisation statt. Dadurch kommt es insgesamt zu höheren Molmassen, da am Anfang die reale Initiatorkonzentration geringer als die berechnete ist. Aus den Protonenspektren aller Ansätze kann man keine Hinweise auf einen Einbau des Initiators entnehmen. Auch bei den kleineren Molmassen besteht das Spektrum aus Banden des Poly-2,3-Dihydrofurans und restlichem Lösemittel.

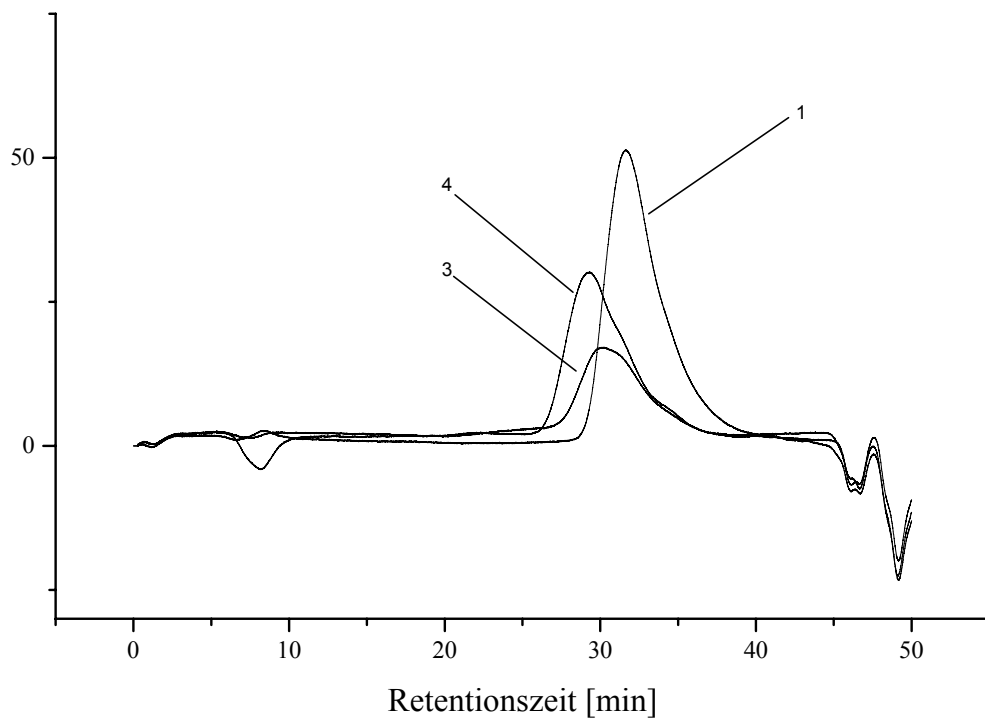


Abb. 52 GPC-Kurven der Polymere aus den Experimenten 1,3,4. Auftragung: Absorption/Retentionszeit

7 Neuartige Copolymerisation von Vinylethern mit Acrylaten

Vinylether^[117] und dessen Derivate erfreuen sich in letzter Zeit immer größerer Beliebtheit, da sie durch einen kationischen Mechanismus, der photochemisch^[118], thermisch oder chemisch induziert wird, zu einem 100%igem Umsatz polymerisiert werden können. Die erhaltenen Polymere haben exzellente Eigenschaften, die man sich durch einen kontrollierten lebenden^[119] Mechanismus maßschneidern kann. Obwohl die Vinylether unter kationischen Polymerisationsbedingungen sehr schnell reagieren, zeigen sie im Fall frei-radikalischer Bedingungen keine Tendenz, ein Homopolymer zu bilden. Das kann mit der großen Nukleophilie der Doppelbindung begründet werden, die durch die Alkoxygruppe^[120] bedingt ist. In der Literatur findet man sehr oft, dass Vinylether gut mit anderen Monomeren radikalisch copolymerisiert werden können. Kürzlich veröffentlichte Studien^[121] zeigen die Copolymerisationsfähigkeit von Vinylethern mit Acrylaten und Styrolsystemen. Dabei konnte beobachtet werden, dass unter gängigen radikalischen Bedingungen nur sehr wenig Vinylethereinheiten in das Polymer eingebaut werden. Andererseits können Vinylether sehr effizient mit elektronenarmen Monomeren, wie Maleate und Fumarate^[122] copolymerisiert werden. In diesem Fall handelt es sich um eine spontane oder photoinduzierte Polymerisation des Donor-Akzeptor-Komplexes, der aus den korrespondierenden Monomeren gebildet wurde. Diese Art der Polymerisation wird im nächsten Kapitel etwas näher behandelt.

Vinylether sind auch wichtige Monomere für UV-härtbare Beschichtungen, da sie sehr umweltfreundliche Lackzusammensetzungen aufweisen. Die im Vergleich zu herkömmlichen Acrylatssystemen verwendeten Vinyletherbeschichtungen zeigen keine stark geruchsbelästigende und hautreizende Eigenschaften.^[123] Vinylether/Acrylat-Hybrid-Systeme polymerisieren auch bei der Verwendung von kationischen und radikalischen Initiatoren. Mit einem kationischen Photoinitiator, wie z.B. Triphenylsulphoniumhexafluoroantimonat, kann man mittels UV-Licht ein Sulphiniumradikalkation oder eine protische Säure generiert

werden, welche die kationische Polymerisation und auch die radikalische Polymerisation startet. Die folgende Abb. 53 soll dies noch einmal verdeutlichen:^[123]

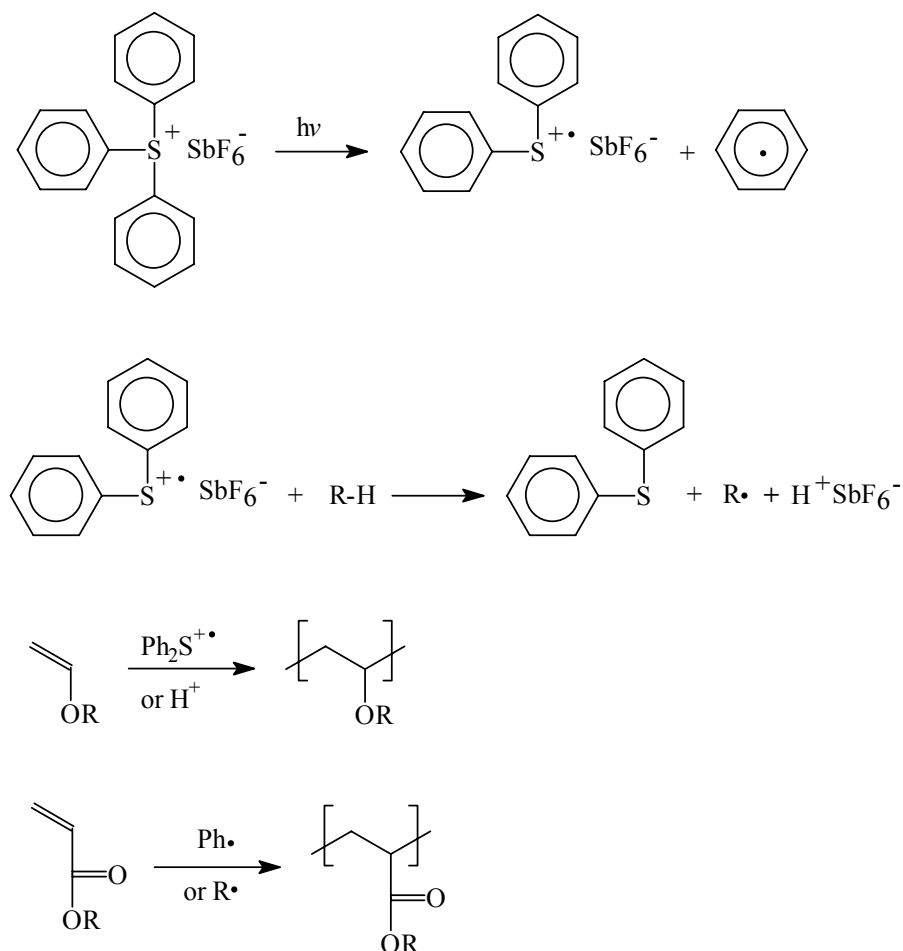


Abb. 53 Zerfallsmechanismus eines Triphenylsulphoniumsalzes und die Polymerisation von Vinylethern und Acrylaten.

Bei Verwendung von bifunktionalen Monomeren werden ineinander verschlungene Netzwerke erhalten. Das spricht für zwei voneinander unabhängige Polymerisationen, die keine chemische Bindung miteinander eingehen. Wird dasselbe System mit einem radikalischen Initiator gestartet, so wird das Acrylat vollständig umgesetzt und der Vinylether bleibt fast ohne erkennbare Reaktion zurück.

7.1 Copolymerisation von Acrylaten und Vinylethern

Die freie radikalisch unterstützte kationische Polymerisation ist eine sehr elegante Methode, welche die kationische Polymerisation mit Hilfe von freien Radikalen initiiert.^[124] Dieser Prozess beruht auf der Oxidation von elektrondonierenden Radikalen, die durch photochemische oder thermische Energie generiert werden, wie bei Oniumsalzen, z.B. Diphenyliodoniumsalz zu dem korrespondierenden Kation, welches dann die Fähigkeit besitzt die kationische Polymerisation zu initiieren.

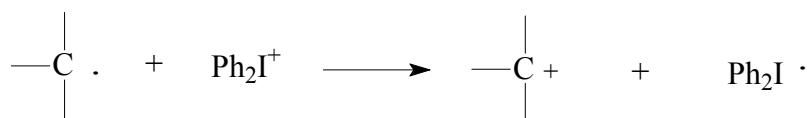


Abb. 54 Oxidation eines Kohlenstoffradikals durch ein Iodoniumsalz zu einem Carbokation.

Bei der Zugabe von Radikalen zu einem Vinylether entstehen elektrondonierende Radikale, welche nach anschließender Oxidation die kationische Polymerisation initiieren.

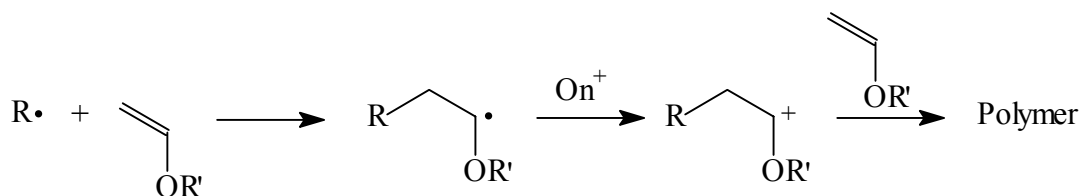


Abb. 55 Reaktion eines Radikals mit einem Vinylether und anschließender Oxidation zu einem Carbokation und Weiterpolymerisation des Vinylethers.

Diese Methode ist ziemlich attraktiv, da eine große Zahl von radikalischen Photoinitiatoren eine Absorptionsbande bei Wellenlängen von größer 300 nm haben, und diese auch kommerziell erhältlich sind. Die kationische Polymerisation kann dann sehr leicht mit diesen radikalischen Initiatoren aktiviert werden. Das vergrößert die Möglichkeiten, die kationische Polymerisation industriell bei bestimmten Anwendungen einzusetzen, wobei man hohe Wellenlängen für die Belichtung benötigt.

Radikalische und radikalunterstützte kationische Polymerisationen können thermisch und photochemisch durchgeführt werden. In thermischen Polymerisationen erhält man die freien Radikale durch die thermische Zersetzung von AIBN, welches die Polymerisation von MMA dann startet. Die kationische Initiation, die von der Zugabe von niedermolekularen Radikalen zu Vinylethermonomeren herrührt und anschließende Oxidation ausgeschlossen werden kann, sind Vinylether sehr viel langsamer als MMA bezüglich dem 2-Cyano-2-propylradikal. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Vinylethern und Acrylaten unterscheiden sich um mehr als eine Zehnerpotenz.^[125]

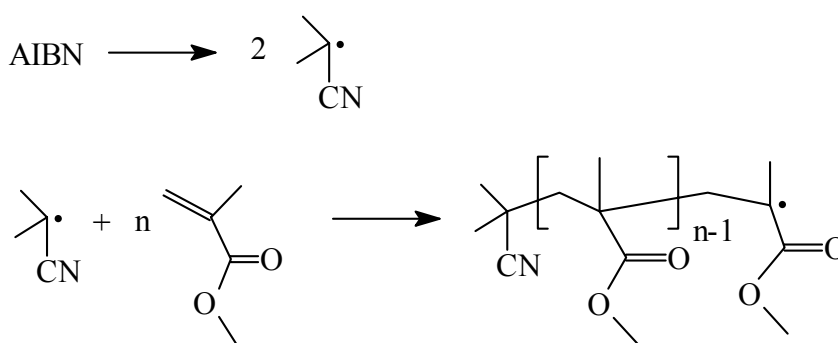


Abb. 56 Klassische radikalische Polymerisation von MMA mit AIBN.

Wenn die Addition von einem Vinylethermonomer an das wachsende Polymethylmethacrylatradikalende stattfindet, wird ein Alkoxyalkylradikal gebildet, welches sofort in das Kation überführt wird und die Polymerisation dann auf kationischem Weg weitergeht.

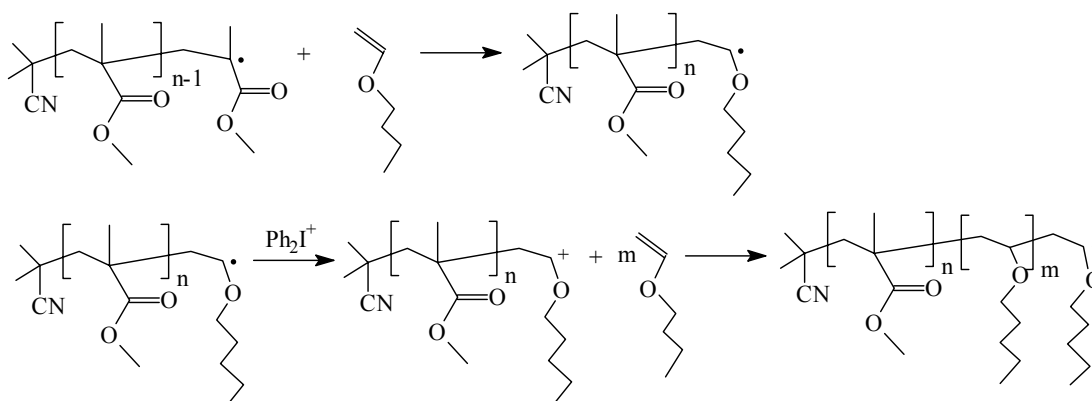


Abb. 57 Möglicher Mechanismus der Kombination aus radikalischer und kationischer Polymerisation von MMA und BVE (Butylvinylether) mit Hilfe von AIBN und einem Diphenyliodoniumsalz.

Die Ergebnisse verschiedener Polymerisationsansätze ist in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 Polymerisation von MMA and BVE bei 60°C in Dichlormethan,

$$[\text{AIBN}] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}, [\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}.$$

Versuch	MMA/BVE mmol/ mmol	Umsatz ^a %	Mn ^b g/mol *10 ³	Mw/Mn	Zusammensetzung ^c MMA (mol %)
1	9.37/0	10.4	11.4	2.2	100
2	7.03/1.94	6.9	8.2	1.8	71
3	4.68/3.88	34.1	1.6	2.9	31
4	2.31/5.82	56.1	1.3	3.1	12
5	0/7.76	61.1	1.1	2.8	0

^aGesamtumsatz

^bBestimmt durch GPC

^cBestimmt durch ¹H-NMR

Es sollte auch angemerkt werden, dass der Erfolg der radikalisch unterstützten kationischen Polymerisation von der Akzeptorstärke des kationischen Initiators abhängt. Die Akzeptorstärke ist wiederum direkt proportional abhängig von dem Reduktionspotential des Oniumsalzes. Iodoniumsalze sind unter den bekannten Oniumsalzen die effektivsten Oxidationsmittel, während die Sulphoniumsalze nicht an dem Redoxsystem teilnehmen, da sie ein zu geringes Redoxpotential aufweisen, wie man aus Tabelle 11 entnehmen kann.

Tabelle 11 Polymerisation von MMA und BVE unter Verwendung verschiedener Oniumsalze bei 60°C; [AIBN]= $3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, [Oniumsalz] = $3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

Versuch	Initiator	Redoxpotential (V SCE)	Umsatz (%)	Mn (g mol ⁻¹)
6	Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻	-0.2	34.1	1600
7	EMP ⁺ SbF ₆ ⁻	-0.7	≈1	-
8	Ph ₃ S ⁺ SbF ₆ ⁻	-1.0	0	-

Die Zusammensetzung der Polymere wurde durch Vergleich der Integralflächen im Bereich von 3.6 ppm, welche den Protonen der Methoxygruppe (MMA) zugeordnet werden kann und von 3.4 ppm, der den -OCH₂- and -OCH- Gruppen des Vinylethers zugerechnet werden (BVE), ermittelt. In Abb. 58 kann man zwei typische ¹H-NMR-Spektren von Homo-PMMA und PBVE sehen, sowie ein Spektrum (Versuch 3) für ein Copolymer aus MMA und BVE.

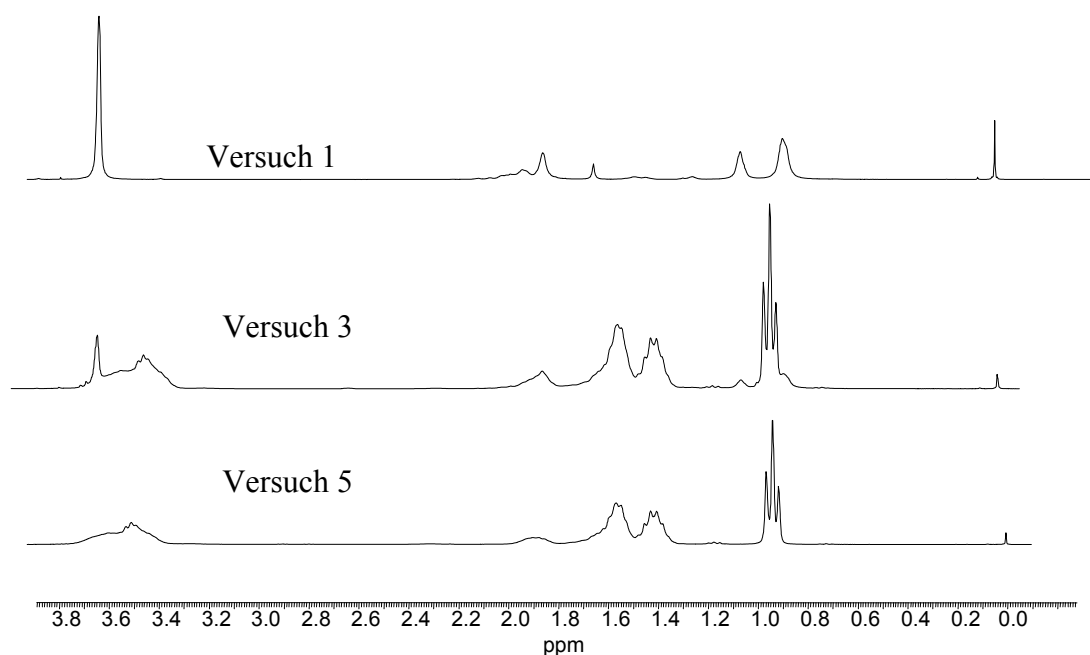


Abb. 58 3 NMR-Spektren zum Vergleich: Versuch 1 und 5 sind Homopolymere und Versuch 3 ist eine neuartige Copolymerisation von MMA und BVE.

Betrachtet man die GPC-Spektren, so ist festzustellen, dass bei den Copolymerisationen fast ausschließlich monomodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Wie man in Abb. 59 sieht, tritt eine leichte Schulter in der GPC-Kurve hervor, welche auf die starken Übertragungsreaktionen zurückzuführen sein sollte.

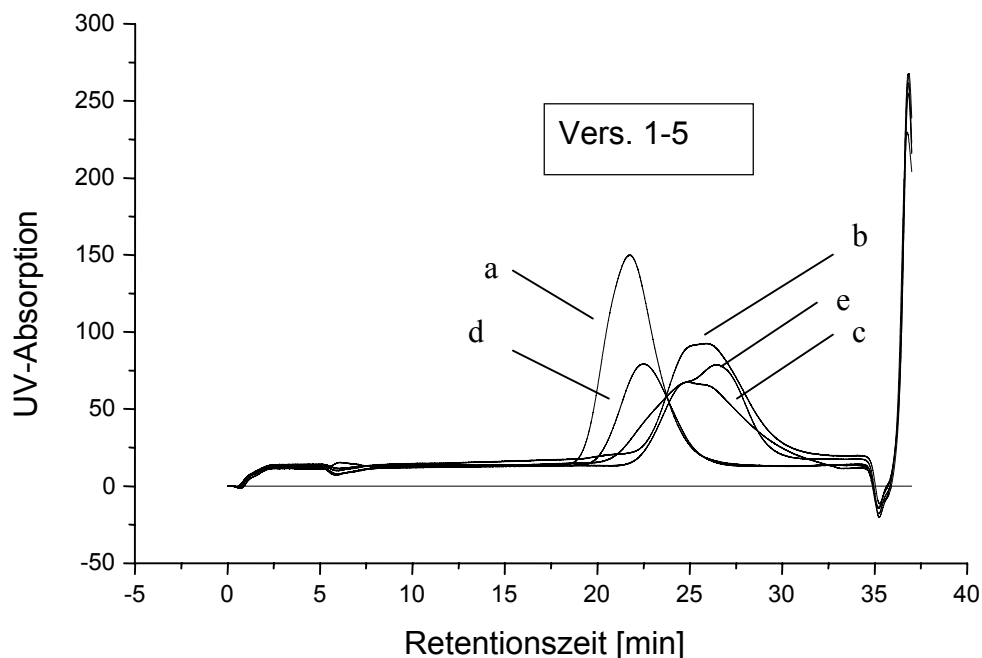


Abb. 59 GPC-Kurven der dargestellten Homo- und Copolymeren.

Da beide Homopolymere vergleichbare Löslichkeitsverhalten zeigen, ist durch Extraktionsversuche nicht zu belegen, ob ein definiertes Copolymer entstanden ist. Es wurden nun bifunktionelle Acrylate und Vinylether eingesetzt, um mehr Sicherheit über die tatsächlich stattfindende Copolymerisation zu erhalten. Wie man aus den erhaltenen Polymeren sehen kann, ist in jeder Art von Copolymerisation, die mit bifunktionellen Monomeren durchgeführt wurden, eine vollständige Vernetzung der beiden Monomersystemen zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um eine tatsächliche Copolymerisation von Acrylaten mit Vinylethern handelt. Es konnte kein Polymer oder Monomer aus dem Netzwerk gelöst werden.

Tabelle 12 Vernetzende Polymerisation von mono und bifunktionellen Monomeren in Methylenchlorid.

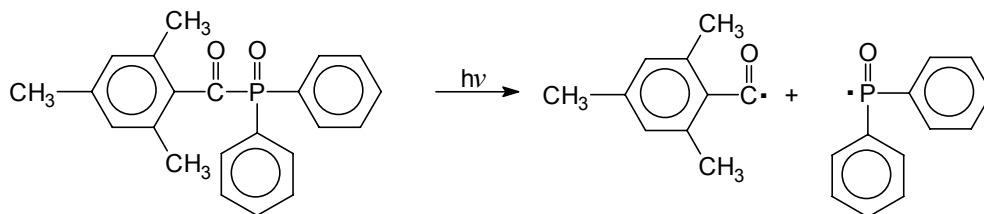
Versuch	Method	[Rad. Quelle] ($3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$)	Monofunktionales Monomer	Bifunktionales Monomer	Umsatz (%)
9 ^a	Ther. ^b	AIBN	BVE	EGDMA	42.3
10 ^a	Ther. ^b	AIBN	MMA	EGDVE	56.7
11 ^a	Photo ^c	TMDPO	BVE	EGDMA	47.6
12 ^a	Photo ^c	TMDPO	MMA	EGDVE	58.0

^a50/50 v/v Mischung, $[\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

^bbei 60 °C

^c $\lambda > 340 \text{ nm}$

Bei Photopolymerisationen wurde ein Acylphosphinoxid-Photoinitiator (2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, (TMDPO)) als Radikalquelle aus mehreren Gründen gewählt. Zum einen absorbiert TMDPO bei sehr hohen Wellenlängen ($>320 \text{ nm}$), wo das Iodoniumsalz nahezu nicht absorbiert und somit als transparent für das System angesehen werden kann. Zweitens sind die Radikale, hauptsächlich Phosphonylradikale, die sehr reaktiv gegenüber Olefinmonomeren^[126] sind, und zeigen außerdem keine Elektronen-Transfer-Reaktionen mit dem Iodoniumsalz.^[127] Aus diesen Gründen kann eine direkte kationische Initiation, die zu einem Homopolymer führen würde, ausgeschlossen werden.

**Abb. 60** UV-Licht-induzierter Zerfall von TMDPO

Das IR-Spektrum der vernetzten Copolymere zeigt eindeutig Banden bei 1732 cm^{-1} (Carbonylschwingung des Esters) und 1674 cm^{-1} (Vinylether), die auf beide Monomersysteme hinweisen.

Es wurde auch bei Lösungsversuchen mit Methylenchlorid festgestellt, dass sich etwas Homo-PBVE aus dem Netzwerk herausgelöst werden konnte. Dieses Homopolymer könnte durch Proton-Transfer-Reaktionen entstanden sein. Jedoch konnte eindeutig mittels IR-Spektroskopie gezeigt werden, dass eine chemische Vernetzung zwischen den Systemen stattgefunden hat und somit eine neue Art von Copolymerisation hier vorliegt. Das ganze System ist jedoch noch nicht sehr genau zu erklären. Mögliche Ansätze zur definierten Copolymerisation von Acrylaten mit Vinylethern folgen im nächsten Abschnitt.

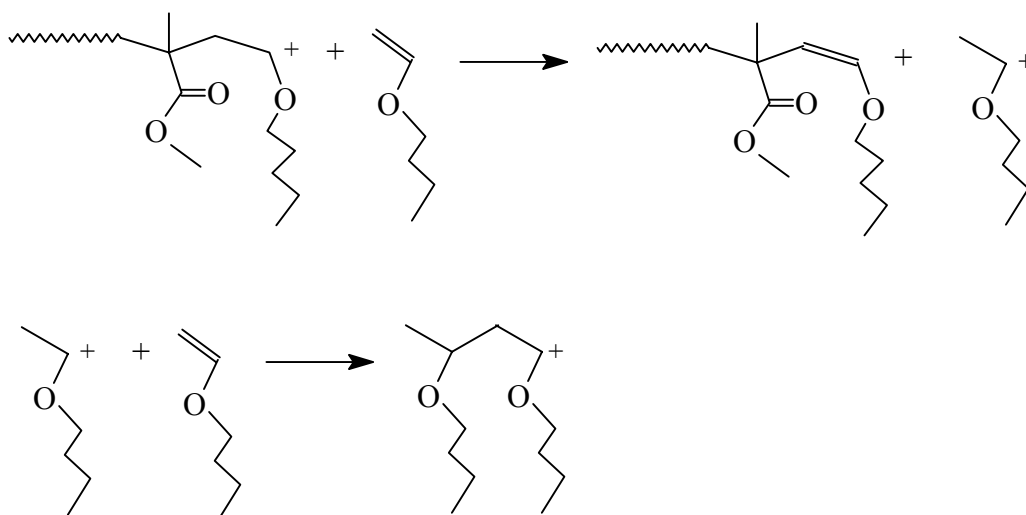


Abb. 61 Mögliche Übertragungsreaktion bei der Copolymerisation von MMA und BVE.

Die durch Photopolymerisation dargestellten Netzwerke (Tabelle 13) sind unlöslich in allen gängigen Lösemitteln. Das komplett unlösliche System deutet sehr stark auf eine chemische Bindung zwischen Vinylethern und Acrylaten hin, welche jedoch nicht durch Einsatz eines einzelnen Initiatorsystems alleine erreicht werden kann.

Tabelle 13 Photovernetzung^a von MMA and Ethylenglykol-divinylether (EGDVE) in Methylenchlorid, $\lambda > 340$ nm, $[\text{TMDPO}] = [\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

Versuch	MMA[mmol]	EGDVE [mmol]	Umsatz (%)
13	6.2	2.6	42.9
14	4.7	4.0	58.0
15	2.8	5.2	65.2
15	2.3	5.9	75.2

^aKeine löslichen Bestandteile konnten nachgewiesen werden.

Es konnte nicht nur BVE mit MMA copolymerisiert werden, sondern es ist auch möglich aus 2,3-Dihydrofuran und MMA ein Copolymer zu synthetisieren. Die Vorgehensweise ist die gleiche, wie aus den vorherigen Versuchen bekannt ist. Ein Polymerisationsansatz besteht aus MMA, DHF, Methylenchlorid, AIBN bzw. TMDPO und einem Iodoniumsalz.

Den GPC- und NMR-Messungen ist eindeutig zu entnehmen, dass ein Copolymer aus MMA und DHF gebildet wurde, was eine Molmasse von $M_n = 13400 \text{ g/mol}$ und einen PDI von 1.7 besitzt.

Aber es kann keine Aussage getroffen werden, um welche Art von Copolymer es sich handelt. So könnte man sich ein klassisches Blockcopolymer vorstellen, es könnten aber auch alternierende und völlig undefinierte Strukturen aufgetreten sein. Um von vornherein die Struktur besser zu beeinflussen, muß alles in kontrollierten Bahnen ablaufen. Im nachfolgenden Kapitel soll kurz eine Ansatzmöglichkeit für eine kontrollierte Copolymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit MMA aufgezeigt werden.

7.2 Kombination von kontrollierter radikalischer Polymerisation mit anschließender kationischer Polymerisation

7.2.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Ein beliebtes Thema in der modernen Polymersynthese ist die Kontrollierbarkeit der Polymerzusammensetzung, des Molekulargewichtes und der Molmassenverteilung. Neben der lebenden ionischen Polymerisation findet die kontrollierte radikalische Polymerisation immer mehr Interesse und gilt heute als eine etablierte Methode, bestimmte polymere Strukturen damit aufzubauen, wie z.B. Stern oder Blockcopolymere. Derzeit gibt es drei verschiedene effiziente Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation: 1. TEMPO Polymerisation ^[128,129], 2. metal catalyzed atom-transfer radical polymerization (ATRP) ^[130, 131], 3. **R**eversible **A**ddition-**F**ragmentation **C**hain **T**ransfer (RAFT) ^[132].

Die mit TEMPO durchgeführte Polymerisation zeigt einige Nachteile. Die Polymerisationstemperatur ist sehr hoch ($>120^{\circ}\text{C}$), da die Reaktion an sich sehr langsam ist. Außerdem ist TEMPO sehr teuer und zudem auch thermolabil. Die ATRP wurde erfolgreich für verschiedene Monomere (Styrol, Acrylat) eingesetzt, wobei die Polymerisationstemperaturen sehr stark variieren (-20°C - 130°C). Die sehr schönen Ergebnisse dieser Initiierungsmethode werden jedoch durch die schlechte Entfernbarekeit des Katalysatorsystems aus dem Produkt überschattet. Deswegen ist eine industrielle Anwendung nicht in Sicht, solange die toxischen und farbigen Katalysatoren nicht vollständig aus dem Polymer entfernt werden können. RAFT kann für alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren verwendet werden, aber für jedes System muß man als erstes einen bestimmten Dithioester finden, der geeignet ist diese RAFT-Polymerisation zu bewerkstelligen. Die meisten Dithioester sind kommerziell nicht erhältlich, müssen deswegen erst synthetisiert werden. Ein weiteres Problem ist die Verfärbung und teilweise der unangenehme Geruch der Polymere, was einen Einsatz in der Industrie zunichte macht. Seit kurzer Zeit ist ein weiteres System bekannt, mit dessen Hilfe es möglich ist, alle gängigen radikalisch polymerisierbaren

Monomeren umzusetzen. Die radikalische Polymerisation wird mit Hilfe von 1,1-Diphenylethen (DPE) kontrolliert. Mit diesem System können sogar gezielt Blockcopolymere dargestellt werden.

DPE ist kommerziell erhältlich, geruchlos, farblos und nicht toxisch. Es war bisher als Styrolderivat bekannt, das nicht polymerisiert^[133] werden kann, jedoch als Regler^[134] eingesetzt worden. Die radikalische Polymerisation von verschiedenen Monomeren mit DPE-Zusatz zeigt eindeutig einen kontrollierten Charakter. Es konnten auch Monomere kontrolliert polymerisiert werden, die bisher mit keinem anderem System kontrolliert polymerisiert werden konnten. Es ist auch möglich jegliche Art von Block-Copolymeren auf diesem Weg darzustellen, die bisher auf einem so einfachen Weg nicht zugänglich waren.

Dieses System sollte nun Verwendung finden, um ein Monomer radikalisch kontrolliert zu polymerisieren und anschließend das Polymerradikal zum Kation zu oxidieren und mit Hilfe dieses Kations 2,3-Dihydrofuran an zu polymerisieren.

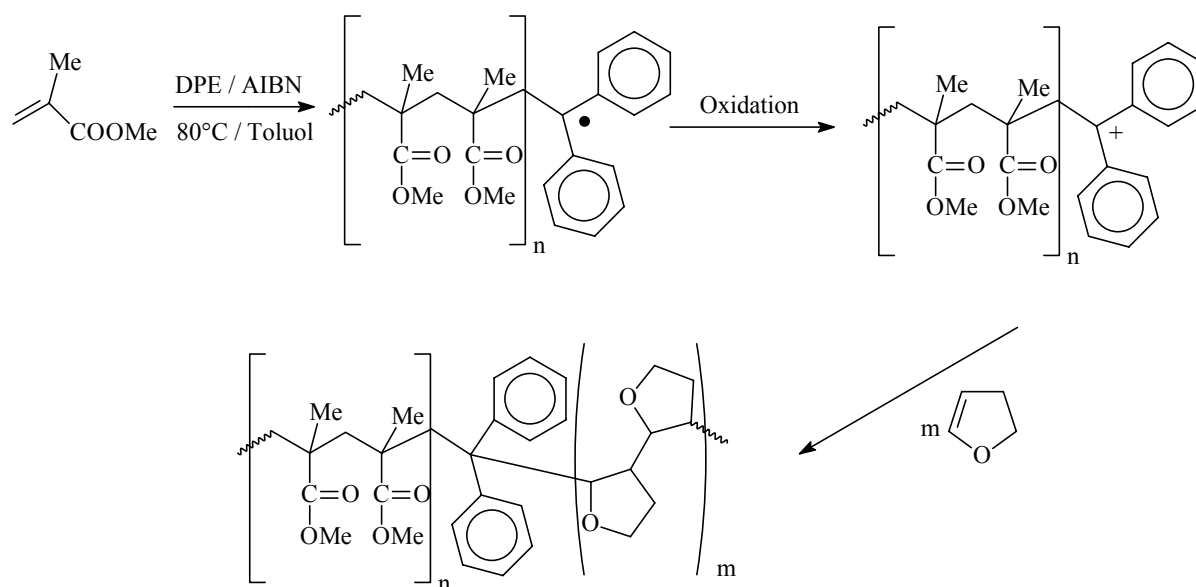


Abb. 62 Schematische Darstellung der Polymerisation von MMA mit AIBN und DPE und anschließender Oxidation des Radikals zum Kation und der Copolymerisation mit 2,3-Dihydrofuran.

Zu Beginn wird ein Homopolymer aus 0.1 mol MMA mit Hilfe von 0.3 mol-% DPE und 0.3 mol-% AIBN in 250 ml Toluol hergestellt. Die Polymerisationslösung wird für 15 Stunden

bei 80°C gerührt. Man erhält PMMA mit einem Molekulargewicht von $M_n = 121000$ g/mol und einem PDI = 1.4. Dieses Polymer sollte anschließend wieder aktiviert werden wie man es in Abb. 63 sieht und dann mit Hilfe eines Iodoniums Salzes zu dem entsprechenden Carbokation umgesetzt werden und die Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran initiieren.

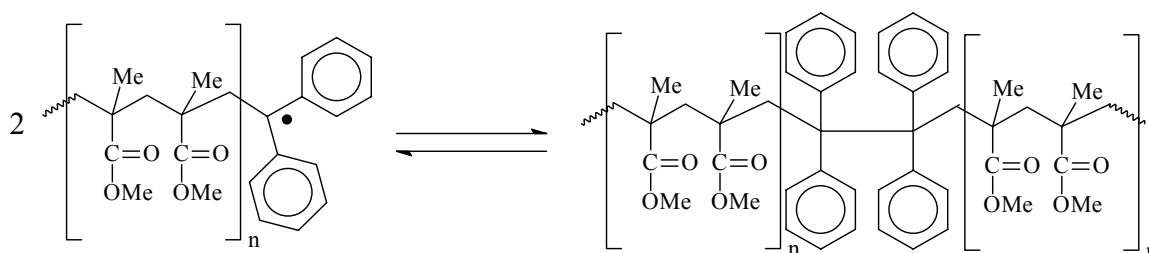


Abb. 63 Gleichgewichtsreaktion der Tetraphenylethaneinheit.

Da es sich um reversible Prozesse (Abb. 63) handelt, werden bei höheren Temperaturen mehr Tetraphenylethaneinheiten gespalten und auch mehr Radikale zu den entsprechenden Kationen oxidiert, jedoch ist bei einer Temperatur von 80°C auch das verwendete Iodoniumsalz ein schwacher Initiator der kationischen Polymerisation. Wie erwartet erhält man ein relativ gut kontrollierbares Copolymer aus MMA und 2,3-Dihydrofuran, aber natürlich bleibt auch einiges an PMMA in der Lösung zurück und es wird Poly-2,3-Dihydrofuran in größeren Mengen gebildet. Es entsteht eine schwierig zu trennende Mischung aus beiden Homopolymeren und einem kleinen Anteil an definiertem Copolymer. Aus der GPC-Messung ersieht man eine Zunahme der Molmasse um ca. 20000 g/mol auf $M_n = 143000$ g/mol. Es wurde versucht, dieses System weiter zu optimieren. Jedoch ist das fast unmöglich, denn je niedriger die Temperatur ist, um so weniger aktive Spezies werden gebildet und um so mehr MMA bleibt unreaktiert übrig. Vorteil der niedrigeren Temperaturen ist die reduzierte Bildung von Poly-2,3-dihydrofuran. Der Versuch, andere Oxidationsmittel für dieses System zu finden, war bisher erfolglos, so wurden verschieden Arten von Oniumsalzen verwendet, ohne eine Verbesserung festzustellen. Mögliche Abhilfe könnte die elektrochemische Oxidation des Radikals zum Kation sein. So sollte ohne die Verwendung einer Chemikalie das Kation ohne größere Probleme zugänglich sein.

8 Initiatorfreie spontane, photoinitierte und radikalische Copolymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit elektronenarmen Olefinen via Charge-Transfer-Komplex

8.1 Grundlagen der initiatorfreien photochemischen Polymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen

Die Frage nach der Beteiligung von einem Donor-Akzeptor-Komplex bei alternierenden Copolymerisationen wurde schon sehr lange diskutiert. Bartlett und Nozaki^[135] waren die ersten, die 1946 einen Vorschlag machten, dass DA-Systeme der mögliche Grund für die alternierende Struktur von Copolymeren sein könnten. Walling et al.^[136] postulierten 2 Jahre später, dass die alternierende Struktur durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die kreuzweise Kettenwachstumsreaktion hervorgerufen wird, die relativ zur Homopolymerisation deutlich schneller abläuft. Dies wurde mit der unterschiedlichen Polarität zwischen dem radikalischen Kettenende und dem neu anlagernden Monomer begründet. Tsuchida und Tomono^[137] stellten das Konzept vor, dass beide „freie“ und „komplexierte“ Comonomere bei der alternierenden Copolymerisation teilnehmen. Dieses Konzept konnte jedoch nicht logisch begründet werden. Durch neue Analysemethoden konnten dann verschiedene Kinetiken^[138] dieser Copolymerisation von Vinyethern mit Maleimiden aufgenommen werden, die mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf einen Mechanismus hindeuten, der über einen Donor-Akzeptor-Komplex verläuft. Jedoch konnte nicht mit absoluter Sicherheit auf den genauen Mechanismus dieser alternierenden Copolymerisationen geschlossen werden. Mulliken^[139] erschloss dieses Problem etwas anders. Er ging davon aus, dass das Maximum der Charge-Transfer-Stabilisierung erwartet

werden darf, wenn der Komplex eine Konformation annimmt, in der die Überlappung des HOMO (Donormonomer) und des LUMO (Akzeptormonomer) maximal ist. Geht man davon aus, dass der DA-Komplex in einer konzertierten Weise anlagert, so sollte dies auch in der Stereoregularität im Polymer wiedergefunden werden. Olson et al.^[140] konnten dies auf sehr eindrucksvolle Art mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie zeigen. Seit dieser Zeit wird allgemein ein Mechanismus über einen DA-Komplex als gültig angesehen.

Die meisten Monomere homopolymerisieren nicht wenn sie UV-Strahlung ausgesetzt werden, da sie eine sehr schwache Absorption im UV-Bereich zeigen und sie dadurch nur sehr wenige initiiierende Spezies bilden. Deshalb wird bei gängigen Polymerisationssystemen, die mittels Licht ausgehärtet werden, fast immer ein Photoinitiator zugesetzt. Der nicht umgesetzte Photoinitiator kann natürlich Auswirkungen auf die Langzeiteigenschaften haben. Deshalb richtet sich ein großes Interesse auf initiatorfreie Systeme, welche nur durch UV-Bestrahlung zur schnellen Polymerisation gebracht werden können. Eine große Zahl dieser UV-härtender Systeme basiert auf einer Kombination von elektronenarmen und elektronenreichen Monomeren.^[141,142]

In der industriellen Anwendung wird die initiatorfreie Photopolymerisation in letzter Zeit als sehr interessant eingestuft, da bei der Verwendung von Photoinitiator nach Beendigung der Polymerisation der Initiator im Polymer bleibt und bei Alterung eine Gelbfärbung des Polymers auftreten kann. Dieses Problem hat man mit initiatorfreien Systemen natürlich nicht. Die initiatorfreie Photopolymerisation kann auf zwei unterschiedlichen Arten durchgeführt werden:

1. Belichtung eines Charge-Transfer-Komplexes bestehend aus einem elektronenreichen Donor- und einem elektronenarmen Akzeptor-Monomer mit UV-Licht.
2. Belichtung eines bestimmten Monomers, wie z.B. Maleimid.

Im zweiten Fall wird das UV-Licht von dem Monomer absorbiert und durch Zerfall des entstandenen Eximers die initiiierende Spezies durch Wasserstoffabstraktion gebildet.

Im ersten Fall wird durch Absorption von UV/VIS-Licht aus dem Charge-Transfer-Komplex (CTC) ein angeregter Komplex (CTC*) gebildet, der anschließend in zwitterionische oder biradikalische Tetramethylenintermediate dissoziiert, welche die ionische oder radikalische Polymerisation initiieren. (Abb. 64).

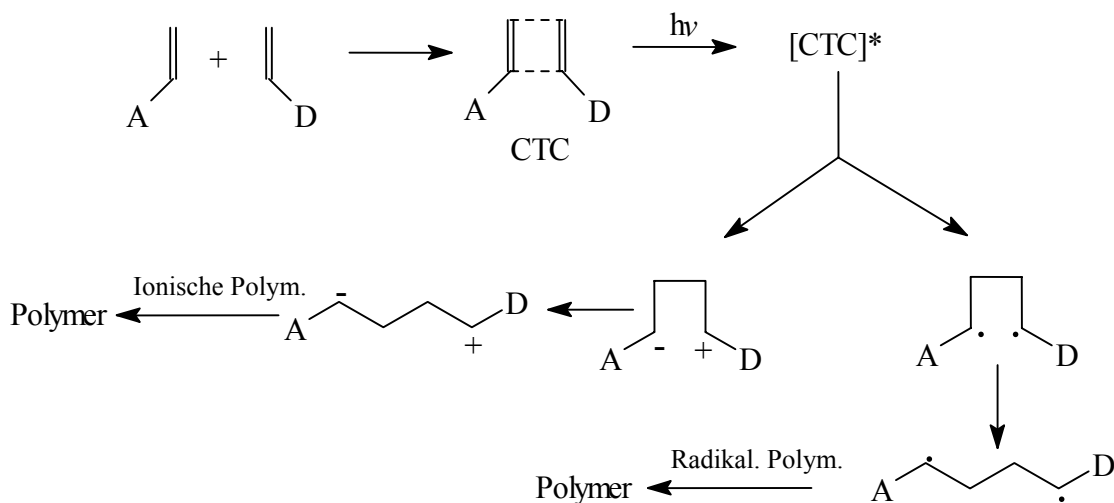


Abb. 64 Photoinitiation der Polymerisation von Charge-Transfer-Komplexen.

Die relative Stärke von Elektronen-Donor und –Akzeptor bestimmt also die Form der initiierten Spezies und die daraus resultierende Struktur des Polymers. Eine zwitterionische Initiierung wird bei starken CTC's erwartet, während ein biradikalischer Mechanismus bei schwächeren CTC's stattfindet, die aus schwachen elektronendonierenden und akzeptierenden Olefinen entstehen. Darüber hinaus können sich bei der zwitterionischen Spezies auch Homopolymere von einem oder beiden Monomeren gebildet werden, während bei dem biradikalischen Intermediat nur alternierende Polymerisationen auftreten, die jedoch mit der Cycloaddition konkurrieren. Alle Reaktionsmöglichkeiten hängen von der elektronischen Struktur, den Substituenten am Olefin, Lösungseigenschaften, Additionsvermögen und Polarität des Lösemittels und natürlich auch von der Stabilität der Intermediates ab. Die Möglichkeit einer Addition über eine Cyclobutan-Bildung ist wahrscheinlicher über einen zwitterionischen Mechanismus zu erhalten, als über einen radikalischen.

Die meisten vielversprechenden Systeme bestehen aus einer stöchiometrischen Mischung von Vinylethern und N-substituierten Maleimidsystemen. Einige dieser Systeme zeigten eine ähnliche Reaktivität wie gängige Acrylatsysteme, die mit radikalischen Photoinitiatoren polymerisiert werden. Dabei spielt Wasserstoffabstraktion eine wichtige Rolle für die Polymerisationseffizienz, sowohl für die Initiation als auch für den Kettenwachstumsschritt.^[139]

Bei den in der Literatur beschriebenen CTC-Initiationen handelt es sich entweder um spontane thermische Polymerisationen, die bei Zusammengeben der Monomere auspolymerisieren, oder um die durch Zugabe eines Initiators polymerisiert werden. Deutlich seltener wird über die Polymerisierung initiatorfreier Systeme berichtet, welche ausschließlich durch Belichtung der CT-Bande polymerisiert werden. Nachfolgend soll über die thermische Polymerisation mit und ohne Initiator und über die Polymerisation von CTC mit UV-Licht berichtet werden. 2,3-Dihydrofuran sollte dabei als elektronenreiches Olefin verwendet werden.

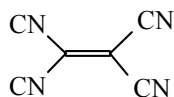
Alle anderen in dieser Arbeit eingesetzten elektronenarmen Olefine, sind in folgender Abb. 65 kurz dargestellt. Nach Ausbildung des Charge-Transfer-Komplexes zwischen 2,3-Dihydrofuran und dem elektronenarmen Monomer kann die Copolymerisation auf zwei unterschiedlichen Wegen stattfinden: 1. Mit einem radikalischen Initiator. Dabei entstehen alternierende Copolymere mit sehr interessanten Eigenschaften; 2. Durch Bestrahlung einer Monomerlösung mit UV-Licht, welches dieselbe Wellenlänge besitzt, wie das Absorptionsmaximum des Charge-Transfer-Komplexes und dabei ebenfalls alternierende Copolymere bildet.

Elektronreiches Monomer

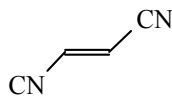


2,3-Dihydrofuran

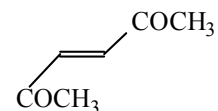
Elektronenarme Monomere



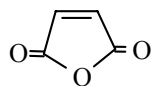
Tetracyanoethylen



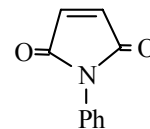
Fumarsäuredinitril



Dimethyl fumarat



Maleinsäureanhydrid



N-Phenylmaleimid

Abb. 65 Verwendete elektronenarme und elektronenreiche Monomere zur Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen.

8.2 Initiatorfreie Polymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen

UV/VIS-Absorptionsspektren einer Methylenchloridlösung, die 2,3-Dihydrofuran (0.05 mol) und Tetracyanoethylen bzw. Fumarsäuredinitril (0.01-0.05 mol) in verschiedenen Konzentrationen enthält, sind in Abb. 66 zu sehen.

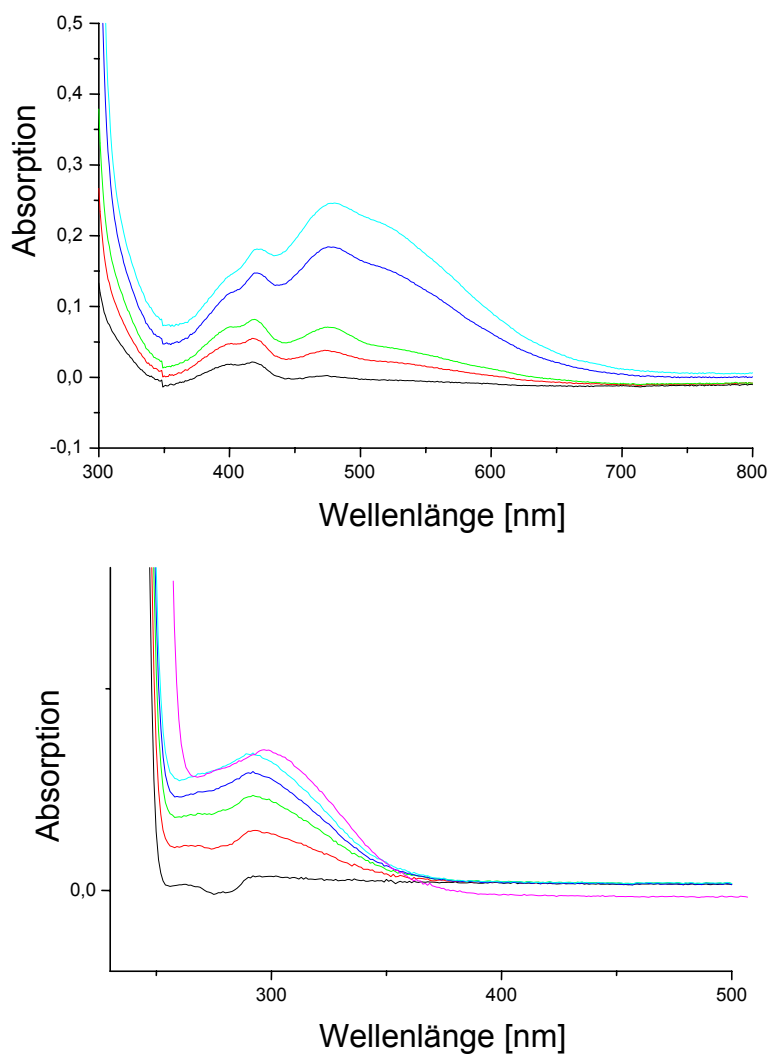


Abb. 66 Konzentrationsabhängige UV/VIS-Spektren von 2,3-Dihydrofuran (0.05 mol/l) mit Tetracyanoethen (0.01-0.05 mol/l) (oben) und Fumarsäuredinitril (0.01-0.05 mol/l) (unten) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur.

Die Spektren zeigen sehr deutlich das Entstehen neuer Banden bei 480 nm bzw. 295 nm. Im Vergleich zeigen die Reinsubstanzen keine Absorption in diesem Bereich. Diese neu entstandenen Banden dürfen als Charge-Transfer- oder Donor-Akzeptor-Banden bezeichnet werden. Der Komplex, der aus Tetracyanoethylen und 2,3-Dihydrofuran gebildet wurde, absorbiert das Licht bei einer höheren Wellenlänge als der Komplex aus Fumarsäuredinitril und 2,3-Dihydrofuran. Dies kann mit der größeren Akzeptorstärke, die direkt mit dem Reduktionspotential korreliert, erklärt werden. Tetracyanoethylen ($E_{\text{red}} = -0.2 \text{ eV}$) hat ein 1.8 eV größeres Reduktionspotential als Fumarsäuredinitril ($E_{\text{red}} = -2.0 \text{ eV}$). Daraus resultiert der große Unterschied in der Lage der Absorptionsmaxima. Tetracyanoethylen ist sogar ein so starker Elektronenakzeptor, dass bei höheren Konzentrationen ($>0.1 \text{ mol/l}$ in CH_2Cl_2) eine spontane thermische Polymerisation einsetzt. Nach ca. 30 min ist die Umsetzung der Monomeren komplett, und man erhält ein Polymer mit einer mittleren molaren Masse $M_n = 8500 \text{ g/mol}$ und einem $\text{PDI} = 2.1$. Eine Voraussage der Molmasse des Polymers, ähnlich wie im Falle der kontrollierten radikalischen oder ionischen Systemen war jedoch nicht möglich, da der genaue Zusammenhang zwischen Molmasse und Temperatur, Lösemittel, Konzentration nicht bestimmt werden konnte.

Es folgen die beobachteten Absorptionsmaxima OD_{max} der untersuchten Komplexe und die Reduktionspotentiale der elektronenarmen Olefine.

Tabelle 14 Charge-transfer-Komplexe von 2,3-Dihydrofuran mit einem elektronenarmen Olefinen.

Akzeptormonomer	E_{red} (eV)	Absorptionsmaximum OD_{max}
Tetracyanoethylen	-0.2	490
Fumarsäuredinitril	-2.0	295
Dimethylfumarat	-2.1	290
Maleinsäureanhydrid	-1.10	350
N-Phenylfumarsäureamid	-0.8	450

Bei der lichtinduzierten Polymerisation von initiatorfreien Mischungen von Vinylethern und Maleinsäureimid wird angenommen, dass die Bildung der initiierenden Spezies durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms des angeregten Maleimidmoleküls erfolgt. Ein Vorschlag zum Mechanismus der Initiierung von N-Alkyl-maleimides mit Vinylethern ist von Hoyle et al.^[143] veröffentlicht worden:

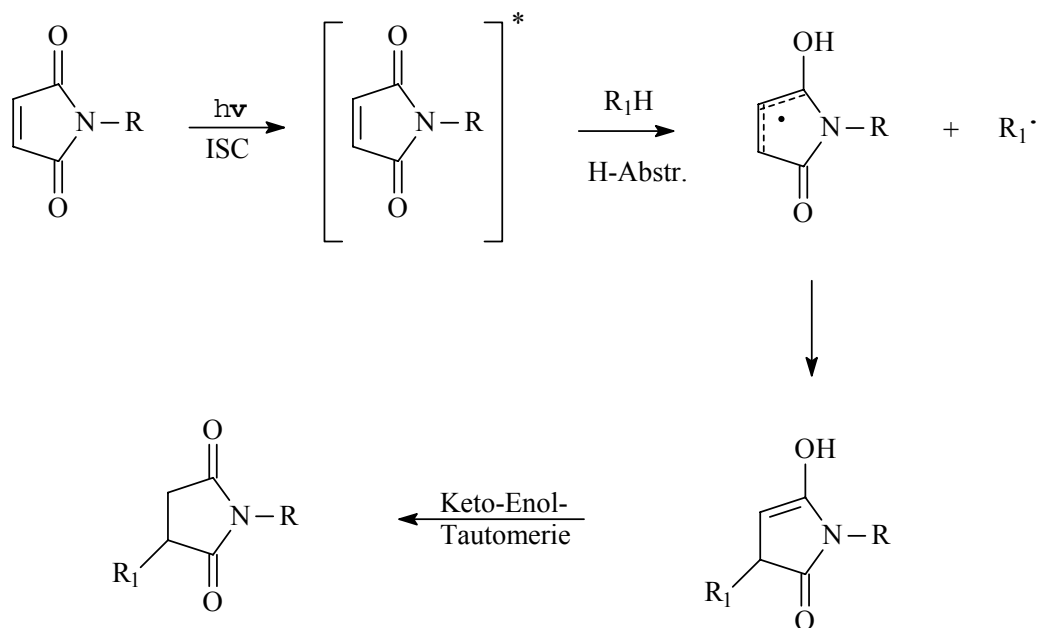


Abb. 67 Mögliche Initiierung von N-alkyl-Maleimid und einem Vinylether durch UV-Licht.

Das Produkt mit dem Rest R_1 , welches nach der Keto-Enol-Tautomerie erhalten wird, konnte auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Es sprechen also sehr viele Faktoren für diese Initiierung. Die chemische Struktur der Monomere, insbesondere das Vorhandensein von labilen Wasserstoffatomen, ist der Schlüssel für die effiziente Polymerisation von Vinylethern mit elektronenarmen Olefinen.

Wie aus mehreren Veröffentlichungen bekannt ist^[144], können diese Donor-Akzeptor-Monomer-Systeme nicht nur photochemisch ohne Initiator polymerisiert werden, sondern der Einsatz von Photoinitiatoren zur schnellen Polymerisation dieser Systeme ist weit verbreitet. So ließ sich auch 2,3-Dihydrofuran, als besonderer Vinylether, mit Hilfe eines Initiators zu einem alternierenden System umsetzen. Zu diesem Zweck wurde Lucerin TPO (BASF) als Photoinitiator verwendet.

8.2.1 Polymerisationskinetik von Charge-Transfer-Komplexen mit Photoinitiator

Als Blindprobe wurde jeweils nur ein Monomer, hier 2,3-Dihydrofuran, bzw. ein elektronenarmes Olefin mit Lucerin TPO versetzt und mit Hilfe der Quecksilberdampfampe einer UV-Strahlung ausgesetzt. Es konnte nach mehreren Minuten jedoch keine Homopolymerisation festgestellt werden. Im Gegensatz dazu polymerisieren die meisten hier dargestellten Mischungen binnen weniger Sekunden. Mittels Real-Time-IR-Spektroskopie konnte bei der stöchiometrischen Mischung von 2,3-Dihydrofuran/Maleinsäureanhydrid (in Substanz) und einer Zugabe von 0.1 Mol-% Lucerin TPO (UV-Photoinitiator) ein 75%iger Umsatz nach 5 Sekunden festgestellt werden. Eine typische Kinetik einer Photopolymerisation von 2,3-Dihydrofuran und Maleinsäureanhydrid ist exemplarisch in nachfolgender Abb. 68 dargestellt.

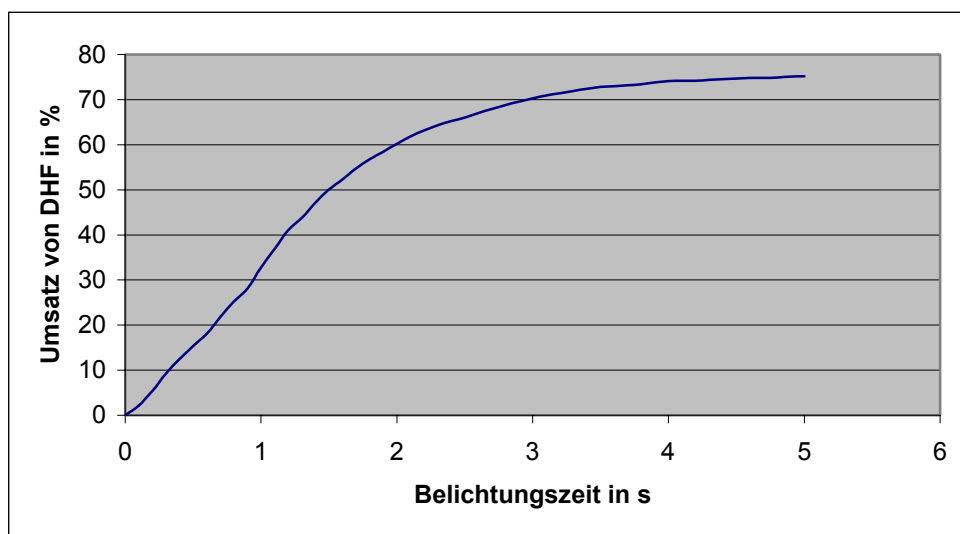


Abb. 68 Photoinduzierte Polymerisation einer stöchiometrischen Mischung von 2,3-Dihydrofuran und Maleinsäureanhydrid in Substanz mit 0.1 Mol-% Lucerin TPO.

8.2.2 Einfluß von Luftsauerstoff

Wie bekannt ist ^[145], inhibiert Luftsauerstoff auch diese Art von Polymerisationen. Sauerstoff als Biradikal fängt dabei die initiiierenden und die propagierenden Radikale teilweise ab, so dass ein deutlicher Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten ist. Vergleicht man die Polymerisation des gezeigten 2,3-Dihydrofuran-Maleinsäureanhydrid-Systems mit und ohne Sauerstoff, so ist nach einer Belichtungszeit von 5 Sekunden nur ein Umsatz von 66% bei Sauerstoffatmosphäre zu beobachten. Das entspricht einem Unterschied von 9%, der durch den Luftsauerstoff unter sonst gleichen Bedingungen hervorgerufen wird. Denselben Effekt kann man auch im Falle klassischer radikalischer Polymerisationen von Acrylatsystemen mit diesem Photoinitiator beobachten. Jedoch zeigt sich hier ein deutlich größerer Unterschied der Polymerisationsgeschwindigkeit, teilweise ist die Polymerisation von Acrylatsystemen unter Luftsauerstoff bis zu einer Zehnerpotenz langsamer als ohne Sauerstoff ^[145].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Donor-Akzeptor-System aus 2,3-Dihydrofuran und einem elektronenarmen Olefin eine mögliche Alternative zu Acrylatbeschichtungen sein könnte. Acrylate finden sehr häufig Anwendung als UV-härtbare Beschichtungen. Großer Vorteil dieser Donor-Akzeptor-Systeme ist deren geringe Sensibilität gegenüber Luftsauerstoff. Durch gezielte Wahl der Vernetzer und der Versuchsbedingungen können diese Systeme sehr wohl auf dieselben Eigenschaften gebracht werden, wie vergleichbare Acrylatsysteme. Da der Preis dieser Systeme aber deutlich höher als bei Acrylatsystemen sein dürfte, können diese Systeme nur dort Anwendung finden, bei denen der Monomerpreis eine untergeordnete Rolle spielt. Schnell trocknende Beschichtungen oder negative Photoresists in der Microlithographie könnten solche Anwendungen sein.

Die gleichen Systeme können auch mittels gezielter Einstrahlung von monochromatischen UV-Licht polymerisiert werden. Jedoch ist die Belichtungsdauer von teilweise mehreren Stunden, wie man aus Tabelle 15 entnehmen kann, für eine industrielle Anwendung deutlich zu lange. Interessant sind diese Systeme trotzdem, da sie keinen Initiator enthalten und somit eine deutlich höhere Langzeitstabilität aufweisen sollten als vergleichbare Polymere, die mit Photoinitiator polymerisiert wurden. Es wurden einmolare Lösungen von allen Monomeren in Methylenchlorid gebildet. Es werden dann 1:1-Mischungen von der 2,3-Dihydrofuranlösung

mit dem elektronenarmen Olefin hergestellt. Die Belichtung dieser Lösungen erfolgt mit Hilfe eines Monochromators. Das Licht wird exakt beim Maximum der Charge-Transfer-Bande eingestrahlt. Die Intensität ist allerdings mit ca. 20 mW/cm² sehr gering. Diese geringe Intensität ist auch der mögliche Grund für die sehr langsame Polymerisation.

Tabelle 15 Spontane und photoinduzierte Polymerisation von Charge-Transfer-Komplexen.

CTC	Polymerisationstyp	Zeit (min)	Umsatz (%)
DHF/Tetracyanoethen	Spontan	30	98
DHF/1,2-Dicyanoethen	Photo	360	25
DHF/Fumarsäuredinitril	Photo	420	20
DHF/Dimethylfumarat	Photo	600	12
DHF/Maleinsäureanhydrid	Photo	215	40
DHF/N-Phenyl-maleimid	Photo	110	54

Die gleichen Polymerisationen wurden auch mit Lucerin TPO durchgeführt. Es wurde ebenfalls eine äquimolare Mischung aus 2,3-Dihydrofuran und dem elektronenarmen Olefin in Methylenechlorid hergestellt und anschließend photochemisch initiiert. Die Polymerisationen wurden alle innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen, d.h. es wurde ein vollständiger Umsatz erreicht. Die Polymere sind alternierend aufgebaut.

9 Ringöffnende Metathese Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran

9.1 Mechanismus der Olefin-Metathese

CALDERON erkannte 1972, daß Olefin-Disproportionierung und Metathese-Polymerisation ein gemeinsames Reaktionsprinzip zugrunde liegt und fasste beide unter dem Begriff Olefin-Metathese zusammen^[146]. Zuvor hatte er bereits 1968 für die Metathese acyclischer Olefine die Doppelbindungen als reaktive Zentren identifizieren können: Bei der Umsetzung von d_8 -2-Buten mit 2-Buten erhielt er als Produkt ausschließlich d_4 -2-Buten, der Bruch einer Einfachbindung konnte somit ausgeschlossen werden^[147].

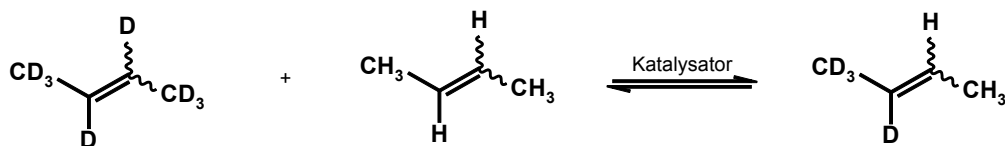


Abb. 69 Kreuzmetathese von d_8 -2-Buten und 2-Buten.

MOL *et al.* erhielten bei der Umsetzung von $\text{CH}_2=^{14}\text{C}\text{HCH}_3$ an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten mit CALDERONS Befunden übereinstimmende Ergebnisse: Die gesamte Aktivität fand sich, wie im Falle eines Bruchs der Doppelbindungen zu erwarten, in der 2-Butenfraktion^[148].

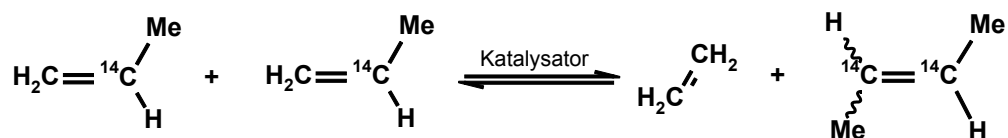


Abb. 70 Disproportionierung von ^{14}C -markiertem Propen.

Ein analoger Beweis für die Ringöffnende Metathese-Polymerisation gelang 1971 DALL'ASTA und MOTRONI: Bei der Ozonolyse eines Copolymeren aus 1-¹⁴C-Cyclopenten und Cycloocten konnten sie nach einer reduzierenden Aufarbeitung Radioaktivität ausschließlich in der C₅- Fraktion nachweisen. Beim Bruch der zu den Doppelbindungen benachbarten Einfachbindungen hätte isotopenmarkiertes C₈-Diol gefunden werden müssen (siehe Abb. 71)^[149]. Die Möglichkeit der Spaltung einer anderen Bindung war bereits zuvor ausgeschlossen worden^[150].

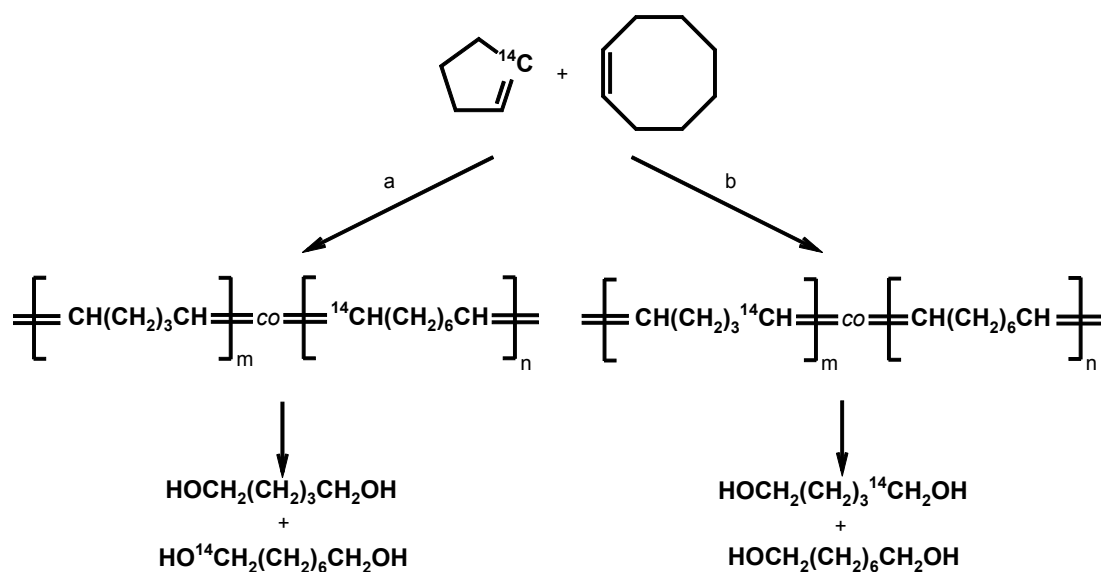


Abb. 71 Nachweis der Doppelbindungen als reaktiven Zentren bei der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation; a: Bruch der vicinalen Einfachbindungen; b: Bruch der Doppelbindungen.

In den ersten für den Reaktionsverlauf der Metathese aufgestellten Theorien wurde ein sogenannter Vier—Zentren-Mechanismus postuliert: Die Olefine koordinieren paarweise an das aktive Metallzentrum und tauschen unter Bruch der Doppelbindungen Alkylidengruppen aus^[146,151,152,153].

CHAUVIN und HÉRISSON fanden allerdings 1970, dass die Produktverteilung bei der Kreuzmetathese von Cyclopenten und 2-Penten nicht über einen solchen paarweisen Mechanismus erklärt werden kann. Bereits bei kleinen Umsätzen erhielten sie die Verbindungen **A**, **B**, **C** und ebenso ihre höheren Homologen in einem molaren Verhältnis von 1 : 2 : 1; nach einem einfachen paarweisen Mechanismus wäre zunächst nur **B** als Produkt zu erwarten (siehe Abb. 72).^[154]

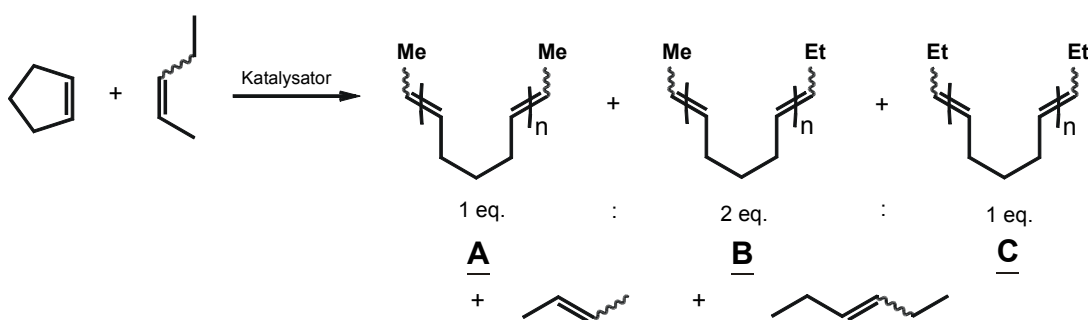


Abb. 72 Von CHAUVIN und HÉRISSON nachgewiesene Produkte und molare Verhältnisse bei der Kreuzmetathese von Cyclopenten und 2-Penten; $n = 1, 2, 3$.

Als Alternative schlugen sie eine Beteiligung von Metallcarbenkomplexen als aktiven Intermediaten vor. Dieser sogenannte Metallacyclobutanmechanismus ist heute in leicht abgewandelter Form allgemein anerkannt: Das Olefin koordiniert zunächst an einen Metallalkylydenkomplex, der entstehende π -Komplex lagert zum Metallacyclobutan um, dieses zerfällt unter Rückbildung eines Carbenkomplexes.^[154,155]

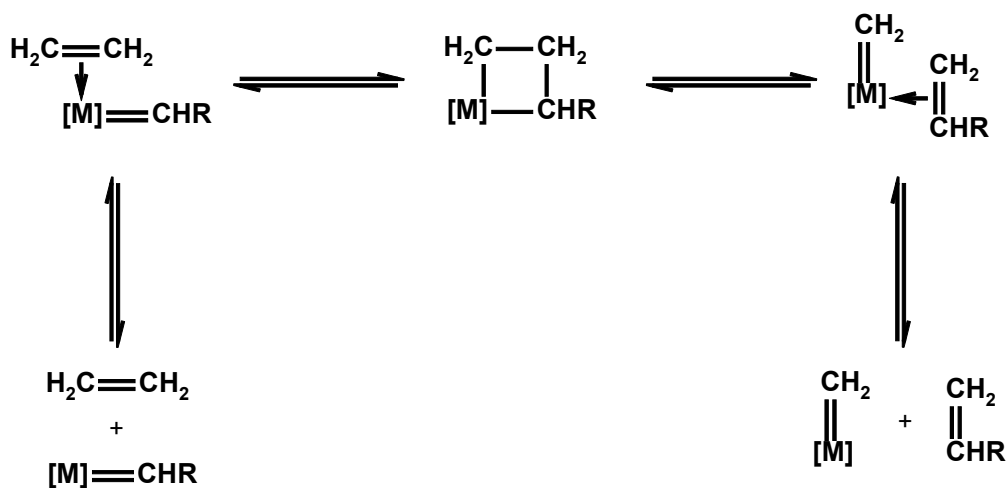


Abb. 73 Metallacyclobutanmechanismus.

Für den Metallacyclobutanmechanismus spricht weiterhin, dass bei Metathese-Polymerisationen bereits bei kleinen Umsätzen hochmolekulare Polymere entstehen^[156]. Für ein Stufenwachstum, d.h. im Falle eines einfachen Vier-Zentren-Mechanismus wären zunächst Oligomere zu erwarten. Diese rasche Bildung polymerer Produkte kann unter bestimmten

Annahmen zwar auch über einen Vier-Zentren-Mechanismus erklärt werden, doch gelang es KATZ *et al.*, diese Möglichkeit auszuschließen^[146,153-154,157].

Ein weiteres Indiz ist die hohe katalytische Aktivität molekular definierter Übergangsmetallcarbenkomplexe in der Olefin-Metathese: Nachdem DOLGOPLOSK bereits 1974 die Wirksamkeit von Metallalkylidenkomplex-generierenden Diazoverbindungen^[158] als Cokatalysatoren nachgewiesen hatte, konnte KATZ 1976 zeigen, dass mit dem von CASEY dargestellten, definierten Wolframcarbenkomplex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ ^[159] Metathese-Polymerisationen durchgeführt werden können^[160].

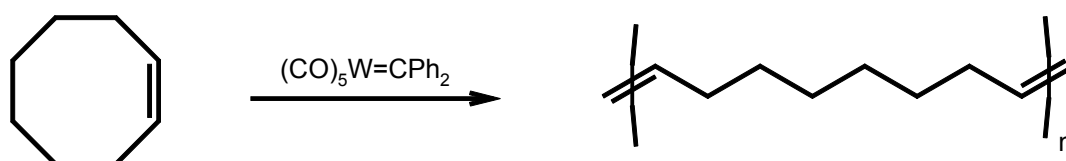


Abb. 74 Metathese-Polymerisation mit einem definierten Übergangsmetallcarbenkomplex.

In der Folge gelang dann die Synthese weiterer hochaktiver definierter Metathese-Initiatoren auf Basis von Carbenkomplexen und die strukturelle Charakterisierung zahlreicher von der Theorie geforderter Intermediate, wie Olefin-Metallalkylidenkomplexen und Metallacyclobutanen^[161,162,163].

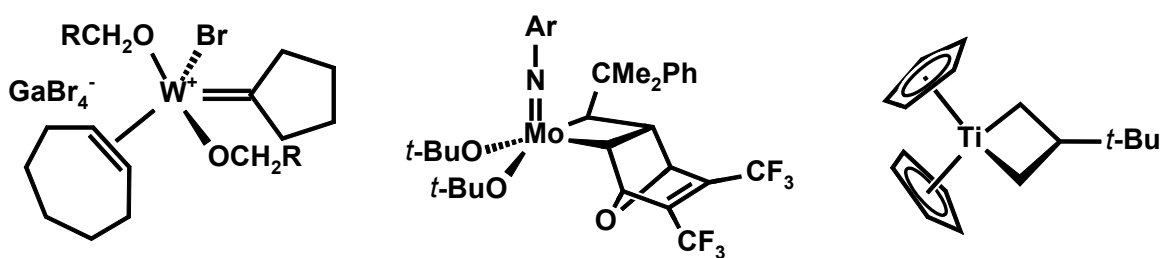


Abb. 75 Strukturell charakterisierte Metathese-Intermediate: ein Cyclohepten-Wolframalkyliden- π -Komplex und zwei Metallacyclobutankomplexe. R = *t*-Bu; Ar = 2,6-Diisopropylphenyl.

9.2 Metathesereaktionen – Überblick

Die Olefin-Metathese besitzt eine nur niedrige Aktivierungsbarriere und im Falle sterisch nicht gehinderter, acyclischer Alkene lediglich geringe Wärmetönung. Im thermischen Gleichgewicht liegen daher Gemische von Edukten und Produkten vor. Über eine geeignete Reaktionsführung, z.B. durch ständige Entfernung einer Komponente aus dem Reaktionsgemisch, ist es jedoch meist möglich, eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindungen zu erreichen.

Bei gespannten cyclischen Olefinen hingegen liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Polymere. Dieser Effekt wird bei der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation ausgenutzt. Polymere können allerdings auf metathetischem Wege nicht nur über eine Ringöffnende Metathese-Polymerisation dargestellt werden; alternativ besteht auch die Möglichkeit zur Acyclischen Dien-Metathese (ADMET), einer erst seit wenigen Jahren intensiv untersuchten Reaktion zur Polymerisation terminaler Diene. Dabei wird das Gleichgewicht durch Entfernung des während der Umsetzung frei werdenden Ethens im Vakuum auf die Seite der makromolekularen Produkte verschoben. Bei ADMET erhält man somit ein Stufenwachstum, während ROM-Polymerisationen über ein Kettenwachstum verlaufen. Um hohe Molmassen erreichen zu können, müssen daher für ADMET geeignete Katalysatoren über lange Standzeiten und hohe katalytische Aktivität gegenüber acyclischen Doppelbindungen verfügen, zumal bei terminalen Olefinen eine unproduktive Metathese meist stark bevorzugt ist. Interessant wird ADMET vor allem infolge der Möglichkeit, Polymere mit hohen Molmassen und/oder interessanten Strukturen auf einfachem Wege aus den synthetisch relativ leicht und kostengünstig zugänglichen α,ω -Dienen darzustellen.^[164,165]

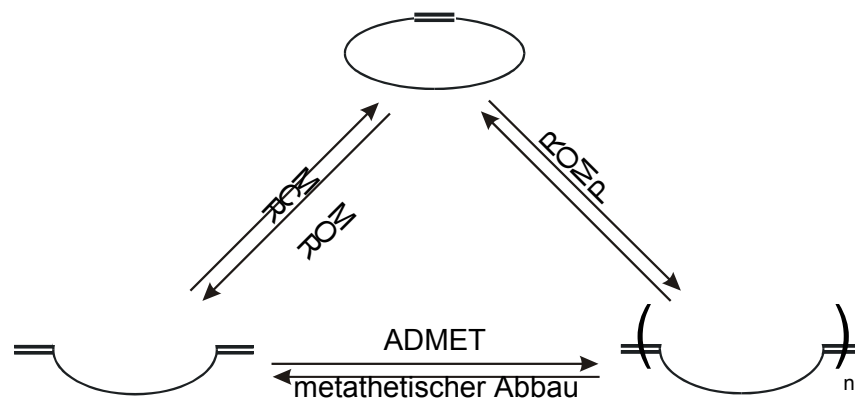


Abb. 76 Metathese cyclischer Olefine – schematischer Überblick (RCM = ring-closing metathesis, ROM = ring-opening metathesis, ADMET = acyclic diene metathesis, ROMP = ring-opening metathesis polymerization).

9.2.1 Die Ringöffnende Metathese-Polymerisation

Die treibende Kraft der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation ist die Öffnung der gespannten Ringe. Da bei der Polymerisation die Teilchenzahl stark abnimmt, muss – gemäß $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ – das positive ($-T \cdot \Delta S$) durch ein negatives $-\Delta H$ kompensiert werden. Für Olefine mit geringer Ringspannung erhält man daher in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht Mischungen von Polymeren und Monomeren^[166]. Die thermodynamischen Parameter der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation verschiedener monocyclischer Olefine sind in Tabelle 20 aufgeführt. Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, dass nur bei der Polymerisation von Cyclohexen ein positives ΔG° vorliegt; durch Übergang zu ausreichend tiefen Temperaturen konnte aber auch dieses Monomer metathetisch zumindest oligomerisiert werden^[167].

Tabelle 16 Thermodynamische Parameter der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation verschiedener flüssiger Monomere zu festem, amorphem Polymer bei 25 °C.

Monomer	Konfiguration der Doppelbindungen im Polymer	$-\Delta H^0$ [kJ/mol]	$-\Delta S^0$ [J/(K mol)]	ΔG^0 [kJ/mol]
Cyclopenten	<i>Cis</i>	16	46	-2,3
	<i>Trans</i>	20	46	-6,3
Cyclohexen	<i>Cis</i>	-2	31	6,2
	<i>Trans</i>	2	28	7,3
Cyclohepten	<i>Cis</i>	16	20	-8,0
	<i>Trans</i>	20	17	-14,0
Cycloocten	<i>Cis</i>	20	2	-19,0
	<i>Trans</i>	22	2	-20,0
1,5-Cyclooctadien	<i>Cis</i>	25	5	-19,0
	<i>Trans</i>	33	5	-24,0

Charakteristikum aller ROM-Polymere ist das hochungesättigte Rückgrat, was zum einen eine hervorragende (Co-)Vulkanisierbarkeit zur Folge hat und polymeranalogue Umsetzungen ermöglicht, zum anderen aber meist zu einer geringen Alterungsbeständigkeit der Polymeren führt. Die Konfiguration der jeweils gebildeten Doppelbindung ist dabei, wie Abbildung zeigt, bereits auf der Stufe des Metallacyclobutans festgelegt.

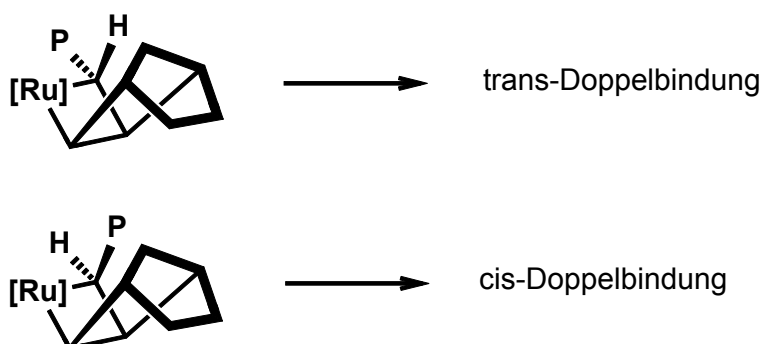


Abb. 77 Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen bei der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation; P = wachsende Polymerkette.

Die bei Ringöffnenden Metathese-Polymerisationen häufig zu beobachtende Bildung makrocyclischer Nebenprodukte kann über einen *back-biting*-Mechanismus erklärt werden^[168]. Das Ausmaß der Makrocyclenbildung hängt dabei stark vom verwendeten Katalysator, sowie dem jeweiligen Monomer und dessen Konzentration ab^[169,170]. Bei starker sterischer Abschirmung der Polymerhauptkette, z.B. bei Polynorbornenen, ist sie häufig geringer oder kann auch gänzlich ausbleiben^[171].

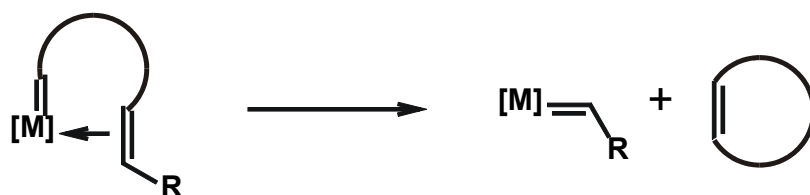


Abb. 78 Bildung cyclischer Nebenprodukte durch *back-biting*.

Die meisten bisher publizierten Arbeiten über ROMP beschäftigen sich mit der Polymerisation von Norbornenen und 7-Oxa-norbornenen. Dies liegt zum einen an der hohen Ringspannung und Reaktivität dieser Monomeren, zum anderen an der leichten synthetischen Zugänglichkeit einer Vielzahl funktionalisierter Derivate über DIELS-ALDER-Reaktionen. Da polare funktionelle Gruppen, Sauerstoff und Feuchtigkeit bei Verwendung Ruthenium-basierender Katalysatoren erstaunlich gut toleriert werden, können zahlreiche funktionalisierte Polymere dargestellt werden. Über Metathese-Polymerisationen wurden so unter anderem Polymere mit Carbonsäure-, Nitril-, Ester-, Alkohol- und Carbonylsubstituenten dargestellt^[172]. Unter bestimmten Voraussetzungen sind sogar Polymerisationen in Wasser möglich. Auch lebende Polymerisationen sind mit geeigneten Katalysatoren wie den SCHROCK-Systemen möglich, und es wurden Sternpolymer-^[173], Blockcopolymer-^[174] und Telechelsynthesen^[175] beschrieben. Wichtig ist hierbei, dass es weder zu *back-biting* noch zu Kreuzmetathesereaktionen mit anderen bestehenden Polymerketten kommt, d.h., dass die Reaktivität des Katalysators gegenüber acyclischen Doppelbindungen möglichst gering ist.

ROM-Polymere wurden unter anderem für stationäre Phasen^[176,177], Seitenketten-flüssigkristalline Polymere^[178], Hochtemperaturpolymere^[179], Keramikprecursoren und Superabsorber^[180] verwendet.

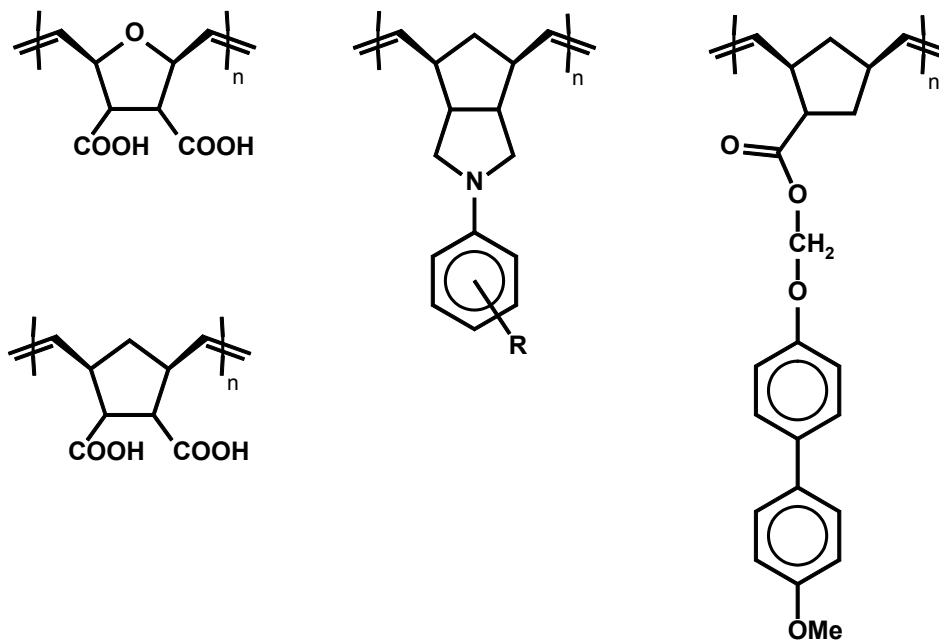


Abb. 79 Funktionspolymere via ROMP: links unten: Ionentauscher, Flockungshilfsmittel; links oben: nach Vernetzung: Superabsorber; mitte: Hochtemperaturpolymer; R = H, F, Cl, Br, I; rechts: Seitenketten-flüssigkristallines Polymer.

9.3 ROM-Polymerisation funktionalisierter 2,3-Dihydrofuran-Derivate

Der wesentliche Vorteil von Metathesekatalysatoren auf Ru-Basis ist ihre hervorragende Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen und ihre stark verminderte Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff- und Feuchtigkeitseinflüssen.

Diese Robustheit, gepaart mit hoher katalytischer Aktivität, ist die Basis des großen Erfolges des GRUBBS-Katalysators. 2,3-Dihydrofuran wurde bisher noch nicht erfolgreich mit einem definierten Metathesekatalysator zur ringöffnenden Polymerisation gebracht. Die einzigen, die bisher 2,3-Dihydrofuran ringöffnend polymerisiert haben sind Bastelberger et al. ^[89] jedoch mit einem klassischem Metathesekatalysator (WOCl_3).

Zyklische Vinylderivate, wie 2,3-Dihydrofuran reagieren mit Grubbs-Katalysatoren unter Öffnung des Ringes, wie man es in Abb. 80 sehen kann.

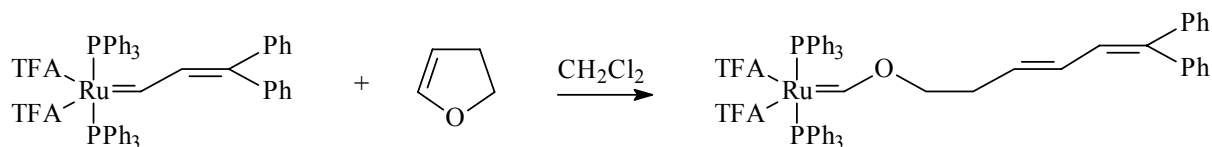


Abb. 80 Reaktion von Bis(trifluoroacetat)bis(triphenylphosphin)rutheniumalkyliden mit 2,3-Dihydrofuran

Man kann das neu gebildete Carben auch gut NMR-spektroskopisch untersuchen. Grubbs et al. fanden zwei gleich große Triplett-Resonanzen bei 14.49 ppm ($J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz) und 14.55 ppm ($J_{\text{HP}} = 4.9$ Hz) die dem Carbenproton zugeordnet wurden. Es konnte allerdings mit diesem Katalysatorsystem keine Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran beobachtet werden.

Neuere Grubbs-Katalysatoren, wie z.B. Tricyclohexylphosphine[1,3bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden]]benzylidene]ruthenium(IV)dichloride (Abb. 81) sind jedoch sehr wohl in der Lage 2,3-Dihydrofuran mit guten Ausbeuten zu polymerisieren.

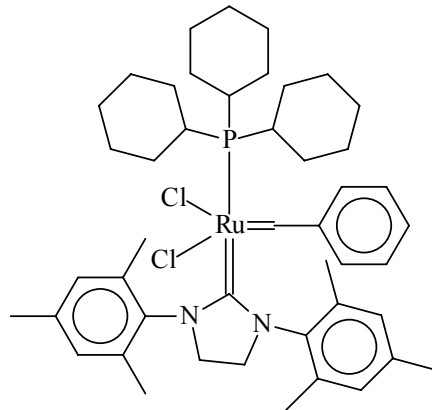


Abb. 81 Tricyclohexylphosphine[1,3bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden]]benzylidene]ruthenium(IV)dichloride

Bei der in Substanzpolymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit dem oben gezeigten Rutheniumkomplex kann nach acht Minuten ein Umsatz von 63% beobachtet werden. Danach ist nur noch ein langsamer Reaktionsverlauf zu beobachten, da die Polymerisation sehr stark diffusionslimitiert wird. Das gebildete Polymer kann sehr gut in gängigen Lösemitteln, wie z.B. Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Chloroform gelöst und für weitere Untersuchungen aus Methanol umgefällt werden.

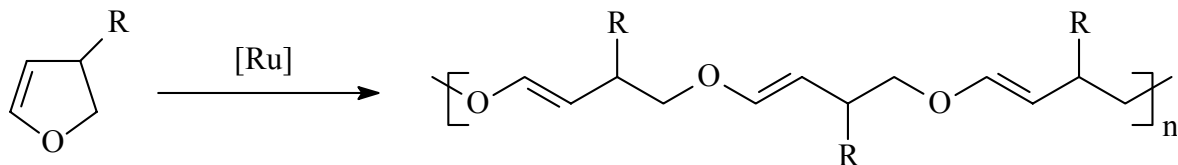


Abb. 82 ROMP von 2,3-Dihydrofuran.

Bei der Bildung des Polymers kann man vier verschiedene Mikrostrukturen unterscheiden. So kann bei jeder Polymerisation eine Verteilung von Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz-, Schwanz-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen beobachtet werden. Wie man in Abb. 83 sehen kann, führen diese verschiedenen Verknüpfungen zu verschiedenen Mikrostrukturen.

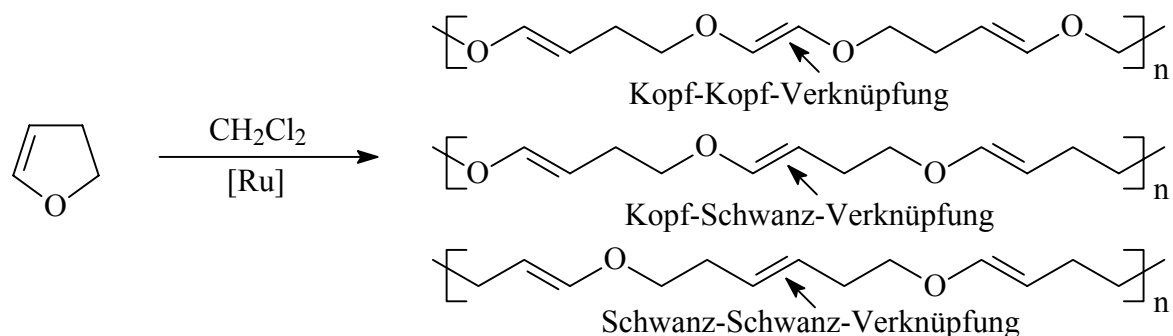


Abb. 83 Mögliche Mikrostrukturen von durch Metathese gebildetes Polymer von 2,3-Dihydrofuran.

Die genaue Zuordnung der Protonensignale erwies sich als ziemlich schwierig. Um genauere Aussagen über das System machen zu können, müssten allerdings noch weitere Versuche durchgeführt werden.

Man kann sicherlich mit Hilfe verschiedener Katalysatoren und verschiedener Reaktionsbedingungen diese Mikrostruktur gezielt verändern, so wie es am Beispiel von Norbonen von Frenzel ^[181] gezeigt wurde.

Das Polymer zeigte sehr interessante thermische Eigenschaften. So konnte ein T_g -Wert von 63°C und eine Zersetzungstemperatur von 283°C festgestellt werden. Das Polymer ist jedoch nicht sehr einfach zu handhaben, da sehr leicht eine thermische Vernetzung eintritt und das Polymer völlig vergelt und somit nicht mehr verarbeitet werden kann. So kann davon ausgegangen werden, dass bei der DSC-Messung auch eine teilweise Vernetzung eintrat und es sich nicht um reines unvernetztes Polymer bei der Zersetzungstemperatur handelte.

Das Polymer konnte auf drei verschiedene Weisen gezielt zur Vernetzung gebracht werden. Es gibt die Möglichkeit das Polymer einfach thermisch zu erhitzen und es findet eine langsame Aushärtung des Polymers über einen radikalischen Mechanismus statt. Es kann aber auch eine gezielte Vernetzung mit radikalischen und kationischen Initiatoren die Vernetzung sehr schnell herbeigeführt werden. In jedem Fall entsteht ein Polymer das völlig vernetzt ist, und dadurch nicht mehr weiter mit Standardmethoden untersucht werden kann.

Die Polymerisation kann natürlich nicht nur in Substanz, sondern auch in Lösung durchgeführt werden. Als Lösemittel eignete sich Dichlormethan.

Für diese Versuche wurde ein relativ niedriges molares Monomer/Katalysator-Verhältnis von 200 gewählt, um so eine ausreichende Löslichkeit der Polymere sowie eine niedrige Viskosität der Lösungen für die GPC- und NMR-Analytik zu gewährleisten.

Es wurden zwei Monomersysteme untersucht: 2,3-Dihydrofuran und 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran. Jede Polymerisation wurde gaschromatographisch mittels Headspace-Verfahren verfolgt. Da jedoch die Polymerisation bei 40°C schon nach 45 Minuten (2,3-Dihydrofuran) und 60 Minuten (3-Phenyl-2,3-dihydrofuran) beendet waren, konnte auf diesem Weg keine kinetische Kurve dargestellt werden. Denn aus drei, bzw. vier Messpunkten bedingt durch die GC-Meßzeit, kann noch keine Kinetik bestimmt werden. Aber es konnte gezeigt werden, dass 2,3-Dihydrofuranderivate sich sehr schnell metathetisch umsetzen lassen. Die erhaltenen GPC-Ergebnisse stimmen sehr gut mit den eingestellten Molmassen überein. So konnte für 2,3-Dihydrofuran ein M_n von 12300 g/mol bei einem erwarteten M_n von 14000 g/mol und bei 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran 25100 g/mol bei einem erwarteten Wert von 29200 g/mol erhalten werden. Die Verschiebung zu niedrigeren Molmassen kann man auf Übertragungsreaktionen und einen Back-biting-Mechanismus zurückführen.

Tabelle 17 Ergebnisse der ringöffnenden Metathese-Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran.

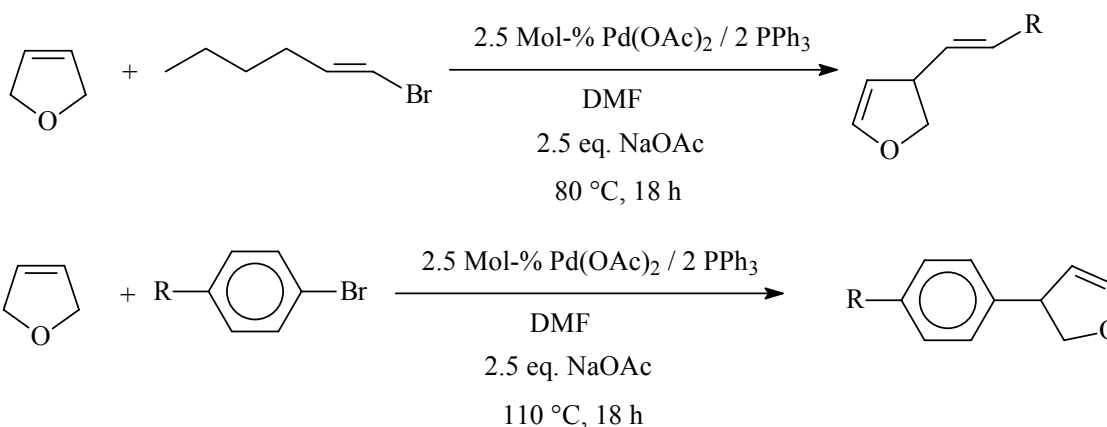
Monomer	Monomer [mol]	Initiator [mol]	M_n [g/mol]	T_g [°C]	T_z [°C]	PDI
2,3-Dihydrofuran	0.01	$5 \cdot 10^{-5}$	12300	63	283	1.8
3-Phenyl-2,3-dihydrofuran	0.01	$5 \cdot 10^{-5}$	25100	102	264	1.9

10 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Synthese von neuen 2,3-Dihydrofuranderivaten mittels Heck-Reaktion und anschließender kationischer Polymerisation dieser Monomere sowie Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Polymere.

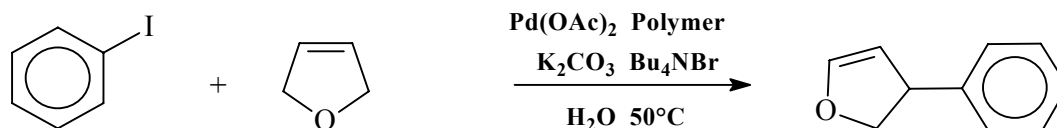
Die der Heck-Reaktion folgende, 1988 von Larock ^[182, 183] beschriebene Synthese aus Iodbenzol und 2,5-Dihydrofuran, verläuft prinzipiell zwar mit guter Ausbeute, jedoch ist eine lange Reaktionszeit notwendig. Diese Reaktion wurde bezüglich Reaktionszeit und Reaktionstemperatur optimiert und die gefundenen Bedingungen auf die Synthesen von Dihydrofuranderivaten übertragen. Es konnten folgende Heck-Reaktionen realisiert werden:

1. Heck-Reaktion mit Bromalkenen
2. Heck-Reaktion mit Bromaromaten



Die oben genannten Reaktionsbedingungen sind nicht sehr umweltfreundlich. Deshalb war es von Interesse, eine Reaktion in Wasser, welches als umweltfreundlichstes und industriell interessantestes Lösemittel gilt, auch für die Industrie als ungemein interessant angesehen werden kann, durch zu führen. Zu diesem Zweck wurde der Katalysator im hydrophoben Teil

eines amphiphilen mizellenbildenden Blockcopolymers immobilisiert. Unter sehr milden Bedingungen konnte die nachfolgende Reaktion, quasi in Wasser erfolgreich durchgeführt werden.



Ebenso konnten difunktionelle Vernetzer mit zwei endständigen 2,3-Dihydrofuran-gruppierungen mit Hilfe der Heck-Reaktion in guten Ausbeuten dargestellt werden.

Alle Monomere konnten kationisch mit Hilfe eines Photoinitiators in Dichlormethan bei Raumtemperatur polymerisiert werden. Die difunktionellen Vernetzer zeigten sehr gute vernetzende Eigenschaften bei ihrer Copolymerisation mit 2,3-Dihydrofuran in Dichlormethan.

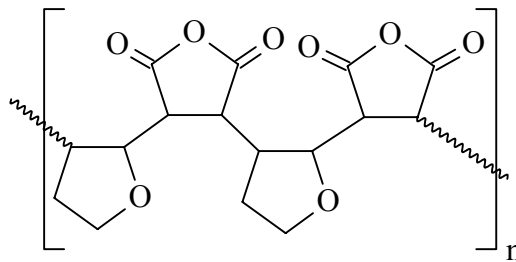
Alle dargestellten monofunktionalen Polymere besitzen ein T_g zwischen 102 °C und 157 °C und die Zersetzungstemperatur variiert im Bereich von 248 °C bis 367 °C. Die Polymere zeigen gute Filmbildungseigenschaften und bilden transparente Filme. Die gute Oberflächenhaftung und die aus analogen Verbindungen zu erwartende gute Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen sowie die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit sollten gute Voraussetzungen für den Einsatz dieser Polymere als Oberflächenbeschichtungen sein.

Desweiteren wurden neue Einsatzmöglichkeiten für 2,3-Dihydrofuran in der Polymerchemie gefunden. Zum einen wurde die Copolymerisation mit anderen Monomeren gefunden und zum anderen wurde die ringöffnende Metathese-Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit einem Grubbs-Katalysator möglich.

Bei den nicht kationisch verlaufenden Copolymerisationen mit anderen Monomersystemen kann man hier zwei Arten unterscheiden.

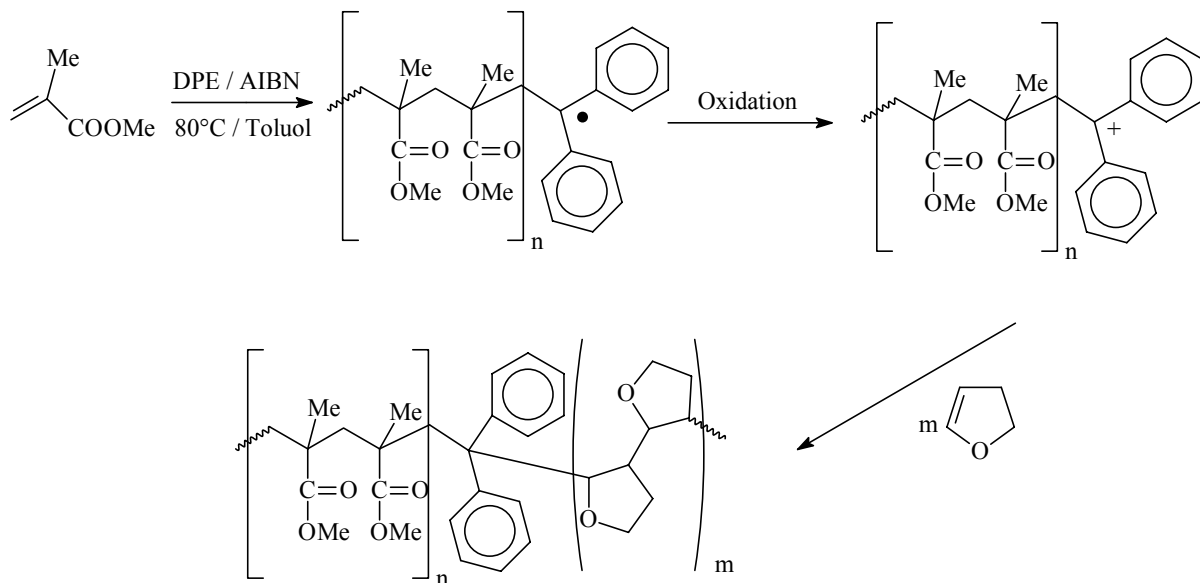
- initiatorfreie Copolymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen
- Kombination von radikalischer und kationischer Polymerisation

Bei der initiatorfreien Copolymerisation von Donor-Akzeptor-Systemen konnten Polymere mit alternierenden Strukturen erhalten werden, die auch sehr interessante Eigenschaften zeigen. Diese Polymere könnten auch als Ersatz für Acrylatsysteme dienen, die in sehr vielen Bereichen eingesetzt werden, wie z.B. Beschichtungen. Diese Donor-Akzeptor-Systeme haben auch den großen Vorteil, dass sie nicht so anfällig gegen Luftsauerstoff sind, wie z.B. Acrylate.



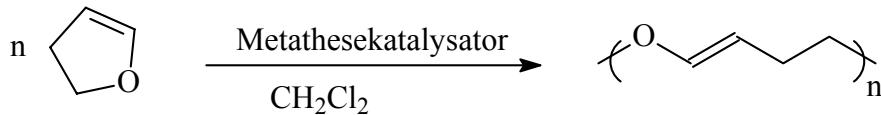
Das in der Abbildung gezeigte Copolymer aus 2,3-Dihydrofuran und Maleinsäureanhydrid kann sehr leicht dargestellt werden. Es besitzt nach saurer Hydrolyse eine sehr große Affinität zu Wasser, so dass an den Einsatz solcher Copolymere als Superabsorber gedacht werden kann.

Eine andere Möglichkeit Copolymere mit 2,3-Dihydrofuran darzustellen, ist die Kombination von radikalischer und kationischer Polymerisation. Auf sehr einfachem Weg konnte eine völlig neue Art von Copolymerisation angewendet werden, bei der neue Copolymere zugänglich sind.



Eine radikalisch gewachsene Kette mit 1,1-Diphenylethen als letzten Baustein wird durch Initiatorradikale in ein Kation überführt, so dass der Anbau des kationisch polymerisierenden Monomers möglich wird. Das Problem dieser Reaktion ist jedoch die kontrollierte und vollständige Oxidation des Radikals zum Kation.

Eine ebenfalls sehr interessante Polymerisationsvariante ist die ringöffnende Metathese Polymerisation. Sie konnte auch auf 2,3-Dihydrofuran angewendet werden. Dabei entstehen lineare Polymere, die sehr einfach durch thermische Energie oder durch Initiatoren vernetzt werden konnten.



Es besteht also eine Vielzahl von Möglichkeiten 2,3-Dihydrofuran in sehr verschiedenen Polymersparten einzusetzen und damit sehr interessante neue Polymere darzustellen.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen oder mit Organometallverbindungen wurden in zuvor evakuierten und ausgeheizten Glasschliffapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt. Für die katalytischen Umsetzungen sind fest verschlossene Druckkolben mit sogenanntem Rettbergventil und Schutzgasanschluss verwendet worden. Im allgemeinen wurde an einer Vakuumanlage gearbeitet, die über zwei Kühlfallen an eine einstufige Drehschieberpumpe (Pfeiffer) angeschlossen war. Als Schutzgas wurde trockener Stickstoff verwendet, der mit aktiviertem Kupfer(I)oxid auf Aluminiumoxid von Sauerstoff befreit, sowie anschließend über Molekularsieb getrocknet wurde.

Die Synthesen erfolgten in verschiedenen standardisierten Rundkolben- und Schlenkrohrapparaturen. Bei Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurden nach den üblichen Verfahren getrocknete Lösungsmittel verwendet. Diese wurden durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluss über den geeigneten Trocknungsmitteln entweder sofort eingesetzt oder über Molekularsieb 4 Å unter Schutzgas aufbewahrt. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 und Eluenten, sowie durch Destillation.

11.2 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Verbindungen

Dünnschichtchromatographie

Zur Anfertigung von Dünnschichtchromatogrammen wurden Fertigfolien „Kieselgel 60 F₂₅₄“ der Fa. Merck mit einer Schichtdicke von 0.25 mm verwendet. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Wärmeﬂußkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde ein Wärmeﬂußkalorimeter vom Typ Perkin Elmer DSC 7 verwendet. Als Heizgeschwindigkeit wurde immer 20 °C/min gewählt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassen sowie der Molmassenverteilung wurde ein Gelpermeationschromatograph vom Typ Waters, Modell 510, mit UV- (Waters Mod. 486 *Tunable Absorbance Detector* ($\lambda = 254 \text{ nm}$)) und RI-Detektor (Waters Mod. 410 *Differential Refractometer*) verwendet. Als Eluent wurde CHCl_3 und als Säulen (Shodex K-802.5, K-804, K-805) verwendet. Die Flussgeschwindigkeit des Lösungsmittels betrug 1 mL/min. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolstandards eingesetzt.

Gaschromatographie

Zur qualitativen Analyse der Reaktionsprodukte katalytischer Reaktionen wurde ein Gaschromatograph GC 5890 A mit massenselektivem Detektor MS 5970 B der Fa. Hewlett Packard verwendet. Die Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule vom Typ HP-1.

Quantitative Analysen flüssiger Reaktionsmischungen wurden mittels eines HP 6890 Gaschromatographen (Fa. Hewlett Packard) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Zur Trennung kam eine Kapillarsäule vom Typ HP-5 zum Einsatz.

Thermogravimetrie (STA)

Zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit wurden die Polymere mittels einer Thermowaage vom Typ Polymer Laboratories STA 1500 H untersucht. Es wurde jeweils ein Temperaturanstieg von 10 °C/min gewählt.

UV-Lampe + Monochromator

Für die Initiierung mit Photoinitiatoren wurde eine Quecksilber-Xenon-Hochdruckdampfampe vom Typ Ushio UXM 200 H verwendet. Die Probe befand sich in einem Abstand von 20 cm zur Lampe bei einer Lichtintensität von 400 mW/cm². Zur Darstellung eines möglichst schmalbandigen UV-Lichts wurde ein Monochromator verwendet. Die Lichtintensität verringerte sich dabei auf ca. 25 mW/cm².

Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Zur Aufnahme des Infrarotspektrums wurde die Probe mit Kaliumbromid verrieben und gepreßt oder ein Film auf Natriumbromidscheiben hergestellt und ein Differenzspektrum gemessen. Die Messung wurde an einem Bruker IFS 55 (FT-IR) Spektrometer durchgeführt. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen [cm⁻¹] angegeben.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektroskopische Charakterisierung von Reaktionsprodukten katalytischer Reaktionen erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard (HP 5890A) mit massenselektivem Detektor (HP 5970 B).

Als Säule wurde die Kapillarsäule HP-1 (*crosslinked-methyl-silicone-gum*, 0,2 mm Innendurchmesser, 25 m Länge) und als Trägergas Helium (Kopfdruck 7×10³ Pa) verwendet. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte über die jeweiligen Signale der Molekülonen, die Retentionszeiten und durch Vergleich mit einer Spektrenbibliothek.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Aufnahme der eindimensionalen FT-Kernresonanzspektren diente ein Bruker ARX 300-Kernresonanzspektrometer. Die Meßfrequenzen betragen ¹H 300.13 MHz, ¹³C 75.48 MHz. Die NMR-Spektren wurden im allgemeinen in hochreinen, perdeutierten Lösemitteln (Fa.

Deutero GmbH) bei Raumtemperatur (RT) aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Konvention in ppm. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$) als interner Standard verwendet.

Zu den NMR-Signalen werden die Signalmultiplizität, das Integral und die Zuordnung angegeben. Zur Kennzeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s, Singulett; d, Dublett; dd, Dublett von Dublett; t, Triplett; td, Triplett von Dublett; q, Quartett; qd, Quartett von Dublett; quin, Quintett; m, Multipllett. Die in der graphischen Darstellung der jeweiligen Verbindung verwendete Numerierung bezieht sich auf die Zuordnung der Signale und nicht auf die korrekte Nomenklatur nach IUPAC.

11.3 Reagenzien

Die verwendeten absoluten Lösemittel wurden von der Fa. Aldrich bezogen und über Molekularsieb 4 Å unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Zur Darstellung metallorganischer Ausgangsverbindungen und zur Durchführung der Katalysen ist die Qualität der handelsüblichen Chemikalien der Firmen Aldrich, Fluka, Merck und ABCR im allgemeinen ausreichend. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lediglich die als Basen eingesetzten Amine sowie die Lösemittel N,N-Dimethylacetamid (DMAc) und N,N-Dimethylformamid (DMF), sowie 2,5-Dihydrofuran und 2,3-Dihydrofuran wurden über CaH_2 getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Für die Extraktion und säulenchromatographische Reinigung von Reaktionsprodukten katalytischer Reaktionen wurden technische Lösemittel verwendet.

11.4 Arbeitsvorschriften und analytische Daten

11.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion

Unter Stickstoffschutzgasatmosphäre werden in einem Druckkolben die benötigten Mengen an Palladiumkatalysator, Ligand und Co-Katalysator in 150 ml Lösemittel gelöst. Je nach Zusammensetzung bilden sich dabei unterschiedlich intensive, gelbe bis braune Lösungen

aus. Es werden die entsprechende Menge an Halogenaromat, die jeweilig benötigte Menge an Olefin und Base zugegeben. Der Druckkolben wird verschlossen und in ein auf Reaktionstemperatur vorgeheiztes Siliconölbad gegeben, nach der angegebenen Reaktionszeit entfernt man das Ölbad und läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Es werden 200 ml Ether oder Methylenchlorid zugegeben. Der Reaktionsansatz wird über Celite der Fa. Fluka gefiltert. Das Filtrat wird anschließend mit 2 n HCl, gesättigter NaHCO₃ und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung extrahiert. Die organische Phase wird mittels Magnesiumsulfat getrocknet, und das in der Lösung noch vorhandene Palladium wird mit Aktivkohle noch weiter entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum oder säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Hexan/Tetrahydrofuran-Mischung) gereinigt.

11.4.2 3-Phenyl-2,3-dihydrofuran

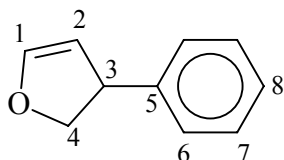
Gemäß AAV werden 15.7g (0.1 mol, 1.0 äq.) Brombenzol, 36.1 ml (0.5 mol, 5 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 9.8g (0.12 mol, 1.2 äq.) Natriumacetat, 32.2g (0.1 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.56g (0.0025 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 1.31g (0.005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 150 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation des Rohproduktes erhält man eine farblose Flüssigkeit. Die Nebenprodukte konnten über GC/MS-Analytik nachgewiesen werden.

Ausbeute: 9.9 g (0.068 mol), 68.3 % .

MG: 146.19 g/mol (C₁₀H₁₀O).

Siedepunkt: 91 °C (0.5 Pa)

R_f-Wert: 0.81 (Hexan / THF 5:1).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):

$\delta = 4.11$ (m, 2H, H-4), 4.58 (t, 1H, H-3), 5.03 (dd, 1H, H-2); 6.41 (d, 1H, H-1); 7.17 – 7.32 (m, 5H, H-6, H-7, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 48.51$ (C-3); 79.97 (C-4); 105.06 (C-2); 126.05 (C-8); 127.89 (C-7); 128.06 (C-6); 129.25 (C-5); 147.05 (C-1).

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3080, 3061, 3027, 2886, 1689, 1613, 1453, 1137, 1059, 921, 757, 727, 700, 526$.

GC/MS : 146 [M^+], 115, 91, 78, 51, 39, 18.

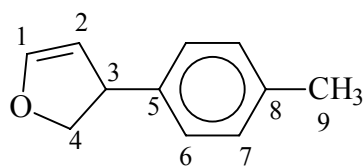
11.4.3 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-toluol

Gemäß AAV werden 3.5 g (0.02 mol, 1.0 äq.) 4-Bromtoluol, 7,2 ml (0.1 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 5.9 g (0.06 mol, 3.0 äq.) Kaliumacetat und 0.112 g (0.005 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat sowie 0.262 g (0.01 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 150 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.3 g (71 %; GC/MS).

MG: 160.21 g/mol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$)

R_f -Wert: 0.78 (Hexan / THF 10:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):

$\delta = 4.11$ (m, 2H, H-4), 4.58 (t, 1H, H-3), 5.03(dd, 1H, H-2); 6.41 (d, 1H, H-1); 7.17 – 7.32 (m, 5H, H-6, H-7, H-8).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 48.51$ (C-3); 79.97 (C-4); 105.06 (C-2); 126.05 (C-8); 127.89 (C-7); 128.06 (C-6); 129.25 (C-5); 147.05 (C-1).

GC/MS : 160 [M^+], 145, 115, 91, 77, 63, 39, 29, 18.

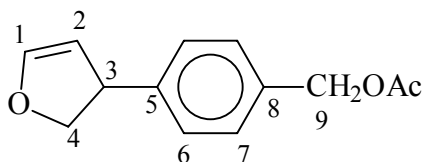
11.4.4 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat

Gemäß AAV werden 5.0 g (0.02 mol, 1.0 äq.) 4-Brombenzylbromid, 7.0 ml (0.1 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 4.1 g (0.034 mol, 2.5 äq.) Natriumacetat, 6.1 g (0.02 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.076 g (0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.173 g (0.05 äq.) Triphenylphosphan in 150ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Es konnte jedoch nicht das zu erwartende Benzylbromidderivat erhalten werden, da in DMF die Acetat-Gruppe ein stärkeres Nukleophil ist als die Bromid-Gruppe, so daß als Hauptprodukt 4-Benzylacetat anfiel. Nach säulenchromatographischer Trennung fiel dieses Produkt als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 2.8 g (12.7 mmol), 65.3 % (GC/MS).

MG: 218.25 g/mol ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$).

R_f -Wert: 0.68 (Hexan/THF 2:1).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):

$\delta = 1.43$ (s, 2H, H-9); 2.08 (s, 3H, H-11); 4.14 (m, 2H, H-4), 4.62 (t, 1H, H-3), 5.05 (dd, 1H, H-2); 6.51 (d, 1H, H-1); 7.23 (d, 2H, H-7); 7.32 (d, 2H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 30.70$ (C-11); 48.54 (C-3); 66.43 (C-9); 77.86 (C-4); 104.86 (C-2); 126.05 (C-8); 129.08 (C-7); 134.86 (C-6); 144.75 (C-5); 147.72 (C-1); 171.20 (C-10).

GC/MS : 218 [M^+], 176, 158, 147, 129, 115, 91, 77, 69, 43, 29, 18.

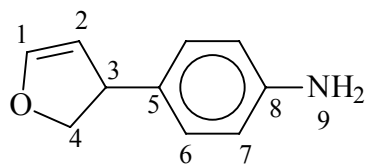
11.4.5 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-anilin

Gemäß AAV werden 3.4 g (0.02 mol, 1.0 äq.) 4-Bromanilin, 7.2 ml (0.10 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 4.1 g (0.05 mol, 2.5 äq.) Natriumacetat, 6.4 g (0.02 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.415 g (0.025 äq.) Palladacyclus in 150 ml DMF bei 110°C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten werden. Die Nebenprodukte konnten über GC/MS-Analytik nachgewiesen werden.

Ausbeute: 1.4 g (10.5 mmol), 43.7 % (GC/MS)

MG: 161.20 g/mol ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$)

R_f -Wert: 0.74 (Hexan / THF 1:1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):

$\delta = 3.55$ (s, 2H, H-9); 4.07 (m, 2H, H-4), 4.57 (t, 1H, H-3), 5.02 (dd, 1H, H-2); 6.47 (d, 1H, H-1); 6.61 (d, 2H, H-6); 6.98 (d, 2H, H-7).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 47.22$ (C-3); 77.75 (C-4); 105.08 (C-2); 128.58 (C-7); 128.06 (C-6); 129.25 (C-5); 145.13 (C-8); 146.01 (1-C).

GC/MS : 161 [M^+], 144, 130, 118, 93, 65, 51, 39, 17.

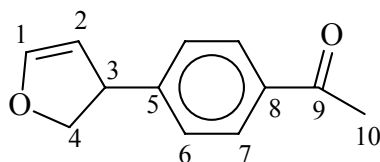
11.4.6 4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-acetophenon

Gemäß AAV werden 4.0 g (0.02 mol, 1.0 äq.) Bromacetophenon, 7.2 ml (0.1 mol, 5 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 4.1 g (0.05 mol, 2.5 äq.) Natriumacetat, 6.4 g (0.02 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.112 g (0.0005 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.262 g (0.001 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 150 ml DMF bei 110°C für 18 h umgesetzt. Mittels GC/MS konnte ein Umsatz von 89.3% festgestellt werden. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.1 g (11.1 mmol), 81.4 % .

MG: 188.22 g/mol ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$).

R_f -Wert: 0.46 (Hexan / THF 10:1).

 **^1H -NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):**

$\delta = 2.59$ (s, 3H, H-10); 4.21 (m, 2H, H-4), 4.66 (t, 1H, H-3), 5.08 (dd, 1H, H-2); 6.61 (d, 1H, H-1); 7.31 (d, 2H, H-6); 7.64 (d, 2H, H-7).

 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 26.60$ (C-10); 47.99 (C-3); 77.19 (C-4); 104.05 (C-2); 127.52 (C-8); 128.81 (C-7); 129.72 (C-6); 137.91 (C-5); 147.18 (C-1); 197.65 (9-9).

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3049, 2886, 2305, 1680, 1608, 1582, 1425, 1281, 1252, 897, 777, 758, 739, 704, 696, 599, 490.$

GC/MS : 188 [M^+], 145, 115, 115, 105, 43, 29.

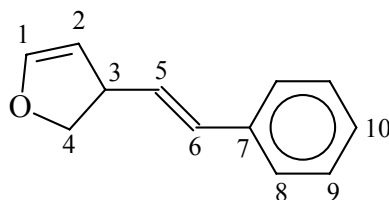
11.4.7 1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol

Gemäß AAV werden 1.28 ml (0.01 mol, 1.0 äq.) ω -Bromstyrol 3.6 ml (0.05 mol, 5 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 2.5 g (0.03 mol, 3.0 äq.) Natriumacetat, 3.22 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.056 g (0.00025 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.131 g (0.0005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 100 ml DMF bei 70 °C für 30 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als hell-gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.3 g (121 mmol), 75.5 % (GC/MS)

MG: 172.22 g/mol ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$)

R_f-Wert: Hexan / THF 2:1



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.13 MHz, ppm):

$\delta = 4.08$ (m, 4H, H-4), 4.46 (t, 2H, H-3), 4.94 (dd, 1H, H-2); 6.14 (d, 1H, H-5); 6.40 (d, 2H, H-1); 6.97 (d, 1H, H-6); 7.22 - 7.38 (m, 5H, H-8, H-9, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 46.13$ (C-3); 75.42 (C-4); 103.91 (C-2); 126.58 (C-8); 126.97 (C-7); 128.62 (C-9); 128.68 (C-10); 130.45 (C-5); 131.94 (C-6); 146.94 (C-1).

GC/MS : 172 [M^+], 128, 104, 91, 39, 29.

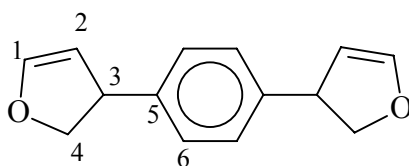
11.4.8 1,4-Bis-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzol

Gemäß AAV werden 2.3 g (0.01 mol, 1.0 äq.) 1,4-Diiodbenzol, 3.7 ml (0.05 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 2.4 g (0.025 mol, 2.5 äq.) Kaliumacetat, 3.2 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.056 g (0.00025 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.131 g (0.0005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 150 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.6 g (6.5 mmol), 73.9 % .

MG: 214.26 g/mol (C₁₄H₁₄O₂).

R_f-Wert: 0.73 (Hexan / THF 3:1).



¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):

δ = 4.12 (m, 4H, H-4), 4.59 (t, 2H, H-3), 5.04 (dd, 2H, H-2); 6.49 (d, 2H, H-1); 7.16 – 7.33 (m, 4H, H-6).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

δ = 48.18 (C-3); 77.91 (C-4); 105.05 (C-2); 128.03 (C-6); 127.70 (5-C); 147.22 (1-C).

IR (Lösung, cm⁻¹): ν = 3087, 3027, 2925, 2883, 1720, 1610, 1500, 1420, 1263, 1070, 1017, 916, 820, 730, 554, 467.

GC/MS : 214 [M⁺], 185, 145, 115, 69, 41, 29.

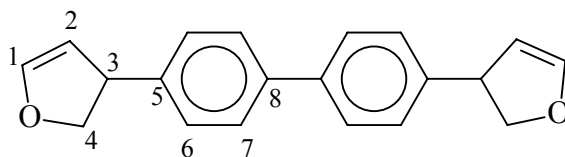
11.4.9 4,4'-Bis-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-biphenyl

Gemäß AAV werden 3.1 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Dibrombiphenyl, 3.7 ml (0.05 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 2.5 g (0.025 mol, 0.025 äq.) Kaliumacetat, 3.2 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.056 g (0.00025 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.130 g (0.0005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 100 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.3 g (3.8 mmol), 78.5 % .

MG: 290.36 g/mol (C₂₀H₁₈O₂).

R_f-Wert: 0.65 (Hexan / THF 3:1).



¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):

δ = 4.19 (m, 4H, H-4), 4.67 (t, 2H, H-3), 5.11 (dd, 1H, H-2); 6.54 (d, 2H, H-1); 7.28 (d, 4H, H-6); 7.51 (d, 4H, H-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

δ = 47.71 (C-3); 66.05 (C-10); 104.64 (C-2); 127.29 (C-8); 127.73 (C-7); 138.53 (C-6); 143.22 (C-5); 146.68 (C-1).

IR (Lösung, cm⁻¹): ν = 3090, 3044, 3025, 2959, 2936, 2879, 1613, 1491, 1396, 1233, 1140, 1061, 940, 914, 814, 718, 547.

GC/MS : 290 [M⁺], 275, 261, 234, 215, 203, 178, 165, 145, 127, 115, 89, 76, 69, 39, 18.

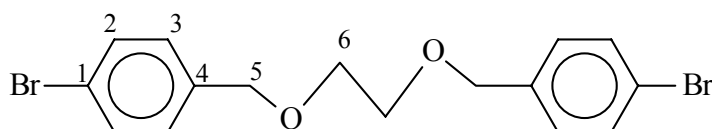
11.4.10 1,6-Bis[4-brombenzol]-2,5-dioxahehexan

Zu einer Lösung von 80 g 50%iger wässriger NaOH und 80 ml Hexan werden 1,0 g Tetrabutylammoniumbromid 5.0 g (0.020 mol, 2.0 äq.) 4-Brombenzylbromid und 0.62 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Ethylenglykol gegeben. Die Mischung wird für 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen versetzt man das System mit 200 ml Wasser, und extrahiert dann 3 mal mit je 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 3.98 g (6.5 mmol), 79.4 % .

MG: 375.8 g/mol (C₁₄H₁₆O₂Br₂).

R_f-Wert: 0.58 (Hexan / THF 3:1).



¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):

δ = 2.15 (s, 4H, H-6); 3.63 (s, 4H, H-5); 7.19 (d, 4H, H-3); 7.64 (d, 4H, H-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

δ = 30.87 (C-6); 72.46 (C-5); 94.5 (C-1); 129.26 (C-2); 131.52 (C-3); 137.28 (C-4).

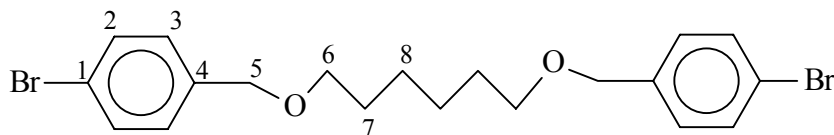
11.4.11 1,10-Bis(4-brombenzol)-2,9-dioxadecan

Zu einer Lösung von 80 ml 50%iger wässriger NaOH und 80 ml Hexan werden 1.0 g Tetrabutylammoniumbromid 5.0 g (0.02 mol, 2.0 äq.) 4-Iodobenzylbromid und 4.72 g (0.01 mol, 1.0 äq.) 1,6-Hexandiol gegeben. Die Mischung wird für 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist, versetzt man das System mit 200 ml Wasser, dann extrahiert man dreimal mit je 150 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 3.97 g (8.7mmol), 87.2 % .

MG: 455.8 g/mol (C₂₀H₂₄O₂Br₂).

R_f-Wert: 0.63 (Hexan / THF 3:1).



¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):

δ = 1.19 (m, 4H, H-8); 1.54 (m, 4H, H-7); 3.42 (m, 4H, H-6); 4.42 (s, 4H, H-5); 7.20 (d, 4H, H-3); 7.65 (d, 4H, H-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

δ = 26.40(C-8); 30.04 (C-7); 70.87 (C-6); 72.44 (C-5); 94.4 (C-1); 129.57 (C-2); 131.72 (C-3); 138.11 (C-4).

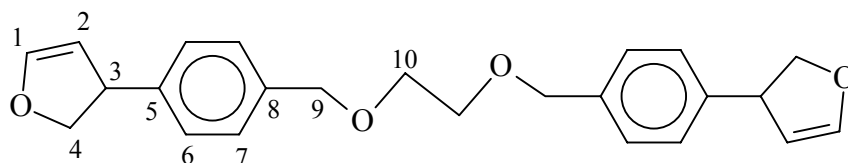
11.4.12 1,6-Bis[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahehexan

Gemäß AAV werden 3.7 g (0.01 mol, 1.0 äq.) 1,6-Bis[4-iodbenzol]-2,5-dioxahehexan, 3.4 ml (0.05 mol, 5.0 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 2.2 g (0.03 mol, 3.0 äq.) Natriumacetat, 2.93 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.112 g (0.00025mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.262 g (0.0005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 100 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.9 g (7.9 mmol), 79.2 %

MG: 378.47 g/mol (C₂₄H₂₆O₄).

R_f-Wert: 0.77 (Hexan / THF 2:1).



¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):

δ = 2.08 (s, 4H, H-10); 3.64 (s, 4H, H-9); 4.14 (m, 4H, H-4), 4.54 (t, 2H, H-3), 5.05 (dd, 1H, H-2); 6.51 (d, 2H, H-1); 7.20 (d, 4H, H-6); 7.29 (d, 4H, H-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

δ = 47.75 (C-3); 66.05 (C-10); 71.85 (C-9); 75.30 (C-4); 104.62 (C-2); 127.20 (C-8); 127.97 (C-7); 128.71 (C-6); 136.82 (C-5); 146.72 (C-1).

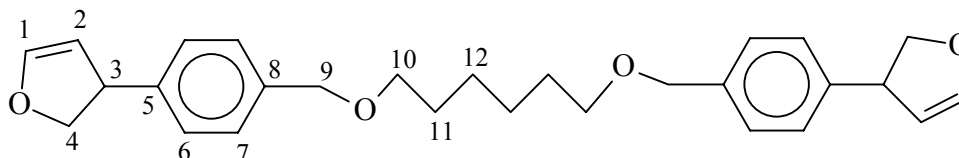
11.4.13 1,10-Bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan

Gemäß AAV werden 2.28 g (0.005 mol, 1.0 äq.) 1,10-Bis(4-iodbenzol)-2,9-dioxadecan, 3.5 ml (0.05 mol, 10 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 1.2 g (0.015 mol, 3.0 äq.) Natriumacetat, 1.5 g (0.005 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.112 g (0.0005 mol, 0.10 äq.) Palladiumacetat und 0.262 g (0.001 mol, 0.20 äq.) Triphenylphosphan in 150 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als weiß-gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.5 g, 68.9 % (GC).

MG: 434.57 g/mol (C₂₈H₃₄O₄).

R_f-Wert: 0.66 (Hexan / THF 3:1).

**¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):**

δ = 1.42 (m, 4H, H-12); 1.45 (m, 4H, H-11); 3.44 (t, 4H, H-10); 4.15 (m, 4H, H-4), 4.44 (s, 4H, H-9); 4.47 (t, 2H, H-3), 5.05 (dd, 1H, H-2); 6.51 (d, 2H, H-1); 7.18 (d, 4H, H-6); 7.29 (d, 4H, H-7).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 26.079$ (C-12); 30.33 (C-11); 47.77 (C-3); 70.43 (C-10); 72.62 (C-9); 76.59 (C-4); 104.66 (C-2); 125.51 (C-8); 128.00 (C-7); 128.17 (C-6); 137.24 (C-5); 146.56 (C-1).

11.4.14 Poly[3-(2,3-dihydrofuran-3yl)-benzoesäure]

Gemäß AAV werden 4.0 g (0.02 mol, 100 Mol-%) 4-Brombenzoesäure, 7.2 ml (0.10 mol) 2,5-Dihydrofuran, 6.9 g (0.024 mol, 120 Mol-%) Natriumcarbonatdecahydrat, 6.4 g (0.02 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.112g (0.025 äq.) Paladiumacetat und 0.262g (0.05 äq.) Triphenylphosphin in 150 ml DMF bei 110 °C für 18 h umgesetzt. Nach Aufarbeiten der Probe konnte ein hellgelbliches makromolekulares Produkt erhalten werden.

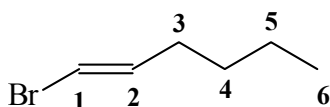
11.4.15 1-Brom-1-hexen

4.1g (50 mmol) 1-Hexin wurden mit 6.0g (50 mmol) Catecholboran bei 70 °C für 6 Stunden gerührt. Der entstehende Ester wird dann mit viel Wasser über Nacht hydrolysiert. Die entstehende Borsäure wird abfiltriert und dann in THF gelöst und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die THF-Lösung wird gefiltert und die die Borsäure in Hexan umgefällt. 50mmol 1-Hexen-Borsäure wird in 100ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. 5.1g (50mmol) NaBr (in Wasser gelöst 1.0 mol/l) werden zugegeben. Anschließend wird sehr langsam 6.65g (50mmol) N-Chlorsuccinimid zugegeben. Die Mischung wird 30 Minuten gerührt, dann mit 200 ml Wasser versetzt und sehr langsam eine 10% ige Natriumsulfitlösung zugetropft, um noch einen möglichen Überschuß an bromierenden Radikalen zu zerstören. Das Produkt wird mit Hexan extrahiert (3 * 200 ml), mit Wasser (2* 200 ml) gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 4.2 g (25.6 mmol), 51.2 %

MG: 162.9 g/mol ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$).

R_f-Wert: 0.66 (Hexan / EE 5:1).

**¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):**

$\delta = 0.94$ (t, 3H, H-6); 1.0-1.7 (m, 4H, H4, H5); 2.23 (m, 2H, H-3), 5.84 (m, 2H, H-2), 6.05 (d, 1H, H-1).

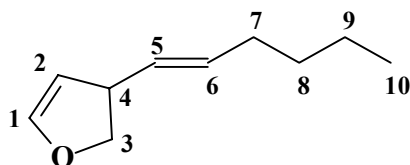
11.4.16 3-(1-Hexenyl)-2,3-dihydrofuran

Gemäß AAV werden 1.63 g (0.01 mol, 1.0 äq.) 1-Brom-1-hexen 3.6 ml (0.05 mol, 5 äq.) 2,5-Dihydrofuran, 2.5 g (0.03 mol, 3.0 äq.) Natriumacetat, 3.22 g (0.01 mol, 1.0 äq.) Tetra-n-butylammoniumbromid, 0.056 g (0.00025 mol, 0.025 äq.) Palladiumacetat und 0.131 g (0.0005 mol, 0.05 äq.) Triphenylphosphan in 100 ml DMF bei 70 °C für 30 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Produkt als hell-gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.27 g (8.3 mmol), 83.5 % (GC/MS)

MG: 152.1 g/mol (C₁₀H₁₆O)

R_f-Wert: 0.75 Hexan / THF 10:1

**¹H-NMR (CDCl₃, 300.13 MHz, ppm):**

$\delta = 0.91$ (t, 3H, H-6); 1.0-1.7 (m, 4H, H4, H5); 2.31 (m, 2H, H-3), 4.11 (m, 1H, H-4), 4.52 (t, 2H, H-3), 4.93 (dd, 1H, H-2); 5.57 (d, 1H, H-6), 6.09 (d, 1H, H-5); 6.35 (d, 2H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.48 MHz, ppm):

$\delta = 18.89$ (C10), 22.73 (C-9), 23.12 (C-8), 42.59 (C-7)46.13 (C-3); 75.42 (C-4); 103.91 (C-2); 123.52 (C-5); 129.88 (C-6); 145.34 (C-1).

GC/MS : 152 [M⁺], 123, 104, 83,70,39, 29.

11.5 Polymerisationen der monofunktionellen 2,3-Dihydrofuran-Derivate

Das Monomer und der Initiator werden in 5ml Methylenchlorid gelöst. Das Gemisch wird in einen Quarzkolben gegeben und 30 Sekunden mit UV-Licht mit einer Intensität von 400 mW cm^{-2} bestrahlt. Das entstandene Polymer wird in Methanol ausgefällt und anschließend abfiltriert und unter Ölpumpenvakuum das Lösemittel entfernt. Die entstandenen Polymere können durch IR-Spektroskopie charakterisiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen geben nur über die Umsetzung zum Polymer Aufschluß. So kann man deutlich das Verschwinden der Vinyletherdoppelbindung beobachten, allerdings ist eine genauere Zuordnung der Banden fast nicht möglich, da die meisten monofunktionellen Polymere starke dilatante Eigenschaften zeigen.

11.5.1 Poly(2,3-dihydrofuran)

Edukte:

2,3-Dihydrofuran:	3 500 mg	(50 mmol)
Initiator:	60 mg	(0,1 mmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 2968, 2870, 1452, 1383, 1217, 1064, 922, 685.$

11.5.2 Poly(3-phenyl-2,3-dihydrofuran)

Edukte:

3-Phenyl-2,3-dihydrofuran:	730 mg	(5 mmol)
Initiator:	60 mg	(0.1 mmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3059, 3026, 2935, 2852, 1602, 1494, 1453, 1384, 1183, 1070, 757, 699, 533$.

11.5.3 Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-acetophenon]

Edukte:

4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-acetopenon	954 mg	(5,0 mmol)
Initiator:	60 mg	(0,1 μmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3049, 2986, 2305, 1680, 1608, 1582, 1425, 1281, 1252, 897, 777, 758, 739, 728, 704, 696, 687, 673, 599, 490$.

11.5.4 Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-toluol]

Edukte:

4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-toluol	794 mg	(5 mmol)
Initiator:	60 mg	(0,1 μmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3043, 2984, 2925, 1292, 820, 772, 756, 679, 525$.

11.5.5 Poly[4-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat]

Edukte:

4-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-benzylacetat:	1115 mg	(5,0 mmol)
Initiator:	3.07 mg	(0,1 mmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3045, 2980, 2305, 1418, 1244, 893, 758, 749, 739, 714, 681, 673$.

11.5.6 Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-styrol]

Edukte:

1-(2,3-Dihydrofuran-3-yl)-styrol:	860 mg	(5 mmol)
Initiator:	60 mg	(0,1 mmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 3077, 3043, 3037, 3027, 2994, 2971, 1771, 1685, 1599, 1492, 1445, 1242, 1158, 1073, 991, 735, 718, 496.$

Das erhaltene Polymer kann anschließend noch vernetzt werden, dazu wird das Polymer thermisch erhitzt. Bei 60°C wird es für 5 Stunden gebacken. Nach dieser thermischen Behandlung erhält man ein unlösliches Netzwerk. Dieselbe Wirkung hat die Umsetzung von 300 mg des erhaltenen Polymers mit 10 mg Lucerin TPO. und Belichtung mit UV-Licht.

11.5.7 Poly[1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-hexen]

Edukte:

1-(2,3-dihydrofuran-3-yl)-hexen:	750 mg	(5 mmol)
Initiator:	60 mg	(0,1 mmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Lösung, cm^{-1}): $\nu = 2998, 2975, 1771, 1685, 1597, 1498, 1443, 1240, 1158, 1065, 923, 734, 719.$

Das erhaltene Polymer kann anschließend noch vernetzt werden, dazu wird das Polymer thermisch erhitzt. Bei 60°C wird es für 5 Stunden gebacken. Nach dieser thermischen Behandlung erhält man ein unlösliches Netzwerk. Dieselbe Wirkung hat die Umsetzung von 300 mg des erhaltenen Polymers mit 10 mg Lucerin TPO. und Belichtung mit UV-Licht.

11.6 Copolymerisation von 2,3-Dihydrofuran-Derivaten

2,3-Dihydrofuran, der bifunktionelle Vernetzer und Initiator (Sulphoniumsalz) werden in den angegebenen Mengen in einen Quarzkolben gegeben und in der entsprechenden Menge Methylenchlorid gelöst. Der Quarzkolben wird verschlossen und der Ansatz 1 min mit 400 mW cm^{-2} in einem Abstand von 20 cm bestrahlt. Das entstehende Polymer wird in Hexan gefällt und anschließend unter Feinvakuum getrocknet. Die Polymerisation verläuft unter starker Wärmetönung. Die erhaltenen vernetzten Polymere sind in allen gängigen organischen Lösemittel unlöslich, so daß eine Charakterisierung nur durch Infrarotspektroskopie möglich war. Die Infrarotspektren der Netzwerke geben keinen Hinweis darauf, daß die Polymerisation nicht in der erwarteten Weise stattgefunden hat. Die einzelnen Ansätze sind nachfolgend kurz wiedergegeben:

11.6.1 Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,10-bis-[(2,3-dihydrofuran-3yl)-4-phenyl]-2,9-dioxadecan

Edukte:

2,3-Dihydrofuran:	665 mg	(9.5 mmol)
Vernetzer:	275 mg	(0.5 mmol)
Initiator:	12.28 mg	(20 μmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3042, 2968, 2692, 2359, 2340, 1990, 1455, 1384, 1218, 1061, 918, 687$.

11.6.2 Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan

Edukte:

2,3-Dihydrofuran:	665 mg	(9.5 mmol)
Vernetzer:	243 mg	(0.5 mmol)
Initiator:	12.28 mg	(20 μ mol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3042, 2939, 2867, 2366, 1450, 1386, 1286, 1212, 1065, 924, 734$.

11.6.3 Poly[2,3-dihydrofuran]-co-4,4'-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-biphenyl

Edukte:

2,3-Dihydrofuran:	665 mg	(9.5 mmol)
Vernetzer:	145 mg	(0.5 mmol)
Initiator:	12.28 mg	(20 μ mol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3045, 2969, 2693, 1991, 1456, 1388, 1220, 1065, 923, 688$.

11.6.4 Poly[2,3-dihydrofuran]-co-1,4-(bis-2,3-dihydrofuran-3-yl)-benzol

Edukte:

2,3-Dihydrofuran:	665 mg	(9.5 mmol)
Vernetzer:	106 mg	(0.5 mmol)
Initiator:	12.28 mg	(20 μ mol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3041, 2965, 2692, 2351, 2340, 1988, 1455, 1384, 1218, 1064, 922.$

11.6.5 Poly[3-phenyl-2,3-dihydrofuran]-co-1,6-bis[(2,3-dihydrofuran-3-yl)-4-phenyl]-2,5-dioxahexan

Edukte:

3-Phenyl-2,3-dihydrofuran:	1387 mg	(9.5 mmol)
Vernetzer:	243 mg	(0.5 mmol)
Initiator:	12.28 mg	(20 μmol)
Methylenchlorid	5 ml	

IR (Film, cm^{-1}): $\nu = 3029, 2846, 2354, 2340, 2031, 1925, 1651, 1398, 1187, 1039, 891, 666.$

11.7 Neue siliziumhaltige Initiatoren

2,3-Dihydrofuran ($M = 70,09 \text{ g/mol}$, $d = 0,95 \text{ g/cm}^3$) und Methylenchlorid wurden über Calciumhydrid destilliert und über Molsieb aufbewahrt. Die Initiatoren wurden wie erhalten eingesetzt. Die Polymerisation fand in einer MBraun-Glovebox statt, in der die Atmosphäre weniger als 1 ppm Wasser und weniger als 10 ppm Sauerstoff enthält.

1.) Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit AB 24: In einem Testtube werden 3,9 mg (0,01 mmol) AB 24 eingewogen und in 5 ml Methylenchlorid aufgelöst. Nach Zugabe von 0,3 ml (4,1 mmol) 2,3-Dihydrofuran findet die Polymerisation augenblicklich statt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml Methanol gequencht. Das Lösemittel wird abgezogen und die Probe in Tetrahydrofuran gelöst und aus Methanol ausgefällt.

2.) Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit AB 49: Die Polymerisation verläuft analog zu 1.) mit einer Einwage von 4,5 mg (0,01 mmol) AB 49.

Es wurden die folgenden Ansätze mit Initiator AB 24b durchgeführt:

Nr.	Einwaage AB 24b mg	Einwaage 2,3 Dihydrofuran mg	Dichlormethan ml	Umgefällt
1	92,0	135	10	Hexan
2	94,0	144	10	Methanol
3	9,9	150	10	Methanol
4	3,3	194	10	Methanol

Die jeweilige Menge 2,3-Dihydrofuran wird in 5 ml Dichlormethan gelöst. Der Initiator wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren Monomer zugegeben. Es tritt eine leichte Gelbfärbung auf, die im Verlauf der Reaktion intensiver wird. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird der erste Ansatz in 80 ml Hexan überführt. Die drei anderen Reaktionen werden durch Zugabe von jeweils 2 ml Methanol gequencht. Ansatz 3 und 4 wurden in Tetrahydrofuran gelöst und aus Hexan bzw. Methanol umgefällt.

Die erhaltenen NMR- und IR-Spektren der Produkte entsprechen den Spektren, die schon in Kapitel 6.3 beschrieben worden sind.

11.8 Copolymerisation von Vinylethern mit Acrylaten

Für die thermische Polymerisation werden die Monomere, das kationische Initiatorsalz und AIBN in Dichlormethan gelöst. Die Polymerisationsmischung befindet sich in einem Pyrexglas, welches mit einem Teflonstopfen verschlossen ist. Das ganze System wird ständig unter Schutzgasatmosphäre gehalten. Das 10 ml Glas wird anschließend in ein Ölbad mit einer Temperatur von 70°C gegeben. Photopolymerisationen werden in einer ähnlichen Weise durchgeführt. Die Mischung besteht aus den Monomeren, dem Oniumsalz und TMDPO-Photoinitiator anstatt AIBN. Die Mischung wird ebenfalls in einem Pyrexglas gemischt und unter Stickstoffatmosphäre gehandhabt. Anschließend werden die Mischungen mit einer Ushio UXM 200H Hg-Xe-Hochdrucklampe belichtet. Außerdem wird ein Filter von Schott verwendet, der kein UV-Licht unterhalb von 340 nm durchlässt. Dieser wird benötigt, damit das Oniumsalz nicht selbst durch die Belichtung initiieren kann. Am Ende der Polymerisation wird das entstandene Polymer aus einem 10fachen Überschuss an Methanol umgefällt und anschließend refiltriert. Das Polymer wird im Trockenschrank bei 60°C und 10 Pa für 24

Stunden getrocknet und mit IR, NMR und GPC untersucht. Bei Ansätzen mit bifunktionellen Monomeren erhält man am Netzwerke, die nur noch mit IR untersucht werden können.

11.9 Polymerisation ohne Initiator

Die Monomere werden in Substanz oder in Methylenchlorid in einen Pyrexgläschen gemischt und mit einem Teflonstopfen verschlossen. Das System wird dabei immer unter Schutzgasatmosphäre gehalten. Für die spontanen thermischen Reaktionen wurden die Mischungen bei Zimmertemperatur eine bestimmte Zeit belassen.

Die Photopolymerisationen werden durch Bestrahlung der Lösungen mit einer UV-Lampe (Ushio UXM 200H Hg-Xe), der ein Monochromator vorgeschaltet ist, durchgeführt. Am Ende der Polymerisation werden die erhaltenen Polymere in Hexan oder Methanol gefällt und dann abfiltriert. Die Polymere werden bei 60°C und 10 Pa getrocknet und mittels ¹H-NMR, IR und GPC charakterisiert. Die eingesetzten Stoffmengen an Monomer und Initiator sind in Kapitel 8 beschrieben.

11.10 Ringöffnende Metathese Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran

16,72 mg Tricyclohexylphosphin [1,3bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden]]benzyliden]ruthenium(IV)dichlorid (836,6 g/mol; 0,02 mmol) werden in 1 mL Methylenchlorid gelöst. Dann werden 0,7 g 2,3-Dihydrofuran (70,02 g/mol; 10,0 mmol; 500 eq) zugegeben. Nach 1 h wird der Polymerisationsansatz mit Methanol abgebrochen und auch aus Methanol umgefällt und abfiltriert. Das Polymer wird ausschließlich am Feinvacuum getrocknet.

Ausbeute: 0,62 g, 89 % d. Th.

Analytische Daten der Polymere

Molmassen und Polydispersitätsindex des Polymers sind in Kapitel 9 angegeben.

Poly-2,3-Dihydrofuran (ROMP)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,17$ (m, 1H); 5,68 (m, 1 H); 3,81 (m, 2H); 1,3 (m, 2H)ppm.

11.11 Mizellare Heck-Reaktion

Präformierung der Katalysatorlösung

Unter Schutzgasatmosphäre werden 10 μmol des Phosphin-modifizierten Polymers in einen Schlenkkolben eingewogen. Es wird so viel Palladiumacetat (1 Äq.) zugegeben, dass ein Stoffmengenverhältnis des Triphenylphosphinliganden zu Palladium von 4 : 1 vorliegt. Die Mischung wird in 2 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mindestens 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig abkondensiert. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird innerhalb von 1 h durch heftiges Rühren bei Raumtemperatur und unter Ultraschall in 10 mL bidestilliertem, zweifach entgastem Wasser gelöst.

Durchführung der Katalysereaktion

Zur Katalysatorlösung werden unter Schutzgasgegenstrom Iodbenzol (20 Äq.), 2,5-Dihydrofuran (80 Äq.), Kaliumcarbonat (50 Äq.), sowie Tetrabutylammoniumbromid (20 Äq.) gegeben. Außerdem werden 15 μL Tetradecan als interner Standard zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C im Thermoblock des GC unter ständigem Schütteln gaschromatographisch analysiert. Innerhalb von 30 Minuten wird aus der Reaktionsmischung 1 μl vom GC automatisch entnommen und analysiert.

Zuvor wird die GC auf den Standard Tetradecan kalibriert. Dazu werden vier Mischungen bekannter Zusammensetzung aus Edukten und Produkt für verschiedene Umsätze hergestellt, im GC analysiert und eine Kalibriergerade erstellt.

Durchgeführtes Katalyseexperiment

	Eingesetzte Stoffmengen in μmol (pro 10 mL Wasser)					
Polymerligand ^[a]	Phosphin	Pd(OAc) ₂	Iodbenzol	2,5-Dihydro- furan	K ₂ CO ₃	ⁿ Bu ₄ NBr
Me ₃₀ IPP6 ₄ Hex ₂	40.0	10.0	200	800	500	200

^[a] Die Konzentration der Polymerlösung beträgt $c = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

12 Literaturverzeichnis

- [1] S. Förster, J. P. Abe, M. Rehahn, M. Balsam, P. Baum, J. Engelmann, *Nachr. Chem.* **49**, 359 (2001).
- [2] R. Vieweg, F. Esser, *Kunststoffhandbuch, Polymethacrylate*, Band IX, Carl Hanser Verlag München (1975) S. 586.
- [3] H. G. Elias, *Makromoleküle, Technologie Band 2*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag Basel Heidelberg New York (1992) S. 689.
- [4] F. Runge, E. Taeger, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademie-Verlag Berlin, 4. Auflage, (1976) S. 509.
- [5] M. Lechner, K. Gehrke, H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag Basel Boston Berlin (1993), S. 331.
- [6] S. P. Pappas, "Photopolymerization" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, 2nd edition, F. Mark, C. Bikales, M. Overberger, L. Menges (Hrsg.), J. Wiley & Sons, New York 1985, S. 186 ff.
- [7] J. V. Crevillo, J. L. Lee, D. A. Conlon, *J. Radiat. Curing* **10**, 613 (1983)
- [8] B. Raether, Dissertation, TU München (1996).
- [9] S. P. Pappas (Ed.) *UV-Curing: Sciences and Technology*, Technology Marketing Corp., Nowack, CT (1978).
- [10] S. C. Lapin, "Radiation-Induced Cationic Curing of Vinyl Ethers" in *Topics of Applied Chemistry: Radiation Curing, Science and Technology*, S. P. Pappas (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1985, S 241 ff.
- [11] US 3205257 (1965), ICI, invs.: J. J. Licari, W. Crepeau, P. C. Crepeau; *Chem. Abstr.* **63**, 17368a (1965).
- [12] G. Smets, A. Aerts, J. Erum, *J. Polym. J.* , **12**, 539 (1980).
- [13] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **10**, 1307 (1977).

- [14] S. P. Pappas „Photoinitiated Polymerisation“ in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II, G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Hrsg.), Pergamon Press, New York 1989, 346.
- [15] S. P. Pappas, B. C. Pappas, L. R. Gatechair; J. H. Jilek, W. Schnabel, *Polym. Photochem.* **22**, 69 (1984).
- [16] J. P. Fouassier, D. Burr, J. V. Crivello, *J. Macromol. Chem. Pure Appl. Chem.* **A 31**, 677 (1994).
- [17] US 3418289 (Prior. 16.5.55) to Stauffer Chemical Co; H. M. Pitt.
- [18] J. L. Dektor, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6004 (1990).
- [19] J. V. Crivello, J. H. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2677 (1980).
- [20] J.V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules* **33**, 825 (2000).
- [21] J.V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules* **33**, 833 (2000).
- [22] Y. Yagci, A. Komowski, W. Schnabel, Pending Patent Application DE-P 4103906.8, Feb. 1991.
- [23] Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Rev.* **A30** (Suppl. 3 & 4), 175 (1993).
- [24] Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30**, 1987.
- [25] Y. Yagci, W. Schnabel, *Macromol. Chem., Macromol. Sympo.* **60**, 133 (1992).
- [26] D. Dossow, Q. Q. Zhu, G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel, *Polymer* **13**, 2821 (1996).
- [27] H. Schumann, *Chemiker Zeitung* **108**, 239 (1984).
- [28] K. Meier, H. Zweifel, *J. Radiat. Curing* **13**, 28 (1986).
- [29] T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **65**, 216 (1981).
- [30] K. Meier, H. Zweifel, *J. Radiat. Curing* **13**, 26 (1986).
- [31] T. Higashimura, M. Sawamoto, „Cationic Polymerization: Vinyl Ethers“ in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3, Part II, G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Hrsg.), Pergamon Press, New York 1989, 675 ff.
- [32] E. Murad, *J. Am Chem. Soc.* **83**, 1327 (1961).
- [33] *Organikum*, 19. Auflage, K. Schwetlick (Hrsg.), Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1993, 413 ff.

-
- [34] H. P. Latscha, H. A. Klein, "Organische Chemie - Chemie Basiswissen II", 3. Aufl., Springer, Berlin 1993, S. 338 f.
- [35] G. Odian, „Principles of Polymerization“, 3rd edition, J. Wiley & Sons, New York 1991, 369 ff.
- [36] S. P. Pappas, H. Pasedach, *Angew. Chem.* **72**, 865 (1960).
- [37] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 581 (1971).
- [38] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **37**, 2320 (1972).
- [39] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5518, 5526 (1968)
- [40] T. Jeffrey, *Tetrahedron Lett.* **26**, 2667 (1985).
- [41] A. de Meijere, F. Meyer, *Angew. Chem.* **106**, 2473 (1994).
- [42] M. Shibasaki, C. D. J. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **53**, 7371 (1997).
- [43] S. Cacchi, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2271 (1984).
- [44] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **28**, 3039 (1987).
- [45] P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **32**, 1579 (1991).
- [46] K. Ritter, *Synthesis*, 735 (1993).
- [47] K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, *Tetrahedron* **37**, 31 (1981).
- [48] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **35**, 8773 (1994).
- [49] R. M. Moriarty, W. R. Epa, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6315 (1991).
- [50] K. Kikukawa, M. Naritomi, G.-X. He, F. Wada, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **50**, 299 (1985).
- [51] C.-M. Andersson, A. Hallberg, *Tetrahedron Lett.* **28**, 4215 (1987).
- [52] R. Grigg, S. Sukirthalingam, V. Sridharan, *Tetrahedron Lett.* **32**, 2545 (1991).
- [53] M. S. Stephan, M. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl, J. G. de Vries, *Angew. Chem.* **110**, 688 (1998).
- [54] T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Topics in Catalysis* **4**, 301 (1998).
- [55] L. E. Overman, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1423 (1994).
- [56] A. Zapf, *Dissertation*, TU München 1998.
- [57] T. Jeffery, *Tetrahedron* **52**, 10 113 (1996).
- [58] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **110**, 492 (1998).
- [59] A. D. Ryabor, *Synthesis*, 233 (1985).

- [60] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **107**, 1989 (1995).
- [61] B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.*, 1362 (1998).
- [62] R. L. Augustine, S. T. O'Leary, *J. Mol. Catal.* **95**, 277 (1995).
- [63] L. Tonks, M. S. Anson, K. Hellgardt, A. R. Mirza, D. F. Thompson, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **38**, 4319 (1997).
- [64] A. F. Shmidt, L. V. Mametova, *Kinet. Katal.* **37**, 431 (1996).
- [65] M. T. Reetz, G. Lohmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1943 (1996).
- [66] M. Beller, J. G. E. Krauter, A. Zapf, *Angew. Chem.* **109**, 793 (1997).
- [67] C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9531 (1993).
- [68] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **11**, 3009 (1992).
- [69] R. McCrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571 (1983).
- [70] B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **4**, 1143 (1985).
- [71] J. M. Brown, K. K. Hii, *Angew. Chem.* **108**, 679 (1996).
- [72] C. Amatore, G. Broecker, A. Jutand, F. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5176 (1997).
- [73] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **14**, 1810 (1995).
- [74] Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8742 (1989).
- [75] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **12**, 146 (1979).
- [76] H. G. Schmalz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **42**, 270 (1994).
- [77] P. Dimroth, H. Pasedach, *Angew. Chem.* **72**, 865 (1960).
- [78] E. L. Eliel, B. E. Nowak, R. H. Daignault, V. G. Badding, *J. Org. Chem.* **30**, 2441 (1965).
- [79] J. J. Havel, K. H. Chan, *J. Org. Chem.* **41**, 513 (1976).
- [80] J. V. Crivello, persönl. Mitteilung.
- [81] E. Vogel, H. Gunther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967).
- [82] W. Eberbach, B. Buchardt, *Chem. Ber.* **11**, 3665 (1978).
- [83] R. Turner, persönl. Mitteilung.
- [84] D. A. Barr, J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 3766 (1954).
- [85] G. J. Schmitt, C. Schuerch, *J. Polym. Sci.* **49**, 287 (1961).
- [86] J. B. Kim, I. Cho, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **27**, 3733 (1989).

-
- [87] Y. Ogawa, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. J.* **16**, 415 (1984).
- [88] O. Nuyken, S. Aechtner, *Polym. Bull.* **28**, 117 (1992).
- [89] C. T. Thu, T. Bastelberger, H. Höcker, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **2**, 383 (1981).
- [90] S. H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10801 (1994).
- [91] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **107**, 2179 (1995).
- [92] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **28**, 446 (1995).
- [93] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9858 (1993).
- [94] S. H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **61**, 1073 (1996).
- [95] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **110**, 2631 (1998).
- [96] J. A. Moore, R. Wille, K. J. Miller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **24**, 333 (1983)..
- [97] H. Braun, *Diplomarbeit*, TU München (1999).
- [98] J. W. McBain, *Colloid Science*, D. C. Heath, Boston, 1950.
- [99] H. Morawetz, *Adv. Catal.* **20**, 341 (1969).
- [100] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1999 S.276.
- [101] K. Khougaz, Z. Gao, A. Eisenberg, *Macromolecules* **27**, 6341 (1994).
- [102] P. Mukerjee, K. J. Mysele, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand (US)* **36**, (1971).
- [103] B. Cornils, W. A. Herrmann (Herausg.), *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996 S. 196.
- [104] P. Persigehl, R. Jordan, O. Nuyken, *Macromolecules* **33**, 6977 (2000).
- [105] M. Szwarc, *Nature* **178**, 1168 (1956).
- [106] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **78**, 613 (1966).
- [107] R. Weberskirch, *Dissertation*, TU München, 1998.
- [108] T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **50**, 2297 (1994).

- [109] A. Zapf, M. Beller, *Fourth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-4)*, September 1-30, 2000.
- [110] D. Schönfelder, *Diplomarbeit*, TU München (2001).
- [111] C.-M. Andersson, K. Karabelas, A. Hallberg, C. Andersson, *J. Org. Chem.* **50**, 3891 (1985).
- [112] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 3. Auflage, Stuttgart, Thieme, 1999 S. 124.
- [113] Hans-Georg Elias, *Makromoleküle* Bd. 1, 5. Auflage, Basel, Heidelberg, New York, 1990 S. 213.
- [114] C.G. Cho, B. A. Feit, O.W. Webster, *Macromolecules*, **25**, 2081 (1992).
- [115] F. Yenca, Y. L. Chen, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **28**(2), 222 (1987).
- [116] J.S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **33**(1), 229 (1992).
- [117] O.Nuyken, J. V. Crivello, H. R. Kricheldorf, *Handbook of Synthesis of Polymer Synthesis*, M. Decker New York, 1992, p. 145 part A.
- [118] J.V.Crivello, D.A. Canlon, *J.Rad.Curing*, **1**, 6 (1983).
- [119] M. Sawamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111 (1991).
- [120] A.Matsumato, T.Nakane and M.Oiawa, *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, **4**, 277 (1983).
- [121] J.C.Bevington, T.N.Huckerby and A.D.Jenkins, *J.Macromol.Sci., Pure & Appl.Chem.*, **A36**, 1907 (1999).
- [122] C.W.Miller, C.E.Hoyle and C.Howard, *Polymer Preprints*, **37 (2)**, 346 (1996).
- [123] C.Decker and D.Decker, *J.Macromol.Sci., Pure & Appl.Chem.*, **A34**, 605 (1997).
- [124] Y.Yagci and I.Reetz, *Prog.Polym.Sci.*, **23**, 1485 (1998).
- [125] J.C.Bevington, K.A.Dillingham, T.N. Huckerby and B.J. Huny, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, **37**, 771 (1999).
- [126] T.Sumiyoshi, W.Schnabel, A.Henne, P.Lechtken, *Polymer*, **26**, 141 (1985).
- [127] Y. Yagci , J. Borberly and W. Schnabel, *Eur. Polym. J.*, **25**, 129 (1989).
- [128] M. K. Geoges, R. P. N. Veregin, P. Kazmeier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).

-
- [129] G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Macromolecules*, **15**, 1188 (1982).
- [130] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- [131] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
- [132] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999).
- [133] J. P. Fischer, *Makromol. Chem.* **155**, 227 (1972).
- [134] DE 19719061 (1998), BASF AG, invs: U. Rief, G. E. McKee; *Chem. Abstr.* **129**, 343812 (1998).
- [135] P.D. Bartlett, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1495 (1946).
- [136] C. Walling, E. Briggs, K. Wolfstirn, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1537 (1948).
- [137] E. Tsuchida, T. Tomono, *Makromol. Chem.* **141**, 265 (1971).
- [138] M. Yoshimura, H. Mikawa, Y. Shirota, *Macromolecules*, **11**, 1085 (1978).
- [139] R.S. Mulliken, W.B. Person, "Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume", Wiley-Interscience: New York (1969).
- [140] K.G. Olson, G.B. Butler, *Macromolecules*, **17**, 2486 (1984).
- [141] S. Jönsson, W. Schaeffer, P.E. Sundell, M. Shimose, J. Owens, C.E. Hoyle, Proc. RadTech Conf. Orlando 1994, S.194.
- [142] S. Jönsson, P.E. Sundell, J. Hultgren, S. Sheng, C.E. Hoyle, *Progr. Org. Coat.* **27**, 107 (1996).
- [143] C.S. Hoyle., S. Jönsson., S.C. Clark, M. Shimose, *Polymer* **38**, 5695 (1997).
- [144] T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4920 (1986).
- [145] C. Decker, D. Decker, *Polymer*, **38**, 2231 (1997).
- [146] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **5**, 127 (1972).
- [147] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4133 (1968).
- [148] J. C. Mol, J. A. Moulijn, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 633 (1968).
- [149] G. Dall'Asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.* **7**, 707 (1971).

-
- [150] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **69**, 163 (1963).
- [151] C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *J. Catal.* **7**, 269 (1967).
- [152] N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* **88**, 433 (1976).
- [153] T. J. Katz, R. Rothchild, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2519 (1976).
- [154] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **141**, 161 (1970).
- [155] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego 1997.
- [156] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsty, T. G. Golenko, Y. U. Korshak, E. I. Timyakova, *Eur. Polym. J.* **10**, 901 (1974).
- [157] W. J. Kelly, N. Calderon, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 911 (1975).
- [158] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **90**, 855, (1978).
- [159] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5833 (1973).
- [160] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **47**, 4247 (1976).
- [161] J. Kress, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **104**, 1660 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1585 (1992).
- [162] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6899 (1991).
- [163] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6878 (1980).
- [164] J. A. Smith, K. R. Brezezinska, D. J. Valenti, K. B. Wagener, *Macromolecules* **33**, 3781 (2000).
- [165] P. S. Wolfe, K. B. Wagener, *Macromol. Rapid. Commun.* **19**, 305 (1998).
- [166] E. A. Ofstead, N. Calderon, *Makromol. Chem.* **154**, 21 (1972).
- [167] P. A. Patton, C. P. Lillya, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **19**, 1266 (1986).
- [168] K. J. Ivin „Cycloalkenes and Bicycloalkenes“ in *Ring-Opening Polymerization*, (K. J. Ivin, T. Saegusa, Eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London/New York 1984, S. 121 ff.
- [169] U. W. Suter, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **189**, 1603 (1988).
- [170] E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1662 (1999).
- [171] K. J. Ivin, J. H. O'Donnell, J. J. Rooney, C. D. Stewart, *Makromol. Chem.* **180**, 1975 (1979).

-
- [172] M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **28**, 6311 (1995).
- [173] G. C. Bazan, R. R. Schrock, *Macromolecules* **24**, 817 (1991).
- [174] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **21**, 1961 (1988).
- [175] T. Morita, B. R. Maughon, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **33**, 6621 (2000).
- [176] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **33**, 5777 (2000).
- [177] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **100**, 1565 (2000).
- [178] M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **30**, 6430 (1997).
- [179] N. Asrar, *Macromolecules* **27**, 4036 (1994).
- [180] J. G. Hamilton, J. Kay, J. J. Rooney, *J. Mol. Catal.* **133**, 83 (1998).
- [181] U. Frenzel, *Dissertation*, TU München, 2001.
- [182] B. E. Baker, R. C. Larock, *Tetrahedron Lett.* **29**, 905 (1988).
- [183] T. Jeffery, M. David, *Tetrahedron Lett.* **39**, 5751 (1992).