

Die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte

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

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Alexander Madl
geboren am 20.04.1972 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

eingereicht am 02.02.2000

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
Prof. Dr. Klaus Banert
Prof. Dr. Ernst-Ulrich Würthwein

Tag der Verteidigung: 16.05.2000

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/...>

Für Claudia

*„... So polymer chemists and organic chemists have much in common:
each group throws away the other`s product!“*

H. K. Hall, Jr.

Bibliographische Beschreibung und Kurzreferat

Die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid

Madl, Alexander

171 Seiten, 67 Abbildungen, 22 Tabellen, 125 Literaturhinweise, 2 Anhänge

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2000

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der kationisch initiierten Oligomerisation von N-Vinylformamid. Quantenchemische Berechnungen zur Konformation und zur Elektronendichteverteilung von N-Vinylformamid, sowie zu seiner Reaktion mit Elektrophilen werden vorgestellt.

Es werden Versuche zur Initiierung der Oligomerisation von N-Vinylformamid mit Iod, Brom, Trifluormethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester beschrieben. Die Struktur der erhaltenen Oligomere wird mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-MS, GPC, IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und quantitativer Elementaranalyse untersucht.

Die Abhängigkeit von Ausbeute, mittleren Polymerisationsgrad und Kopfgruppenfunktionalität der erhaltenen Oligo(N-vinylformamide) vom Initiator, sowie von der Polarität des Lösemittels, dem eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis und der Reaktionstemperatur wird vorgestellt.

Im Vergleich zum N-Vinylformamid werden weitere substituierte N-Vinylamide, wie N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid und N-Vinylpyrrolidon, auf ihre Fähigkeit untersucht, mit Initiatoren der kationischen Polymerisation Oligomere zu bilden. Mit N-Deutero-N-vinylformamid als Monomer und der ^2H -NMR-Analyse der erhaltenen Oligomere wird der Einfluß der N-H-Eliminierung während der Oligomerisation von N-Vinylformamid untersucht.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wird ein für die Vinylpolymerisation neuer Mechanismus für die Oligomerisation von N-Vinylformamid vorgeschlagen und diskutiert.

N-Vinylformamid, Oligo(N-vinylformamid), En-Reaktion, Wachstumsmechanismus, quantenchemische Berechnungen, N-Formyl-imin, Übertragungsreaktion, dimeres N-Methyl-N-vinylformamid, Oligo(N-vinylacetamid), kationische Polymerisation

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1996 bis August 1999 an der Professur für Polymerchemie am Institut für Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz angefertigt.

Ich möchte mich ganz herzlich bei meinem Betreuer, Prof. Dr. Stefan Spange, bedanken, für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten, die guten Arbeitsbedingungen sowie die vielen Hinweise und Diskussionen.

Allen Mitarbeitern der Professur für Polymerchemie danke ich für das gute Arbeitsklima. Jemanden besonders hervorzuheben wäre ungerecht gegenüber den anderen. Große Unterstützung bei der Durchführung von NMR-Experimenten erhielt ich von vielen Mitarbeitern der Professur für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz. Vor allem Frau Angelika Leyffer sei für die unermüdliche Durchführung der unzähligen Routine-Messungen gedankt. Tieftemperatur-NMR-Messungen führten Dr. Manfred Hagedorn und Dipl.-Chem. Frank Köhler für mich durch. Ihnen und Dipl.-Chem. Antje Melzer gilt mein Dank für die geopfert Zeit und die vielen Diskussionen.

Dr. Thomas Waldbach und Prof. Dr. Ernst Anders von der FSU Jena danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen und die Diskussionen über die Reaktionsmöglichkeiten von VFA mit Kationen. Dank gilt Dr. Norbert Mahr und allen beteiligten Kollegen von der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen für die Unterstützung bei der Analyse der Oligomere (GPC, MALDI-TOF-MS). Prof. Ernst-Ulrich Würthwein danke ich für die Einladung nach Münster, die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen zum N-Formyl-acetimin und die intensiven Diskussionen über den vorgeschlagenen Mechanismus.

Ich danke der DFG, Schwerpunktprogramm „Polyelektrolyte“, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen für die Finanzierung dieser Arbeit.

Dipl.-Chem. Michael Stelter und Maren Pranke danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und die vielen philosophischen Diskussionen der letzten Jahre.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Mutter für die finanzielle Unterstützung, die mir das Studium ermöglicht hat. Dank auch an Claudia, einfach für ihre Anwesenheit und Geduld.

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	9
1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	11
1.1 Einleitung	11
1.2 Zielstellung	14
2 ALLGEMEINER TEIL	15
2.1 Synthese von N-Vinylamiden	15
2.1.1 Allgemeine Synthesemöglichkeiten	15
2.1.2 Synthese von N-Vinylformamid	17
2.2 Eigenschaften von N-Vinylformamid als Monomeres	20
2.2.1 Produkteigenschaften von N-Vinylformamid	20
2.2.2 Zur Stereochemie von N-Vinylamiden	22
2.2.3 Elektronische Struktur und Reaktivität gegenüber Elektrophilen	24
2.2.4 Basisch katalysierte Dimerisierung von N-Vinylformamid	28
2.2.5 Verwendung von N-Vinylformamid in organischen Synthesen	31
2.2.6 Die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid	32
2.3 Quantenchemische Rechnungen	36
2.3.1 Verwendete Methoden	36
2.3.2 Stereochemie von N-Vinylformamid	37
2.3.3 Elektronendichte und Protonierung von N-Vinylformamid	42
2.3.4 Berechnungen zum kationischen Wachstum	47
2.3.5 Diskussion der theoretischen Voraussagen	50
3 ERGEBNISSE	54
3.1 Synthese und Charakterisierung der Oligomere	54
3.1.1 Durchführung der Experimente	54
3.1.2 Charakterisierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie	55
3.1.3 Charakterisierung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie	58

	7
3.1.4 Massenspektroskopie an Oligo(N-vinylformamid)	59
3.1.5 Weitere Charakterisierungsmethoden	63
3.2 Initiatoren zur Oligomerisation von N-Vinylformamid	65
3.2.1 Literaturübersicht zu den verwendeten Initiatoren	65
3.2.2 Initiierung mit Iod	69
3.2.3 Initiierung mit Brom	72
3.2.4 Initiierung mit Trifluormethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester	75
3.2.5 Umsetzung von N-Vinylformamid mit starken Elektronenakzeptoren	77
3.3 Einfluß der Reaktionsparameter	80
3.3.1 Reproduzierbarkeit der Versuche	80
3.3.2 Einfluß des Lösemittels	83
3.3.3 Einfluß der Reaktionstemperatur und des Initiators	86
3.3.4 Einfluß des Monomer/Initiator-Verhältnisses	94
3.4 Die Rolle des Substituenten am Amid-Stickstoff	96
3.4.1 Kationisch induzierte Oligomerisation von N-Deutero-N-Vinylformamid	96
3.4.2 Kationisch induzierte Oligomerisation von substituierten N-Vinylamiden	98
3.5 Diskussion der Ergebnisse	104
3.5.1 Modell einer kationischen Wachstumsspezies	104
3.5.2 Ein alternativer Wachstumsmechanismus	108
3.5.3 Ausblick	119
4 ZUSAMMENFASSUNG	122
5 EXPERIMENTELLER TEIL	124
5.1 Geräte	124
5.1.1 NMR-Spektroskopie	124
5.1.2 IR-Spektroskopie	125
5.1.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)	125
5.1.4 MALDI-TOF-MS	125
5.1.5 Elementaranalysen	125
5.1.6 Thermogravimetrie	126

5.2 Chemikalien	127
5.2.1 Lösemittel	127
5.2.2 Monomere	127
5.2.3 Weitere Chemikalien	133
5.3 Reaktionsvorschriften	134
5.3.1 Reihenansätze	134
5.3.2 Nachweis der Iodmethylen-Startgruppe	135
5.3.3 Polymerisation mit N-(1,2-Dibromethyl)-formamid als Initiator	136
5.3.4 Umsetzung von N-Vinylformamid mit Tetracyanoethylen	137
5.3.5 Polymerisation von N-Deutero-vinylformamid	139
5.3.6 Versuche zur Polymerisation von substituierten N-Vinylamiden	140
6 LITERATUR	143
7 ANHANG	150
7.1 Elementare Zusammensetzung der Oligomere	150
7.2 Anwendung der Oligo(N-vinylformamide)	157
THESEN	169
LEBENS LAUF	171

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
BzOH	Benzylalkohol
d	Dublett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DP	mittlerer Polymerisationsgrad
DRIFT	Diffuse Reflexion Infrarot Fourier Transformation
dvd	Dublett vom Dublett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
dvt	Dublett vom Triplett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeationschromatographie (Größenausschlußchromatographie)
HFI	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> rbited <u>M</u> olecul <u>O</u> rbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
IR	Infrarot
LD ₅₀	mittlere letale Dosis (Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben)
LUMO	Lowest <u>U</u> norbited <u>M</u> olecul <u>O</u> rbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Multipllett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
MALDI-TOF-MS	<u>M</u> atrix <u>A</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption <u>I</u> onisation <u>T</u> ime <u>O</u> f <u>F</u> light <u>M</u> ass <u>S</u> pectroscopy (Matrixunterstützte Laserdesorptions- und Ionisation-Flugzeit-Massenspektroskopie)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
M _n	zahlenmittlere Molmasse
MSA	Maleinsäureanhydrid
MVAcA	N-Methyl-N-vinylacetamid
MVFA	N-Methyl-N-vinylformamid
M _w	gewichtsmittlere Molmasse

MWD	<u>M</u> olecular <u>W</u> eight <u>D</u> istribution (Molmassenverteilung, M_w/M_n)
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NS	Niederschlag
NVC	N-Vinylcarbazol
OTf	Trifluormethansulfonat, Triflat
OVAcA	Oligo(N-vinylacetamid)
OVAm	Oligo(vinylamin)
OVFA	Oligo(N-vinylformamid)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEI	Poly(ethylenimin)
POW	Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
PVAm	Poly(vinylamin)
PVFA	Poly(N-vinylformamid)
PVP	Poly(N-vinylpyrrolidon)
q	Quartett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
quint	Quintett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
s	Singulett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
t	Triplett (Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
TMST	Trimethylsilyltriflat (Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester, Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat)
VAcA	N-Vinylacetamid
VBzA	N-Vinylbenzamid
VFA	N-Vinylformamid ¹⁾
VFA-D	N-Deutero-N-vinylformamid
VP	N-Vinylpyrrolidon

1) Eigentlich ist die Nomenklatur N-substituiert beim Formamid überflüssig, da nur bei der Substitution am N die Formamid-Grundform erhalten bleibt. Da aber in der Literatur die Bezeichnung N-Vinylformamid gebräuchlich ist, und um eine einheitliche Bezeichnung aller N-Vinylamide zu gewährleisten, soll diese Bezeichnung auch in dieser Arbeit verwendet werden.

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

1.1 Einleitung

Polyamine haben eine große Bedeutung sowohl als Biopolymere als auch in Form von Spezialpolymeren für viele industrielle Anwendungen. Polymere mit Aminofunktionen in der Hauptkette oder als Seitengruppe zeichnen sich durch eine hohe Basizität aus. Im sauren Medium werden Polyamine deshalb leicht protoniert. Auch für intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, z.B. durch Wasserstoff-Brücken-Bindungen, sind Polyamine prädestiniert. Die hohe Wasserstoff-Brücken-Bindungsfähigkeit von Polyaminen ist der Grund für die gute Wasserlöslichkeit dieser Polymere.

Weit verbreitet ist der Einsatz von kationischen Polyelektrolyten, wie Poly(ethylenimin) (PEI), als Prozeßchemikalien in der Papierindustrie, wo sie die Flockulation der Cellulosefasern unterstützen¹. PEI besitzt ein sehr hohes Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis, woraus eine hohe Kationenaktivität resultiert. Bei der Synthese von PEI erhält man je nach Reaktionsbedingungen lineare oder verzweigte Polymere mit primären, sekundären und tertiären Aminofunktionen. Die Produktion von linearem PEI ist sehr aufwendig², so daß kommerziell meist nur das gemischt-funktionelle, verzweigte Polymer zur Verfügung steht. Außerdem erfordert die hohe Toxizität/Karzinogenität des monomeren Aziridins einen hohen apparativen Aufwand bei der Synthese und Polymerisation.

Das „ideale“ technische Polyamin ist das Poly(vinylamin) (PVAm), welches ausschließlich primäre Aminofunktionen in der Seitengruppe enthält. Das Polymerrückgrat besteht aus einer Kohlenstoffkette ohne Heteroatome. Das macht das Polymer stabil gegen Hydrolyse und thermische Belastungen. PVAm liegt im sauren Medium protoniert vor und wirkt so als kationischer Polyelektrolyt. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für PVAm ergibt sich aus der leichten Funktionalisierbarkeit der primären Aminogruppe und der Möglichkeit einer Vernetzung an dieser Gruppe.

Lange Zeit war die Synthese von PVAm ein „unerfüllter Traum“ der Polymerchemiker. Die direkte Polymerisation von Vinylamin zu PVAm ist nicht möglich, da das Monomere zum Acetaldehydimin tautomerisiert (Abb. 1). Eine radikalische oder kationische Initiierung führt zu einer Spezies, die nicht polymerisationsfähig ist, weil sie, wie in Abb. 1 gezeigt, am Stickstoff "überstabilisiert" ist.

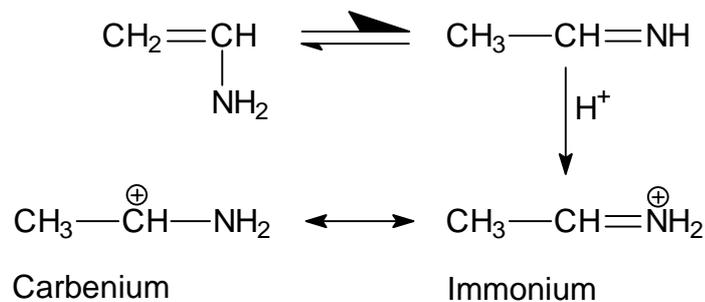


Abb. 1: Enamin-Imin-Tautomerie des Vinylamins; unabhängig von der Stelle der Protonierung entsteht eine Spezies, die durch die Ausbildung einer Carbenium/Immonium Mesomerie überstabilisiert ist, d. h. die Carbeniumform trägt nur relativ wenig zur Gesamtstabilisierung bei

Schon seit den vierziger Jahren wurden deshalb verschiedene Möglichkeiten untersucht, PVAm über Precursorpolymere zu synthetisieren³. Die dabei erhaltenen PVAm waren aber durch nicht umgesetzte Precursorpolymere und schlecht abtrennbare Nebenprodukte verunreinigt. Die langen Reaktionszeiten, die nicht kommerzielle Verfügbarkeit der Monomere und die aggressiven Bedingungen bei der Hydrolyse der Precursor-Polymere begrenzen darüber hinaus die Möglichkeiten der technische Synthese von PVAm mittels dieser Verfahren.

Erst mit dem Einsatz von N-Vinylformamid (VFA) und der Entwicklung von kommerziell praktikablen Syntheseprozessen wurde ein großtechnisch verfügbares und leicht hydrolysierbares Precursor-Polymer zur einfachen Herstellung von PVAm gefunden (Abb. 2).

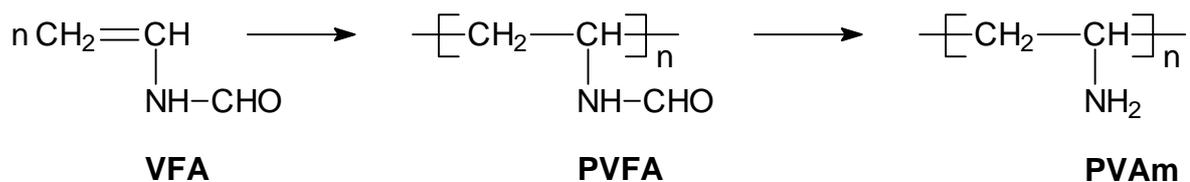


Abb. 2: Polymerisation von N-Vinylformamid und Hydrolyse des Poly(N-vinylformamids) zum Poly(vinylamin)

Zur Synthese und radikalischen Polymerisation von VFA sowie der Hydrolyse des Poly(N-vinylformamids) (PVFA) zum PVAm und dessen Anwendung existieren zahlreiche Patente und Veröffentlichungen⁴. Durch Wahl der Reaktionsbedingungen bei der radikalischen Polymerisation kann die Molmasse des PVFA zwischen 5000 und 1000000 g/mol eingestellt werden. Die Stöchiometrie zwischen PVFA und Katalysator während der Hydrolyse der Polymere bestimmt den Hydrolysegrad, der gut zwischen 5 und >99 % einstellbar ist. Damit kann die kationische Ladungsdichte bei konstanter Kettenlänge variabel eingestellt werden, was ein entscheidender Vorteil gegenüber herkömmlichen industriell verwendeten kationischen Polyelektrolyten, z.B. kationischem Poly(acrylamid), ist⁵. Auch die radikalische Copolymerisation von VFA mit Vinylmonomeren wurde beschrieben⁶. Dabei bildet VFA mit Vinylestern und Ethylen statistische Copolymere, mit Acrylaten, Acrylamid, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid (MSA) alternierende Copolymere.

Während die radikalische Polymerisation von VFA bereits Anwendungsreife erreicht hat, existieren zur ionisch initiierten Polymerisation nur wenige Arbeiten. Über einen anionischen Zwischenzustand verläuft die basenkatalysierte Dimerisierung und Oligomerisation des VFA (siehe Kap. 2.2.3)⁷. Da diese Produkte Stickstoffatome im Polymerrückgrat enthalten, sind sie relativ instabil und anfällig gegenüber säure- oder basenkatalysierten Abbaureaktionen.

Es existieren einige Patente, in denen die prinzipielle Möglichkeit der Initiierung der Oligomerisation von VFA mit Brønstedt- und Lewis-Säuren beschrieben wird⁸. Dabei werden lineare Oligomere mit mittleren Molmassen zwischen 1000 und 2000 g/mol erhalten. Details zum Mechanismus der kationisch induzierten Oligomerisation von VFA sowie zum Einfluß von Reaktionsparametern auf Struktur und Molmassen der Oligomere wurden nicht tiefergehend analysiert.

1.2 Zielstellung

Eine kritische Sichtung der bereits existierenden Veröffentlichungen zeigt, daß über die theoretischen Grundlagen der kationisch induzierten Oligomerisation dieses sehr reaktiven Monomeren nur wenig bekannt ist. Obwohl offensichtlich Kohlenstoff-Kohlenstoff verknüpfte Oligomere erhalten werden, existieren kaum oder nur widersprüchliche Aussagen zur Struktur der Oligo(N-vinylformamide) (OVFA). So wird von derselben Arbeitsgruppe, die sich die Synthese unverzweigter Oligomere in einem Patent schützen ließ, in einer Publikation ein Reaktionsmechanismus postuliert, der mit den gleichen Initiatoren und unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu stark verzweigten Ketten führt⁹. Auch der Einfluß von Reaktionsparametern auf das Ergebnis der kationisch induzierten Oligomerisation von VFA wird in den vorhandenen Publikationen nur wenig beachtet.

Die Motivation für die vorliegende Arbeit war es, tiefergehende Untersuchungen zur kationisch induzierten Oligomerisation von VFA durchzuführen. Darüber hinaus sollte die Synthese von linearen OVFA optimiert werden. Im einzelnen waren folgende Aufgabenstellungen zu bearbeiten:

- Welche Initiatoren sind für die kationisch induzierte Oligomerisation von VFA geeignet?
- Welche Struktur besitzen die Oligomere?
- Welchen Einfluß haben Reaktionsparameter, wie Initiator, Temperatur, Monomer/Initiator-Verhältnis und Lösemittel auf die kationisch induzierte Oligomerisation von VFA?
- Welchen Einfluß haben die Hetero-Atome im VFA auf den Verlauf der Oligomerisation?
- Über welchen Übergangszustand läuft die Wachstumsreaktion zum OVFA ab?

Aus den experimentellen Ergebnissen sollte ein Reaktionsschema zum Ablauf der kationisch initiierten Oligomerisation von VFA aufgestellt werden.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Synthese von N-Vinylamiden

Das folgende Kapitel zeigt einige Möglichkeiten zur Synthese von N-Vinylamiden in Form einer Literaturübersicht auf. Danach werden verschiedene Syntheserouten für VFA beschrieben. Speziell die neueren Veröffentlichungen zur Synthese der Monomere sind nur in Patenten zu finden. Bei der umfassenden Literaturrecherche zu diesem Thema mußte deshalb auch auf die Auswertung dieser oft schwer zugänglichen Quellen zurückgegriffen werden.

2.1.1 Allgemeine Synthesemöglichkeiten

Erste Arbeiten zur Darstellung von N-Vinylamiden stammen von W. REPPE et al., die in den Jahren vor 1945 umfangreiche Arbeiten zur Synthese von Vinylverbindungen durch Acetylierung durchführten⁹. Eine Fülle neuer Vinylverbindungen, die Grundlage nachfolgender polymerer Materialien werden sollten, konnte nun technisch synthetisiert werden. Darunter befanden sich auch das N-Methyl-N-vinylacetamid (MVAcA) (Abb. 3) und das N-Vinylpyrrolidon (VP).

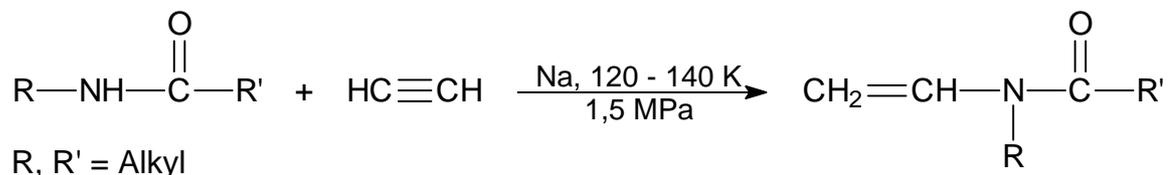


Abb. 3: Vinylierung von sekundären Carbonsäureamiden zur Synthese von N-Vinylamiden

Die bei der Synthese erreichten Umsatzgrade von ca. 30 % sind jedoch unbefriedigend. Das Verfahren ließ sich außerdem nur zur Synthese von N-alkylierten Vinylamiden anwenden. Eine Synthese von sekundären N-Vinylamiden war nicht möglich, da das

Vorliegen eines aciden Protons am Stickstoff im gebildeten N-Vinylamid zu weiteren Reaktionen führt. Ein weiterer Nachteil besteht in der Notwendigkeit aufwendiger Sicherheitsvorkehrungen, bedingt durch die Verwendung von Ethin.

Eine alternative Synthesestrategie geht von der Alkoholabspaltung aus N-(α -Alkoxyethyl)-N-alkylcarbonsäureamiden aus (Abb. 4)¹⁰. Aufgrund des kommerziellen Interesses an reaktiven N-Vinylamiden existieren zu der Herstellung der N-(α -Alkoxyethyl)-N-alkylcarbonsäureamiden als Zwischenverbindungen und der nachfolgenden Pyrolyse zahlreiche Patentschriften, aber nur wenige Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften¹¹.

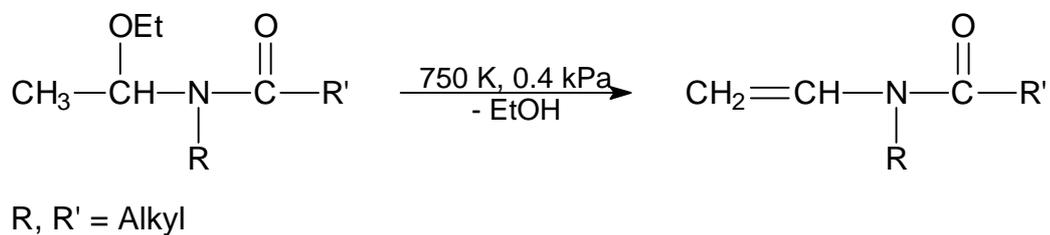


Abb. 4: Synthese von substituierten Vinylamiden durch Abspaltung von Alkoholen aus N-(α -Alkoxyethyl)-N-alkylcarbonsäureamiden

N-Vinylamide, die am Stickstoff nicht alkyliert sind, wurden erstmals durch Umsetzung ungesättigter Isocyanate mit entsprechenden Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden hergestellt (Abb. 5)¹². Diese Synthese wurde für N-Vinylacetamid (VAcA) und N-Vinylbenzamid beschrieben. Die erreichten Ausbeuten liegen um 60 %, die Umsetzung und Aufarbeitung ist unkompliziert. Das Verfahren eignet sich aber nicht zur großtechnischen Umsetzung. Neben Sicherheitsaspekten bei der technischen Synthese von Grignard-Verbindungen stehen der Anwendung auch die Instabilität und nicht triviale Handhabbarkeit von Vinylisocyanat entgegen.

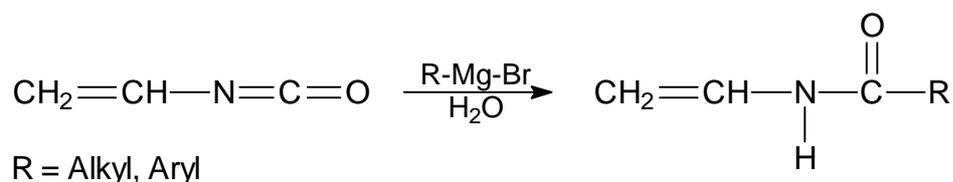


Abb. 5: Herstellung von sekundären N-Vinylamiden durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Grignard-Verbindungen

Erfolgversprechendere technische Routen gehen von Ethylenbisamiden aus, die in einem Pyrolyseschritt zu den entsprechenden sekundären N-Vinylamiden zersetzt werden (Abb. 6)¹³.

Verfahren auf die Synthese von VFA ausgeweitet¹⁶. Die nach dem heutigen Stand der Technik industriell interessantesten Verfahren gehen von der sauer oder basisch katalysierten Kondensation von Acetaldehyd mit Formamid, optional unter Zusatz einer Komponente mit aktivem Wasserstoff, aus. Das Reaktionsprodukt, ein relativ stabiles Hemiamidal, Bisamidal oder Cyanoamid, wird bei erhöhten Temperaturen und niedrigen Drucken gespalten und ergibt VFA und ein Coprodukt, welches im Kreislauf wieder in den Produktionsprozeß zurückgeführt werden kann (Abb. 8)¹⁷.

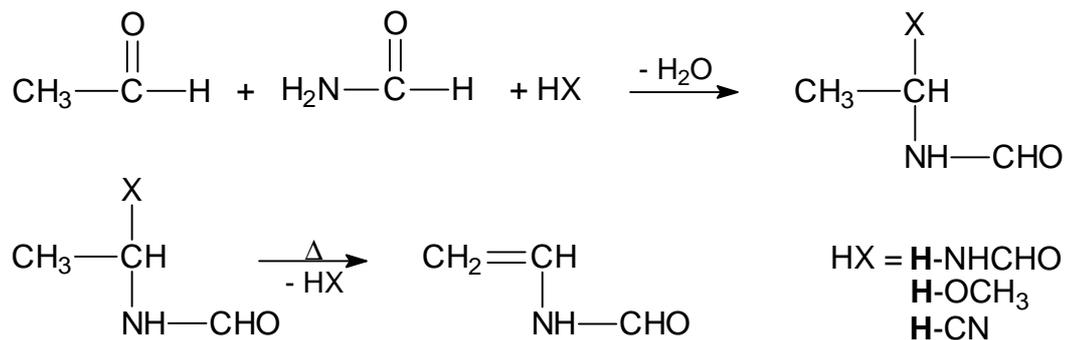


Abb. 8: Allgemeine Syntheseroute zur industriellen Herstellung von VFA

Eines dieser Verfahren, die HCN-Route, stimmt in den wesentlichen Syntheseschritten mit dem ersten für VFA publizierten Syntheseweg überein. Auch hier wird Acetaldehyd mit HCN zum Milchsäurenitril umgesetzt. Dieses wird allerdings in einem Verfahrensschritt sofort mit Formamid zum 2-Formylamino-propionitril umgesetzt, aus dem durch pyrolytische HCN-Abspaltung VFA gewonnen wird. Im kontinuierlichen technischen Verfahren wird das HCN im Kreis geführt, so daß nur VFA und Wasser als Nebenprodukt den Prozeß verlassen (Abb. 9).

Neben den schon erwähnten wurden noch weitere Verfahren zur Synthese von Vinylamiden publiziert. So führt die Gasphasenpyrolyse von entsprechend substituierten 4-Alkyl-2-oxazolin-5-onen zu sekundären Vinylamiden¹⁸. Weiterhin wurde eine Syntheseroute zur Herstellung von tertiären Vinylamiden veröffentlicht, bei der eine aliphatische Schiffsche Base mit einem Carbonsäureanhydrid umgesetzt und das Produkt thermisch in eine Carbonsäure und das N-Vinylamid gespalten wird¹⁹. Diese Verfahren haben jedoch keine praktische Bedeutung erlangt.

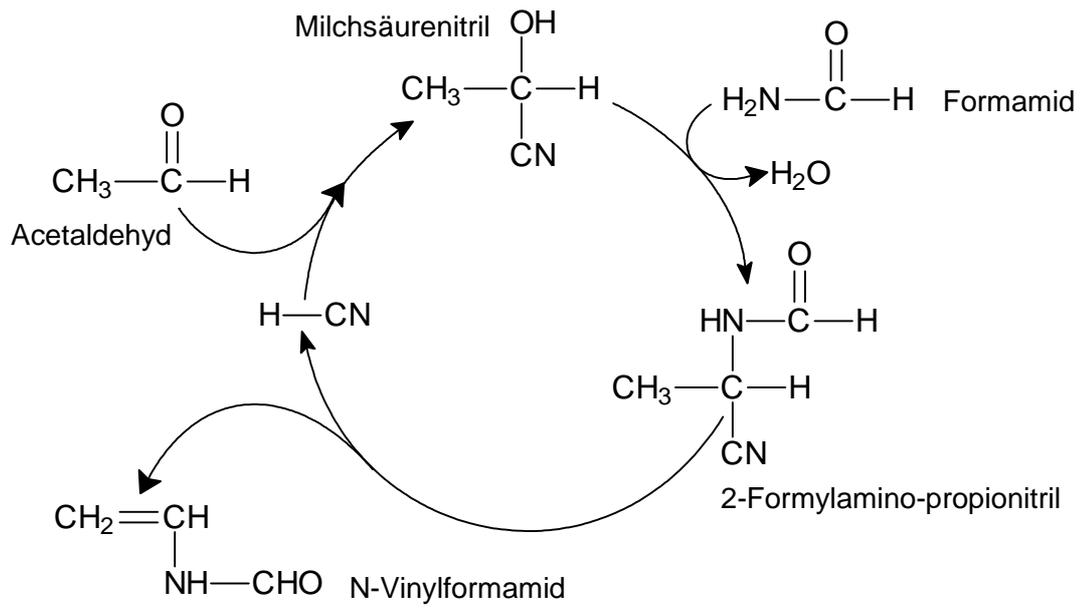


Abb. 9: Synthese von Vinylformamid - BASF-Verfahren²⁰

2.2 Eigenschaften von N-Vinylformamid als Monomeres

VFA zeigt eine attraktive Kombination von physikalischen und chemischen Eigenschaften, die es als Precursor-Monomer zur Synthese von amid- und aminfunktionalisierten Polymeren sowohl wissenschaftlich als auch kommerziell interessant machen. In den folgenden Kapiteln wird eine Übersicht zur vorhandenen Literatur über die Eigenschaften von N-Vinylamiden allgemein und VFA im speziellen gegeben. Speziell die komplexe Stereochemie, die elektronische Struktur sowie die Reaktionsmöglichkeiten der N-Vinylamide im Vergleich zu einfachen Amiden werden in den folgenden Kapiteln ausführlich dargestellt.

2.2.1 Produkteigenschaften von N-Vinylformamid

VFA ist das niedrigste Homologe der Familie der N-Vinylamide. Das Molgewicht von VFA beträgt nur 71 g/mol, dabei liegt der Stickstoffgehalt bei 20 %. Im reinen PVAm (nach Hydrolyse des PVFA und Entfernung der Nebenprodukte) beträgt der Stickstoffgehalt 37 %. Dadurch ist der ionische Charakter von protoniertem PVAm extrem hoch im Vergleich zu anderen stickstoffhaltigen Polymeren. Bei niedrigen pH-Werten tragen PVAm und PEI die höchste kationische Ladungsdichte von allen bisher bekannten kationischen Polyelektrolyten²¹.

Die Hydrolyse von Formamiden verläuft im Vergleich zu den höheren Amiden, wie Acetamid, und den Imiden relativ einfach²². So läßt sich PVFA leicht unter milden Bedingungen zum PVAm hydrolysieren. Dies war einer der Hauptgründe für die Verwendung von VFA als technisches Monomeres zur Synthese von PVAm.

In Tab. 1 sind wichtige physikalische, chemische und toxische Eigenschaften von VFA zusammengestellt. VFA wirkt nicht mutagen (AMES negativ) und hat sehr hohe LD₅₀-Werte. Darüber hinaus zeigt VFA keine Hautreizungen, wird nicht akkumuliert und hat einen Verteilungskoeffizienten (POW-Wert) n-Octanol/Wasser von 0.78²⁴. Diese toxikologischen Daten von VFA sind vorzüglich, gerade im Hinblick auf eine strengere Umweltschutzgesetzgebung.

Als Reinsubstanz läßt sich VFA bei Temperaturen unter 263 K auch ohne Stabilisatoren länger als ein Jahr ohne Zersetzung lagern. Bei Temperaturen über 313 K ist VFA nicht stabil.

Es neigt zur Zersetzung und selbstkatalysierten Polymerisation. Außerdem reagiert es heftig mit Radikalen, Säuren und Basen. Die Reaktion mit Säuren ist stark exotherm und mit Zersetzung des Monomeren verbunden. Die Lagerung und der Transport bei erhöhten Temperaturen kann nur unter Zusatz von Stabilisatoren erfolgen. In wässriger Lösung ist VFA bei pH-Werten zwischen 7 und 8 relativ stabil (40 %ige wässrige Lösung bei 293 K, pH = 4.5, nur ca. 0.07 % Zersetzung pro Tag)²³. Bei pH-Werten zwischen 4 und 6 hydrolysiert VFA langsam. Eine schnelle Hydrolyse findet bei pH-Werten < 4 und > 8.5 statt²⁴. VFA ist in Wasser und fast allen organischen Lösemitteln sehr gut löslich, ausgenommen gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan und n-Pentan.

Tab. 1: Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften von VFA nach R. K. PINSCHMIDT, JR. et al.^{17, 21}

Eigenschaft	Wert
Aussehen	klare Flüssigkeit
Molmasse	71.076 g/mol
Siedepunkt	357 K (1.3 kPa)
Siedepunkt (theoretisch)	483 K (100 kPa)
Schmelzpunkt	~ 257 K
Dichte	1.014 g/ml (298 K)
Dampfdruck	< 1.3 Pa (298 K)
Brechungsindex	1.492 (298 K)
Flammpunkt	375 K
Viskosität	4 cps (298 K)
Oberflächenspannung	36.2 dyn/cm (294 K)
ΔH Polymerisation	~ 80 kJ/mol (19 kcal/mol)
Mutagenität (AMES-Test)	negativ
Akut Oral LD ₅₀ (Ratte)	1444 mg/kg
Dermal LD ₅₀	> 2000 mg/kg

2.2.2 Zur Stereochemie von N-Vinylamiden

Es ist bekannt, daß Amid-Gruppen nahezu planar sind und (durch Ausbildung von Resonanzstrukturen) partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen (Abb. 10)²⁵. Dadurch ist die Rotation um diese Bindungen eingeschränkt. Die Höhe der Rotationsbarriere wird von dem Ausmaß des Doppelbindungscharakters der Amid-Bindung, und dieses wiederum von der Art der Substituenten, beeinflusst. Dabei müssen sowohl die Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoff als auch die am Stickstoff berücksichtigt werden. Der Substituenteneinfluß kann sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein²⁶. Für N-Alkyl-N-vinylamide liegt die Rotationsbarriere bei ca. 15 kcal/mol, und damit unter den Werten für N-Alkyl-substituierte Amide²⁷. Eine Erklärung hierfür ist, daß die π -Elektronen des α -Kohlenstoffatoms der Vinyl-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar des Amid-Stickstoffes überlappen. Dadurch tritt die Vinyl-Gruppe in Konkurrenz zur Carbonyl-Gruppe um dieses freie Elektronenpaar und erniedrigt den Doppelbindungsanteil der Amid-Bindung.

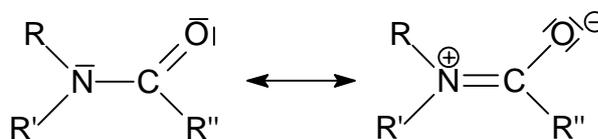


Abb. 10: Ausbildung einer partiellen C-N-Doppelbindung bei Amiden

Aufgrund der eingeschränkten Rotation der Amidbindung liegen unsymmetrisch N-substituierte Amide in einem Gleichgewicht von *cis*- und *trans*-Formen vor. Diese können bei Temperaturen unterhalb des Koaleszenzpunktes anhand eines doppelten Signalsatzes im NMR-Spektrum unterschieden werden. Da aber keine echte Doppelbindung und damit keine echte Konfigurationsisomerie vorliegt, werden die Isomere auch als Rotamere bezeichnet. In der Literatur werden die Isomeren analog den *cis/trans*-Isomeren bei Olefinen bezeichnet. Dieses System ist aber für N-Vinylamide nur dann eindeutig, wenn die Verbindung am Stickstoff genauso substituiert ist, wie an der Carbonyl-Gruppe. Das ist aber nicht bei allen N-Vinylamiden der Fall.

Besser ist es, analog der Z/E-Nomenklatur die Substituenten an der hypothetischen Doppelbindung entsprechend ihrer Wertigkeit einzuteilen. Entsprechend der Nomenklaturregelungen erhält der Carbonyl-Sauerstoff die Priorität I, die Vinyl-Gruppe die Priorität II. Bei den hier betrachteten Vinylamiden kommen als weitere Substituenten nur Alkylgruppen

und/oder Wasserstoffatome in Frage, welche die Prioritäten III und IV erhalten. Das Isomere, bei dem der Carbonyl-Sauerstoff und die Vinyl-Gruppe auf der gleichen Seite der hypothetischen Doppelbindung sind, wird folglich als *cis*-N-Vinylamid bezeichnet. Exakter wäre die Bezeichnung *Z*-N-Vinylamid, aber diese Bezeichnung wird in der polymerchemischen Literatur kaum verwendet.

Das Isomere, bei dem sich die Vinyl-Gruppe und der Carbonyl-Sauerstoff gegenüber stehen, bezeichnet man entsprechend als *trans*-N-Vinylamid (*E*-N-Vinylamid) (Abb. 11). Diese Nomenklatur wird aber nicht in allen Publikationen eingehalten, was zu einer gewissen Verwirrung führt. Alle Angaben zur Stereochemie von VFA und anderen N-Vinylamiden beruhen in der vorliegenden Arbeit auf der oben vorgestellten Nomenklatur, auch wenn in den zitierten Originalarbeiten andere Bezeichnungen gewählt wurden.

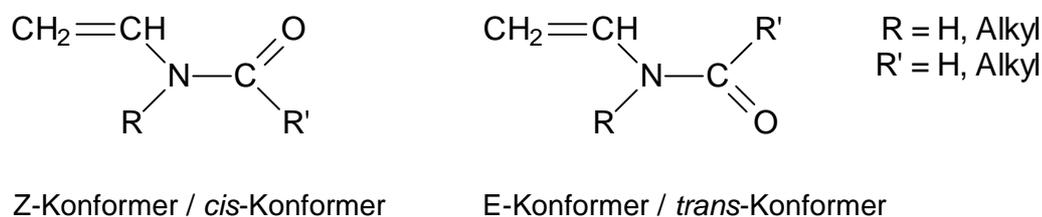


Abb. 11: Stereochemie und Nomenklatur bei N-Vinylamiden

Umfangreiche Arbeiten zum Einfluß der Substituenten auf die Konformation von N-Vinylamiden wurden von einer russischen Arbeitsgruppe um Y. E. KIRSH durchgeführt. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnte gezeigt werden, daß sekundäre N-Vinylamide bevorzugt in der *cis*-Konformation vorliegen²⁸. Im Gegensatz dazu bewirkt die Substitution des Amid-Wasserstoffes durch Alkylgruppen eine Bevorzugung der *trans*-Konformation. Ähnliche Einflüsse wurden auch bei anderen N-monosubstituierten Amiden beobachtet²⁹. Dabei wurde festgestellt, daß im Gegensatz zu den untersuchten Formamiden die höher substituierten Amide ausschließlich in der *cis*-Konformation vorliegen. Eine Erklärung liegt in der bevorzugten Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen in dieser Konformation und der damit gegebenen Möglichkeit der Assoziation. Dieser Effekt tritt gleichermaßen beim VAcA auf, während MVAcA wiederum im Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren vorliegt.

Für die beschriebenen N-Vinylamide wurde die Konformation mittels semi-empirischer quantenchemischer Methoden berechnet und mit den experimentell ermittelten Angaben verglichen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Nach den quantenchemischen Rechnungen ist für alle untersuchten N-Vinylamide in der Gasphase die *trans*-Konformation

bevorzugt. Diese Diskrepanz zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Konformationen erklären die Autoren durch eine Assoziation der Monomere mit sekundärem Amid-Stickstoff im flüssigen Zustand oder in Lösung. Dabei soll die Ausbildung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoff-Brücken-Bindungen die polarerer *cis*-Konformere stabilisieren.

Tab. 2: Anteil der Isomere von N-Vinylamiden im Isomerengemisch, Vergleich der mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werte mit Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen (PM3), nach Y. E. KIRSH et al.²⁸

N-Vinylamid	Anteil des <i>cis</i> -Isomeren am Isomerengemisch in %	
	$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie	Quantenchemische Rechnungen
VP	100 ¹⁾	-
VAcA	100 ²⁾	6
MVAcA	30 ²⁾	31
MVFA	30	44
VFA	70	1

1) Die Konformation ist durch die Ringstruktur festgelegt.

2) Zuordnung durch Vergleich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals des $-\text{HC}=\text{C}$ Kohlenstoffes mit dem von VP

Für verschiedene N-alkylierte N-Vinylamide wurde eine Änderung der Konformation an der Amid-Gruppe nach der radikalischen Polymerisation beobachtet³⁰. Die Autoren der Studie schlagen für PMVFA eine alternierende Struktur aus *cis*- und *trans*-PMVFA vor, um die beobachtete 1:1-Mischung beider Konformere im Polymer zu erklären. Diese soll durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei dem Kettenwachstum entstehen. Bei allen anderen untersuchten N-Vinylamiden steigt der Anteil des *cis*-Isomeren im Polymer auf über 90 % an. Dies wird mit einer zunehmenden sterischen Hinderung erklärt. Für PVFA wird der Anteil des *cis*-Isomeren im Polymer mit ca. 85 % angegeben²¹. Auch hier können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in der Polymerkette zu der Bevorzugung dieser Konformation führen.

2.2.3 Elektronische Struktur und Reaktivität gegenüber Elektrophilen

Die Reaktionsmöglichkeiten einer organischen Verbindung werden durch ihre funktionellen Gruppen bestimmt. Für das VFA bedeutet das, daß seine Eigenschaften zum einen durch die Vinyl-Gruppe und zum anderen durch die Amid-Funktion bestimmt werden.

Die Amidgruppe wird als eigenständige Gruppe mit einer charakteristischen Chemie betrachtet. In speziellen Fällen, besonders in den Kapiteln unter Punkt 2.3, ist es vorteilhaft, den Amid-Stickstoff und die Carbonylfunktion der Amidgruppe gesondert zu betrachten. Beide Heteroatome können neben der Vinyl-Gruppe Zentren für einen elektrophilen Angriff eines Nucleophils sein. In Abb. 12 sind die verschiedenen reaktiven Gruppen von VFA gekennzeichnet.

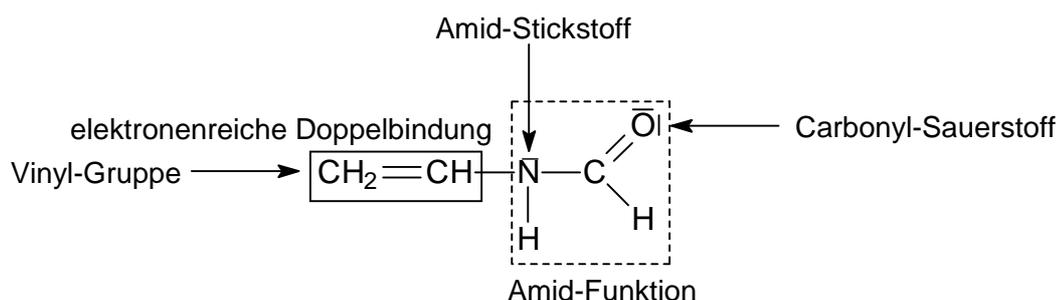


Abb. 12: N-Vinylformamid mit Kennzeichnung der reaktiven Gruppen und möglicher Zentren für einen elektrophilen Angriff (Pfeile)

Zu den elektronischen Eigenschaften von sowohl elektronenreichen Vinylverbindungen als auch von Amiden existieren umfangreiche Untersuchungen. Dabei existiert jedoch keine Arbeit, in der die Vinyl-Gruppe als Substituent am Amid-Stickstoff behandelt wird. Im folgenden wird deshalb die Chemie der Vinyl-Gruppe und Amid-Gruppe separat betrachtet. Im Kapitel 2.3 werden dann quantenchemische Rechnungen zu den elektronischen Eigenschaften von VFA und seiner Reaktivität gegenüber Elektrophilen vorgestellt.

Olefine können durch nucleophile Addition des Monomeren an ein kationisch aktives Kettenende polymerisieren. Geeignete Monomere müssen nucleophile, aktivierbare Doppelbindungen enthalten und befähigt sein, die resultierende positive Ladung anschließend zu stabilisieren. Die Vinyl-Gruppe des VFA stellt solch eine aktivierbare Doppelbindung dar. Der Amid-Stickstoff erhöht durch seinen +M-Effekt die kationische Reaktivität und sorgt für die Stabilisierung der positiven Ladung durch Ausbildung entsprechender mesomerer Grenzstrukturen (Abb. 13). Dabei ist zu beachten, daß es durch die Ausbildung einer Partialladung am Amid-Stickstoff analog zum Vinylamin zu einer Überstabilisierung der kationischen Spezies kommen kann. Dadurch würde eine kationische Polymerisation von VFA verhindert. Allerdings werden durch den -M-Effekt der Carbonyl-Funktion dem Amid-Stickstoff partiell Elektronen entzogen und damit der stabilisierende Einfluß auf das kationische Zentrum abgeschwächt. Die Balance zwischen diesen beiden gegenläufigen Einflüssen bestimmt die Fähigkeit des Monomeren, über einen kationischen Zwischenzustand

zu polymerisieren. Die Amid-Gruppe beeinflusst damit aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften entscheidend die elektronische Struktur und das Reaktionsverhalten von VFA.

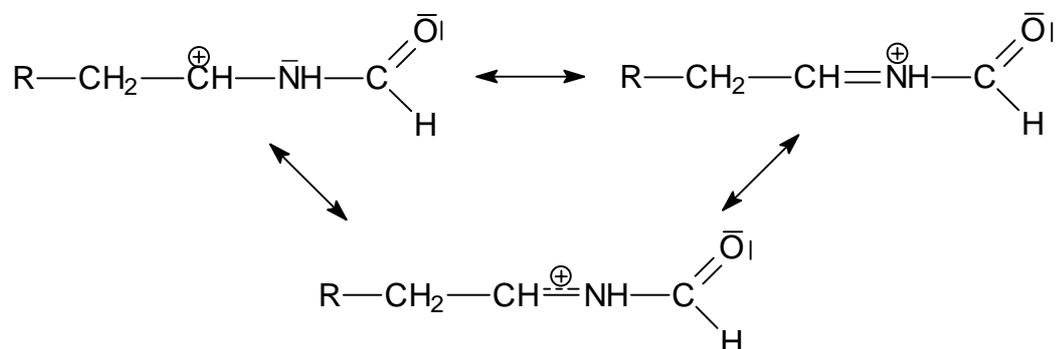
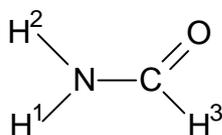


Abb. 13: Stabilisierung der positiven Ladung nach der Addition eines Kations an die Vinyl-Gruppe von N-Vinylformamid durch Ausbildung von mesomeren Grenzstrukturen

Quantenchemische Berechnungen zur Ladungsdichteverteilung von Formamid im Grundzustand zeigen, daß die höchste Netto-Ladung am Amid-Stickstoff konzentriert ist, gefolgt vom Carbonyl-Sauerstoff (Tab. 3)³¹.

Tab. 3: Ladungsdichte im Grundzustand von Formamid, nach Ref. 31



Atom	Netto-Ladung	π -Elektronendichte
H1	+ 0.357	0
H2	+ 0.368	0
H3	+ 0.152	0
C	+ 0.258	0.695
N	- 0.758	1.806
O	- 0.377	1.499

Die Anwendung einer Mulliken Populationsanalyse auf die besetzten π -Orbitale von Formamid zeigt, daß am Amid-Stickstoff nur 1.8 π -Elektronen lokalisiert sind, die verbleibenden 0.2 befinden sich mit einer starken Verschiebung zum Sauerstoff an der Carbonylgruppe. Daraus folgt der partielle Doppelbindungscharakter der Amidbindung, wie in Abb. 10 gezeigt. Es folgt aber aus Tab. 3, daß der Amid-Stickstoff, obwohl arm an π -Elektronen, insgesamt relativ elektronenreich ist. Das läßt sich durch einen Rückbindungs-

Effekt erklären, bei dem der Amid-Stickstoff zwar π -Elektronen an die Carbonyl-Gruppe verliert, aber gleichzeitig σ -Elektronen von den Wasserstoff-Atomen zurückerhält.

Für eine Reaktion mit einem Elektrophil stehen in Amiden der Amid-Stickstoff und der Carbonyl-Sauerstoff als nucleophile Zentren zur Verfügung. Die Protonierung von Amiden kann somit formal zu den beiden in Abb. 14 gezeigten kationischen Strukturen führen. Der Amid-Stickstoff ist von Natur aus wesentlich basischer als der Carbonyl-Sauerstoff. Deshalb sollte die Protonierung am Stickstoff bevorzugt sein (Reaktion I in Abb. 14). Eine Protonierung am Sauerstoff führt aber zu einer kationischen Struktur (Reaktion II in Abb. 14), welche die positive Ladung mittels Ausbildung von Resonanzhybriden zwischen Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff stabilisieren kann.

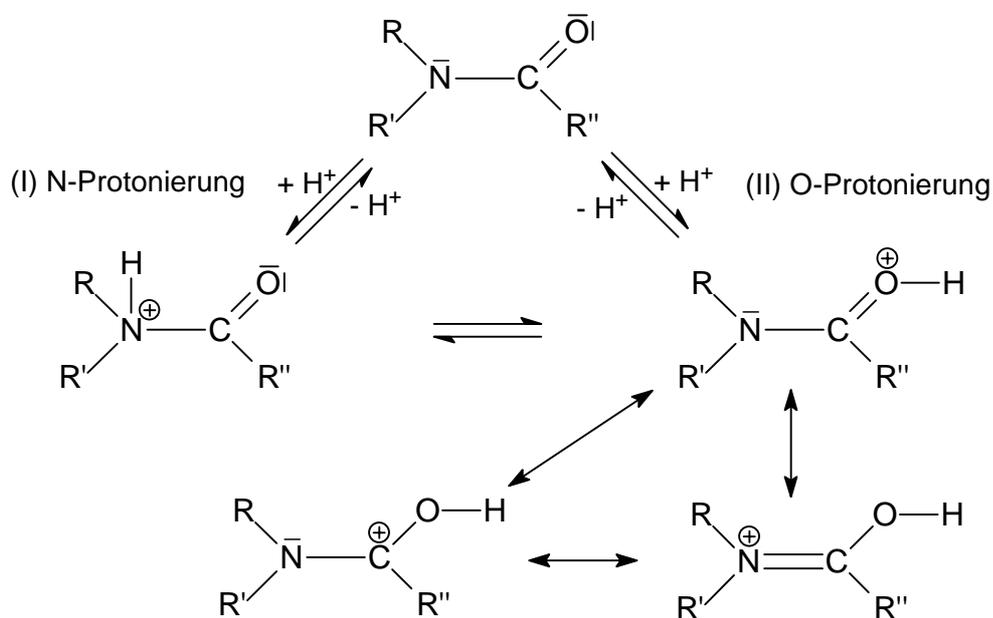


Abb. 14: Strukturen der bei N- bzw. O-Protonierung von Amiden entstehenden Spezies, mit den entsprechenden Resonanzhybriden

Es wurde kontrovers diskutiert, an welcher Stelle die Protonierung von Amiden erfolgt, wobei für die meisten Amide experimentell (NMR, IR) eine Bevorzugung der O-Protonierung vor der N-Protonierung festgestellt wurde³². Dabei spielt die in Abb. 14 gezeigte Möglichkeit, die positive Ladung nach der O-Protonierung zu delocalisieren, die entscheidende Rolle. Ab-initio quantenchemische Kalkulationen zur Hydrolyse von Amiden zeigen, daß die O-Protonierung thermodynamisch bevorzugt ist, auch wenn die Protonierung am Stickstoff bei der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus nicht vernachlässigt werden darf³³.

Aufgrund ihrer elektronischen Struktur können Amide sowohl als schwache Basen als auch als schwache Säuren wirken. Die pK_a -Werte von Amiden wurden mit verschiedenen

Methoden bestimmt, und das Verhalten von Amiden als Protonenakzeptor in wäßrigen und nicht wäßrigen Medien ausführlich diskutiert³⁴. Amide bilden mit Lewis-Säuren, wie BCl_3 , BBr_3 und TiCl_4 , Komplexe³⁵. Weiterhin wurde Komplexbildung zwischen Amiden und Iod in CCl_4 beschrieben³⁶. Wie bei den Protonen-Säuren erfolgt die Komplexbildung bevorzugt am Carbonyl-Sauerstoff. Die untersuchten Protonen- und Lewis-Säuren stellen zum Teil potentielle Initiatoren für eine kationische Polymerisation dar. Die Frage ist, inwieweit eine Komplexbildung oder Reaktion dieser Elektrophile mit dem Carbonyl-Sauerstoff des VFA die Reaktion mit der Vinyl-Gruppe und damit die Initiierung der Oligomerisation beeinflusst.

2.2.4 Basisch katalysierte Dimerisierung von N-Vinylformamid

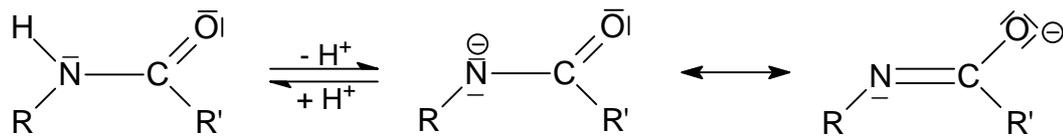
Primäre und sekundäre Amide können auch als Protonen-Säuren wirken³⁷. Obwohl dieser Prozeß durch die benachbarte Carbonylgruppe begünstigt wird (Abb. 15, A), sind die meisten Amide sehr schwache Säuren. Die Deprotonierung von Amiden erfolgt deshalb nur in sehr stark basischen Medien. In Tab. 4 sind die Säurekonstanten verschiedener Amide nach J. und M. HINE zusammengestellt.

Tab. 4: Säurekonstanten (pK_a -Werte) von Amiden nach J. und M. HINE³⁸

Amid	pK_a
Benzamid	> 19.00
Acetanilid	17.59
Formamid	17.20
p-Brombenzamid	17.13
p-Nitrobenzamid	15.83
Formanilid	15.56

Bei sekundären N-Vinylamiden kann die negative Ladung auch unter Beteiligung der Vinyl-Gruppe stabilisiert werden (Abb. 15, B). Analog zu den N-Vinylamiden erfolgt die Stabilisierung beim Formanilid, hier durch die Phenylgruppe. Diese gute Resonanz-Stabilisierung der entstehenden anionischen Spezies führt zu einer Erhöhung der NH-Acidität. Von den in Tab. 4 aufgeführten Amiden besitzt folglich Formanilid den niedrigsten pK_a -Wert. Leider wurden von N-Vinylamiden bisher keine Säurekonstanten publiziert, so daß eine exakte Quantifizierung der NH-Acidität nicht möglich ist. Es kann aber abgeschätzt werden, daß der pK_a -Wert von VFA im Bereich von dem von Formanilid liegt.

A) primäre Amide und N-Alkylamide (R = H, Alkyl, R' = H, Alkyl, Aryl)



B) N-Vinylamide (R' = H, Alkyl, Aryl)

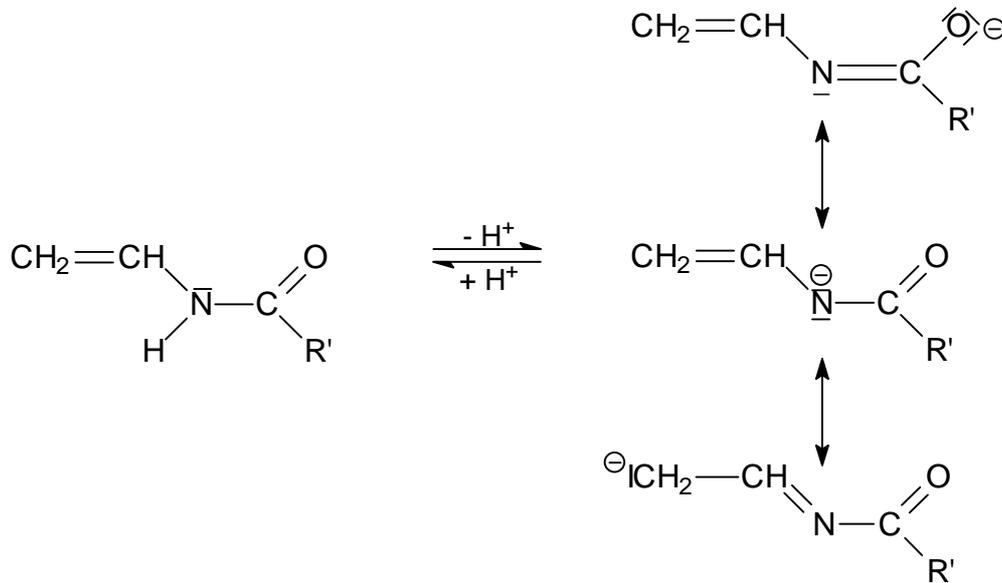


Abb. 15: Deprotonierung von primären Amiden, N-Alkylamiden (A) und N-Vinylamiden (B) mit Darstellung der Resonanz-Stabilisierung der entstehenden anionischen Spezies

Die Umsetzung von VFA mit katalytischen Mengen von Basen, wie Triethylamin oder Pyridin, führt zur Dimerisierung oder (bei drastischen Reaktionsbedingungen) zur Oligomerisation des Monomeren. Die Produkte sind über den Amid-Stickstoff verbunden und tragen eine endständige Doppelbindung. Die Ausbildung dieser Struktur kann nur mit einem *activated-monomere*-Mechanismus, ähnlich der anionischen Polymerisation von N-Caprolactam oder Acrylamid, erklärt werden. Dabei wird im Unterschied zur herkömmlichen Vinylpolymerisation ein durch Deprotonierung aktiviertes Monomer an die neutrale Kette addiert. Das gebildete polymere Anion wirkt als Base und deprotoniert ein weiteres Monomer, wobei das aktive Zentrum übertragen und die Reaktionskette erhalten wird.

Die Aktivierung des VFA erfolgt durch Übertragung des Protons vom Amid-Stickstoff auf die Base. Bei der entstehenden anionischen Spezies ist ein Teil der negativen Ladung am β -Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe lokalisiert (Abb. 15, B). Eine Rückübertragung des Protons kann deshalb zur Ausbildung eines N-Formyl-acetimins führen. Dieses Imin stellt ein Tautomeres des VFA dar, genau wie es beim Vinylamin beobachtet wird (siehe Einleitung,

Abb. 1). Allerdings ist dabei im Gegensatz zum Vinylamin das tautomere Gleichgewicht sehr weit zum En-Amin (VFA) verlagert. Die Imin-Form kann im Monomeren experimentell nicht nachgewiesen werden.

Aus dem basenkatalysierten tautomeren Gleichgewicht heraus reagiert das intermediäre N-Formyl-acetimin mit dem VFA-Anion unter Ausbildung eines C-N-verknüpften Dimeren. Dieses wirkt seinerseits als Base und abstrahiert von einem weiteren Monomer oder von dem protonierten Katalysator ein Proton, wodurch der Kettenprozeß in Gang gehalten wird (Abb. 16).

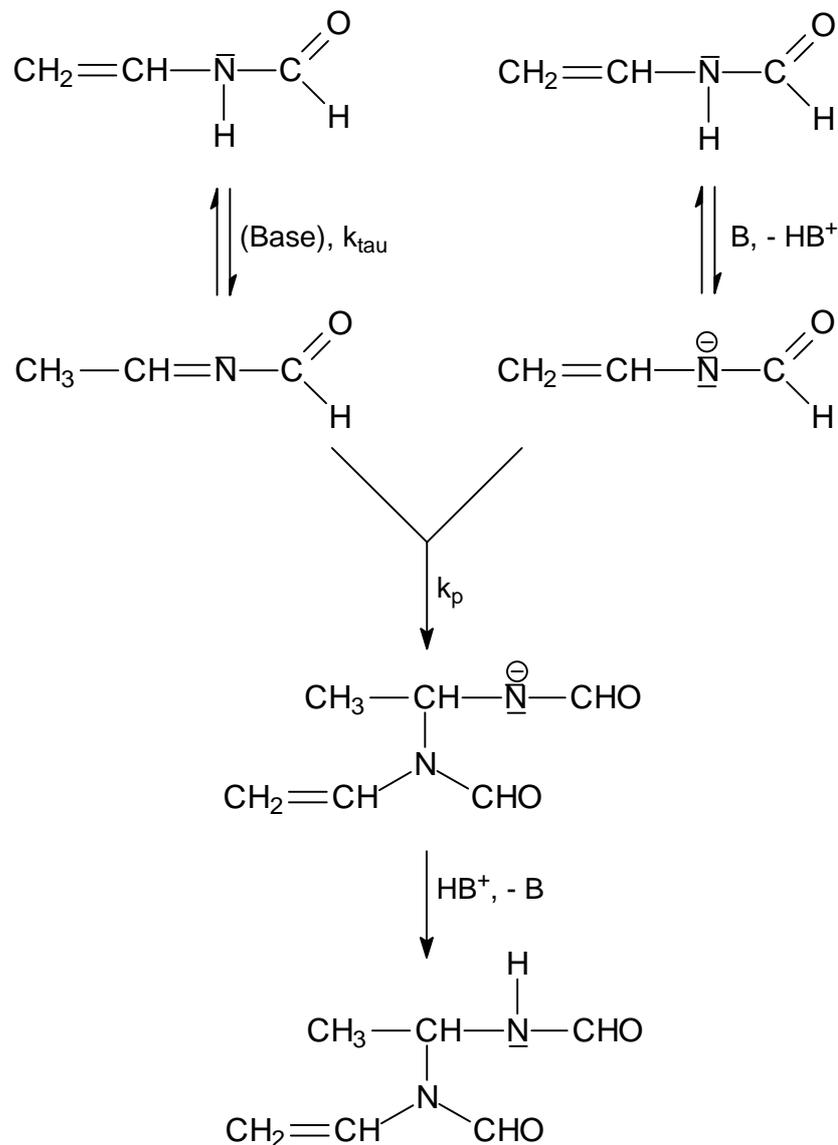


Abb. 16: vorgeschlagener Mechanismus für die anionische Dimerisierung von N-Vinylformamid

Voraussetzung für die basenkatalysierte Dimerisierung ist sowohl die NH-Acidität von VFA als auch die Möglichkeit das Tautomere N-Ethenyl-formamid auszubilden. Da nach der Addition eines kationischen Initiators an die Vinyl-Gruppe des VFA eine positive Partialladung zum Teil am Amid-Stickstoff lokalisiert ist (siehe Abb. 13), wird die NH-Acidität noch weiter verstärkt. Dies wird den Verlauf der kationischen Polymerisation, z.B. durch eine Übertragung des NH-Protons, beeinflussen. Der Einfluß dieses Effektes auf eine kationisch initiierte Oligomerisation wurde bisher nicht untersucht.

2.2.5 Verwendung von N-Vinylformamid in organischen Synthesen

Zur Verwendung von VFA als Reagenz in der Synthese organischer Verbindungen ist recht wenig bekannt. Gründe dafür liegen sicher in der bisher nicht kommerziellen Verfügbarkeit der Substanz und in der relativ hohen Reaktivität gegenüber Säuren, Basen und Radikalen. Sauer oder basisch katalysierte Umsetzungen von VFA werden durch eine große Zahl von Nebenreaktionen gestört, die einen geregelten Reaktionsablauf erschweren.

Die acide NH-Funktion des VFA eröffnet Möglichkeiten zur Synthese von Derivaten. So wird über die Herstellung von Acylharnstoffen durch die Addition von VFA an Isocyanate berichtet (Abb. 17)¹⁸. Diese neuen Verbindungen können mit Di- und Polyolen zu funktionellen Harzen umgesetzt werden, welche über die Vinyl-Gruppe einer nachträglichen Polymerisationsreaktion, z.B. einer Fotovernetzung, zugänglich sind.

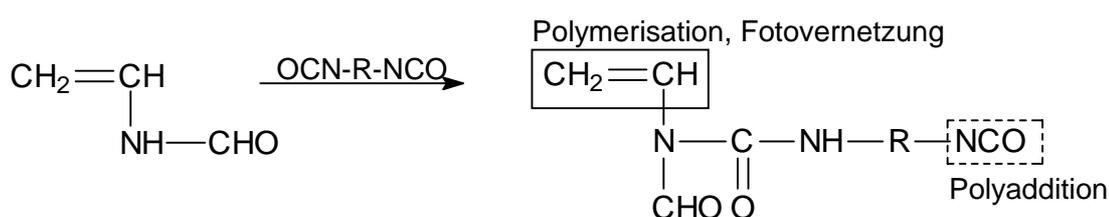


Abb. 17: Umsetzung von N-Vinylformamid mit Diisocyanaten und Herstellung von Divinyl-funktionalen Harzen

Weiterhin wird die Umsetzung von VFA mit Acrylaten und Acrylnitril beschrieben¹⁴. Obwohl VFA selbst in Gegenwart von Basen anionisch dimerisiert/polymerisiert und Acrylate anionisch homopolymerisieren, ergeben beide Monomere zusammen in nahezu quantitativer Ausbeute reine 1:1 Michael-Addukte (Abb. 18)³⁹. Als Katalysator eignen sich Basen, wie Alkali-alkoxylate, Alkali-hydride oder Alkali-hydroxide. Die so gewonnen

Produkte stellen nach Polymerisation oder Copolymerisation und Verseifung Polyampholyte dar, die zu interessanten Produkten verarbeitet werden können.

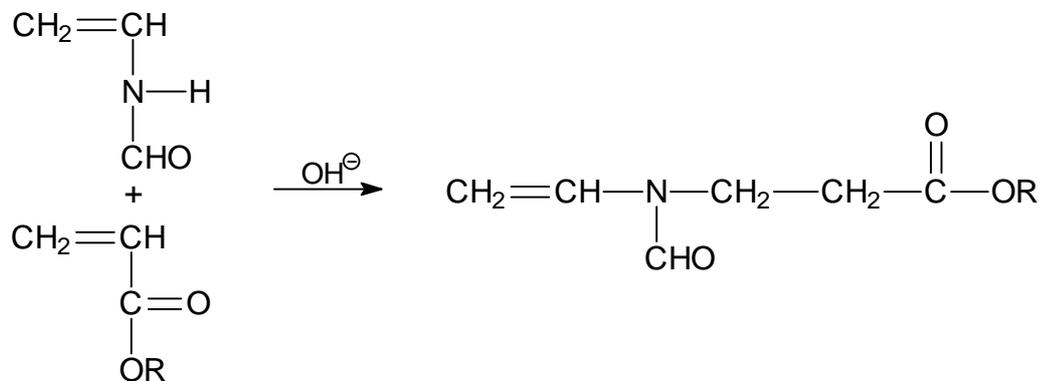


Abb. 18: Synthese von *N*-Vinylformamid/Acrylat-Michael-Addukten

Darüber hinaus ist die Umsetzung von VFA mit Iodmethan unter Bildung von *N*-Methyl-*N*-vinylformamid (MVFA) bekannt (Abb. 19)^{12a}. Auch diese Reaktion beruht auf der leichten Abspaltbarkeit des Wasserstoff-Atoms am Amid-Stickstoff. Die geringe erreichte Ausbeute dieser Reaktion von nur ca. 30 % weist darauf hin, daß wiederum eine Vielzahl von Nebenreaktionen ablaufen.

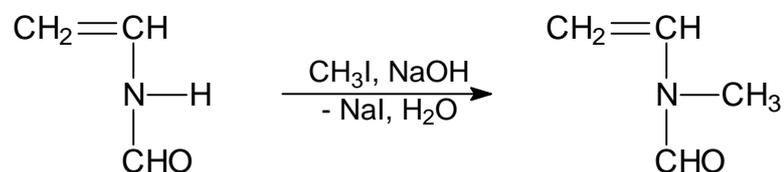


Abb. 19: Umsetzung von VFA mit Iodmethan zu *N*-Methyl-*N*-vinylformamid

2.2.6 Die kationisch induzierte Oligomerisation von *N*-Vinylformamid

Es existierten nur wenige Publikationen, die sich mit der kationisch induzierten Polymerisation von VFA befassen. Genau wie schon bei der Auswertung der Literatur zur Synthese und Eigenschaften von VFA, sind die meisten Angaben hierzu in Patenten zu finden. Die wenigen Artikel in Fachzeitschriften beziehen sich in den Sachinformationen auf die Patente^{6a, 17}. In den Veröffentlichungen werden vor allem technische Aspekte der kationisch induzierten Polymerisation von VFA behandelt.

Beschrieben wird die Initiierung der Polymerisation von VFA mit diversen Lewis- und Brønstedt-Säuren⁴⁰. Die Polymerisationstemperaturen werden zwischen 253 und 333 K angegeben. Dabei wird angemerkt, daß niedrigere Temperaturen als 253 K zu einer Verringerung der Ausbeute führen. Als Lösemittel werden organische Lösemittel, wie Toluol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Acetonitril genannt, es werden aber auch Polymerisationen in Suspension und in Substanz beschrieben. Die erreichten Molmassen werden in den zitierten Patentschriften in einem Bereich von 200 - 3000 g/mol mit M_w/M_n -Verhältnissen von 2-3 gegenüber PEG-Standarts angegeben. Es handelt sich bei den Produkten also um Oligomere. Die angegebenen Ausbeuten von bis zu 99.9 % sind Rohausbeuten oder auf das Rohprodukt, nicht auf die eingesetzte Menge VFA, bezogen.

In einer Patentschrift werden Angaben zur Struktur der Oligomere gemacht⁴¹. Demnach tragen die OVFA eine Methyl-Kopfgruppe und drei mögliche Endgruppen, die sich aus verschiedenen Kettenabbruchreaktionen ergeben. Durch β -Protonenübertragung zum Monomer entstehen olefinische Endgruppen, durch Gegenionenabbruch kovalente Bindungen zum Gegenion. Weiterhin wird eine cyclische Bisamidal-Endgruppe postuliert, die durch Angriff des wachsenden Kations am Amid-Stickstoff der vorvorletzten Ketteneinheit und nachfolgende Abspaltung eines Protons entstehen soll (Abb. 20).

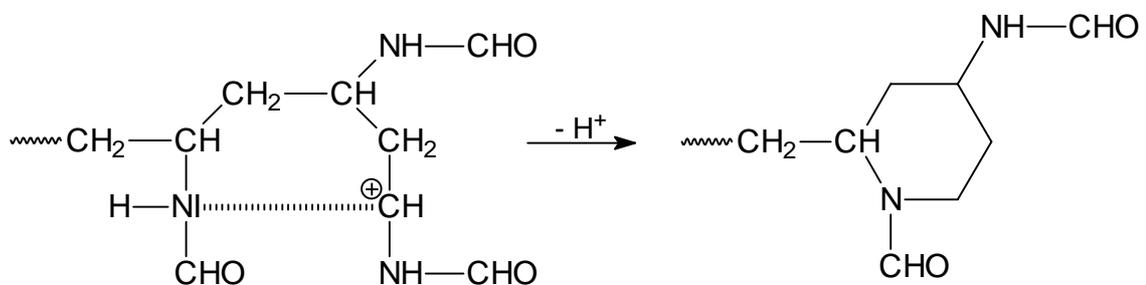


Abb. 20: in US 5,373,076 postulierte Entstehung einer Bisamidal-Endgruppe bei der kationisch induzierten Oligomerisation von *N*-Vinylformamid⁴¹

Geschützt im patentrechtlichen Sinne ist damit ein Oligomer mit der in Abb. 21 gezeigten Struktur. Allerdings werden in der Patentschrift keinerlei Nachweise für die Zuordnung der angegebenen NMR-Signale zu den postulierten Strukturen aufgeführt.

Weiterhin wird die Verwendung von heterogenen Initiatoren, wie Trägerkatalysatoren, säureaktivierte Schichtsilikate, Zeolithe, und Heteropolysäuren, zur kationischen Oligomerisation von VFA beschrieben⁴².

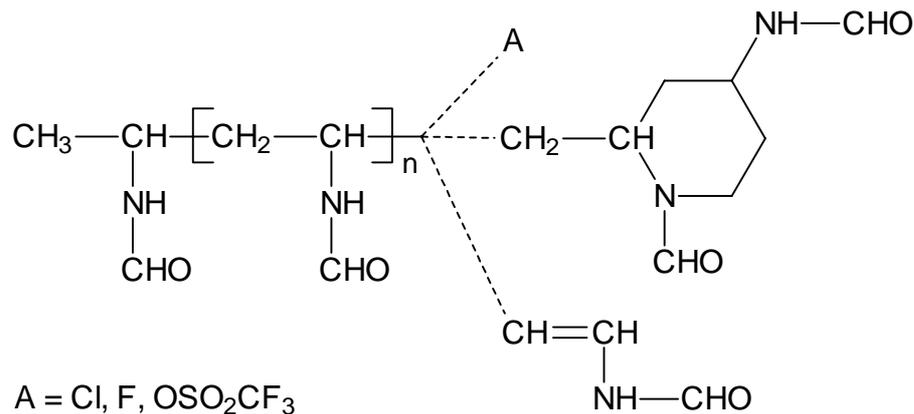


Abb. 21: nach US 5,373,076 patentierte Struktur von Oligo(*N*-vinylformamid), mit Methy-Kopfgruppe und drei möglichen Endgruppen⁴¹

Die Reaktion wird vorzugsweise bei 298 bis 393 K durchgeführt. Da VFA bei Temperaturen über 313 K nicht stabil ist, sind die in den Beispielen gewählten Polymerisationstemperaturen von über 333 K meines Erachtens zu hoch, um eine nebenreaktionsfreie Polymerisation zu gewährleisten. Das Ablaufen von radikalisch induzierten Konkurrenzprozessen kann zumindest nicht sicher ausgeschlossen werden. In den Beispielen werden Molmassen von 200 – 2700 g/mol, mit zum Teil engen Dispersitäten, angegeben. Über die Struktur der Oligomere und mögliche Kopf- und Endgruppen wird nichts ausgesagt.

Spezielle heterogene Initiatorsysteme zur kationisch induzierten Oligomerisation von VFA stellen Triarylmethylumhalogenide dar, welche an oxidischen Oberflächen koordiniert und ionisiert werden⁴³. Diese Initiatorsysteme wurden im Arbeitskreis von S. SPANGE entwickelt und zur kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren, wie Vinylether und *p*-Methoxystyrol, eingesetzt⁴⁴.

Ein spezieller Vorschlag zur Struktur der OVFA wird von R. K. PINSCHMIDT, JR. et al. gemacht¹⁷. Ein hoher Anteil von Methyl-Kopfgruppen im Oligomer, detektiert mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, weist auf eine hohe Protonenübertragungsrate hin. Die Autoren berechnen aus dem Anteil der Kopfgruppen durchschnittliche Polymerisationsgrade von DP = 3-7, was im Widerspruch zu den mittels GPC ermittelten Molmassen von 600 - 1500 g/mol (DP = 9 – 20) steht. Den Widerspruch zwischen den mit verschiedenen Methoden ermittelten Polymerisationsgraden erklären die Autoren mit einem Wachstumsmechanismus, der zu hoch verzweigten Polymeren führt (Abb. 22). Dabei soll ein Angriff des kationisch wachsenden Kettenendes am Amid-Stickstoff einer Polymerkette oder des Monomeren stattfinden. Diesem Angriff folgt die Übertragung des Amid-Protons auf ein Monomer, unter Start einer neuen Kette und Ausbildung von verzweigten Polymeren. Dieser

postulierte Mechanismus, wie auch die von den gleichen Autoren postulierte Ausbildung einer Bisamidal-Endgruppe (Abb. 20) steht im Widerspruch aller Veröffentlichungen zur Regioselektivität bei der Addition von Elektrophilen an Amide. Bei diesen Reaktionen wird stets dem Carbonyl-Sauerstoff als nucleophiles Zentrum der Vorzug gegenüber dem Amid-Stickstoff gegeben.

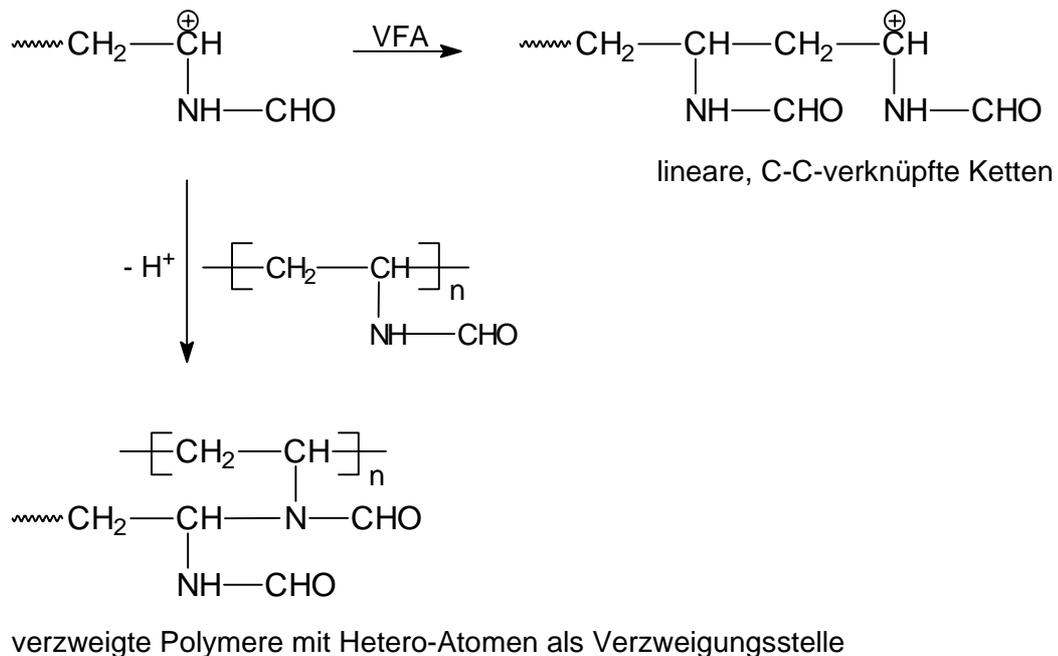


Abb. 22: mögliche Wachstumsschritte bei der kationisch induzierten Oligomerisation von N-Vinylformamid nach R. K. PINSCHMIDT, JR. et al.¹⁷

Mit einigen der hier vorgestellten Verfahren soll entsprechend den Patenansprüchen die kationische Oligomerisation von höheren homologen N-Vinylamiden möglich sein. Erwähnt wird in US 5,280,077 VAcA als mögliches Monomer^{40a}, während in DE 19,642,490 A1 und DE OL 19,639,840 A1 allgemein Ansprüche für alle N-Vinylamide gestellt werden^{42, 43b}. Durch experimentelle Beispiele wird aber die kationische Oligomerisation dieser Monomere nicht belegt. D. BEN-ISHAÏ und R. GIGER berichten, daß VBzA bei Raumtemperatur in trockenem Benzen mit Schwefelsäure als Katalysator polymerisiert¹³. Weitere Angaben zur Struktur und zur erreichten Molmasse des Polymeren werden nicht gemacht. In US 2,231,905 wird die Umsetzung von MVAcA mit Iod und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ beschrieben¹⁰. Dabei wird ein braunes Öl bzw. mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei tiefen Temperaturen ein weißer Feststoff erhalten, wobei die Autoren davon ausgehen, daß es sich um polymeres MVAcA handelt. Allerdings werden auch hier keine Angaben zur Struktur und Molmasse der Polymere gemacht.

2.3 Quantenchemische Rechnungen⁴⁵

Da in der Literatur keine weiteren Hinweise auf theoretische Untersuchungen speziell zu N-Vinylamiden vorhanden waren, und um das komplexe Reaktionsverhalten von VFA besser zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen zum VFA-Molekül durchgeführt. Um die Anwendbarkeit der verschiedenen theoretischen Modelle zu überprüfen, wurden zuerst Berechnungen zur Stereochemie des Moleküls durchgeführt und die Ergebnisse mit spektroskopischen Daten verglichen. Zur Bestimmung der bevorzugten Stelle für einen elektrophilen Angriff wurde die Elektronendichteverteilung im VFA berechnet. Nach einer Reaktion von VFA mit einem Kation können drei unterschiedliche Spezies entstehen, die sich zu weiteren Tautomeren umlagern. Auch zu den Reaktionspfaden dieser Umlagerungen wurden Berechnungen durchgeführt. Schließlich wurden die Reaktionspfade für die Addition von VFA an protoniertes VFA als Modell des ersten Wachstumsschrittes berechnet. All diese Berechnungen dienen zur theoretischen Vorhersage des Verhaltens von VFA bei der Reaktion mit Kationen, und somit zur Modellierung einer rein kationischen Polymerisation des Monomeren.

2.3.1 Verwendete Methoden

Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf einer HP-Workstation HP C160 und einem Pentium Pro 200 Computer durchgeführt. Der Hauptanteil der Rechnungen wurde nach semi-empirischen Verfahren durchgeführt. Zur Verifizierung der Ergebnisse und zum Vergleich der Methoden wurden in einigen Fällen die Berechnungen auch auf ab-initio Niveau durchgeführt. Im Gegensatz zu ab-initio Rechnungen, bei denen nur rein quantentheoretische Verfahren verwendet werden und die bei der Bestimmung von Integralen, Matrixelementen und anderen mathematischen Ausdrücken keinerlei Anleihen bei Experimenten machen, sind die semi-empirischen Verfahren Näherungsverfahren, bei denen teilweise von experimentell ermittelten Datensätzen ausgegangen wird⁴⁶.

Alle ab-initio Berechnungen wurden unter Verwendung des Programms *Gaussian 94*⁴⁷ durchgeführt. Für die semi-empirischen Berechnungen wurde die Software *Mopac6/PC*⁴⁸ verwendet. Die berechneten Molekül-Geometrien wurden bei den semi-empirischen Rechnungen nach den Modellen AM1⁴⁹ und PM3⁵⁰ optimiert. Bei den ab-initio Rechnungen

erfolgte die Optimierung auf dem RHF/6-31G*⁵¹ Level der Theorie. Die Charakterisierung der berechneten Moleküle erfolgte als Minima bzw. Sattelpunkte auf der Hyperpotentialfläche durch Berechnung der Vibrationsfrequenzen. Entsprechend den Literaturangaben wurden die berechneten Nullpunktsenergien mit dem Faktor 0.91 skaliert⁵².

Ergebnis der quantenchemischen Berechnungen sind jeweils absolute Energien der einzelnen Spezies. Da diese keine praktische physikalische Bedeutung haben, werden die relativen Energieunterschiede der Spezies untereinander angegeben. Dabei wird die Spezies mit der niedrigsten absoluten Energie Null gesetzt. Nur diese relativen Energiedifferenzen haben praktische Relevanz. Wenn keine speziellen Angaben gemacht wurden, gehören alle in dieser Arbeit für Verbindungen angegebenen Energien zum stabilsten Konformer. Die durchgeführten Berechnungen modellieren Reaktionen von einzelnen Molekülen in der Gasphase, ohne Berücksichtigung von Gegenionen und Lösemittel.

2.3.2 Stereochemie von *N*-Vinylformamid

Im VFA-Molekül ist eine freie Rotation um die =CH-N- Bindung und eine aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters eingeschränkte Rotation um die N-CO-Bindung möglich. Durch die Rotation um diese Bindungen sind theoretisch sehr viele Konformere des VFA möglich. Die Energieinhalte dieser Konformere bilden eine Energie-Potentialfläche. Im Rahmen der durchgeführten Berechnungen gelang es, vier stabile Konformere des VFA in Form globaler Minima auf dieser Energie-Potentialfläche zu bestimmen (Abb. 23). Die Energien und relativen Energiedifferenzen der Konformere sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Konformere können jeweils durch Rotation um die C⁴-N⁶- bzw. um die N⁶-C⁹-Bindung ineinander übergehen. Das hier mit *trans-cis* bezeichnete Konformere entspricht dabei jeweils dem *trans*-Isomeren bei Y. E. KIRSH et al.²⁸ bzw. dem mit *major* bezeichneten Isomeren bei R. K. PINSCHMIDT, JR. et al.²¹. Analog entspricht das hier mit *trans-trans* bezeichnete Konformere dem mit *cis*- bzw. *minor* bezeichneten Konformeren.

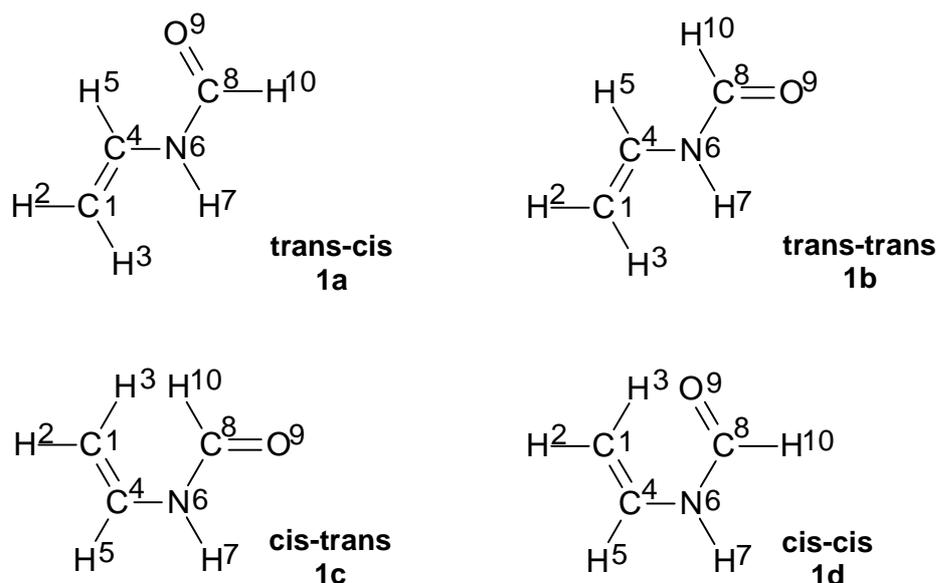


Abb. 23: Die vier Konformere des N-Vinylformamids

Tab. 5: Energien¹⁾, absolute Energien²⁾ und relative Energien¹⁾ der Konformere **1a-1d**

Isomer	Rechenmethode			
	AM1 ^{1, 4, 5)}	PM3 ^{1, 4, 5)}	RHF/6-31G ^{*2)}	ZPE ^{5, 4)}
1a	- 21.6	- 21.9	- 245.81122	53.9
1b	- 22.2	- 23.6	- 245.80999	53.7
1c	- 21.5	- 22.4	- 245.80603	53.6
1d	- 19.6	- 18.6	- 245.80677	54.0
Relative Energien				corr. ⁶⁾
1a	0.6	1.7	0.00	0.00
1b	0.0	0.0	0.77	0.61
1c	0.7	1.2	3.25	3.03
1d	2.6	5.0	2.79	2.93

1) Energien in kcal/mol

2) Absolute Energien in atomic units (1 au = 627.51 kcal/mol)

3) Nullpunktenergien in kcal/mol

4) Number of IMAGinary Frequenzen = 0

5) NOMM wurde verwendet

6) Nullpunktenergie wurde skaliert mit 0.91

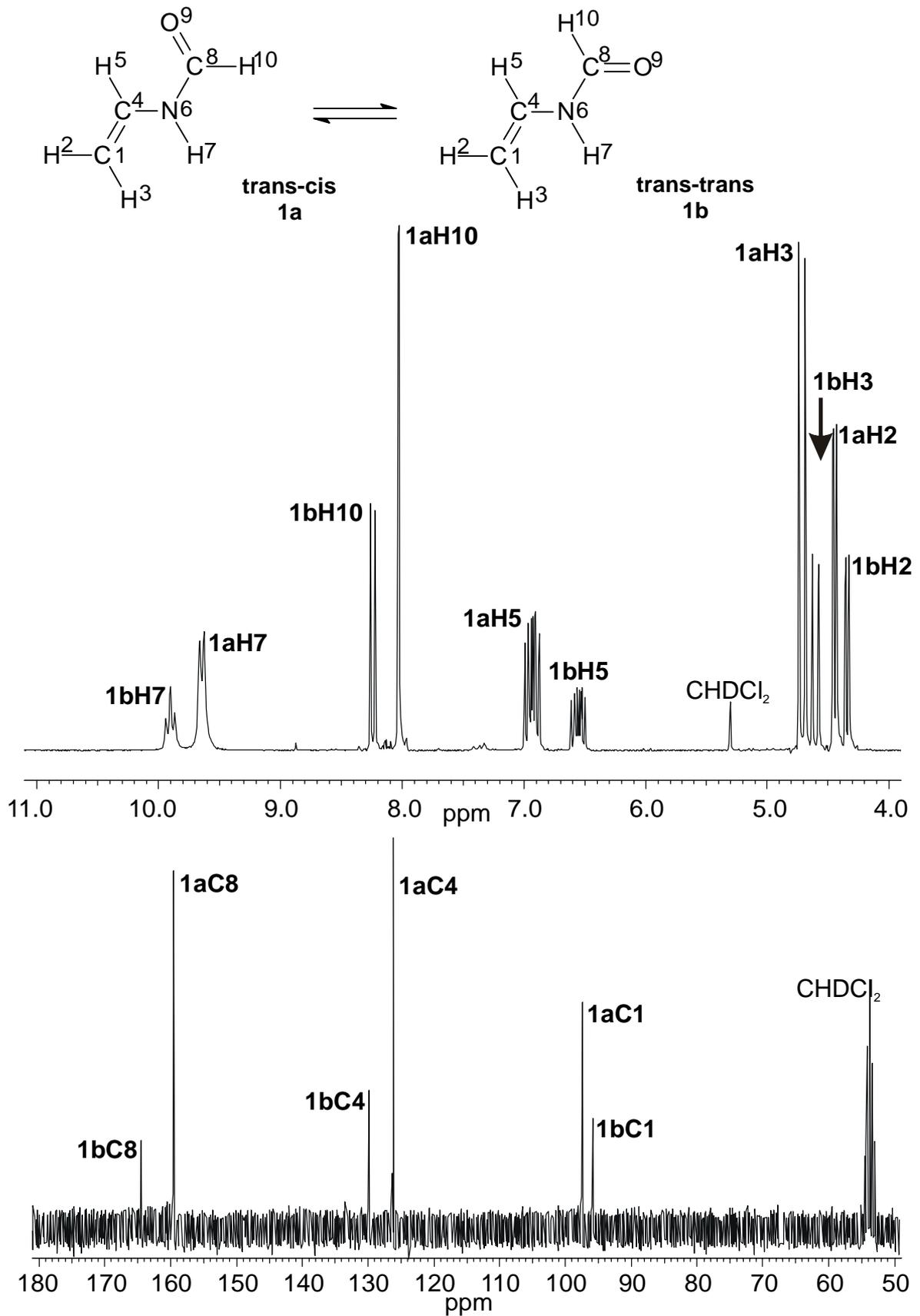


Abb. 24: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von N-Vinylformamid bei 213 K mit Zuordnung der Signale zu den Isomeren **1a** und **1b**

Da die Rotation um die N^6-C^9 -Bindung aufgrund des starken Doppelbindungscharakters der Bindung eingeschränkt ist, können NMR-spektroskopisch zwei Isomere unterschieden werden. VFA zeigt ein komplexes 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum mit doppelten Signalsätzen²². In Abb. 24 sind die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von VFA mit Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren *trans-cis* und *trans-trans* dargestellt. Der an der Carbonylgruppe gebundene Wasserstoff **H10** koppelt mit dem Amid-Wasserstoff **H7**. Die Kopplungskonstante beträgt für *trans-trans*-VFA 11.3 Hz und für *trans-cis*-VFA ca. 2 Hz. Die auftretenden Kopplungsmuster (**H10** d, **H7** t, da ähnliche Kopplungskonstante für $J^1\{NH-CH=\}$ und $J^1\{NH-CHO\}$) sind für das *trans-trans*-VFA aufgrund der größeren Kopplungskonstanten in Abb. 24 gut zu erkennen. Damit ist eine eindeutige Zuordnung der beiden Signalsätze zu den Konformeren gegeben.

Analoge Spektren werden bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösemitteln gefunden, allerdings ist die Auflösung der Signale von **H7** und **H10** nicht so gut. Eine Vereinfachung der Spektren kann in D_2O erreicht werden, da durch den H-D-Austausch am N^6 die Kopplungsmuster vereinfacht werden.

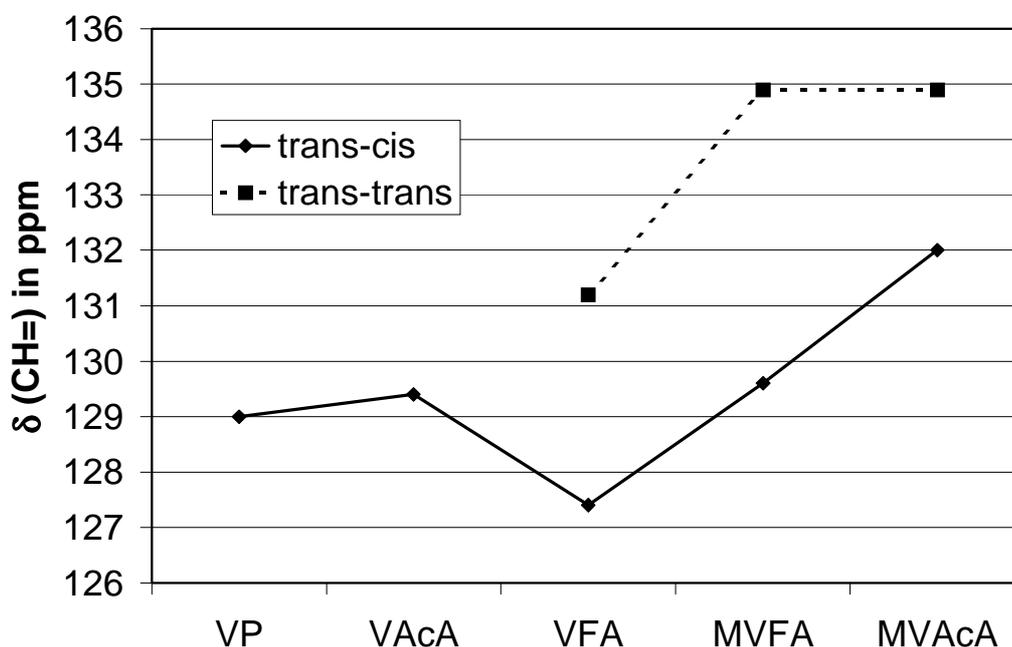


Abb. 25: Vergleich der chemischen Verschiebung der $CH=$ -Signale für das *trans-cis*- und das *trans-trans*-Konformer im ^{13}C -NMR-Spektrum verschiedener *N*-Vinylamide in $DMSO-d_6$, bei *N*-Vinylpyrrolidon ist die Geometrie durch den Ring sterisch auf die *trans-cis*-Form festgelegt

Eine Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgt wie in der Literatur beschrieben im Vergleich zum VP, da beim VP die *trans-cis*-Konformation durch den

Ringschluß sterisch festgelegt ist²⁸. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der CH=-Kohlenstoffe (C4 für VFA) im ¹³C-NMR-Spektrum für verschieden substituierte N-Vinylamide, so sind die Signale der *trans-cis*-Konformere gegenüber denen der *trans-trans*-Konformere deutlich hochfeldverschoben (Abb. 25). Damit kann auch im ¹³C-NMR-Spektrum von VFA der intensivere Signalsatz dem *trans-cis*-VFA und der weniger intensive Signalsatz dem *trans-trans*-VFA zugeordnet werden.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum läßt sich der Anteil der Konformere im Gleichgewicht berechnen. Bei 213 K liegt VFA in CD₂Cl₂ zu 69.3 % in der *trans-cis*-Form und zu 31.7 % in der *trans-trans*-Form vor. Bei 293 K in DMSO-d₆ sind es 74.5 % *trans-cis*- und 25.5 % *trans-trans*-VFA. Unter der Voraussetzung, daß Entropieänderungen bei dieser Gleichgewichtsreaktion vernachlässigt werden können ($\Delta G^0 = \Delta H^0$, $\Delta S^0 = 0$), folgt nach Gl. 1 mit $R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aus diesem Verhältnis eine relative Energiedifferenz der freien Bildungsenthalpien zwischen dem *trans-cis* und dem *trans-trans*-Isomeren bei 293 K von $\Delta G^0 = 0.62 \text{ kcal/mol}$. Entsprechend den ab-initio Rechnungen (RHF/6-31G*) beträgt die Energie-Differenz zwischen dem *trans-trans* und dem *trans-cis*-Isomeren 0.61 kcal/mol.

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln \frac{[\textit{trans-trans-Isomer}]}{[\textit{trans-cis-Isomer}]} \quad \text{Gl. 1}$$

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der ab-initio Rechnungen mit der experimentellen Realität zeigt, daß die verwendeten Methoden zur Berechnung von Eigenschaften von VFA sehr gut geeignet sind. Ähnliche Werte wurden für VFA bereits publiziert (Bestimmung des Anteils *trans-cis*-VFA am Konformerengemisch von 67.3 % mittels Tieftemperatur-NMR, Energieunterschied zwischen den Isomeren: $\Delta G^0 = 0.42 \text{ kcal/mol}$, bei 292.4 K)⁵³.

Im Gegensatz dazu waren die semi-empirischen Methoden AM1 und PM3 nicht in der Lage, die Konformation des VFA richtig wiederzugeben. Diese Diskrepanz zwischen Experiment und Ergebnis der semi-empirischen Rechnungen wurde von Y. E. KIRSH et al. mit einer Selbstassoziation des VFA gedeutet (Vergleiche Kap. 2.2.2, Ref. 28). Da aber die experimentellen Ergebnisse durch die ab-initio Berechnungen korrekt wiedergegeben werden, muß es sich bei den gefundenen Abweichung der Ergebnisse der semi-empirischen Berechnungen von der tatsächlichen Konformation des VFA um einen Artefakt handeln, der in den verwendeten Methoden begründet ist.

Die Energien der beiden anderen Konformere betragen nach den ab-initio Berechnungen 3.03 und 2.93 kcal/mol. Sie liegen damit auf der Hyperpotentialfläche energetisch höher als die beiden experimentell nachgewiesenen Konformere. Bei einer Temperatur von 298 K sollte ihr theoretischer Anteil am Konformerengemisch bei jeweils ca. 0.5 % liegen. Damit sind sie nicht im ^1H -NMR-Spektrum detektierbar.

2.3.3 Elektronendichte und Protonierung von *N*-Vinylformamid

VFA besitzt neben der Vinyl-Gruppe noch den Amid-Stickstoff und den Carbonyl-Sauerstoff als mögliche Zentren für einen Angriff eines Elektrophils. Die Verteilung der Ladungsdichte auf diese drei Zentren war nicht bekannt. Deshalb wurde für die beiden relevanten Konformere **1a** und **1b** eine NPA (natural population analysis)⁵⁴ durchgeführt. Die in Tab. 6 zusammengestellten Resultate zeigen, daß die höchsten Elektronendichten am C^1 -Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe, am Amid-Stickstoff und am Carbonyl-Sauerstoff des VFA lokalisiert sind. Dabei stellt der Amid-Stickstoff das am stärksten basische Zentrum dar, dicht gefolgt von Carbonyl-Sauerstoff. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Formamid, so ist die qualitative Ladungsverteilung für die Amid-Gruppe gleich ($\text{N} > \text{O}$).

Tab. 6: Natural Population Analysis (RHF/6-31G*) zur Ladungsdichteverteilung in den beiden relevanten Konformeren des *N*-Vinylformamids

Atom	<i>trans-cis</i> -VFA (1a)	<i>trans-trans</i> -VFA (1b)
C1	- 0.50	- 0.50
H2	0.22	0.22
H3	0.20	0.21
C4	0.02	0.02
H5	0.24	0.21
N6	- 0.73	- 0.73
H7	0.42	0.43
C8	0.68	0.68
O9	- 0.70	- 0.69
H10	0.14	0.13

Allerdings ist beim VFA der Carbonyl-Sauerstoff im Vergleich zum Formamid viel elektronenreicher, so daß kaum Unterschiede in der Basizität zwischen diesen beiden

potentiellen Reaktionszentren existieren. Der C1-Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe hat nach den Berechnungen eine etwas geringere negative Ladungsdichte, und stellt damit von den drei potentiellen Reaktionszentren das am wenigsten basische dar.

Die einfachste elektrophile Addition an das VFA stellt die Protonierung des Monomeren dar. Für das protonierte VFA (VFAH^+ , **2**) sind theoretisch sechs verschiedene Tautomere denkbar, unabhängig von der Stelle des ursprünglichen elektrophilen Angriffs. Die Tautomere sind in Abb. 26 dargestellt. Die berechneten Energien und relativen Energien sind in Tab. 7 enthalten. Zur Vereinfachung wurde nur die Energie des jeweils stabilsten Konformeren angegeben.

Entsprechend der ab-initio Berechnungen ist das Kation **2a**, welches durch direkte Protonierung der Vinyl-Gruppe des VFA erhalten wird, das stabilste Tautomer. Die Sauerstoff-protonierten Spezies **2b** und **2c** sind weniger stabil als **2a** (7.67 und 10.61 kcal/mol), aber stabiler als die N-protonierte Spezies **2d**. Die semi-emirischen Methoden liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse.

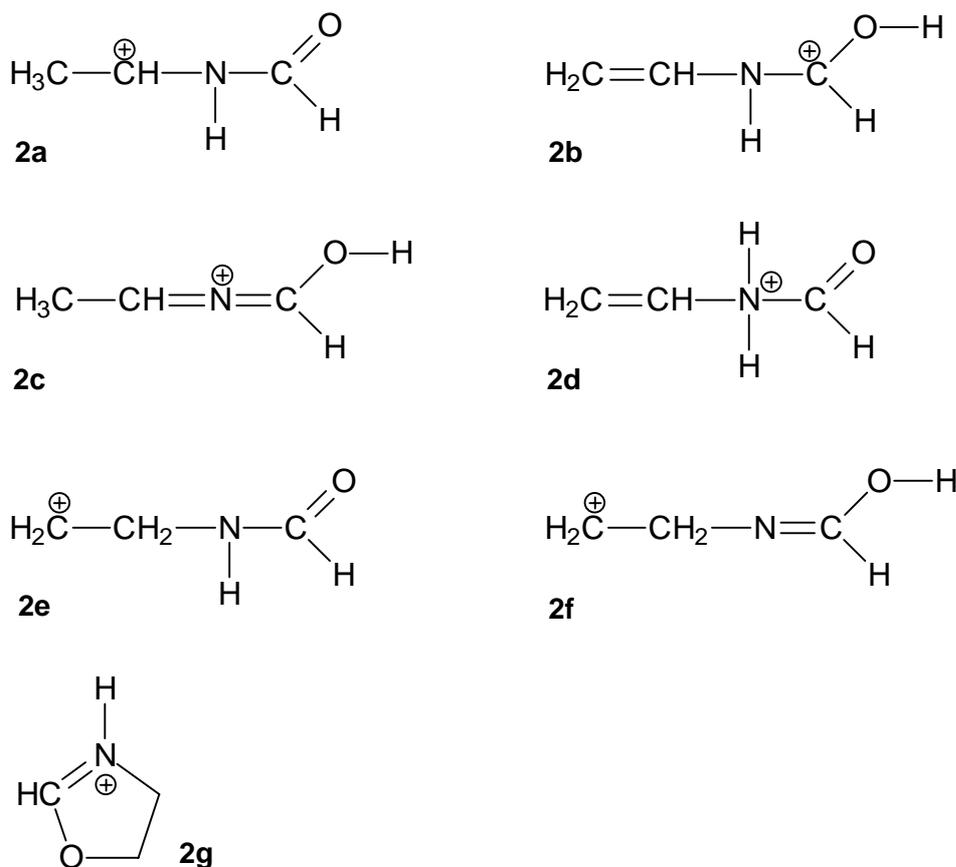


Abb. 26: Die sechs theoretisch möglichen tautomeren Spezies des VFAH^+ und protoniertes 2-Oxazolin

Tab. 7: Energien¹⁾, absolute Energien²⁾ und relative Energien¹⁾ der Isomere **2a-2g**

Isomer	Rechenmethode			
	AM1 ^{1, 4, 5)}	PM3 ^{1, 4, 5)}	RHF/6-31G ^{*2)}	ZPE ^{3, 4)}
2a	138.9	141.1	- 246.16069	61.8
2b	144.6	145.7	- 246.15007	62.9
2c	147.4	148.4	- 246.14320	61.4
2d	155.0	151.9	- 246.11834	62.5
2e	186.6	190.3	-	-
2f	195.2	192.4	-	-
2g	137.1	138.0	- 246.17465	65.0
Relative Energien	corr. ⁶⁾			
2a	1.8	3.1	8.76	5.87
2b	7.5	7.7	15.43	13.54
2c	10.3	10.4	19.74	16.48
2d	17.9	13.9	35.34	33.09
2e	49.5	52.3	-	-
2f	58.1	54.4	-	-
2g	0.0	0.0	0.00	0.00

1) Energien in kcal/mol

2) Absolute Energien in atomic units (1 au = 627.51 kcal/mol)

3) Nullpunktenergien in kcal/mol

4) Number of IMAGinary Frequenzen = 0

5) NOMM wurde verwendet

6) Nullpunktenergie wurde skaliert mit 0.91

Wie erwartet, sind sowohl entsprechend der AM1- und der PM3-Berechnungen die Spezies **2e** und **2f** die am wenigsten stabilsten Tautomere. Die Spezies **2e** würde durch einen direkten Angriff eines Protons an den Methin-Kohlenstoff des VFA entstehen, was experimentell nie beobachtet wird. Durch nachfolgende Tautomerisierung kann aus **2e** die Spezies **2f** entstehen. Alle Versuche, eine Struktur entsprechend zur Spezies **2e** auf ab-initio-Niveau zu lokalisieren, schlugen fehl. Geometrieoptimierungen von **2e**, beginnend von den mit AM1 und PM3 berechneten Strukturen, führten zu dem cyclischen Isomer **2g**. Die Spezies **2g** ist nach den ab-initio Berechnungen 5.87 kcal/mol stabiler als **2a**. Das protonierte 2-Oxazolin ist nach diesen Berechnungen das stabilste Isomer von VFAH⁺. Das wird qualitativ von entsprechenden AM1 und PM3-Berechnungen bestätigt.

Aus den Ergebnissen der Tab. 5 und 7 geht hervor, daß ab-initio- und AM1-Berechnungen, außer bei dem Vergleich zwischen *trans-cis* und *trans-trans* VFA, qualitativ zu den selben Schlüssen führen. Die semi-empirischen Rechnungen liefern im allgemeinen Energiedifferenzen, die im Vergleich zu ab-initio-Rechnungen zu niedrig sind. Beim Vergleich der beiden semi-empirischen Methoden AM1 und PM3 untereinander ergibt AM1 bessere Ergebnisse. Auch wegen der bekannten besseren Übereinstimmung der AM1 Methode, verglichen mit PM3, bei der Korrelation mit experimentellen Daten für kationische Systeme⁵⁵, wurde für alle folgenden Berechnungen AM1 bevorzugt.

Das protonierte 2-Oxazolin **2g** ist zwar das stabilste Isomer von VFAH⁺, es kann aber nicht durch direkte Cyclisierung der stabilsten offenkettigen Form **2a** gebildet werden. Viel bessere Kandidaten für den Ringschluß sind die hochenergetischen Strukturen **2e'** und **2e''** (nicht abgebildet), Konformere von **2e** mit einer terminalen ⁻CH₂-Gruppe. Es war zu klären, ob eine Reaktion, die ausgehend vom VFA durch Protonierung und nachfolgende tautomere Umlagerung zu **2g** führt, energetisch möglich ist.

Für die Berechnungen der Reaktionswege und der Aktivierungsenergien für die Umwandlung der einzelnen Tautomere untereinander wurden nur intramolekulare 1,2-H-Verschiebungsreaktionen berücksichtigt. Berechnungen zu anderen intramolekularen oder intermolekularen Reaktionswegen hätten den Rahmen der Arbeit gesprengt. Weiterhin konnten nur semi-empirische Berechnungen (AM1) zu dieser Fragestellung durchgeführt werden. Ab-initio Berechnungen auf einem akzeptablen theoretischen Niveau hätten die Kapazität der vorhandenen Computer überstiegen.

In Abb. 27 sind mögliche Reaktionswege zur intramolekularen Umwandlung der einzelnen Tautomere von VFAH⁺ dargestellt. Die Aktivierungsenergien für die intramolekulare Umwandlung liegen im Bereich von 2 kcal/mol für die Umwandlung von **2f** in **2c**, und 73 kcal/mol für die Umwandlung von **2b** in **2f**. Der entsprechende Übergangszustand für die Reaktion von **2e'** zu **2g** konnte nicht lokalisiert werden. Die simulierte Reaktionskoordinate für diesen Schritt weist darauf hin, daß die Aktivierungsenergie für diesen Schritt nahe Null ist. Wenn also im tautomeren Gleichgewicht Tautomer **2e'** gebildet wird, tritt ohne „energetischen Widerstand“ sofort der Ringschluß zum thermodynamisch stabilsten Tautomer **2g** ein.

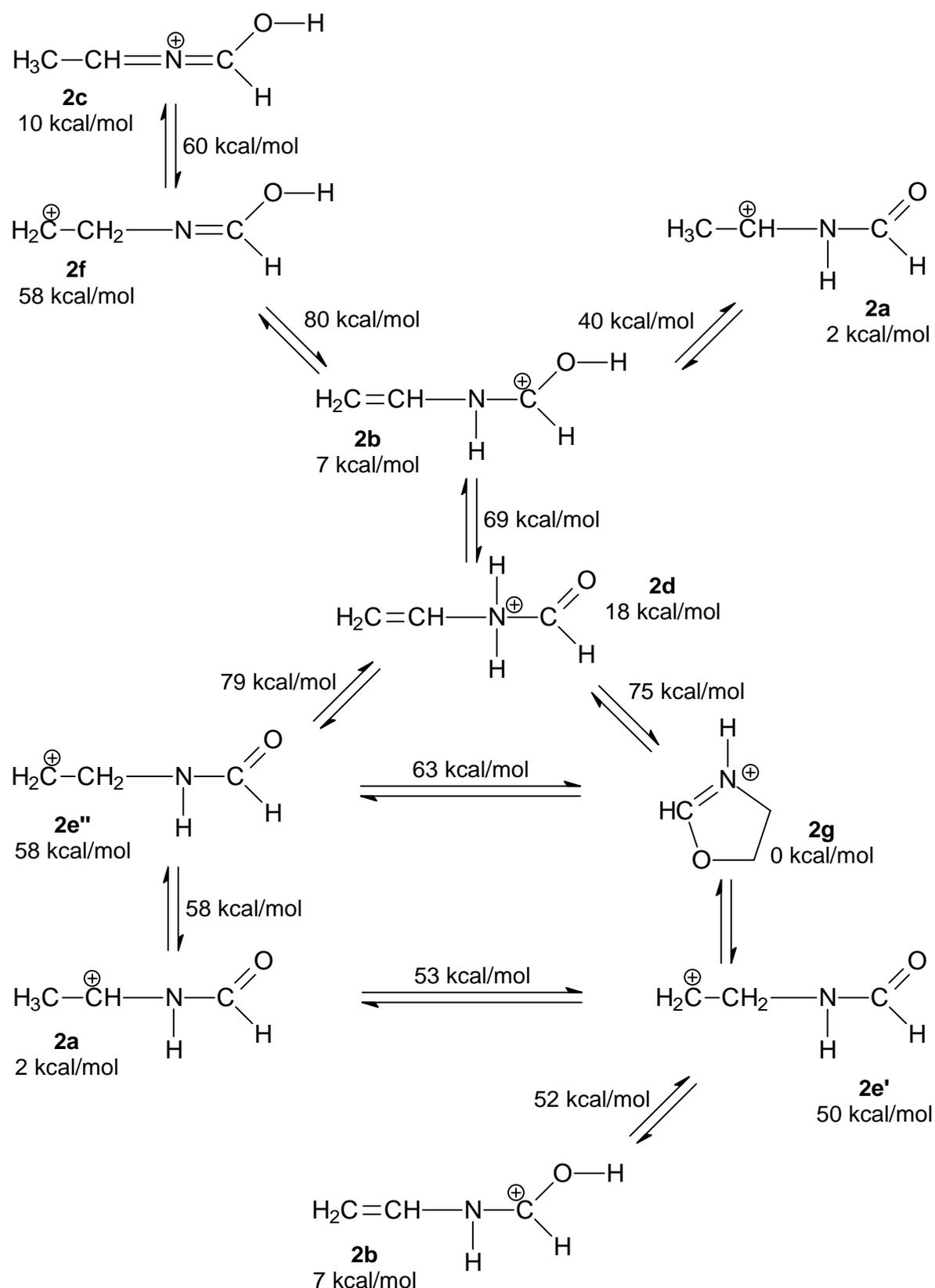


Abb. 27: Relative Energien der offenkettigen Tautomere **2a** - **2f**, des protonierten 2-Oxazolins **2g**, und der Übergangskomplexe für die intramolekulare Umwandlung (Werte über den Pfeilen), bezogen auf **2g** (AM1-Berechnungen); Die Spezies **2e'** und **2e''** sind nicht in Tab. 7 enthalten.

Alle möglichen Reaktionspfade von **2a**, **2b** oder **2d** zu **2g** führen über hochenergetische Zwischenstufen und/oder Übergangskomplexe. Die Umlagerung von **2a** in **2g** ist damit energetisch behindert.

2.3.4 Berechnungen zum kationischen Wachstum

Der Angriff von protonierten VFA (VFAH^+) an ein weiteres VFA-Molekül ist der erste Wachstumsschritt bei einer kationischen Polymerisation von VFA. Er kann zu dem N-verbrückten Dimeren **9**, dem O-verbrückten Dimeren **10** und/oder dem linearen, C-C-verbrückten Dimeren **11** führen (Abb. 28). Die mittels ab-initio und semi-empirischen (AM1) Berechnungen ermittelten Energien und relativen Energien der verschiedenen Komplexe, Übergangszustände und Produkte sind in Tab. 8 zusammengestellt. Dabei wurde das stabilste Konformer des thermodynamisch stabilsten offenkettigen Tautomeren von VFAH^+ (Spezies **2a**) zugrunde gelegt.

Die Energieprofilendiagramme für die Addition von VFAH^+ an VFA, welche mittels AM1 und ab-initio-Berechnungen erhalten wurden, sind in Abb. 29 und 30 dargestellt. Nach diesen theoretischen Ergebnissen ist die Bildung des C-C-verbrückten Dimeren **11** energetisch bevorzugt, verglichen mit der Bildung des O-verbrückten Produktes **10** und des N-verbrückten Produktes **9** (siehe Tab. 8). Allerdings ist das offenkettige Dimere nach den Berechnungen nicht stabil, es erfolgt ein intramolekularer Angriff des Kations am Carbonyl-Sauerstoff der vorhergehenden VFA-Einheit unter Bildung des cyclischen Dimers **13**. Dieses stellt thermodynamisch die stabilste Verbindung dar. Der Angriff von VFAH^+ an den Carbonyl-Sauerstoff der unprotonierten Form hat im Vergleich zum Angriff an der Vinyl-Gruppe des VFA eine geringere Aktivierungsenergie. Für den elektrophilen Angriff an den Amid-Stickstoff wurde die höchste Aktivierungsbarriere berechnet.

Die semi-empirisch berechneten Ergebnisse differieren leicht von den Ergebnissen der ab-initio Berechnungen. Die AM1-Berechnungen sagen die Bildung eines offenkettigen, intermediaten Dimers **11** voraus, während bei der mit ab-initio Methoden berechneten Reaktionswegen **8** sofort zum cyclischen Produkt **13** kollabiert. Ein entsprechendes Konformer von **11** konnte nicht auf dem ab-initio Level (RHF/6-31G*) lokalisiert werden. Alle Optimierungsversuche resultierten in der Bildung des cyclischen Produktes **13**.

Tab. 8: Energien¹⁾, absolute Energien²⁾ und relative Energien¹⁾ für die Verbindungen **1** – **13** nach Abb. 28

Verbindung	AM1 ^{1, 4, 5)}	Relative Energien	RHF/6-31G ^{*2)}	ZPE ³⁾ (NIMAG) ⁴⁾	Relative Energien ⁶⁾
1a	- 21.6		- 245.81122	53.9 (0)	
2a	138.9	0.0	- 246.16069	61.8 (0)	0.0
3 (N-Komplex)	100.5	- 16.8	- 492.00187	116.8 (0)	- 17.8
4 (O-Komplex)	98.3	- 19.0	- 492.00986	116.7 (0)	- 22.9
5 (C-Komplex)	102.7	- 14.6	- 491.99808	117.0 (0)	- 15.2
6 (N-TS)	124.2	6.9	- 491.97159	117.8 (1)	2.1
7 (O-TS)	104.8	- 12.5	- 492.00017	117.6 (1)	- 16.0
8 (C-TS)	114.4	- 2.9	- 491.97267	117.1 (1)	0.8
9 (N-Produkt)	118.1	0.8	- 491.97976	119.3 (0)	- 1.7
10 (O-Produkt)	98.4	- 18.9	- 492.01699	119.9 (0)	- 24.4
11 (C-Produkt)	87.3	- 29.4			
12 (TS)	88.8	- 27.9			
13 (C-Produkt)	84.6	- 32.1	- 492.04082	122.1 (0)	- 37.4

1) Energien in kcal/mol

2) Absolute Energien in atomic units (1 au = 627.51 kcal/mol)

3) Nullpunktenergien in kcal/mol

4) Number of IMAGinary Frequenzen = 0

5) NOMM wurde verwendet

6) Nullpunktenergie wurde skaliert mit 0.91

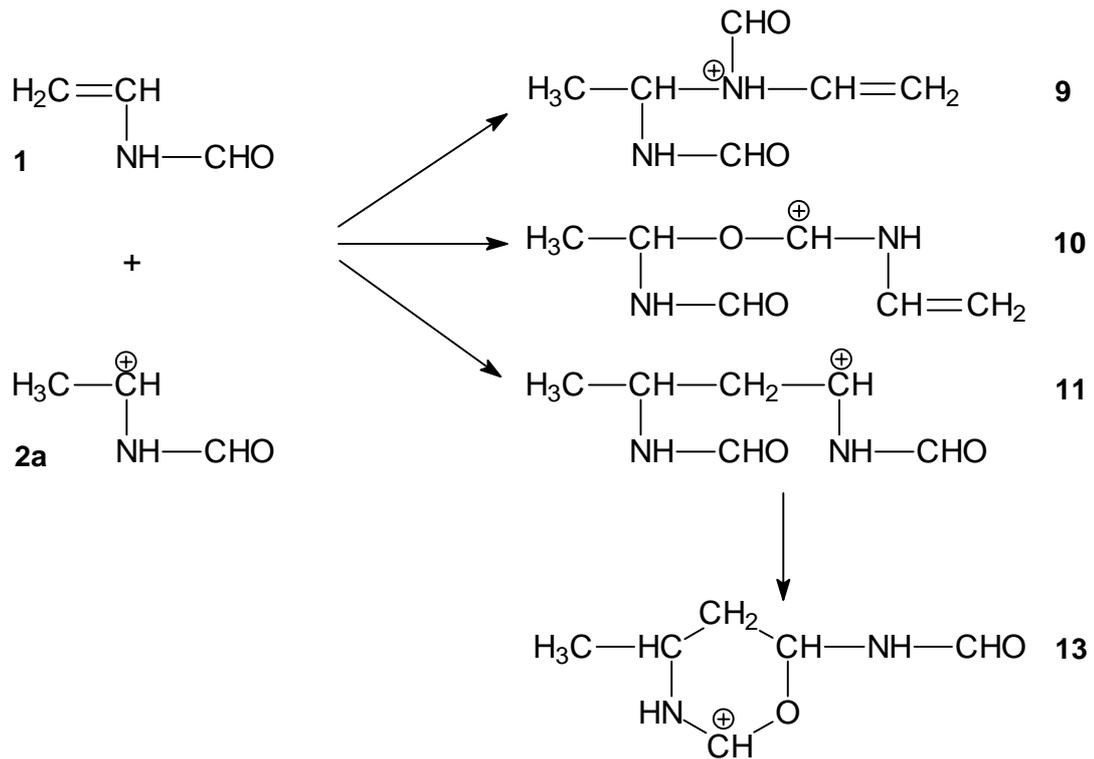


Abb. 28: Mögliche Reaktionsprodukte des elektrophilen Angriffs von dem stabilsten offenkettigen Tautomeren von protonierten *N*-Vinylformamid an *N*-Vinylformamid

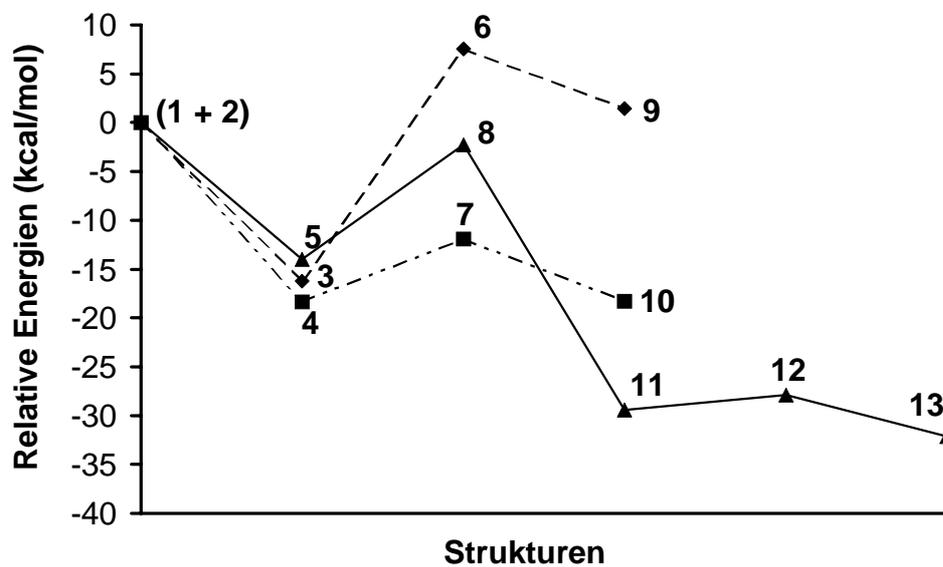


Abb. 29: Energie-Profilendiagramm für die Addition des stabilsten offenkettigen Tautomeren von protonierten *N*-Vinylformamid an *N*-Vinylformamid entsprechend Abb. 28 und Tab. 8 (AMI-Berechnungen; 6, 7, 8 und 12 sind die entsprechenden Übergangskomplexe und nicht in Abb. 28 dargestellt)

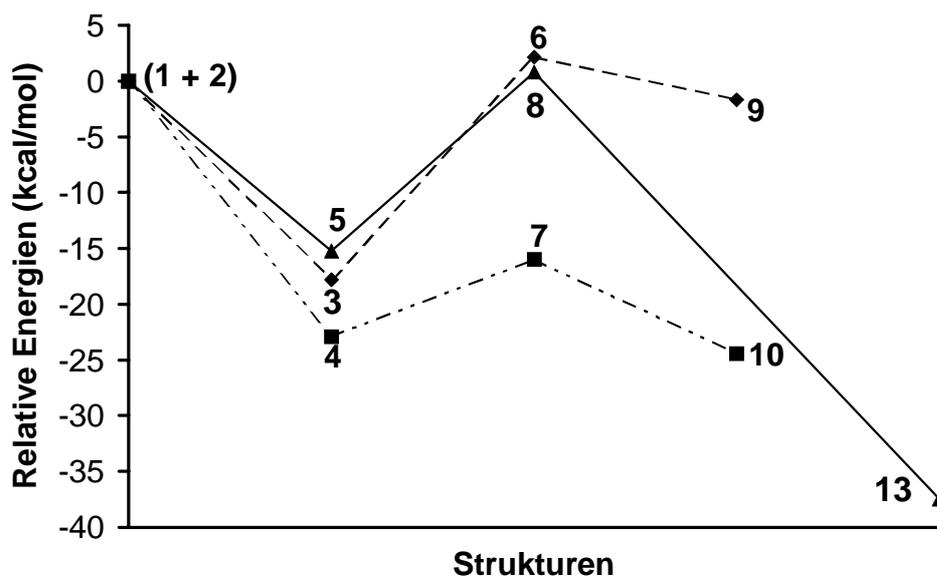


Abb. 30: Energie-Profilendiagramm für die Addition des stabilsten offenkettigen Tautomeren von protoniertem *N*-Vinylformamid an *N*-Vinylformamid entsprechend Abb. 28 und Tab. 8 (RHF/6-31G*-Berechnungen; 6, 7, 8 und 12 sind die entsprechenden Übergangskomplexe und nicht in Abb. 28 dargestellt)

2.3.5 Diskussion der theoretischen Voraussagen

Die Berechnungen zur Elektronendichteverteilung im VFA zeigen, daß die Elektronendichte der potentiellen nucleophilen Zentren in der Reihenfolge $N \geq O > C=C$ abnimmt. Allerdings sind die Unterschiede zwischen Amid-Stickstoff und Carbonyl-Sauerstoff im Gegensatz zu einfachen Amiden nur sehr gering. Die Tatsache, daß die Vinyl-Gruppe das am wenigsten basische Zentrum von VFA ist, bedeutet nicht, daß eine kationische Initiierung oder Polymerisation über die Vinyl-Gruppe theoretisch unmöglich ist. Andere Aspekte, wie Stabilisierung der jeweils entstehenden Kationen oder Wechselwirkungen nach dem HSAB-Konzept müssen berücksichtigt werden. Elektrophile Angriffe an anderen Zentren außer der Vinyl-Gruppe, die zu unerwünschten Nebenreaktionen oder den Einbau von Hetero-Atomen in die Polymerkette führen, sind aber im Verlauf einer kationischen Polymerisation von VFA aufgrund der hohen Basizität der Heteroatome im VFA sehr wahrscheinlich.

Die Berechnungen zur Protonierung von VFA zeigten, daß die nach der Protonierung der Vinyl-Gruppe entstehende Spezies **2a** die thermodynamisch stabilste offenkettige Form darstellt, gefolgt von der durch Protonierung am Carbonyl-Sauerstoff gebildeten Spezies **2b**.

Die direkte Protonierung am Stickstoff führt dabei im Vergleich zur energiereichsten Spezies **2d**. Die Nucleophilie (im Sinne einer kinetisch/mechanistisch begründeten Reaktivität gegenüber Elektrophilen) der Reaktionszentren des VFA gegenüber Protonen verhält sich damit genau umgekehrt zur Basizität (im Sinne eine thermodynamisch begründeten Elektronenpaardonizität) dieser Reaktionszentren.

Erklärt werden kann diese Tatsache mit einer unterschiedlichen Stabilisierung der kationischen Ladung der einzelnen Spezies durch Ausbildung von Resonanzhybriden. Neben den durch direkte Protonierung der nucleophilen Zentren des VFA gewonnenen Spezies müssen weitere Spezies berücksichtigt werden, die durch tautomere Umlagerungen gebildet werden. Diese sind hochenergetisch und damit thermodynamisch nicht stabil. Allerdings lagert sich eine dieser hochenergetischen Spezies zu einer cyclischen Spezies **2g** (Oxazolinium) um, die von allen Isomeren des $VFAH^+$ die thermodynamisch stabilste ist.

Die Reaktionspfade der durch direkte Protonierung der nucleophilen Zentren von VFA primär gebildeten Spezies zu **2g** verlaufen über hochenergetische Übergangszustände und die hochenergetischen Spezies **2e** und **2f**. Die berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 2 und 75 kcal/mol. Zum Vergleich: für die elektrophile Addition von Diarylmethylium an Silylenolether werden Aktivierungsenergien zwischen 3 und 14 kcal/mol gemessen⁵⁶.

Die Umwandlung der durch direkte Protonierung gebildeten Spezies in andere Tautomere und weiter in die Spezies **2g** spielt deshalb im realen Reaktionsgeschehen keine Rolle. Eine „Initiierung“ des VFA durch Protonierung an der Vinyl-Gruppe führt damit zu der thermodynamisch bevorzugten Spezies. Daneben müssen die Protonierung an den beiden anderen Zentren und eventuelle nachfolgende Umlagerungen bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen werden. Wenn die Initiierung der kationischen Polymerisation von VFA die Addition eines anderen Elektrophils als H^+ beinhaltet, dann sollte sich durch die Auswahl des Elektrophilen die Selektivität in Bezug auf die Addition an die Vinyl-Gruppe noch weiter erhöhen lassen. So stellt die Vinyl-Gruppe nach dem HSAB-Konzept eine weiche Base im Vergleich zum Amid-Stickstoff und zum Carbonyl-Sauerstoff dar. Somit sollte die Addition einer weichen Säure, wie sie z.B. Iod oder Brom darstellen, selektiv an der Vinyl-Gruppe erfolgen.

Die Addition von $VFAH^+$ an VFA - als Modell des ersten Wachstumsschrittes - kann wiederum zu drei Produkten führen. Auch hier ist die Addition an die Vinyl-Gruppe thermodynamisch bevorzugt. Allerdings soll nach den Berechnungen das offenkettige Dimere **11** sofort zu einem noch stabileren Produkt **13** cyclisieren. Bei den hier vorgestellten Berechnungen wurden Einzelmoleküle in der Gasphase betrachtet. Im realen

Reaktionsgeschehen hat das offenkettige Dimere die Möglichkeit, mit weiteren Monomeren zu reagieren, wodurch die Cyclisierung unterdrückt wird. Dabei spielen dann auch entropische Faktoren eine Rolle. Die Entropieabnahme bei einem Kettenwachstum im Vergleich zur Cyclisierung wird im Rahmen der Berechnungen nicht erfaßt.

Das O-verbrückte Dimere **10** liegt energetisch etwas höher als das C-C-verbrückte und ist demzufolge thermodynamisch nicht so stabil. Das N-verbrückte Dimere **9** ist im Vergleich zu den Konkurrenz-Produkten energetisch so hochliegend, daß die Energiedifferenz zu den Ausgangsprodukten klein wird (nach AM1 ist die Bildung sogar leicht endotherm!). Seine Bildung führt deshalb zu keinem Energiegewinn und sollte nicht begünstigt sein.

Die geringste Aktivierungsenergie wurde für die Bildung des O-verbrückten Dimeren **10** berechnet. Eine höhere Aktivierungsbarriere muß für die Bildung des C-C-verknüpften Dimeren **11** überwunden werden. Die im Vergleich zu den Konkurrenzprozessen höchste Aktivierungsenergie muß für die Addition von $VFAH^+$ an den Amid-Stickstoff von VFA aufgebracht werden. Diese Reaktion führt also nicht nur zu dem energetisch höchstliegenden Produkt, sie ist auch kinetisch gehemmt. Sie sollte bei der Reaktion von VFA mit Elektrophilen im allgemeinen und bei der kationischen Polymerisation im besonderen keine Rolle spielen. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den Untersuchungen zur Protonierung und Komplexierung von Amiden, wo stets die Reaktion am Carbonyl-Sauerstoff bevorzugt war (vergl. Kap. 2.2.3).

Im Gegensatz zu den theoretischen Ergebnissen stehen die von R. K. PINSCHMIDT JR. et al. postulierten Mechanismen für die Bildung einer Bisamidal-Endgruppe und die Bildung von verzweigten Polymeren bei der kationischen Polymerisation von VFA. Beide Mechanismen beinhalten einen elektrophilen Angriff des wachsenden Kettenendes an den Amid-Stickstoff von VFA-Einheiten.

Für ein kationisches Wachstum bestimmend sollte nach den quantenchemischen Berechnungen die Tatsache sein, daß der elektrophile Angriff an der Vinyl-Gruppe von VFA nur *thermodynamisch* bevorzugt ist. Die Bildung von Sauerstoff-verbrückten Oligomeren ist demgegenüber *kinetisch* bevorzugt. Daraus folgt, daß ein kationischer Reaktionsmechanismus stark von der Temperatur beeinflusst wird. Bei tiefen Temperaturen wird der kinetisch bevorzugte Angriff des Elektrophilen am Carbonyl-Sauerstoff bestimmend sein, bei hohen Temperaturen der thermodynamisch bevorzugte Angriff an der Vinyl-Gruppe. Aus den quantenchemischen Berechnungen folgt also, daß das gewünschte Kettenwachstum ohne Bildung von Nebenprodukten und den Einbau von Hetero-Atomen in die Kette bevorzugt bei höheren Temperaturen ablaufen sollte.

Allerdings wird eine kationische Polymerisation von VFA immer von Nebenreaktionen begleitet sein, welche die Ausbeute limitieren. Da die Addition an den Carbonyl-Sauerstoff des VFA stets das Reaktionsgeschehen mit bestimmen wird, könnte eine kationische Polymerisation von VFA zu Oligomeren mit zumindest einzelnen Fehlstellen im Polymerrückgrat führen.

Abschließend bleibt festzustellen, daß aufgrund der elektronischen Struktur von VFA eine Polymerisation über rein kationisch aktive Zentren sehr ineffektiv und schwer zu kontrollieren sein wird. Das Ergebnis sollten Oligomere sein, die im statistischen Mittel Fehlstellen im Polymerrückgrat tragen. Es ist zu erwarten, daß die Konzentration dieser Fehlstellen von der Temperatur abhängig ist. Nach allen theoretischen Überlegungen ist es überraschend, daß die Polymerisation von VFA, wie in der Literaturübersicht (Kap. 2.2.6) dargestellt, mit kationischen Initiatoren zu definierten Oligomeren in akzeptablen Ausbeuten führt.

3 ERGEBNISSE

3.1 *Synthese und Charakterisierung der Oligomere*

In den folgenden Kapiteln werden die allgemeine Vorgehensweise bei der Synthese der OVFA beschrieben und die wichtigsten Methoden zur Aufklärung der Struktur vorgestellt. Auf spezielle strukturelle Unterschiede der erhaltenen OVFA in Abhängigkeit von Initiator und Reaktionsparametern wird in den entsprechenden Kapiteln eingegangen.

3.1.1 *Durchführung der Experimente*

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen den durchgeführten Experimenten zu gewährleisten, wurde sowohl die Versuchsdurchführung als auch die Aufarbeitung weitgehend standardisiert. Bei der Variation eines Reaktionsparameters wurden alle anderen stets konstant gehalten.

OVFA ist nur in sehr polaren Lösemitteln, wie Wasser, DMSO und Methanol, löslich. Diese Lösemittel eignen sich nicht für kationisch induzierte Polymerisationen. In für kationische Polymerisationen gebräuchlichen Lösemitteln ist OVFA unlöslich. Innerhalb von 2 – 30 min nach Beginn der Oligomerisation (je nach Monomer-, Initiatorkonzentration, Reaktionstemperatur und Lösemittel) fällt das gebildete OVFA in Form eines weißen, anhaftenden Niederschlags aus. Nach dieser Periode konnte visuell keine Veränderung am Reaktionsansatz festgestellt werden, der Ansatz wurde jedoch mindestens noch 24 h bei der Reaktionstemperatur aufbewahrt, um ein vollständiges Abreagieren zu ermöglichen. Die Bestimmung des Umsatzes mit der Reaktionszeit konnte aufgrund der Heterogenität der Reaktionsmischung nicht erfolgen.

Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Dekantieren bzw. Abfiltrieren des Lösemittels. Die im Lösemittel gelösten Monomerreste und entstandenen Nebenprodukte bilden ein

komplexes Stoffgemisch, welches bei Trennungsversuchen isomerisierte oder reagierte und deshalb nicht weiter analysiert wurde⁵⁷. Das OVFA-Rohprodukt wurde in trockenem Methanol gelöst und in trockenem Aceton gefällt. Die Trocknung des Löse- und Fällungsmittels ist wichtig, um eine gute Fällung zu einem pulverigen Produkt zu erreichen. Enthält das System Wasserspuren, so fällt das OVFA kolloidal aus und ist nicht abtrennbar.

Da OVFA stark hygroskopisch ist, erfolgte das Abfiltrieren des gefällten Produktes unter Schutzgas. Der erhaltene Filterkuchen wurde mehrmals gründlich mit trockenem Aceton gewaschen, um alle eingeschlossenen Reste von Monomer, Nebenprodukten und Methanol aus der Probe zu entfernen. Anschließend wurde im Vakuum bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Die abschließende Trocknung der Proben erfolgte in Vakuum bei 333 K. Auf das so gereinigte OVFA beziehen sich alle in dieser Arbeit angegebenen Ausbeuten. Diese fallen deshalb im Vergleich zu den meisten in den Patenten angegebenen Rohausbeuten niedriger aus. Das getrocknete Produkt wurde unter Luftabschluß aufbewahrt, um seine pulverige Konsistenz zu bewahren. Kommt OVFA mit Luftfeuchtigkeit in Berührung sintert es zu einer harten, glasartigen, wasserhaltigen Masse zusammen.

Aus dem Filtrat kann durch Einengen und erneutes Ausfällen weiteres Oligomer gewonnen werden (max. 10 % der ersten Fällung). Dieses ist mit niedermolekularen Nebenprodukten verunreinigt und wurde deshalb bei der weiteren Untersuchung nicht berücksichtigt.

3.1.2 Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Als wichtigste Methode zur Charakterisierung der OVFA-Proben erwies sich die ¹H-NMR-Spektroskopie. Sie liefert Information zu den einzelnen Strukturelementen im Oligomer. In Abb. 31 ist exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum einer Probe OVFA, hergestellt mit Iod als Initiator, mit Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen dargestellt.

Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Vergleichsspektren radikalisch polymerisierten PVFAs. Die Signale des Polymerrückgrates werden bei 1.40 – 2.10 ppm (-CH₂-) und 3.32 – 4.15 ppm (-CH-) detektiert. Die gehinderte Rotation um die Amid-Bindung bedingt das Vorliegen von zwei isomeren Formen des PVFA²². Genau wie beim Monomeren tritt im NMR-Spektrum des OVFA ein doppelter Signalsatz auf. Bei den meisten Gruppen überlagern sich die Signale der einzelnen Isomere zu einem breiten Signal. Deutlich getrennt treten die Signale der Methinprotonen für die *trans-trans*-Konfiguration bei 3.32 –

3.71 ppm und für die *trans-cis*-Konfiguration bei 3.71 – 4.15 ppm auf. Das Verhältnis zwischen den Isomeren beträgt *trans-trans* : *trans-cis* = 0.17 : 0.83. Nur die gemeinsame Integration beider Signale gibt das Äquivalent für ein Proton im Vergleich zu den anderen Signalen.

Die Signale des CHO-Wasserstoffs der Amid-Seitengruppe werden bei 7.60 – 8.40 ppm beobachtet. Neben den Hauptsignalen treten gering intensive Signale auf, welche die an Start- oder Endgruppen gebundene Amid-Gruppen repräsentieren.

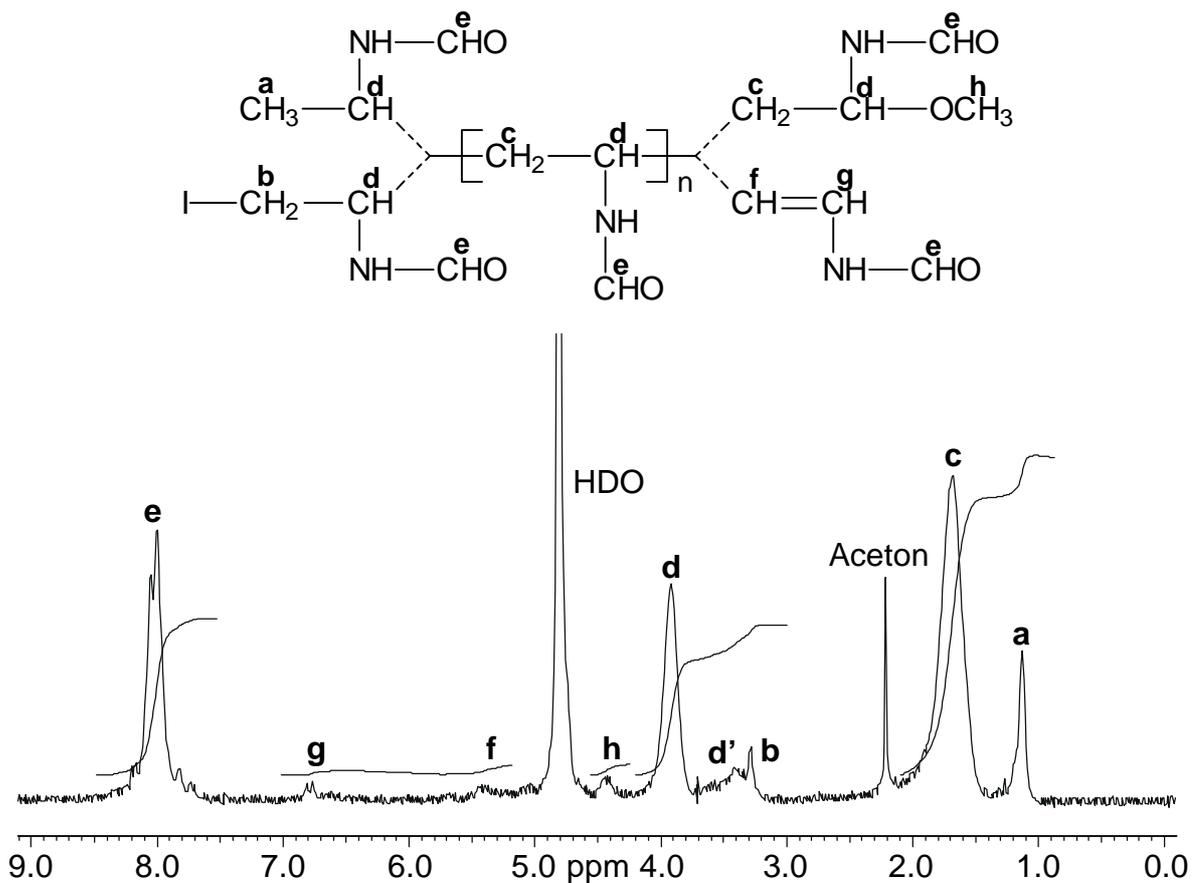


Abb. 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (D_2O) von Oligo(*N*-vinylformamid) hergestellt mit Iod als Initiator in Toluol bei 273 K ($[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 50$) mit Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen

Bei der Verwendung von Iod als Initiator werden Signale von Iodmethylen-Kopfgruppen zwischen 3.20 und 3.32 ppm detektiert. Analoge Gruppen werden bei der Verwendung von Brom als Initiator gefunden. Intensive Signale von Methyl-Kopfgruppen werden bei 1.00 – 1.30 ppm beobachtet. Signale von olefinischen Endgruppen werden im bei 5.15 – 5.75 und 6.55 – 6.90 ppm nachgewiesen. Das weist auf einen hohen Anteil von Protonenübertragungsreaktionen während der Oligomerisation hin.

Bei 4.30 – 4.54 ppm wurden Signale von Methoxy-Endgruppen nachgewiesen. Offensichtlich entstehen im Verlauf der Reaktion Oligomere mit –CH-X-Endgruppen (X = I, Br, OTf). Diese reagieren bei der Aufarbeitung mit Methanol zu Methoxy-Endgruppen. Für die kationische Polymerisation von Vinylethern mit halogenhaltigen Initiator-Systemen ist diese Reaktion mit nachfolgender Methanolyse bei der Aufarbeitung beschrieben⁵⁸.

Im ¹H-NMR-Spektrum wurden also für das OVFA vier verschiedene Endgruppenstrukturen bei gleicher Kettenstruktur nachgewiesen. Es liegen Oligomere mit Methyl- und Iodmethylen-Kopfgruppen vor. Diese tragen jeweils olefinische oder Methoxy-Endgruppen, wie in Abb. 31 dargestellt. Fehlstellen im Polymerrückgrat, die durch Einbau von Heteroatomen in die Kette entstanden sein könnten, wurden in den ¹H-NMR-Spektren der Proben nicht festgestellt.

Aus den ¹H-NMR-Spektren der OVFA kann der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) nach Gleichung 2 ermittelt werden. Dabei werden die normierten Integrale (NI) der CHO-Seitengruppe zu den normierten Integralen der Startgruppen ins Verhältnis gesetzt.

$$DP = \frac{NI[-CHO]}{NI[-CH_3] + NI[-CH_2I]} \quad \text{Gl. 2}$$

Der Anteil der Iodmethylen-Startgruppen im Oligomer wird nach Gleichung 3 analog der Berechnung des Polymerisationsgrades aus dem Verhältnis der normierten Integrale der beiden Endgruppen ermittelt. Genauso kann nach Gleichung 3 der Anteil der olefinischen Endgruppen ermittelt werden.

$$-CH_2 - I(\%) = 100 * \frac{NI[-CH_2 - I]}{NI[-CH_2 - I] + NI[-CH_3]} \quad \text{Gl. 3}$$

$$-CH = CH(\%) = 100 * \frac{NI[-CH = CH-]}{NI[-CH = CH-] + NI[-OCH_3]} \quad \text{Gl. 4}$$

Für die in Abb. 31 dargestellte Probe wurden nach den Gleichungen 2-4 ein mittlerer Polymerisationsgrad von DP = 7.9, ein Anteil an Iodmethylen-Kopfgruppen von I-CH₂- = 30.5 % und ein Anteil an olefinischen Endgruppen von –CH=CH- = 62.6 % ermittelt.

3.1.3 Charakterisierung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Abb. 32 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der gleichen Probe wie in Abb. 31. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt die bisher getroffenen Aussagen zur Struktur der Oligomere. Deutlich sind die Signale der Methylen- und Methin-Kohlenstoffe sowie die der Carbonyl-Kohlenstoffe zu detektieren. Zwischen 21.0 und 24.0 ppm treten Signale mit geringer Intensität auf, die sich aufgrund der chemischen Verschiebung sowohl den Methyl- als auch den Iodmethylen-Gruppen zuordnen lassen.

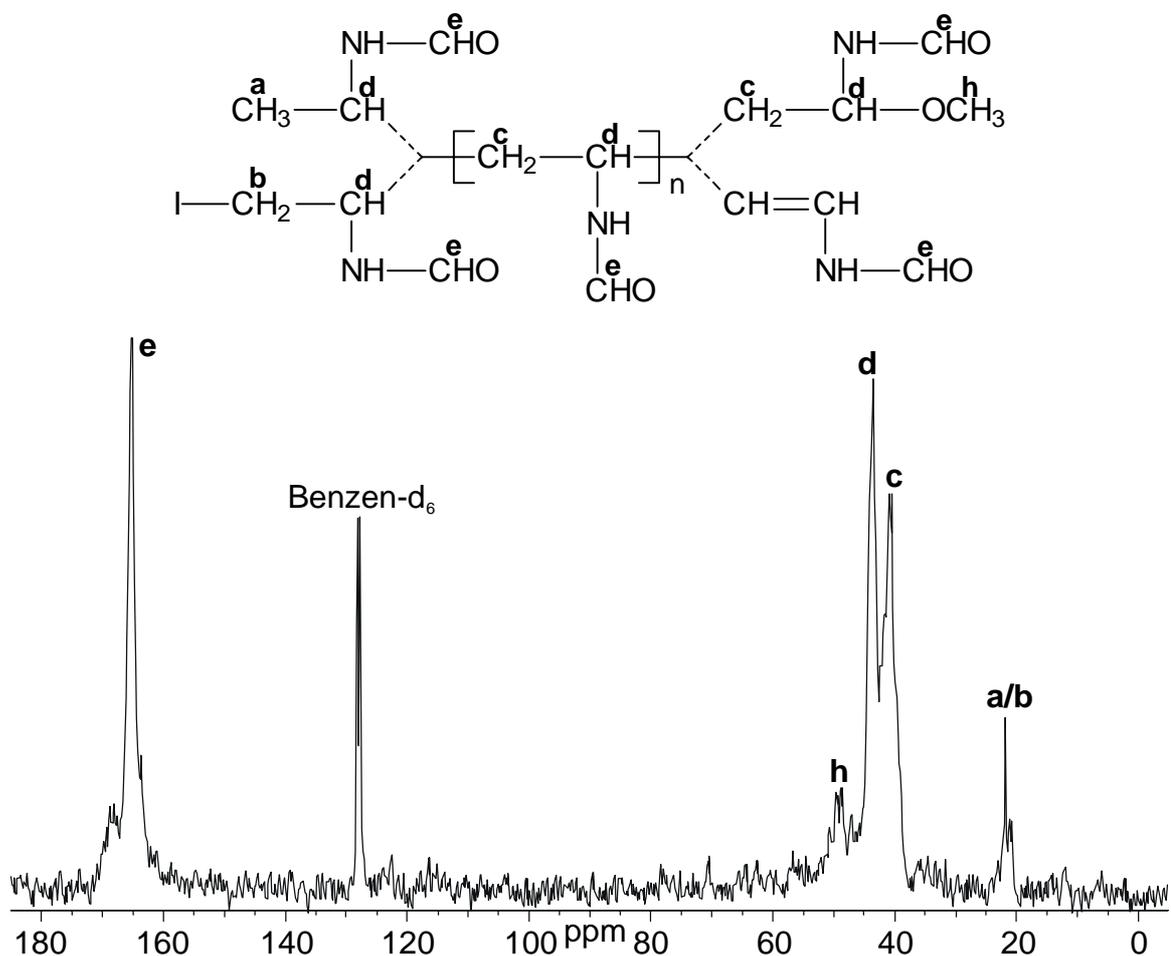


Abb. 32: ^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , gegen Benzol als externen Standard) von Oligo(*N*-vinylformamid) erhalten mit Iod als Initiator in Toluol bei 273 K ($[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 50$) mit Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen

Die Zuordnung der Signale für die Methylen- und Methin-Kohlenstoffen sowie für den Carbonyl-Kohlenstoff wurde mit einem DEPT 135 Experiment abgesichert. Allerdings schlug der Versuch fehl, die CH₃- und I-CH₂-Kopfgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum auf diese Weise

zu unterscheiden. Die geringe Konzentration der Gruppen macht es unmöglich, eine sichere Zuordnung zwischen primären und sekundären Kohlenstoffatomen im Bereich zwischen 20 und 25 ppm zu treffen. Die Signale der Methoxy-Endgruppe werden bei 50 ppm detektiert. Signale der olefinischen Endgruppen können aufgrund der geringen Konzentration nicht sicher vom Hintergrund-Rauschen unterschieden und somit nicht zugeordnet werden.

3.1.4 Massenspektroskopie an Oligo(*N*-vinylformamid)

Eine Möglichkeit, die Molmasse einzelner Polymere und Oligomere zu detektieren, bietet die matrixunterstützte Laserdesorptions- und Ionisations – Flugzeit - Massenspektroskopie (matrix assisted laser desorption and ionisation – time of flight - mass spectroscopy, MALDI-TOF-MS). Bei dieser Massenspektroskopie, speziell für Polymere entwickelt, werden die Polymere mit einem Laser aus einer niedermolekularen Matrix heraus unzerstört verdampft und durch Anlagerung von Metall-Kationen ionisiert. Die Molmassen werden in Dalton angegeben. Ein Dalton (Da) ist definiert als Quotient aus Masse und Ladung (1 Da = m/z). Da die Ladung in den angeführten Experimenten 1 ist (Kationisierung durch Alkalimetalle), entspricht die Angabe in Dalton direkt der molaren Masse (1 Da = 1 g/mol).

Die Molmassen (M) der einzelnen Polymermoleküle werden durch Subtraktion der Masse des angelagerten Metall-Kations (M_{Kat}) von den gemessenen Massen (M_{gem}) nach Gleichung 5 berechnet.

$$M = M_{\text{gem}} - M_{\text{Kat}} \quad \text{Gl. 5}$$

Das Ergebnis ist eine Verteilungskurve der einzelnen Molmassen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (DP). Der Abstand zwischen den einzelnen Peaks entspricht der Wiederholungseinheit im Polymeren. Die Molmasse der Endgruppe (M_{EG}) errechnet sich nach Gleichung 6 aus der Differenz der Molmasse M und der aus Polymerisationsgrad, multipliziert mit der Molmasse der Monomereinheit, errechneten Molmasse der Oligomerkette (ohne Endgruppen) (M_{ber}). Liegt das untersuchte Polymer als Gemisch mit verschiedenen Endgruppen vor, so werden im Massenspektrum entsprechend viele Verteilungen gefunden. Mit der MALDI-TOF-MS lassen sich so Art und Verteilung von Endgruppenstrukturen von Polymeren bestimmen. Damit können direkte Aussagen zur strukturellen Einheitlichkeit der Polymere getroffen werden.

$$M_{EG} = M - M_{ber} \quad \text{Gl. 6}$$

Da im MALDI-TOF-MS die Anteile der einzelnen Polymere an der Gesamtverteilung direkt detektiert werden, ist es möglich, M_n und M_w aus dem Massenspektrum zu bestimmen. Die MALDI-TOF-MS gehört damit zu den Absolut-Methoden der Molmassenbestimmung von Polymeren, im Gegensatz zu Verfahren, die auf eine Kalibrierung mit Standards angewiesen sind. Problematisch ist die Charakterisierung von sehr breit verteilten oder strukturell sehr uneinheitlichen Proben. In Abhängigkeit von den Ionisierungsbedingungen (Matrix-Eigenschaften, Laser-Leistung) kann es zu einer bevorzugten Ionisierung einzelner Anteile kommen. Das führt zu einer Verfälschung der Angaben zur Molmasse und Molmassenverteilung. Wichtig ist weiterhin, daß das Polymere unter den verwendeten Bedingungen stabil ist. Sowohl Abbau der Seitengruppen als auch Kettenspaltung verfälschen das Ergebnis.

Abb. 33 zeigt ein typisches MALDI-TOF-MS von OVFA als Übersicht über den gesamten gemessenen Molmassenbereich. Wie in der Ausschnittsvergrößerung (Abb. 34) zu erkennen ist, werden vier Verteilungen (**a** - **d**) im Massebereich von 400 bis 2000 Da erhalten. Dabei ist die Verteilung **a** die Hauptverteilung, während die anderen drei Verteilungen nur im untergeordneten Maße vorkommen. Diese Oligomerverteilungen besitzen alle eine Wiederholungseinheit von 71 Da, was der Monomereinheit VFA entspricht, und unterscheiden sich lediglich in der Masse der Endgruppen.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Gl. 7}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{Gl. 8}$$

Setzt man in die Definitionsgleichungen für M_n (Gleichung 7) und M_w (Gleichung 8) für M_i die tatsächlichen Molmassen M der einzelnen detektierten Peaks und für n_i die Intensitäten dieser Peaks ein, so ergeben sich für das vorgestellte Beispiel folgende Werte: $M_n = 940$ g/mol, $M_w = 1070$ g/mol und $M_w/M_n = 1.14$. Um die weitere Vorgehensweise bei der Auswertung der Spektren zu verdeutlichen, sind in Tab. 9 die gemessenen Oligomermassen M_{gem} , die daraus berechneten tatsächlichen Molmassen M , die aus DP und Molmasse des Monomeren berechneten Massen der Oligomerketten M_{ber} sowie die aus diesen Werten ermittelten Massen der Endgruppen M_{EG} für die Verteilung **a** zusammengestellt.

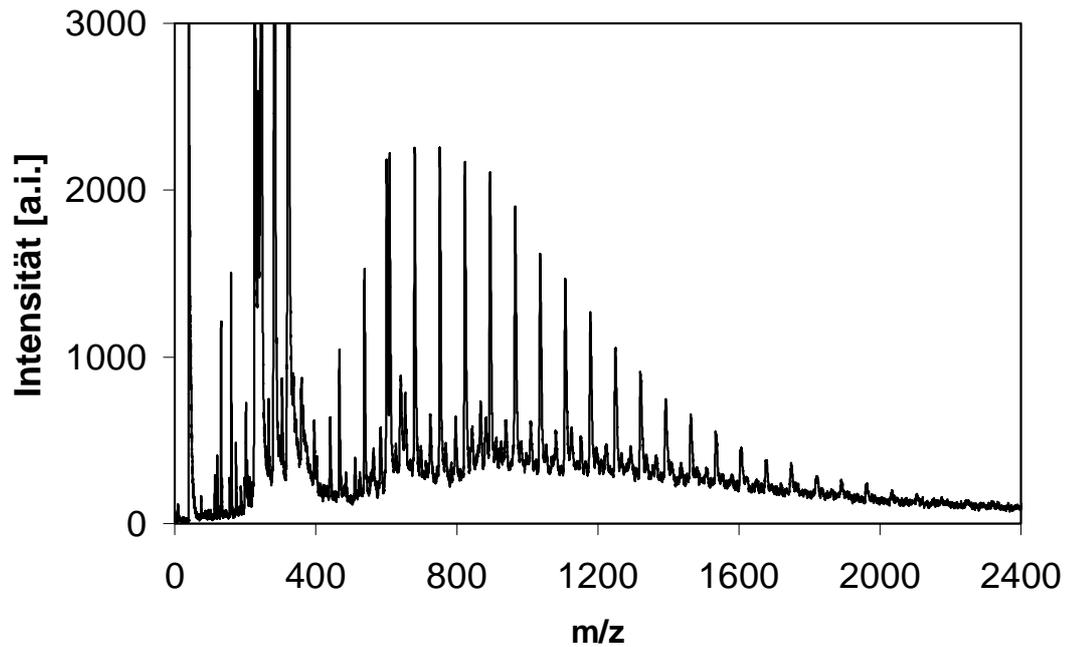


Abb. 33: MALDI-TOF-MS von Oligo(N-vinylformamid), erhalten mit Iod als Initiator in Toluol bei 293 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

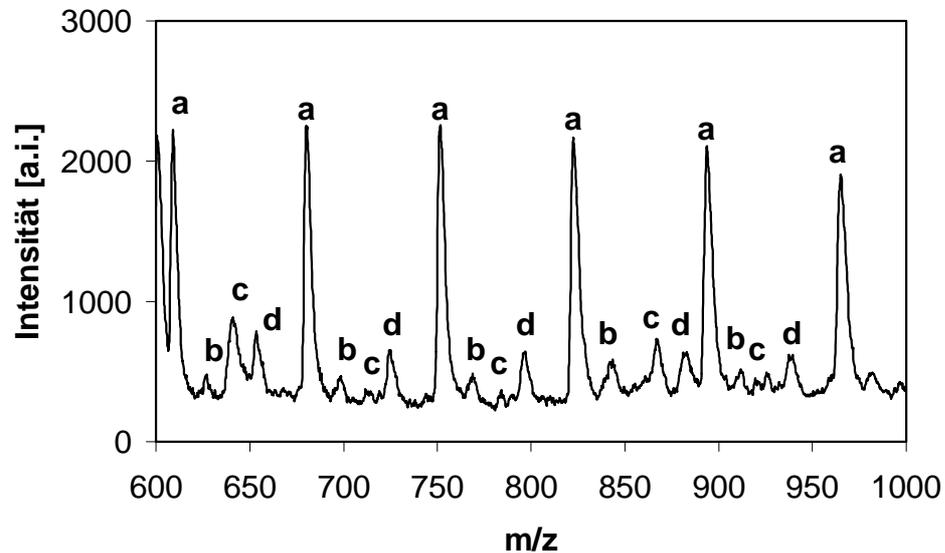


Abb. 34: Detailausschnitt der Abb. 33 mit Kennzeichnung der einzelnen Oligomer-Verteilungen

Die Verteilung **a** repräsentiert OVFA mit einer Kopf- und Endgruppe, die zusammen eine molare Masse von 72 g/mol besitzen. Das entspricht einer weiteren VFA-Einheit ($M = 71.076 \text{ g/mol}$). Die Abweichung von 1 g/mol liegt im Fehlerbereich der Messung. Es handelt sich um OVFA mit einer Methyl-Kopfgruppe und einer olefinischen Endgruppe (Abb. 35).

Tab. 9: Gefundene Oligomermassen, die daraus berechneten tatsächlichen Molmassen, und die aus DP und Masse der Wiederholungseinheit ($M = 71.076$ g/mol) berechneten Molmassen für die Verteilung **a** (Gl. 5 und 6), Kationisierung mit Kalium ($M = 39.102$), siehe Abb. 34

n	M_{gem} [Da]	M [g/mol]	M_{ber} [g/mol]	M_{EG} [g/mol]
4	395.5	356.4	284.3	72.1
5	466.8	427.7	355.4	72.3
6	537.9	498.8	426.5	72.3
7	609.1	570.0	497.5	72.5
8	680.4	641.3	568.6	72.7
9	751.6	712.5	639.7	72.8
10	822.7	783.6	710.8	72.8
11	893.9	854.8	781.8	73.0
12	965.1	926.0	852.9	73.1
13	1036.3	997.2	924.0	73.2
...				
26	1963.0	1923.9	1848.0	75.9

Die Auswertung der anderen Verteilungen wurde völlig analog vorgenommen. Die M_{EG} betragen für die Verteilungen **b** = 19 g/mol, **c** = 33 g/mol und **d** = 46 g/mol. Die Verteilung **c** entspricht damit OVFA mit einer Methyl-Kopfgruppe und einer Methoxy-Endgruppe (Abb. 35). Die Strukturen für die Verteilungen **a** und **c** können genau so im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der OVFA gefunden werden (vergleiche Zuordnung Abb. 31).

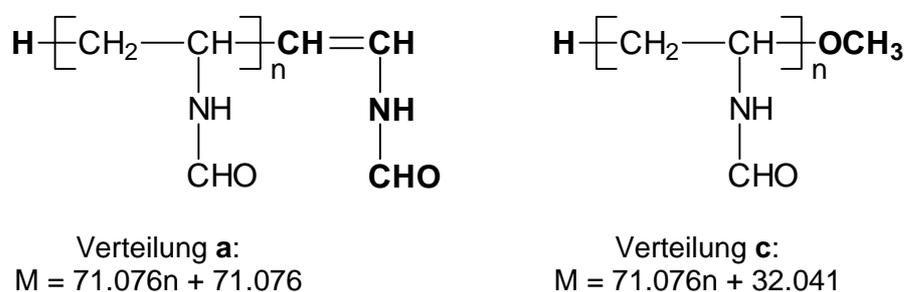


Abb. 35: Strukturen der Oligo(N-vinylformamide) mit Endgruppen nach Analyse der MALDI-TOF-MS

Die Verteilungen **b** und **d** können keiner definierten Oligomerstruktur zugeordnet werden. Verteilungen, die OVFA mit Iodmethylen-Startgruppen und variierender Endgruppe entsprechen, wurden nicht gefunden. Versuche mit niedermolekularen Modellsubstanzen

zeigten, daß sekundäre Kohlenstoff-Iod-Verbindungen unter den Aufnahmebedingungen der MALDI-MS nicht stabil sind⁵⁹. Offensichtlich hatten sich vorhandene Endgruppen umgelagert. Das erklärt das Fehlen entsprechender Verteilungen im MS einerseits und das Vorkommen neuer, nicht zuordenbarer Verteilungen andererseits.

3.1.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

Weitere Hinweise auf das Vorliegen der dargestellten Strukturen liefern Ergebnisse der IR-Spektroskopie und der Thermogravimetrie der OVFA. Die IR-Spektren der synthetisierten OVFA stimmen vollständig mit den entsprechenden Spektren der radikalisch polymerisierten PVFA überein (Abb. 36)²⁵. Es werden keine Hinweise auf Verzweigungen oder Fehlstellen in der Polymerkette gefunden.

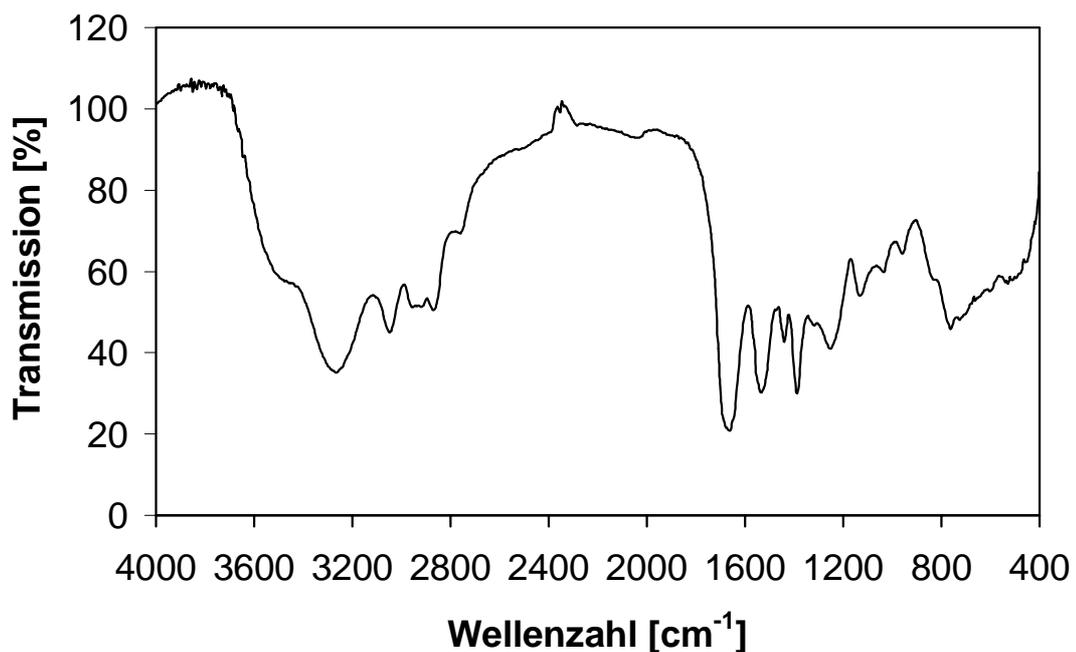


Abb. 36: Typisches IR-Spektrum (DRIFT) von Oligo(N-vinylformamid), erhalten mit Iod als Initiator in Toluol bei 273 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

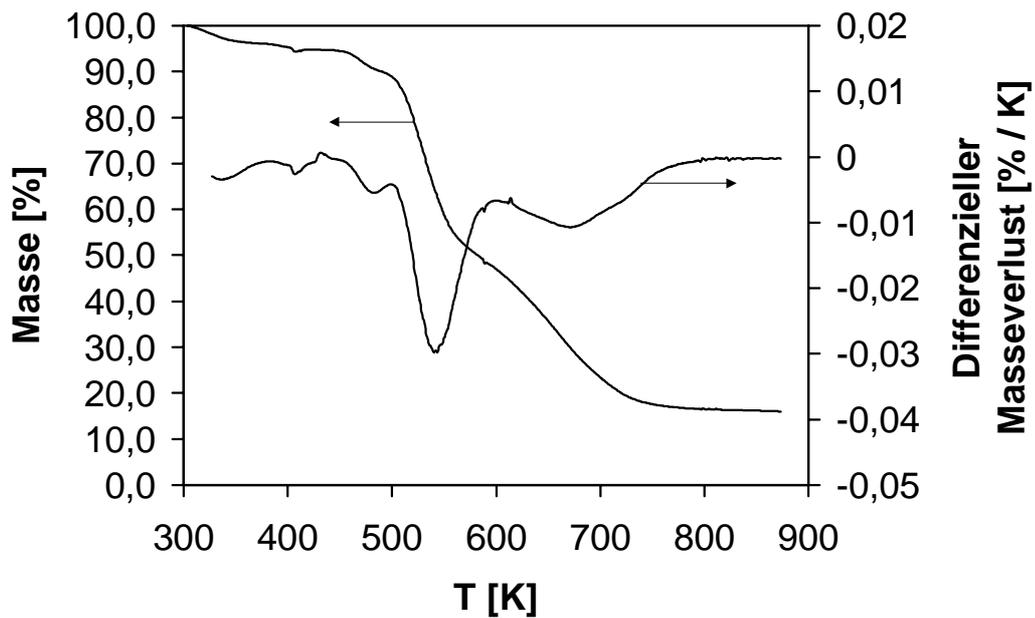


Abb. 37: Thermogramm/Differentialthermogramm von Oligo(*N*-vinylformamid), erhalten mit Iod als Initiator in DCE bei 273 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

Auch das thermische Abbauverhalten der synthetisierten OVFA ist identisch mit dem des linearen PVFA (Abb. 37)²⁴. Direkte Aussagen zur Struktur der Oligomere können mittels TG/DTG nicht getroffen werden. Allerdings sind indirekte Schlüsse zu Strukturelementen der untersuchten Oligomere möglich. Verzweigungen oder Fehlstellen im Oligomer stellen bevorzugte Stellen für Bindungsbrüche dar. Im TG/DTG sollten solche Oligomere im Vergleich zu linearen Analogen zusätzliche Abbau-Peaks zeigen. Da solche zusätzlichen Peaks nicht vorliegen, kann geschlußfolgert werden, daß die OVFA als lineare Polymere vorliegen.

3.2 Initiatoren zur Oligomerisation von N-Vinylformamid

Eigene Vorarbeiten zeigten, daß sich die Halogene Iod und Brom und die Interhalogenverbindung Iodchlorid als Initiatoren zur Oligomerisation von VFA eignen⁵⁷. Im nachfolgenden Kapitel 3.2.1 wird eine Literaturübersicht zu den verwendeten Initiatoren gegeben. In den folgenden Kapiteln werden die Oligomerisation von VFA mit den Halogenen Iod und Brom als Initiatoren beschrieben und strukturelle Besonderheiten der erhaltenen Oligomere diskutiert.

TMST wird als neuer Initiator vorgestellt und mit HOTf verglichen. Schließlich wird die Umsetzung von VFA mit starken Elektronenakzeptoren beschrieben. Dabei sollte getestet werden, ob sich VFA als Monomer zur radikal-kationischen Polymerisation eignet. Die Abhängigkeit der Ergebnisse der Oligomerisation von VFA von verschiedenen Einflußfaktoren wird in einem eigenen Abschnitt dargestellt.

3.2.1 Literaturübersicht zu den verwendeten Initiatoren

Die Verwendung von Iod als Initiator für die kationische Polymerisation von Vinyl-Monomeren ist schon lange bekannt. Bereits 1878 berichtete J. WISLICENUS, daß die Umsetzung von Vinylethern mit Iod zu Polymeren führt⁶⁰. Mit der Veröffentlichung von ersten kinetischen Daten zur Polymerisation von Vinylethern durch D. D. ELEY et al. begann eine kontroverse Diskussion sowohl über den Initiierungs- als auch den Wachstumsmechanismus der mit Iod initiierten kationischen Polymerisation⁶¹. Die von verschiedenen Arbeitsgruppen mittels kinetischer, spektroskopischer und konduktometrischer Methoden hierzu ermittelten Ergebnisse waren widersprüchlich und nicht in einer gemeinsamen Theorie zusammenfaßbar⁶². Auch heute sind einige Fragen noch nicht vollständig beantwortet.

Es wird allgemein angenommen, daß der erste Schritt der Initiierung die Addition von Iod an die olefinische Doppelbindung des Monomers ist. Das entstehende 1,2-Diiodid kann durch ein weiteres Iodmolekül aktiviert werden, wodurch die Polymerisation eingeleitet wird (Abb. 38).

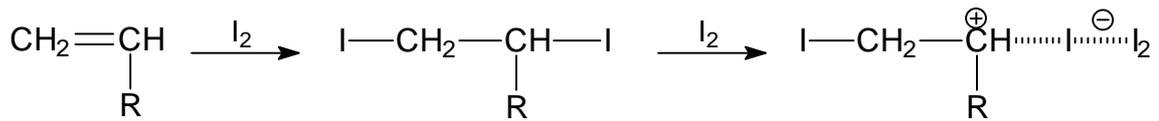


Abb. 38: Addition von Iod an Olefine und Aktivierung des gebildeten 1,2-Diiodids durch ein weiteres Iod-Molekül

Viele experimentelle Befunde weisen darauf hin, daß Iodwasserstoff aus dem 1,2-Diiodid abgespalten wird, der mit einem weiteren Monomer reagiert, und so die eigentliche Initiierung einleitet (Abb. 39). Das Auftreten dieses Übertragungsmechanismus schon im Initiierungsschritt limitiert unabhängig von anderen bekannten Übertragungsreaktionen die Endgruppen-Funktionalität der Polymere.

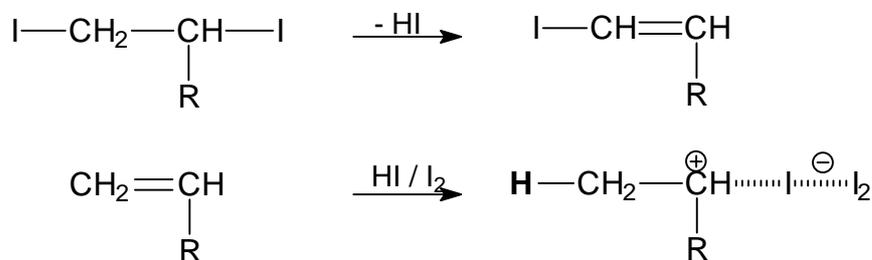


Abb. 39: Eliminierung von Iodwasserstoff aus einem 1,2-Diiodid und Übertragung auf ein weiteres Monomer

Die Natur des Kettenträgers konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Es wurden aber sehr langlebige Wachstumsspezies beobachtet und terminale, wieder aktivierbare CH-I-Bindungen gefunden. Das bedeutet, daß Übertragungsreaktionen während der Wachstumsreaktion nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Schließlich konnte gezeigt werden, daß die Polymerisation von N-Vinylcarbazol (NVC), initiiert mit Iod in unpolaren Lösemitteln bei tiefen Temperaturen Eigenschaften einer lebenden Polymerisation aufweist⁶³.

Über die Verwendung von Brom als Initiator der kationischen Polymerisation existiert nur sehr wenig Literatur. Im allgemeinen führt die Addition von Brom an elektronenreiche Doppelbindungen quantitativ zu stabilen 1,2-Dibromiden mit kovalenten, nicht aktivierbaren CH-Br-Bindungen. Ordnet man die Halogene und Interhalogene entsprechend ihrer Eignung die kationische Polymerisation von Vinyl-Monomeren zu initiieren, so hat Iod die höchste und Brom die geringste Aktivität⁶⁴. Erwähnt wird die Verwendung von Brom, neben anderen Halogenen und Interhalogenverbindungen, zur Initiierung der kationischen Polymerisation von Formaldehyd⁶⁵. Weiterhin wird die Initiierung der kationischen Polymerisation von NVC mit Halogenen in Lösung und mit Halogendämpfen in der festen Phase beschrieben. Dabei

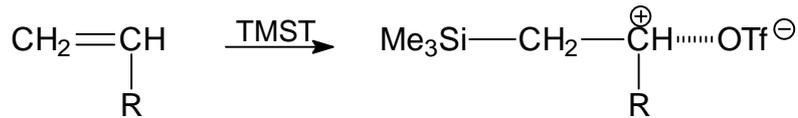
zeigt Brom eine im Vergleich zu Iod deutlich geringere katalytische Aktivität⁶⁶. Zusammen mit Alkylaluminium-chloriden wurden Halogene zur Initiierung der kationischen Polymerisation von Isobutylen und Styrol eingesetzt⁶⁷. Die katalytische Aktivität von Brom war aber auch hier gering. Schließlich wurde von der Verwendung von Brom zur Initiierung der kationischen ringöffnenden Polymerisation von Cyclopropenon-ketalen berichtet⁶⁸. Hierbei bewirkt die geringe katalytische Aktivität von Brom eine Änderung des Polymerisationsmechanismus gegenüber herkömmlichen Katalysatoren, so daß höhere Ausbeuten an Polymeren erhalten werden.

Auch über die Verwendung von TMST als Initiator der kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren existieren nur wenige Veröffentlichungen. Da Silizium elektropositiver als Kohlenstoff ist, sind Silizium-Heteroatom-Bindungen relativ labil. Die Trimethylsilyl-Gruppe wird oft als „bulky proton“ bezeichnet. Der genaue Mechanismus der Initiierung der kationischen Polymerisation durch TMST ist noch nicht vollständig geklärt. M. S. GONG und H. K. HALL, JR. postulieren einen Mechanismus, der eine direkte Addition der Trimethylsilyl-Gruppe an die Vinylbindung beinhaltet (Reaktion A in Abb. 40)⁶⁹. Sorgfältige Reinigung der Reaktionspartner sollte eine Initiierung durch Säurespuren ausschließen. Allerdings wird in der zitierten Arbeit kein Nachweis geführt, daß die Trimethylsilyl-Gruppe als Startgruppe im Polymer vorkommt.

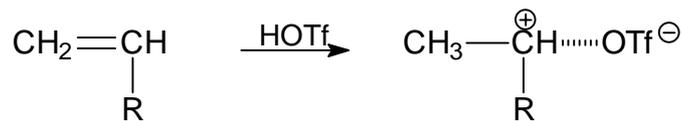
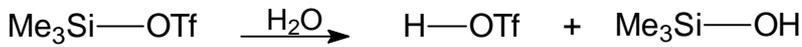
In einer Studie von C. G. CHO, B. A. FEIT und O. W. WEBSTER wurde gezeigt, daß die Polymerisation bei Zusatz eines Protonenfängers unterdrückt wird, bzw. nur noch sehr langsam erfolgt⁷⁰. Daraus kann gefolgert werden, daß sehr geringe Wasserspuren bereits eine Hydrolyse des TMST bewirken und die entstandene HOTf der eigentliche Initiator ist (Reaktion B in Abb. 40). Allerdings wird die Polymerisation nicht vollständig unterdrückt. Ein kleiner Anteil oligomeren Produktes wird durch direkte Initiierung mit TMST erhalten. Hier konnten auch Trimethylsilyl-Gruppen im Polymer nachgewiesen werden⁷⁰.

In Gegenwart von Aldehyden und Ketonen, z.B. Aceton, initiiert TMST effektiv die kationische Polymerisation von Vinylverbindungen⁷¹. Dabei reagiert TMST in einem ersten Schritt mit dem Sauerstoff der Carbonylverbindung. In dem folgenden Initiierungsschritt reagiert das gebildete Oxycarbenium mit der Vinylverbindung und löst so die Polymerisation aus (Reaktion C in Abb. 40). In Abb. 40 sind die drei diskutierten Möglichkeiten der Initiierung der kationischen Polymerisation von Vinylverbindungen mit TMST schematisch dargestellt.

A) Direkte Addition an die Vinylgruppe



B) Hydrolyse von TMST durch Wasserspuren



C) Addition an Carbonylverbindungen

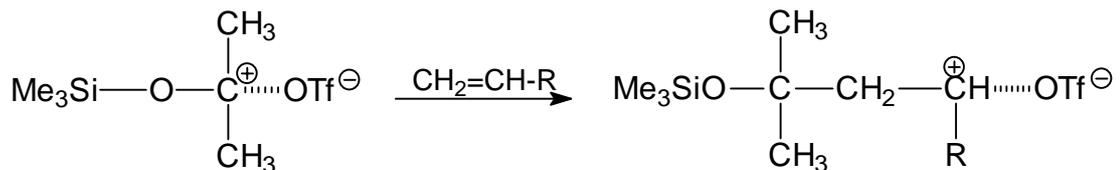
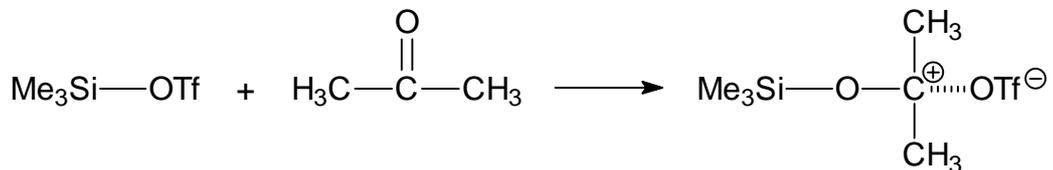


Abb. 40: Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Initiierung der kationischen Polymerisation von Vinylverbindungen mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester (TMST)

Ein spezieller Fall der Reaktion von elektronenreichen Olefinen ist die Umsetzung von starken Elektronenakzeptoren mit kationisch polymerisierbaren Monomeren wie Vinylethern⁷² und NVC⁷³. Die Produkte können dabei 2+2-Cycloaddukte, offenkettige oder cyclische Di- und Oligomere und das Homopolymere des Donor-Monomeren sein⁷⁴. Dabei wurde gezeigt, daß Akzeptoren, wie Tetracyanoethylen (TCNE) auch in katalytischen Mengen die kationische Polymerisation von Donor-Monomeren, wie NVC starten⁷⁵. Ist das Akzeptormonomere ebenfalls polymerisierbar, kann es zu spontanen, nebeneinander verlaufenden kationischen und anionischen Homopolymerisationen der beiden Monomere kommen⁷⁶. Gute Übersichtsarbeiten über verschiedene Konzepte zum Mechanismus der Wechselwirkung und der Beeinflussung des Ergebnisses durch Strukturvariation der eingesetzten Elektronenakzeptoren und -donatoren sowie der Reaktionsbedingungen stammen von H. K. HALL, JR.⁷⁷.

3.2.2 Initiierung mit Iod

Versetzt man die violette Iodlösung mit VFA, so tritt sofort ein Farbumschlag nach tiefbraun auf. Anschließend färbt sich die Lösung gelb. Das nach dem standardisierten Reaktionsverfahren gewonnene OVFA weist als strukturelle Besonderheit Iodmethylen-Kopfgruppen auf. NMR-, IR- und Massenspektren, sowie ein TG/DTG von OVFA, welche mit Iod als Initiator hergestellt wurden, sind bereits in Kap. 3.1 abgebildet.

Zum Nachweis, daß die Signale zwischen 3.1 und 3.2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum Iodmethylen-Start-Gruppen repräsentieren, wurden spezielle Experimente durchgeführt (Abb. 42). In einem NMR-Röhrchen wurde zu einer eingewogenen und ^1H -NMR-spektroskopisch vermessenen Menge OVFA ein Überschuß Pyridin gegeben. Danach wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen. Nach 94 h bei 353 K wurde ein drittes Spektrum aufgenommen. Die Signale der Iodmethylen-Gruppen bei 3.16 – 3.28 ppm waren verschwunden, dafür waren neue Signale bei 3.42 – 3.63 ppm aufgetreten. Daraus kann geschlossen werden, daß die Oligomere mit Iodmethylen-Kopfgruppen mit dem Pyridin zum Pyridinium-iodid reagiert haben (Abb. 41). Das wird als zusätzlicher Beweis für das Vorliegen dieser Kopfgruppen gewertet.

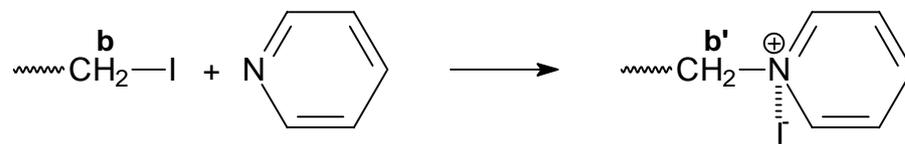


Abb. 41: Umsetzung von Oligo(*N*-vinylformamid) mit Iodmethylen-Kopfgruppen und Pyridin zum Pyridinium-Iodid

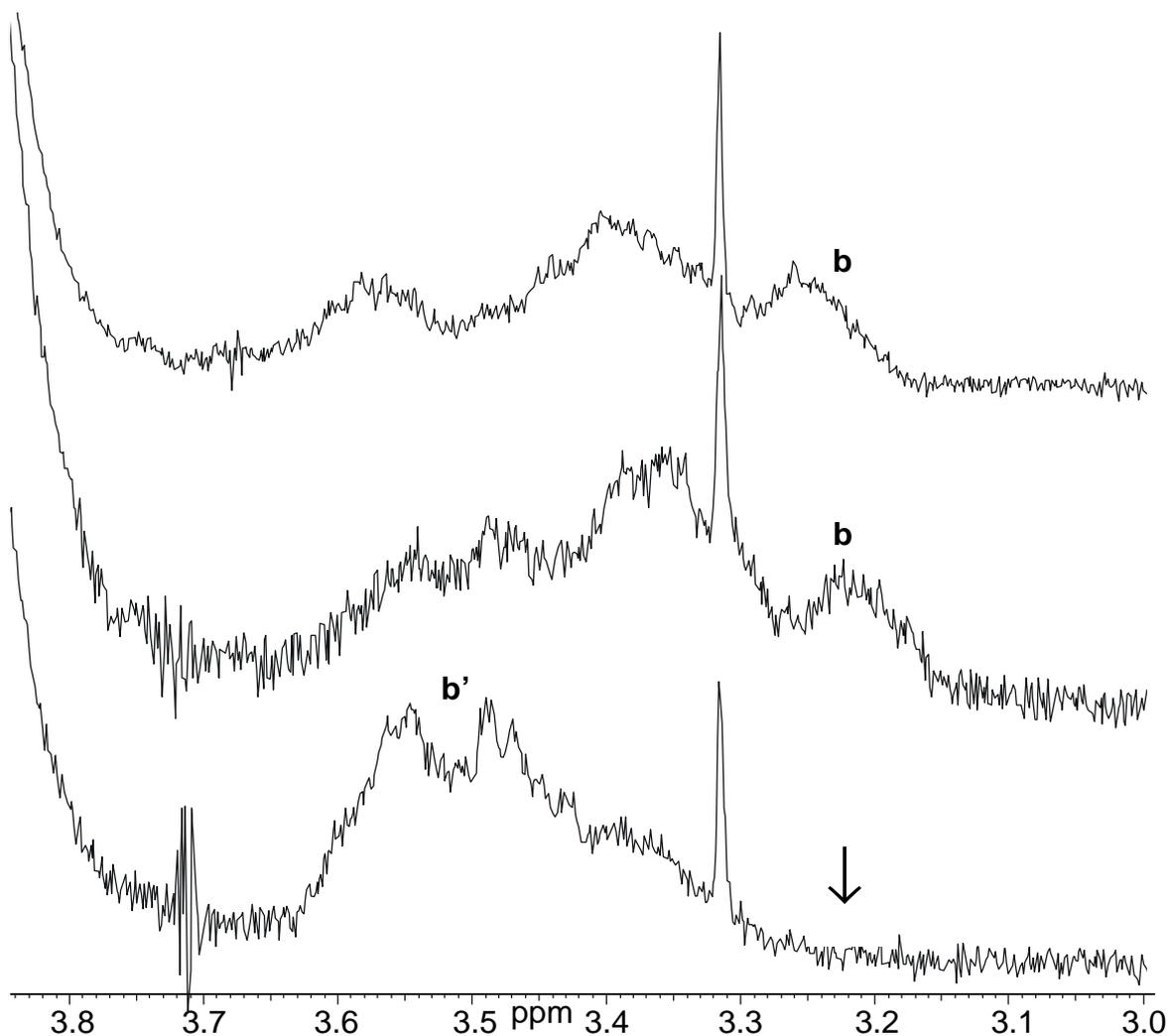


Abb. 42: Überlagerung des Ausschnittes von 3.0 bis 4.2 ppm der ^1H -NMR-Spektren von a) Oligo(*N*-vinylformamid) in D_2O ; b) gleiche Probe nach Zusatz eines Überschusses an Pyridin; c) gleiche Probe nach 94 h bei 353 K; Zuordnung der Signale, siehe Abb. 41

Elementaranalytisch wurde in den Oligomeren Iod nachgewiesen. Die gemessenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der mit Iod initiierten Proben sind niedriger als die für iodfreie Strukturen berechneten. Im Anhang I sind die berechneten elementaren Zusammensetzungen für verschiedene Oligomerstrukturen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad aufgelistet. Vergleicht man die in Tab. 10 exemplarisch zusammengestellten Ergebnisse der C-H-N-I-Elementaranalyse einer Probe mit diesen Berechnungen, so zeigt sich, daß die Werte jeweils zwischen denen der halogenhaltigen und halogenfreien Modellstrukturen liegen. Die Berechnung der Zusammensetzung für ein hypothetisches Gemisch entsprechend den Werten der NMR-Analyse zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Nur der so berechnete Iodgehalt ist deutlich niedriger als der über quantitative Elementaranalyse gemessene.

Tab. 10: Berechnete Zusammensetzungen für OVFA mit verschiedenen Endgruppen bei gleichem mittleren Polymerisationsgrad $DP = 8$ (siehe Kap. 7.1) und Vergleich der Ergebnisse mit der C-H-N-I-Analyse der selben Probe, wie in Abb. 31 dargestellt

	Struktur	C [%]	H [%]	N [%]	I [%]
1	$\text{H}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}\right]_{n-1}-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}=\text{CH}$	50.7	7.1	19.7	0.0
2	$\text{H}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}\right]_n-\text{OCH}_3$	50.0	7.4	18.6	0.0
3	$\text{I}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}\right]_{n-1}-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}=\text{CH}$	41.5	5.7	16.1	18.3
4	$\text{I}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}\right]_n-\text{OCH}_3$	41.3	6.0	15.4	17.5
Berechnet für Mischung aus Strukturen $1 : 2 : 3 : 4 = 0.44 : 0.26 : 0.19 : 0.11$ ¹⁾		47.7	6.8	18.3	5.4
Gemessen für OVFA mit $DP = 8$ ²⁾ ermittelte Endgruppen ²⁾ : H-CH ₂ - = 70 %, I-CH ₂ = 30 %; -CH=CH- = 63 %, -OCH ₃ = 37 %		43.5	6.9	16.6	12.2

1) berechnet unter der Annahme, daß die im ¹H-NMR-Spektrum bestimmten Kopf- und Endgruppen jeweils gleichmäßig verteilt sind: 70 % Struktur 1 und 2, 63 % Struktur 1 und 3, daraus ergeben sich: 44 % Struktur 1, 26 % Struktur 2, 19 % Struktur 3 und 11 % Struktur 4

2) aus dem ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 31) der Probe ermittelt

Bei dieser Berechnung wurden folgende Annahmen gemacht, die für die Abweichung des Ergebnisses von den tatsächlich gemessenen Werten verantwortlich sein können. Erstens wurde nicht berücksichtigt, daß die OVFA eine Oligomer-Verteilung darstellen, an der Oligomere mit Polymerisationsgraden zwischen $DP = 3 - 20$ Anteil haben. Zweitens müssen die einzelnen Strukturen nicht den gleichen mittleren Polymerisationsgrad haben, denn aus dem ¹H-NMR-Spektrum läßt sich nur der zahlenmittlere Polymerisationsgrad über alle Strukturen ermitteln. Ebenfalls kann die Gleichverteilung der Kopf- und Endgruppen auf die vier unterschiedlichen Strukturen nicht aus der NMR-Analyse begründet werden. Drittens ist gerade der Iodgehalt im Oligomergemisch sowohl vom DP als auch vom Anteil der Oligomere mit Iodmetylen-Kopfgruppe abhängig. Im Bereich der niedrigen Polymerisationsgrade, in dem diese Analyse durchgeführt wurde, ändert sich der Iodgehalt im

Oligomergemisch sehr stark bei einer kleinen Änderung dieser Werte. Daneben muß auf die systematischen Fehler bei der Ermittlung von DP und Anteilen der Kopf- und Endgruppen aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Proben hingewiesen werden (Kap. 3.3.1).

Mit den vorgestellten Ergebnissen ist der Nachweis der Iodmethylen-Kopfgruppen im OVFA gesichert, allerdings ist eine genaue Quantifizierung dieser Startgruppen nur mit den genannten Einschränkungen möglich.

3.2.3 Initiierung mit Brom

Gewöhnlich reagiert Brom mit Olefinen zu einem stabilen 1,2-Dibromid. Das entsprechende N-(1,2-Dibrommethyl)-formamid (DBVFA) wird bei 193 K in DCM quantitativ gebildet⁵⁷. Selbst bei einem Überschuß von VFA kommt es dabei zu keiner Oligomerisation. Bei höheren Temperaturen ist das Dibromid allerdings instabil. Erwärmt man es in Gegenwart von überschüssigen VFA, erhält man bei 253 K OVFA. Völlig analog zu der für Iod als Initiator beschriebenen Vorgehensweise, kann auch durch direkte Zugabe von Brom zum Reaktionsansatz bei der jeweiligen Reaktionstemperatur OVFA erhalten werden. Wie der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abb. 43 zeigt, hat die Vorgehensweise bei der Synthese keinen Einfluß auf die Struktur der Oligomere. Für beide Proben werden Signale der analogen Strukturelemente gefunden, wie für die mit Iod erhaltenen OVFA (siehe Abb. 31).

Allerdings gestaltete sich die Ermittlung des mittleren Polymerisationsgrades und der Endgruppen-Funktionalität schwierig. Die Signale der Br-CH_2 -Gruppen sind mit 3.5 – 3.7 ppm gegenüber denen der I-CH_2 -Gruppen tieffeldverschoben, so daß sie von den Signalen der CH -Protonen (Kette, *trans-trans*-Konformation) überlagert werden. Zur Auswertung wurde das gesamte Integral von 3.0 bis 4.2 ppm (Br-CH_2 -Kopfgruppen und CH -Kette) mit dem normierten Integral der CH_2 -Protonen der Kette verglichen und die Differenz als Integral für die Brommethylen-Kopfgruppen verwendet.

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der mit Brom erhaltenen Oligomere können Signale des Polymerrückgrates und der Seitengruppe detektiert werden. Damit werden die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Die Spektren sind völlig analog der bereits im Kap. 3.1.3 diskutierten und werden deshalb nicht abgebildet. Auch bei der Oligomerisation von VFA mit Brom als Initiator werden in den NMR-Spektren der Oligomere keine Hinweise auf Verzweigungen oder Fehlstellen in der Kette gefunden.

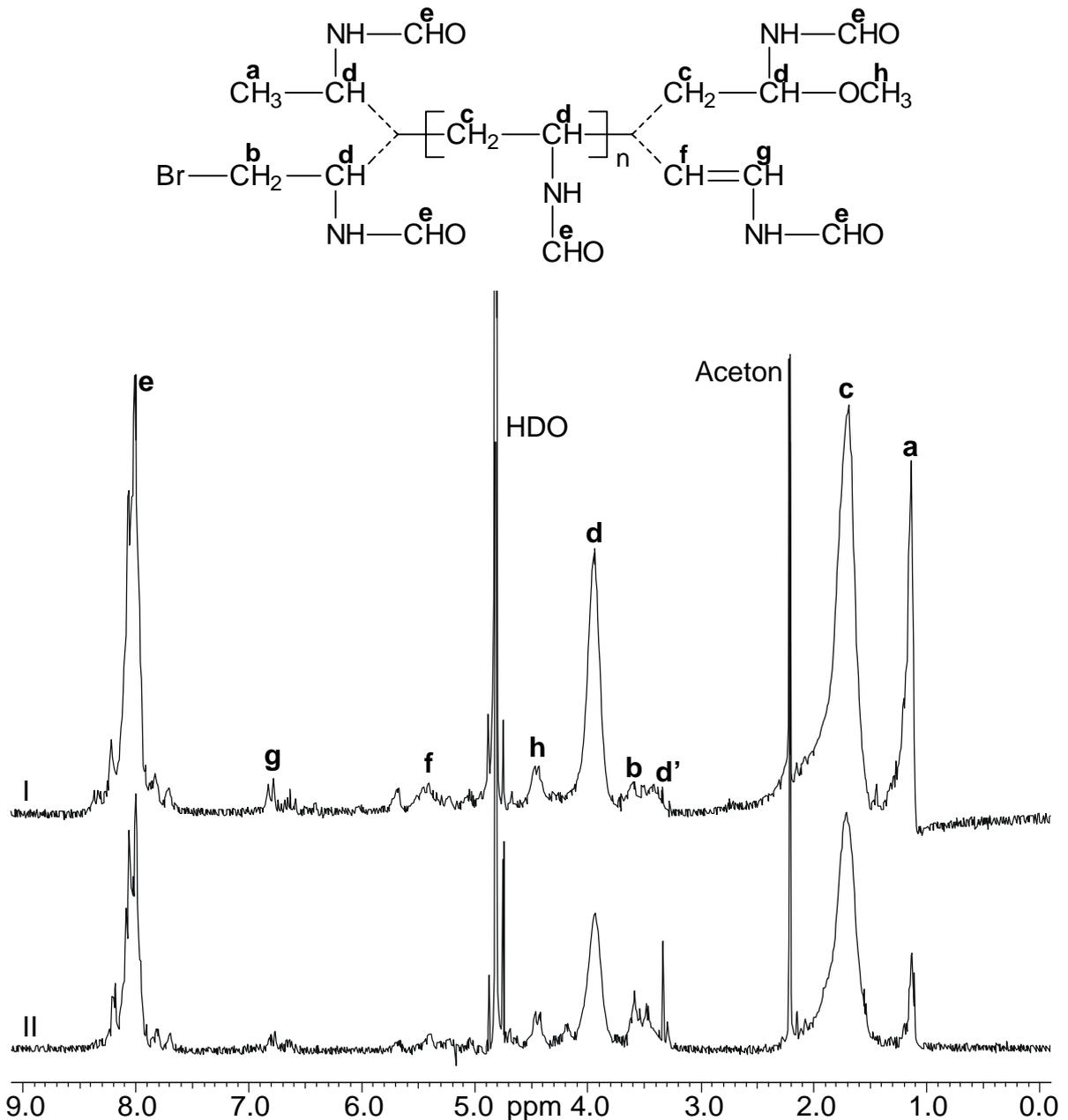


Abb. 43: Vergleich der 1H -NMR-Spektren (D_2O) von Oligo(*N*-vinylformamid): (I) erhalten durch Addition von Brom an *N*-Vinylformamid bei 193 K in DCM (Initiator: *N*-(1,2-Dibromethyl)-formamid) und anschließende Oligomerisation bei 253 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$) und (II) erhalten durch direkte Initiierung der Oligomerisation mit Brom in Toluol bei 253 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 32$)

Abb. 44 zeigt die MALDI-TOF-MS der gleichen Proben wie in Abb. 43. Beide Spektren zeigen als Hauptverteilung OVFA mit Methyl-Kopfgruppen und olefinischen Endgruppen im Molmassenbereich von 400 – 1600 g/mol. Die zweite intensive Verteilung im Spektrum I ist ein Artefakt. Es handelt sich dabei um die gleichen OVFA wie in der Hauptverteilung, welche mit Kalium statt Natrium ionisiert wurden.

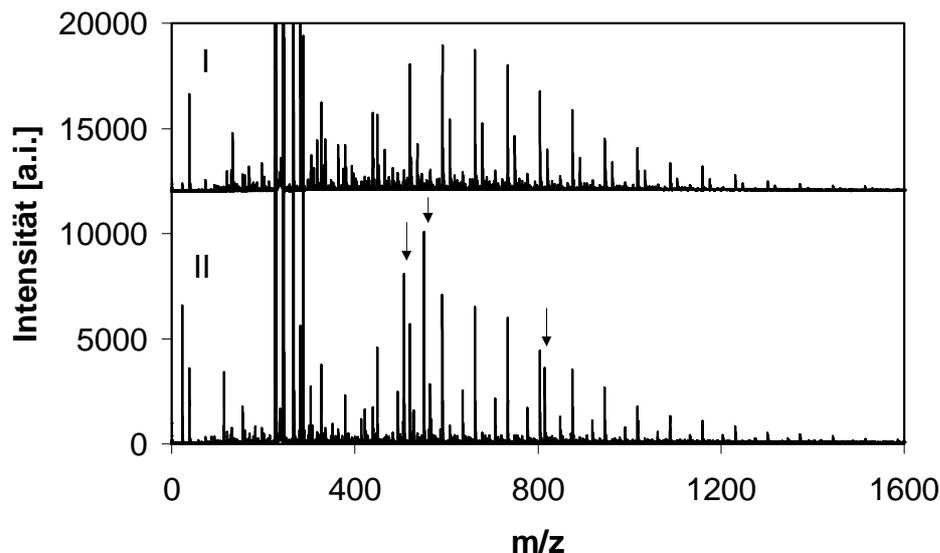


Abb. 44: Vergleich der MALDI-TOF-MS von Oligo(*N*-vinylformamid): (I) erhalten durch Addition von Brom an *N*-Vinylformamid bei 193 K in DCM (Initiator: *N*-(1,2-Dibromethyl)-formamid) und anschließende Oligomerisation bei 253 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$) und (II) erhalten durch direkte Initiierung der Oligomerisation mit Brom in Toluol bei 253 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 32$)

In beiden Spektren tritt neben der Hauptverteilung (und dem Artefakt in Probe I) eine weitere Verteilung auf. Diese entspricht OVFA mit einer molaren Masse der Kopf- und Endgruppen von 44.5 g/mol. In Spektrum II ist diese Verteilung intensiver als im Spektrum I. Es kann davon ausgegangen werden, daß es sich hierbei um Produkte handelt, die aus Umlagerung oder Abbau der Oligomere mit Brommethyl-Kopfgruppen entstanden sind.

In Spektrum II treten weiterhin intensive Peaks bei 507, 551 und 815 Da auf. Diese gehören zu keiner Verteilung. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob es sich bei diesen Peaks um Artefakte, z.B. um Matrix-Effekte, handelt oder ob tatsächlich neue Oligomerstrukturen detektiert wurden.

Aus den Ergebnissen der Strukturanalyse kann geschlossen werden, daß die Verwendung von Brom als Initiator der kationischen Polymerisation von VFA zu den gleichen Oligomerstrukturen führt, wie es bereits für Iod beschrieben wurde. Die Struktur der Oligomere wird nicht davon beeinflusst, ob das 1,2-Dibromethyl-formamid in einem vorgelagerten Schritt synthetisiert wird oder die Oligomerisation direkt durch Zugabe von Brom gestartet wird.

Es muß erwähnt werden, daß die separate Synthese von 1,2-Dibromethyl-formamid mit nachfolgender Oligomerisation bei 253 K Reaktionstemperatur stets höhere Ausbeuten

lieferte, als die Zugabe von Brom zur Gesamtmenge VFA bei der gleichen Temperatur. In einigen Fällen wurde bei der Synthese von OVFA nach der ersten Methode in nahezu quantitativer Ausbeute ein oligomeres Material gewonnen, welches im NMR- und IR-Spektrum stark verbreiterte und zusätzliche Signale zeigte⁵⁷. Da diese Ergebnisse kaum reproduzierbar waren und das Hauptaugenmerk der Arbeit auf der Synthese von definierten, linearen OVFA ausgerichtet war, wurden diese speziellen Effekte nicht weiter verfolgt.

3.2.4 Initiierung mit Trifluormethansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester

Aus der Literatur war bekannt, daß Protonen- und Lewis-Säuren die Oligomerisation von VFA initiieren. Zum Vergleich wurde deshalb Trifluormethansulfonsäure (HOTf) als Initiator ausgewählt. Die Oligomere, die mit diesem Initiator erhalten wurden, weisen keine strukturellen Unterschiede zu denen mittels Halogenen erhaltenen auf. Als Startgruppe tragen alle Oligomere stets eine Methyl-Gruppe. Die NMR-Spektren der erhaltenen OVFA stimmen ansonsten vollständig mit denen der mit Iod und Brom als Initiator erhaltenen OVFA überein.

Es konnte gezeigt werden, daß nicht nur HOTf selbst, sondern auch TMST die Oligomerisation von VFA initiiert. Auch dieser Initiator führt zu OVFA, die keine strukturellen Unterschiede zu den bereits für Iod und Brom als Initiator diskutierten aufweisen. Alle Ketten tragen als Startgruppe eine Methyl-Gruppe. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte keine Trimethylsilyl-Gruppe (TMS-Gruppe) nachgewiesen werden (Abb. 45). Die Zuordnung der Signale zu den Strukturelementen ist im NMR-Spektrum gegeben.

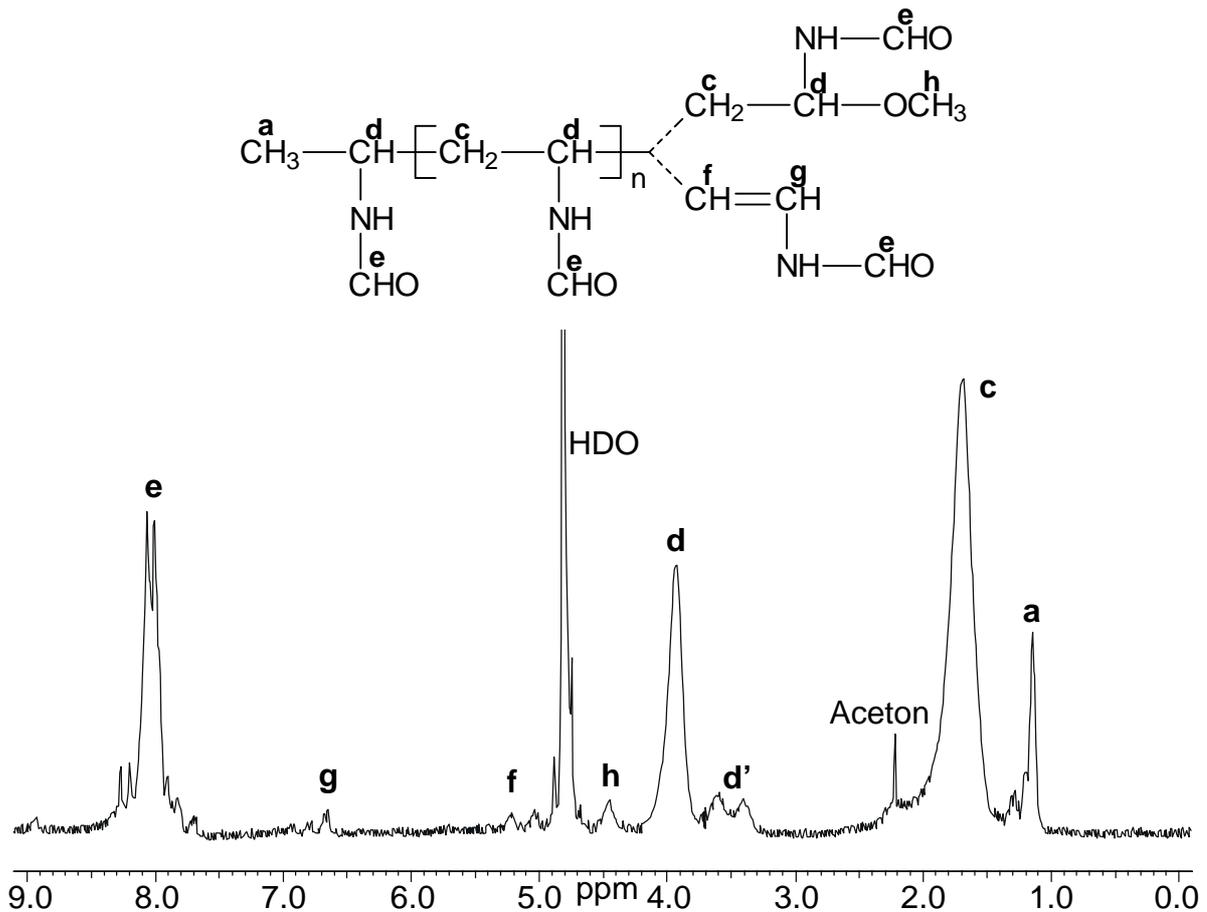


Abb. 45: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (D_2O) von *Oligo(N-vinylformamid)* erhalten mit *TMST* als Initiator in Toluol bei 273 K ($[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 10$) mit Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen

Das in Abb. 46 gezeigte MALDI-TOF-MS einer repräsentativen Probe zeigt eine monomodale Verteilung. Diese kann OVFA mit einer Methyl-Kopfgruppe und einer olefinischen Endgruppe mit mittleren Polymerisationsgraden von $\text{DP} = 7 - 25$ zugeordnet werden. Auch im MALDI-TOF-MS konnten keine OVFA mit TMS-Kopfgruppen nachgewiesen werden. Damit kann eine direkte Initiierung der kationischen Polymerisation von VFA durch Addition der TMS-Gruppe als „bulky-proton“ ausgeschlossen werden. In Kap. 3.2.1 wird die Möglichkeit der Co-Initiierung von Ketonen und Aldehyden für die Reaktion von *TMST* mit Vinylverbindungen diskutiert. Eine analoge Reaktion ist auch für VFA denkbar. Die Initiierung erfolgt damit durch Protonenübertragung vom primär gebildeten Addukt von *TMST* an VFA auf ein weiteres VFA. Auch eine partielle Hydrolyse des *TMST* durch Wasserspuren im System kann nicht ausgeschlossen werden. In dem Falle wäre der eigentliche Initiator *HOTf*. Arbeiten im Hochvakuum in Vollglasapparaturen, was einen vollständigen Wasserausschluß gewährt, war allerdings nicht möglich.

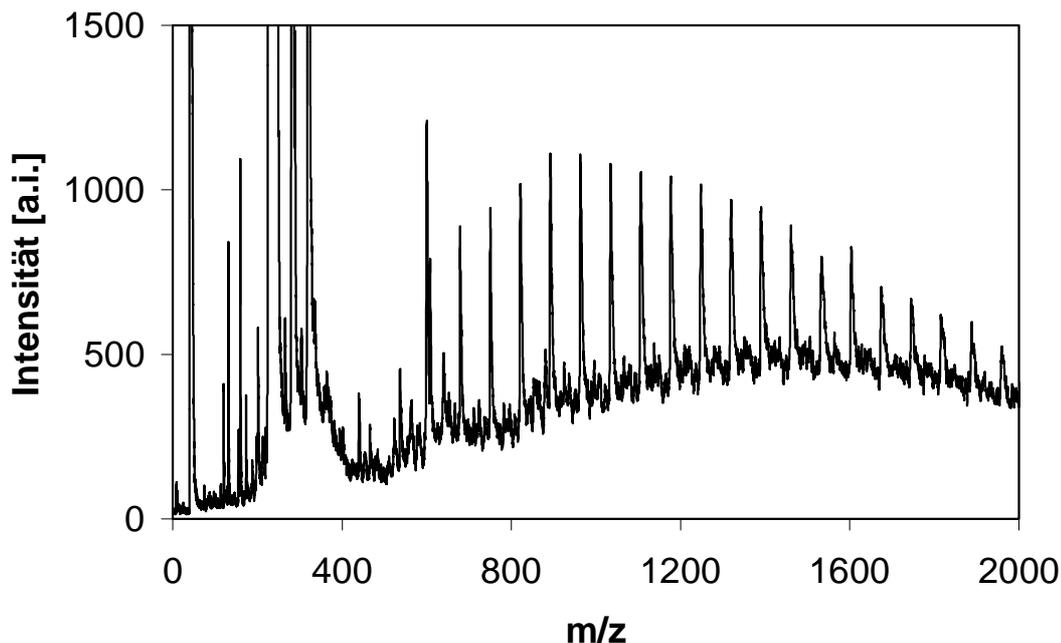


Abb. 46: MALDI-TOF-MS von Oligo(*N*-vinylformamid), erhalten mit TMST als Initiator in Toluol bei 273 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

3.2.5 Umsetzung von *N*-Vinylformamid mit starken Elektronenakzeptoren

Da die elektronische Struktur der Vinyl-Gruppe von VFA ähnlich der von Vinylethern und NVC ist, lag der Schluß nahe, daß VFA analog diesen Vinylmonomeren mit Elektronenakzeptoren reagiert. Erste Testversuche ergaben, daß VFA mit TCNE, Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und *p*-Chloranil gefärbte Lösungen bildete. Es wurde offensichtlich ein Charge-Transfer-Komplex gebildet. Im Folgenden wurden deshalb die Reaktionen zwischen VFA und TCNE genauer untersucht.

Dabei wurden sowohl das Lösemittel als auch das Verhältnis der beiden Reaktionspartner untereinander sowie die Reaktionstemperatur variiert. Die wichtigsten Parameter und Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in Tab. 11 zusammengestellt. Es konnte gezeigt werden, daß VFA mit TCNE reagiert. Die Reaktionsprodukte bildeten, wie es auch schon für andere Elektrophile beschrieben wurde⁵⁷, komplexe Stoffgemische. Bei einem 100fachen Überschuß des VFA wurde hauptsächlich nicht umgesetztes Monomeres zurückgewonnen. Oligomere konnten nicht beobachtet werden. Bei einem 10fachen Überschuß an VFA wurde sowohl in Substanz, als auch in Lösung offensichtlich das Cycloaddukt von VFA mit TCNE gewonnen (Abb. 47). Die Bildung solcher 2+2-

Cycloaddukte mit TCNE wurde für diverse kationisch polymerisierbare Monomere beschrieben⁷²⁻⁷⁷.

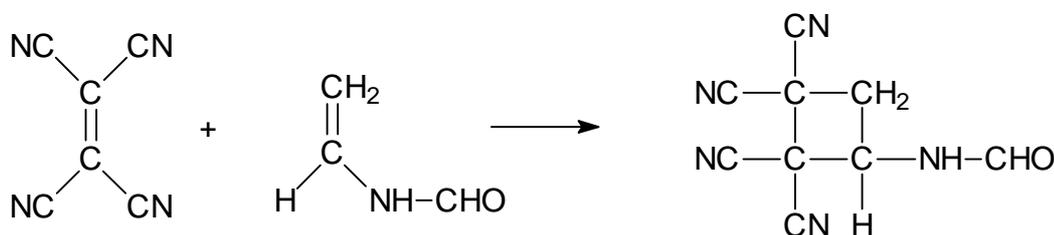


Abb. 47: Bildung von *N*-(2,2,3,3-tetracyanocyclobutyl)-formamid durch zwitterionisch ablaufende 2+2-Cycloaddition von *N*-Vinylformamid mit TCNE

Tab. 11: Parameter und Ergebnisse zur Umsetzung von *N*-Vinylformamid mit TCNE, Reaktionszeit jeweils 36 h

Nr.:	[VFA]/[TCNE]	LM	T [K]	Ergebnis und identifizierte Produkte
1	1:2	DCM	273	vollständige Umsetzung des VFA, komplexes Stoffgemisch
2	10:1	ohne	333	weißer NS und braunes Öl, ¹ H-NMR-Spektrum des NS entspricht Cycloaddukt VFA/TCNE, A = 2.0 %, Filtrat in Aceton fällbar, ¹ H-NMR- und IR-Spektrum entspricht OVFA, A = 25.2 %, DP = 5.3, nicht fällbare Anteile bilden komplexes Stoffgemisch, Hauptbestandteil ist nicht umgesetztes VFA
3	100:1	ohne	333	komplexes Stoffgemisch, Hauptbestandteil ist nicht umgesetztes VFA
4	100:1	Toluol	333	braune Lösung mit braunem NS, ¹ H-NMR-Spektrum des NS entspricht Cycloaddukt VFA/TCNE (verunreinigt), Filtrat bildet komplexes Stoffgemisch, Hauptbestandteil ist nicht umgesetztes VFA
5	100:1	MeCN	293	im wesentlichen VFA zurückgewonnen, keine Oligomere

Das N-(2,2,3,3-tetracyanocyclobutyl)formamid wurde bisher nicht beschrieben. Die Identifizierung erfolgte anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Substanz. Die Zuordnung der Signale zu der in Abb. 48 gezeigten Struktur erfolgte durch Vergleich mit den Cycloaddukten von TCNE mit verschiedenen Vinylverbindungen⁷². In Tab. 12 sind die Signalzuordnungen im Vergleich zu den bereits für analoge Cycloaddukte publizierten NMR-Daten zusammengestellt.

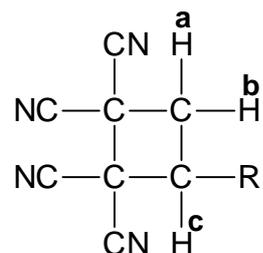


Abb. 48: Cycloaddukt Vinylverbindung/TCNE mit Kennzeichnung der Protonen; R = NH-CHO, OMe, OEt, C₆H₄-OMe (H^a = trans-ständig zu R)

Tab. 12: Zuordnung der gefundenen Signale zur Struktur des Cycloadduktes VFA/TCNE im Vergleich zu Literaturverbindungen nach Ref. 72

R =	δ (ppm)			Kopplungskonstanten des ABX-Systems		
	H ^a	H ^b	H ^c	J {H ^a /H ^b }	J {H ^a /H ^c }	J {H ^b /H ^c }
-NH-CHO ¹⁾	3.52	3.18	5.20	13.8 Hz	9.8 Hz	9.8 Hz
-O-CH ₃	3.47	3.03	4.85	14.0 Hz	7.8 Hz	9.2 Hz
-O-C ₂ H ₅	3.67	3.34	5.17	13.5 Hz	7.4 Hz	8.6 Hz
-C ₆ H ₄ -OCH ₃	3.64	3.39	4.85	13.0 Hz	9.5 Hz	11.5 Hz

1) δ (-NH-) = 9.43 ppm, δ (-CHO) = 8.24 ppm

Nur bei einem Verhältnis [VFA]/[TCNE] von 10:1 in Substanz konnte OVFA in 25 %iger Ausbeute erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum der Probe stimmt vollständig mit den entsprechenden Spektren der bereits beschriebenen Proben OVFA überein. Der aus dem NMR-Spektrum ermittelte durchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt DP = 5. TCNE wirkt also als Initiator der Oligomerisation von VFA. Die Effektivität des Initiators ist aber gering, die Ausbeute und der erreichte durchschnittliche Polymerisationsgrad sind nicht befriedigend. Die radikal-kationische Initiierung der Polymerisation von VFA wurde deshalb nicht tiefergehend untersucht.

3.3 Einfluß der Reaktionsparameter

In den folgenden Kapiteln werden Versuche zum Einfluß der Reaktionsparameter auf Struktur, Ausbeute, mittleren Polymerisationsgrad und Kopfgruppen-Funktionalität der erhaltenen OVFA beschrieben. Ziel dieser Versuche war es letztendlich, umfassende Informationen zum Mechanismus der kationisch induzierten Oligomerisation von VFA zu erlangen. Im einzelnen wurde der Einfluß der Polarität des Lösemittels, des Monomer/Initiator-Verhältnisses, der Reaktionstemperatur und des Initiators untersucht.

Nach den quantenchemischen Berechnungen sollte vor allem die Reaktionstemperatur einen sehr starken Einfluß auf die Oligomerisation von VFA haben. Deshalb wurden die Versuche zur Temperaturabhängigkeit mit Brom, Iod, HOTf und TMST als Initiatoren durchgeführt, während für alle anderen Versuche ausschließlich Iod als Initiator verwendet wurde. Bei klassischen kationischen Polymerisationen zeigen die verwendeten Initiatoren in der Reihenfolge Brom \ll Iod $<$ HOTf = TMST ansteigende Aktivität. Im Falle von Brom und Iod als Initiator werden Oligomere mit Brommethylen- bzw. Iodmethylen-Kopfgruppen erhalten.

Dadurch lassen sich die Ketten, die durch Addition des Initiators gestartet werden, von denen unterscheiden, die durch Übertragung eines Protons gestartet werden. Das quantitative Verhältnis der I-CH₂- bzw. Br-CH₂-Kopfgruppen zu den durch Übertragung erzeugten CH₃-Kopfgruppen ist ein direktes Maß für das Verhältnis von Wachstums- zu Übertragungsreaktionen während der Polymerisation.

3.3.1 Reproduzierbarkeit der Versuche

Um gesicherte Aussagen zur Abhängigkeit der Ergebnisse von den Einflußparametern treffen zu können, wurde die Reproduzierbarkeit der Versuche überprüft. In Tab. 13 sind als Beispiel die Statistiken aller Versuchsansätze angeführt, die mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis von $[M]/[I] = 100$ in Toluol bei 273 K mit Iod als Initiator durchgeführt wurden.

Tab. 13: Mittelwerte, Minimal- und Maximalwerte, Anzahl der durchgeführten Versuche (N) und Standardabweichung (σ_{n-1}) von Ausbeute, mittleren Polymerisationsgrad (DP), Kopfgruppen-Funktionalität ($-CH_2-I$) und Iodgehalt für alle durchgeführten Versuche zur kationischen Oligomerisation von N -Vinylformamid mit Iod in Toluol bei 273 K ($[M]/[I] = 100$, $[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$)

Größe	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert	σ_{n-1}	N
A [%]	40,3	27,2	64,2	14,0	12
DP	8,1	6,6	10,3	1,1	12
I-CH ₂ - [%]	16,8	6,8	35,5	10,2	12
I [%]	3,6	2,7	4,5	0,6	12

Wie aus Tab. 13 hervorgeht, sind die ermittelten mittleren Polymerisationsgrade gut reproduzierbar. Die Standardabweichung beträgt 12 % vom Mittelwert. Minimal und Maximalwert weichen nicht wesentlich vom Mittelwert ab. Auch die elementaranalytischen Iod-Gehalte im OVFA waren mit einer Standardabweichung von 17 % vom Mittelwert noch relativ gut reproduzierbar. Bei der Ausbeute und dem Anteil der Iodmethylen-Kopfgruppen im Oligomer wurden allerdings sehr starke Streuungen der ermittelten Werte festgestellt. Diese hohen Abweichungen vom Mittelwert kommen dadurch zustande, daß für einzelne Proben jeweils extrem hohe oder niedrige Werte ermittelt wurde. Das zeigen die Minimal- und Maximalwerte der beiden Größen.

Zufällige Fehler bei der Durchführung der Oligomerisation wurden weitgehend ausgeschlossen, da alle Reaktionsansätze nach dem gleichen standardisierten Verfahren durchgeführt und aufgearbeitet wurden. Die Abweichungen der Ergebnisse einzelner Ansätze treffen jeweils nur eine Größe. So wurden für den Ansatz mit dem Spitzenwert der Ausbeute Werte für die übrigen Größen ermittelt, die im Bereich der Mittelwerte liegen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reproduzierbarkeit der ermittelten Größen nur befriedigend ist. Die wesentliche Ursache hierfür ist, daß das Reaktionssystem im Verlauf der Reaktion zweiphasig wird. So haben Effekte, wie Keimbildung, Keimwachstum und Monomereinschluß, einen Einfluß vor allem auf die Ausbeute an OVFA. Auch der Restwassergehalt des Löse- und Fällungsmittels bei der Aufarbeitung und spezielle Einflüsse des Fällungsprozesses spielen eine wichtige Rolle. Solche Einflüsse sind z.B. Eintropf- und Rührgeschwindigkeit, die wiederum Keimbildung und -wachstum beeinflussen. Weiterhin sind die Konzentration der Lösung des Oligomeren in Methanol und die Konzentrationen während der Fällung nur schwer zu kontrollieren. Durch diese kleinen, nicht

auszuschließenden Veränderungen im Fällungsprozeß können die nieder- bzw. hochmolekularen Anteile am OVFA in unterschiedlichem Maße im gereinigten Produkt vorliegen. Damit beeinflußt der Reinigungsprozeß die Ausbeute an OVFA und die ermittelten mittleren Polymerisationsgrade.

Eine weitere nicht zu unterschätzende Fehlerquelle stellt die Ermittlung der Werte für DP und Kopfgruppen-Funktionalität aus dem ^1H -NMR-Spektrum der OVFA dar. Wie alle Analysenwerte unterliegen diese Angaben zufälligen und systematischen Fehlern. Besonders problematisch ist, daß die Abgrenzung der Signale der einzelnen Gruppen schwierig ist. Das liegt an der natürlichen Verbreiterung der Signale von Polymeren im NMR-Spektrum, da es sich eigentlich um die Überlagerung vieler einzelner Signale mit jeweils etwas unterschiedlicher chemischer Umgebung handelt. Auch die Kettenbeweglichkeit und die Breite der Molmassenverteilung beeinflussen die Signalbreite im NMR-Spektrum von Polymeren. Darüber hinaus beeinflussen Unterschiede in der Aufarbeitung das Ergebnis der NMR-Analyse. So kann bei einer sonst gleich präparierten Probe durch nur geringe Abweichungen im Reinigungsprozeß (Auflösen in Methanol und Fällen in Aceton) die untere Grenze in bezug auf den DP der gerade noch ausgefallten Oligomere verschoben werden.

Auch das Monomere selbst stellt eine Fehlerquelle bei der Synthese der OVFA dar. Bei allen in dieser Arbeit aufgeführten Versuchen handelte es sich um VFA aus der selben Charge. Dadurch wurde sichergestellt, daß das eingesetzte Monomer eine gleichbleibende Qualität besitzt. Die Reinigung des Monomeren erfolgte durch Destillation. Dabei ist zu beachten, daß VFA bei Temperaturen über 313 K zur Zersetzung und thermischen Reaktion neigt. Bei der Destillation von VFA können eine Vielzahl von Nebenprodukten entstehen, darunter Formamid⁷⁸. Formamid kann als Inhibitor der Polymerisation wirken. Das Vorhandensein von Spuren von Formamid im destillierten VFA kann somit Abweichungen im mittleren Polymerisationsgrad und in der Kopfgruppen-Funktionalität der erhaltenen OVFA bewirken.

Trotz der zum Teil nur befriedigenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse lassen sich die jeweils bei unterschiedlichen Reaktionsparametern ermittelten Werte für Ausbeute, mittleren Polymerisationsgrad, Kopfgruppen-Funktionalität und Iod-Gehalt im Oligomeren untereinander vergleichen. Eine signifikante Abhängigkeit der Werte von den variierten Reaktionsparametern kann dabei nur bei deutlichen Unterschieden der einzelnen Werte festgestellt werden. Damit lassen sich Tendenzen eindeutig erkennen, während schwache Abweichungen egalisiert werden. Dies muß bei der Bewertung der in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse berücksichtigt werden.

3.3.2 Einfluß des Lösemittels

Folgende Lösemittel wurden für die Oligomerisation von VFA getestet: n-Hexan, Toluol, 1,2-Dichlorethan (DCE), Dichlormethan (DCM), Diethylether (Et₂O), Acetonitril (MeCN), Dimethylformamid (DMF) und Hexafluorisopropanol (HFI). In Tab. 14 sind wichtige Polaritätsdaten dieser Lösemittel zusammengestellt. Als Initiator wurde in allen Fällen Iod mit $[M]/[I] = 100$ verwendet, die Reaktionstemperatur betrug 273 K. In Tab. 15 sind die Ausbeuten, mittleren Polymerisationsgrade und Kopfgruppen-Funktionalitäten sowie die elementaranalytisch bestimmten Iodgehalte der Oligomere zusammengestellt. Die Lösemittel wurden dabei genau wie in Tab. 13 nach ansteigenden Gesamtpolaritäten $E_T(30)$ geordnet.

Wie schon erwähnt, ist VFA in fast allen Lösemitteln, mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, gut löslich. Im Gegensatz dazu ist OVFA bzw. PVFA nur in Wasser, Methanol, DMF, DMSO sowie in HFI löslich. Das Polymere fällt also in den zur kationischen Polymerisation gebräuchlichen Lösemitteln aus. In n-Hexan verläuft die Polymerisation von Anfang an heterogen, die Initiierung erfolgt an der Grenzfläche VFA/Lösemittel. Die Polymerisation erfolgt dann quasi in Substanz.

Tab. 14: Polaritätsdaten von Lösemitteln: Gesamtpolarität des Lösemittels $E_T(30)$, Wasserstoff-Brücken-Donizität α , Wasserstoff-Brücken-Akzeptor-Fähigkeit β , Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* , Donorzahl DN und Akzeptorzahl AN; Werte nach Y. MARCUS⁷⁹

Lösemittel	$E_T(30)$	α	β	π^*	DN	AN
n-Hexan	31.0	0.00	0.00	- 0.04	0.0	0.0
Toluol	33.9	0.00	0.11	0.54	0.1	-
Et ₂ O	34.5	0.00	0.47	0.27	19.2	-
DCM	40.7	0.13	0.10	0.82	1.0	20.4
DCE	41.3	0.00	0.10	0.81	0.0	16.7
Aceton	42.2	0.08	0.43	0.71	17.0	12.5
DMF	43.8	0.00	0.69	0.88	26.6	16.0
MeCN	45.6	0.19	0.40	0.75	14.1	18.9
MeOH	55.4	0.98	0.66	0.60	30.0	41.3
Wasser	63.1	1.17	0.47	1.09	18.0	54.8
HFI	65.3	1.96	0.00	0.65	-	66.7

Tab. 15: Einfluß des Lösemittels auf Ausbeute, mittleren Polymerisationsgrad (DP), Kopfgruppen-Funktionalität (-CH₂-I) und elementaranalytisch ermittelten Halogengehalt im Oligomeren bei der kationischen Polymerisation von N-Vinylformamid mit Iod bei 273 K ([VFA] = 1.12 mol/l, [M]/[I] = 100)

Lösemittel	A [%]	DP	-CH ₂ -I [%]	I [%]
n-Hexan	72,1	13,0	11,1	- ¹⁾
Toluol	40,3	8,1	16,8	3,6
Et ₂ O	5,7	6,2	43,8	- ¹⁾
DCM	31,0	4,9	7,4	3,9
DCE	40,0	6,0	9,0	4,9
DMF	0	0	0	- ¹⁾
MeCN	2,5	4,8	9,8	- ¹⁾
HFI	0	0	0	- ¹⁾

1) keine Werte verfügbar

Die in Tab. 15 zusammengestellten Werte zeigen deutlich, daß sowohl die Gesamtpolarität $E_T(30)$ als auch die Donizität des Lösemittels einen großen Einfluß auf das Polymerisationsgeschehen haben. Die Verwendung von n-Hexan [niedrigster $E_T(30)$ -Wert und niedrigste DN von allen verwendeten Lösemitteln] als Suspensionsmittel führt zu den höchsten Ausbeuten und den höchsten mittleren Polymerisationsgraden. Bei diesem Verfahren spielen von Anfang an Grenzflächenphänomene eine Rolle und die Anzahl der Parameter, die Einfluß auf das Reaktionsgeschehen haben, nimmt zu. Dadurch sinkt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Weiterhin sind die so erhaltenen Rohprodukte nur teilweise in Methanol löslich, was die Aufarbeitung erschwert. Eine vollständige Auflösung der erhaltenen OVFA ist nur in Wasser möglich. Offensichtlich werden in n-Hexan auch Fraktionen von OVFA mit höheren Molmassen ($M_n > 2000$ g/mol) erhalten, was die geringe Löslichkeit in Methanol erklärt.

Toluol weist neben n-Hexan auch eine niedrige Gesamtpolarität sowie eine niedrige Donizität auf. In Toluol werden im Vergleich zu den übrigen verwendeten Lösemitteln OVFA mit den höchsten mittleren Polymerisationsgraden und einer hohen Kopfgruppen-Funktionalität in der höchsten Ausbeute erhalten. Auch aufgrund seiner relativ geringen Toxizität und seines hohen Siedepunktes ist deshalb Toluol als Lösemittel für die kationisch induzierte Oligomerisation von VFA vorzuziehen. Es wurde deshalb für die Versuche zur systematischen Variation weiterer Parameter ausschließlich verwendet.

Die OVFA mit den höchsten Endgruppen-Funktionalitäten werden in Diethylether als Lösemittel erhalten. Dabei konnten allerdings nur geringe Ausbeuten und mittlere Polymerisationsgrade erzielt werden. Diethylether zeigt bei einer geringen Gesamtpolarität [$E_T(30) < 35$] eine hohe Donizität ($DN = 19$). Diethylether komplexiert offensichtlich die während der Oligomerisation auftretenden Spezies und unterdrückt damit Protonenübertragungsreaktionen. Allerdings führt die Unterdrückung dieser Übertragungsreaktionen auch zu einer Verringerung der Ausbeute. Dieses Ergebnis ist sehr wichtig und wird in der Diskussion des Mechanismus der Oligomerisation wieder aufgegriffen werden.

Die chlorierten Kohlenwasserstoffe DCM und DCE besitzen im Vergleich zum Toluol eine erhöhte Gesamtpolarität bei vergleichbarer Donizität. Es werden OVFA mit ähnlichen Ausbeuten aber deutlich verringerten mittleren Polymerisationsgraden und Kopfgruppen-Funktionalitäten wie in Toluol erhalten. Offensichtlich werden in Lösemitteln geringer Donizität die höchsten Ausbeuten und in Lösemitteln geringer Gesamtpolarität die höchsten mittleren Polymerisationsgrade und Kopfgruppen-Funktionalitäten erhalten.

Steigen sowohl Gesamtpolarität und Donizität des Lösemittels weiter an, so wird die Oligomerisation von VFA inhibiert. Während in Acetonitril noch Polymere erhalten werden, liefert die Oligomerisation in DMF ein komplexes, niedermolekulares Stoffgemisch. DMF besitzt die höchste Donizität aller verwendeten Lösemittel.

Einen Sonderfall stellt die Oligomerisation in HFI dar. Es ist bekannt, daß HFI aufgrund seiner speziellen Lösemiteleigenschaften (hohe Polarität bei gleichzeitig geringer Donizität) Radikalkationen stabilisiert⁸⁰. Aufgrund der hohen Polarität des Lösemittels ist OVFA in HFI löslich. Diese Eigenschaften sollten die kationisch induzierte Oligomerisation von VFA positiv beeinflussen. Es konnte gezeigt werden, daß VFA in HFI mit Iod oder TMST reagiert. Es kommt aber zu keiner Oligomerisation, statt dessen entsteht ein komplexes Gemisch niedermolekularer Produkte. Bei der Analyse wurden Hinweise auf Addukte von VFA mit HFI gefunden. Das Stoffgemisch lagerte sich bei Trennungsversuchen um, so daß eine genaue Charakterisierung nicht möglich war. Das Lösemittel HFI hat damit den Verlauf der Oligomerisation von VFA nicht begünstigt, sondern im Gegenteil als Reaktionspartner in den Reaktionsverlauf eingegriffen. Deshalb wurden die Versuche mit HFI als Lösemittel und die weitere Charakterisierung der Produkte nicht weiter verfolgt.

3.3.3 Einfluß der Reaktionstemperatur und des Initiators

Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 253 und 313 K. Unterhalb 253 K können keine Oligomere erhalten werden. Dies wurde in Vorversuchen überprüft. Oberhalb 313 K ist VFA nicht stabil. Es neigt ohne Stabilisatoren zu Reaktionen mit sich selbst und zur spontanen thermischen Polymerisation. Oberhalb dieser Grenze wurden keine Versuche zur kationisch induzierten Polymerisation von VFA durchgeführt, um die Ergebnisse nicht durch eventuell ablaufende thermische Polymerisationen zu verfälschen.

In Tab. 16 sind die Ergebnisse zur Oligomerisation von VFA bei verschiedenen Temperaturen mit Iod, Brom, HOTF und TMST als Initiatoren zusammengestellt. Die Werte sind Mittelwerte aus 3-12 Messungen pro Temperatur. Der mittlere Polymerisationsgrad DP und die Kopfgruppen-Funktionalität $-\text{CH}_2\text{-X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) wurden aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben ermittelt. Als Lösemittel wurde bei allen Versuchen Toluol verwendet, das Monomer/Initiator-Verhältnis betrug $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$, die Konzentration des Monomeren $[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Abhängigkeiten von Ausbeute, DP, Kopfgruppen-Funktionalität und des Halogengehaltes im Oligomeren von der Reaktionstemperatur für alle untersuchten Initiatoren in jeweils einem Diagramm dargestellt (Abb. 49).

Sowohl Ausbeute als auch mittlerer Polymerisationsgrad und Kopfgruppen-Funktionalität der OVFA werden sehr stark von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Dem gegenüber hat die Art des Initiators und damit die Nucleophilie des Gegenions keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Die Unterschiede zwischen den für die einzelnen Initiatoren bei der gleichen Temperatur ermittelten Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze.

Tab. 16: Einfluß der Reaktionstemperatur und der Art des Initiators auf Ausbeute A, mittleren Polymerisationsgrad DP, Kopfgruppenfunktionalität $-CH_2-X$ ($X = I, Br$) und elementaranalytisch ermittelten Halogengehalt im Oligomeren (Reaktionsparameter: $[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$ in Toluol, $[M]/[I] = 100$)

Initiator	T [K]	A [%]	DP	Hal-CH ₂ [%]	Hal [%]
Iod	253	7,7	11,0	31,7	11,8
Iod	273	40,3	8,1	16,8	3,6
Iod	293	39,7	7,5	5,6	- ¹⁾
Iod	313	46,1	6,4	4,2	3,7
Brom	253	10,7	9,2	35,4	9,5
Brom	273	34,1	9,0	20,1	4,1
Brom	293	47,7	6,9	10,9	3,1
Brom	313	42,2	5,3	4,0	4,0
HOTf	253	11,2	9,8	-	-
HOTf	273	42,3	7,8	-	-
HOTf	293	47,8	6,6	-	-
HOTf	313	35,6	5,5	-	-
TMST	253	9,2	10,2	- ²⁾	-
TMST	273	35,9	8,5	- ²⁾	-
TMST	293	39,8	6,8	- ²⁾	-
TMST	313	40,3	5,7	- ²⁾	-

1) keine Werte verfügbar

2) TMS-Kopfgruppen konnten im OVFA nicht nachgewiesen werden.

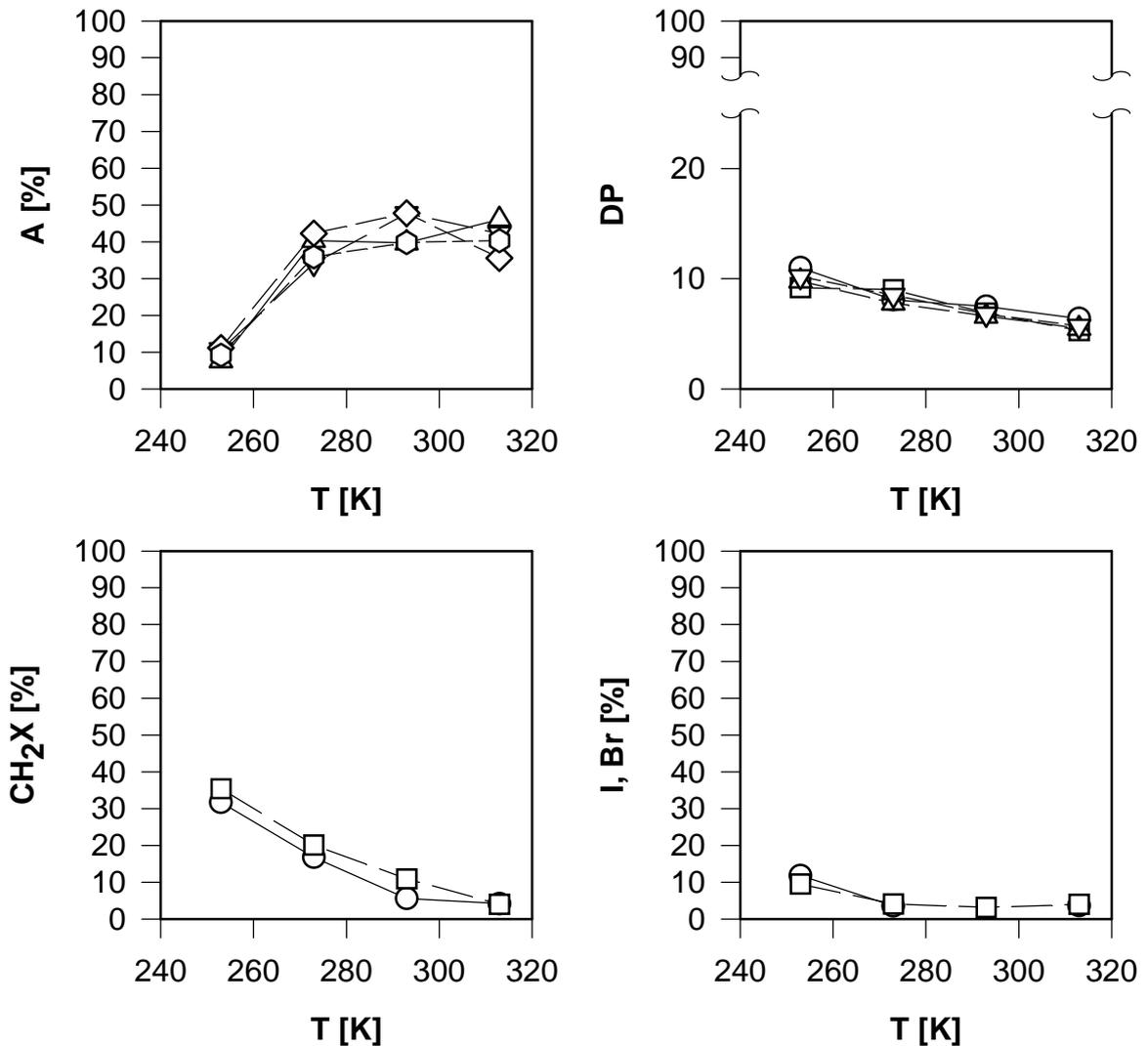


Abb. 49: Einfluß der Reaktionstemperatur auf Ausbeute A, mittleren Polymerisationsgrad DP, Kopfgruppen-Funktionalität $X\text{-CH}_2\text{-}$ ($X = \text{I}, \text{Br}$) und Halogengehalt I, Br im Oligo(*N*-vinylformamid) bei der Oligomerisation von *N*-Vinylformamid mit Iod (-○-), Brom (-□-), HOTf (-△-) und TMST (-▽-) als Initiatoren in Toluol ($[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$), Werte nach Tab. 15

Die mittleren Polymerisationsgrade DP nehmen im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur stetig ab. Selbst die bei 253 K maximal erreichten Polymerisationsgrade sind dabei signifikant niedriger als es dem eingestellten Monomer/Initiator-Verhältnis von $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$ entspricht. Die Molmassen ausgewählter Proben wurden zusätzlich mittels GPC bestimmt. In Tab. 17 sind die mittels GPC gegen PVP-Standards ermittelten Molmassen (M_n , M_w) im Vergleich zu den aus den NMR-Spektren berechneten M_n zusammengestellt. Dabei wurden die ermittelten DP mit 71.1 g/mol für die

VFA-Wiederholungseinheit multipliziert. Eventuelle Start- und Endgruppen wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tab. 17: Vergleich der aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Molmassen ausgewählter Oligo(*N*-vinylformamide) mit den Ergebnissen der GPC

Initiator	T [K]	NMR		GPC		
		DP	M_n [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
Iod	253	13.9	990	1370	1830	1.3
Iod	253	10.2	725	1240	1590	1.3
Iod	293	8.9	630	1090	1470	1.4
Iod	293	7.0	500	1030	1430	1.4
Brom	253	9.2	660	1440	1750	1.2
Brom	253	11.1	790	1440	1790	1.2
Brom	293	6.0	430	1320	1680	1.3
Brom	293	5.8	410	1370	1730	1.3
Brom	313	5.3	380	1150	1400	1.2
Brom	313	4.9	350	960	1210	1.3

In Abb. 50 sind exemplarisch die Elutionskurven einiger Proben in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur dargestellt. Alle OVFA zeigen eine monomodale Molmassenverteilung, die Molmassenverteilung ($MWD = M_w/M_n$) ist mit 1.2 – 1.4 relativ schmal, auch noch bei der für kationische Polymerisationen relativ hohen Reaktionstemperatur von 313 K. Die GPC zeigen, daß die OVF in Bezug auf ihre Größe, daß heißt ihre Molmasse, einheitlich sind. Hinweise auf verschiedene, konkurrierende Wachstumsmechanismen, die multimodale Verteilungen bedingen sollten, konnten nicht gefunden werden.

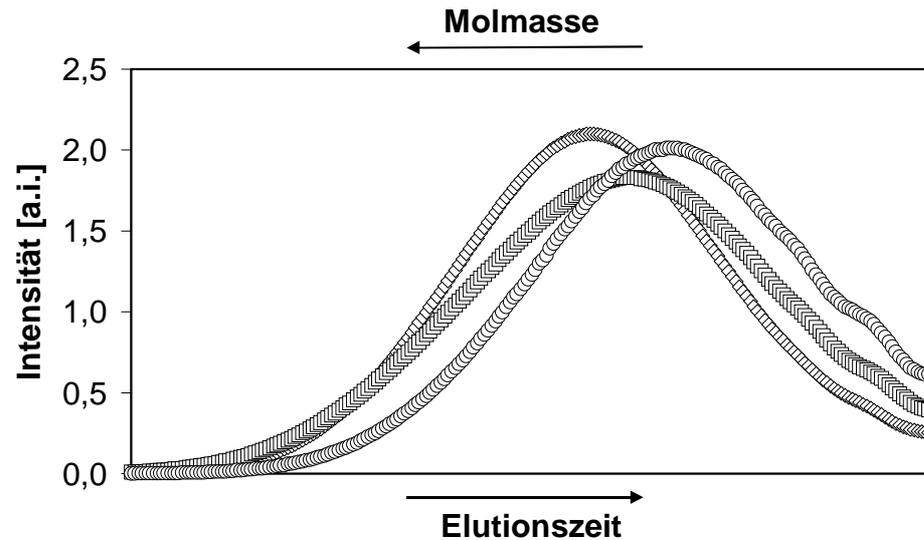


Abb. 50: Überlagerung der GPC-Elutiogramme von Oligo(N-vinylformamid), synthetisiert mit Brom als Initiator in Toluol bei 253 K (◇), 293 K (□) und 313 K (○), ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

Die mit GPC ermittelten Werte sind deutlich größer als die über Endgruppenanalyse im NMR bestimmten. Der Trend der Abnahme der Molmasse mit steigender Reaktionstemperatur wird allerdings auch von der GPC bestätigt. Die GPC ist keine Absolutmethode zur Bestimmung der Molmasse. Es erfolgt eine Kalibrierung mit Polymerstandards, deren Molmasse vorher mit Absolutmethoden, wie MALDI-MS oder Lichtstreuung, ermittelt wurde. Nur wenn diese Standards die gleiche chemische Zusammensetzung und Struktur wie das zu untersuchende Polymer haben, können die ermittelten Molmassen als Absolutwerte angesehen werden. In diesem speziellen Fall erfolgte die Kalibrierung mit breit verteilten Polyvinylpyrrolidon-(PVP)-Standards. Die chemische Struktur von VFA und PVP ist unterschiedlich. Die ermittelten Werte sollten deshalb nur untereinander verglichen werden, eine Aussage zu absoluten Molmassen ist nicht möglich.

Mögliche Gründe für zu hohe mittels GPC ermittelte Molmassen können Wechselwirkungen des Polymeren mit dem Säulenmaterial sein, wodurch ein reiner Größenausschluss durch einen weiteren Trennungsmechanismus überlagert wird. Auch die Bildung von Aggregaten kann höhere Molmassen vortäuschen als tatsächlich vorliegen. Beide Möglichkeiten sind für ein so polares Oligomer, wie es OVFA darstellt, denkbar und müssen berücksichtigt werden.

Bei 253 K tragen nur maximal 50 % der Oligomere die gewünschte Iodmethylen- oder Brommethyl-Kopfgruppe. Mit steigender Temperatur nimmt die Kopfgruppen-

Funktionalität $-\text{CH}_2\text{-X}$ weiter ab. Die mit steigender Temperatur sinkenden Halogengehalte im OVFA bestätigen dieses Ergebnis. Damit wird die Oligomerisation von VFA schon bei 253 K von Übertragungsreaktionen kontrolliert. Der weitere Verlauf der Oligomerisation ist typisch für eine übertragungskontrollierte Polymerisation. Mit steigender Temperatur nehmen die Protonenübertragungsreaktionen im Vergleich zur Wachstumsreaktion zu, dadurch werden Polymerisationsgrad und Kopfgruppen-Funktionalität limitiert⁸¹. Untypisch für diesen Reaktionsablauf sind die relativ schmalen MWD der OVFA. MWD im Bereich von 1.2 bis 1.3 sind ein Kennzeichen einer kontrollierten Polymerisation. Nur durch die Unterdrückung von Nebenreaktionen können normalerweise solche einheitlichen Polymere erhalten werden. Bei der kationisch induzierte Oligomerisation von VFA sind aber die Übertragungsreaktionen zum Monomer dominierend. Damit wären MWD in Bereichen > 2 zu erwarten.

Bei einer übertragungskontrollierten Polymerisation müßte auch die Ausbeute an Oligomer bei 253 K am höchsten sein und mit steigender Temperatur abnehmen. Im Gegensatz dazu werden bei 253 K nur geringe Ausbeuten an OVFA erhalten. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigen die Ausbeuten an, um zwischen 273 und 293 K mit ca. 50 % einen Plateau-Wert zu erreichen. Höhere Ausbeuten konnten nicht reproduzierbar erreicht werden. Neben dem Kettenwachstum über die Vinyl-Gruppe des VFA laufen eine Vielzahl von Nebenreaktionen ab, welche die Ausbeute an OVFA limitieren.

Die Struktur der bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen hergestellten OVFA wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-TOF-MS untersucht. In Abb. 51 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von OVFA, erhalten durch Initiierung mit Iod bei 253 K (I) und 293 K (II), mit der Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen des OVFA dargestellt. In der Abb. 52 sind die zugehörigen MALDI-TOF-MS der gleichen Proben dargestellt.

Die NMR-Spektren zeigen qualitativ die gleichen Signale. Strukturelle Unterschiede zwischen den bei unterschiedlichen Temperaturen polymerisierten Proben können nicht festgestellt werden. Nur das Intensitätsverhältnis der einzelnen Signale untereinander ist unterschiedlich, bedingt durch unterschiedliche mittlere Polymerisationsgrade und unterschiedliche Kopfgruppen-Funktionalitäten.

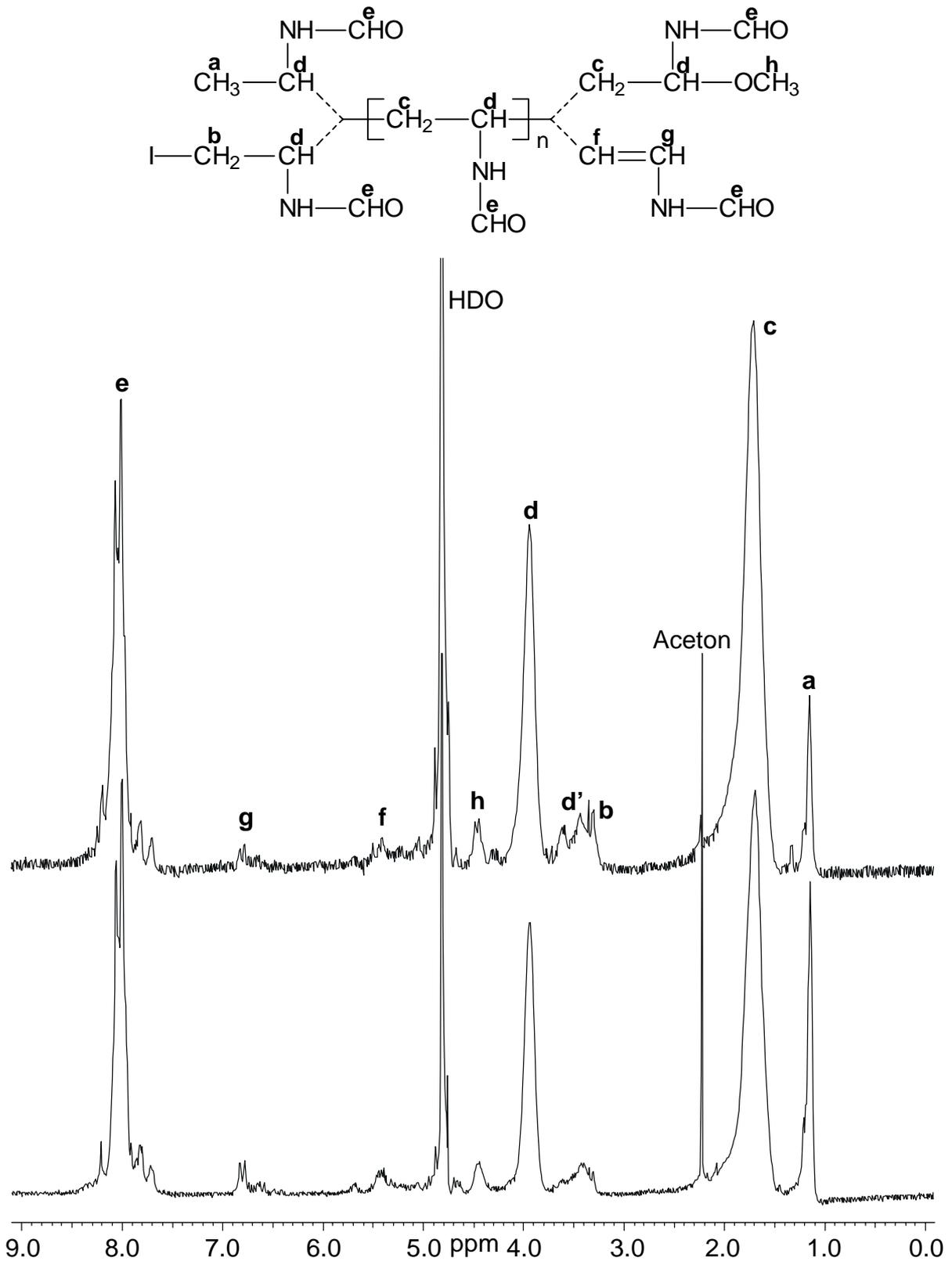


Abb. 51: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (D_2O) von Oligo(N-vinylformamid), erhalten durch Initiierung mit Iod in Toluol bei (I) 253 K und (II) 293 K ($[\text{VFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$), mit der Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Strukturelementen

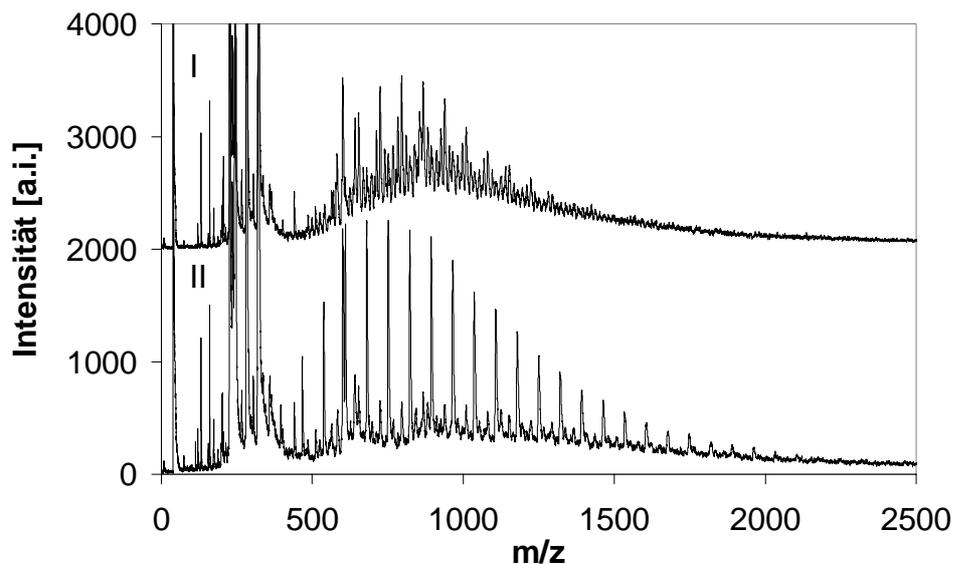


Abb. 52: Vergleich der MALDI-TOF-MS von Oligo(*N*-vinylformamid), erhalten durch Initiierung mit Iod in Toluol bei (I) 253 K und (II) 293 K ($[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[M]/[I] = 100$)

Das bei 293 K erhaltene OVFA besteht nach dem MALDI-TOF-MS hauptsächlich aus Oligomeren mit einer Methyl-Kopfgruppe und einer olefinischen Endgruppe. Daneben werden Oligomere mit Methyl-Kopfgruppe und Methoxy-Endgruppe und einige weitere Verteilungen detektiert, die keiner Struktur zugeordnet werden können. Das deckt sich mit dem Ergebnis der NMR-Analyse. Aus dem Spektrum wird eine Molfraktion der Iodmethylen-Kopfgruppe von 2.9 % ermittelt, was einem Anteil von Polymeren mit Methyl-Startgruppe von über 97 % entspricht. Als Endgruppen werden auch im NMR neben olefinischen Endgruppen Methoxy-Endgruppen gefunden.

Das MALDI-TOF-MS der bei 253 K polymerisierten Probe zeigt eine multimodale Verteilung. Alle Verteilungen stellen OVFA dar. Die Hauptverteilung besitzt eine Kopf- und Endgruppe mit einer Gesamtmasse von 44 g/mol. Das entspricht der Verteilung **d** im Auswertebispiel Kap. 3.1.4. Hier konnte keine Start- und/oder Endgruppe zugeordnet werden. Im Gegensatz zu einer im NMR-Spektrum ermittelten Molfraktion der Iodmethylen-Kopfgruppe von 35 % wird keine Oligomerverteilung mit dieser Startgruppe im MALDI-TOF-MS gefunden. Das Auftreten der multimodalen Verteilungen im MALDI-TOF-MS erklärt sich durch Abbau und Umlagerung der OVFA mit Iodmethylen- oder Brommethylen-Kopfgruppen.

Die gefundenen Oligomerverteilungen überstreichen einen Molmassenbereich von 500 - 2000 g/mol. Aus den MALDI-TOF-MS wurden die Molmassen der Proben ermittelt. In

Tab. 18 sind die mittels MALDI-TOF-MS, Endgruppenanalyse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GPC ermittelten Werte für M_n und M_w der Proben I und II gegenübergestellt.

Tab. 18: Vergleich der mittels MALDI-TOF-MS, Endgruppenanalyse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GPC ermittelten Werte für M_n und M_w der Proben I und II (Abb. 51 und 52)

Methode	Probe I		Probe II	
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
MALDI-TOF-MS	860	910	940	1070
NMR	990	-	630	-
GPC	1370	1830	1090	1470

Die verschiedenen Methoden ergeben teilweise unterschiedliche Werte für die Molmassen der einzelnen Proben. Wie schon weiter oben in diesem Kapitel dargelegt, täuschen die Ergebnisse der GPC zu hohe Molmassen vor. Auch die Ergebnisse der MALDI-TOF-MS und der Endgruppenanalyse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind mit Fehlern behaftet, die bereits diskutiert wurden. Im Rahmen dieser Fehler ergeben alle drei Analysenmethoden, daß es sich bei den OVFA um Oligomere mit sehr niedrigen Polymerisationsgraden handelt. Sowohl die mittels GPC als auch die mittels MALDI-TOF-MS ermittelten sehr schmalen MWD [Probe I: 1.06 (MALDI-TOF-MS) und 1.33 (GPC); Probe II: 1.14 (MALDI-TOF-MS) und 1.35 (GPC)] zeigen die Einheitlichkeit der Oligomere.

Die gleichen Abhängigkeiten der Struktur der OVFA von der Reaktionstemperatur, wie sie hier für Iod als Initiator diskutiert wurden, konnten auch für die OVFA beobachtet werden, welche mit Brom initiiert wurden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Kettenstruktur der OVFA nicht durch die Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Hinweise auf OVFA mit Fehlstellen oder Verzweigungen im Polymerrückgrat können den Ergebnissen nicht entnommen werden. Ein elektrophiler Angriff an den Hetero-Atomen des VFA führt offensichtlich zu niedermolekularen Nebenprodukten. Dadurch wird die Ausbeute limitiert, jedoch nicht die Struktur der isolierten OVFA verändert.

3.3.4 Einfluß des Monomer/Initiator-Verhältnisses

Flankierend zu den oben vorgestellten Untersuchungen wurde der Einfluß des eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnisses auf des Ergebnis der kationisch induzierten Oligomerisation von VFA untersucht. Als Initiator wurde nur Iod verwendet, das Lösemittel

war Toluol, die Reaktion wurde bei 273 K durchgeführt. Das Monomer/Initiator-Verhältnis wurde dabei von $[M]/[I] = 50$ bis 1000 variiert. Größere Initiatorkonzentrationen konnten wegen der begrenzten Löslichkeit von Iod in Toluol nicht verwendet werden. Höhere Monomer/Initiator-Verhältnisse als $[M]/[I] = 1000$ waren wegen der zu erwartenden niedrigen Konzentration an Oligomeren mit Iodmethylen-Kopfgruppen nicht sinnvoll. Die erhaltenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen pro eingestellten Monomer/Initiator-Verhältnis. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Tab. 19: Einfluß des Monomer/Initiator-Verhältnisses $[M]/[I]$ auf Ausbeute A, mittleren Polymerisationsgrad DP, Kopfgruppenfunktionalität $-CH_2-I$ und elementaranalytisch ermittelten Halogengehalt im Oligomeren (Initiator: Iod, $[VFA] = 1.12 \text{ mol/l}$ in Toluol, $T = 273 \text{ K}$)

$[M]/[I]$	A [%]	DP	$-CH_2-I$ [%]	I [%]
50	19,1	8,0	28,6	10,7
100	40,3	8,1	16,8	3,6
200	31,3	9,0	13,7	3,2
500	43,0	9,2	3,0	0,8
1000	29,1	8,8	1,1	0,8

Die mittleren Polymerisationsgrade der erhaltenen OVFA sind unter den gewählten Parametern konstant und werden nicht vom Monomer/Initiator-Verhältnis beeinflusst. Dabei werden nur maximal 1/5 der theoretisch möglichen Werte erreicht. Die Kopfgruppenfunktionalität und der Iodgehalt im OVFA nehmen mit steigendem Monomer/Initiator-Verhältnis ab. Diese Ergebnisse weisen genau wie die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit auf die Dominanz von Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation von VFA hin.

Die Ausbeuten liegen im Bereich zwischen 20 und 45 %, eine eindeutige Abhängigkeit vom Monomer/Initiator-Verhältnis konnte nicht festgestellt werden. Überraschend war, daß die beiden Extremwerte die geringsten Ausbeuten lieferten.

3.4 Die Rolle des Substituenten am Amid-Stickstoff

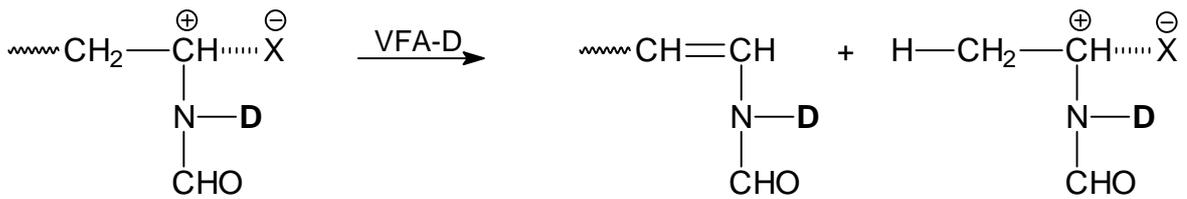
In den folgenden Kapiteln wird speziell auf die Rolle des Substituenten am Amid-Stickstoff bei der kationisch induzierten Oligomerisation des VFA eingegangen. Im ersten Teil dieses Abschnittes werden Experimente geschildert, die Beweise für oder gegen die Beteiligung des Amid-Stickstoffes oder des Amid-Wasserstoffs am Reaktionsgeschehen liefern sollten. Im zweiten Teil werden neben dem VFA andere N-Vinylamide auf Ihre Fähigkeit untersucht, kationisch zu oligomerisieren. Es sollte festgestellt werden, ob es dabei Unterschiede zwischen sekundären N-Vinylamiden (also N-Vinylamiden mit N-H Funktion) und tertiären N-Vinylamiden gibt.

3.4.1 Kationisch induzierte Oligomerisation von N-Deutero-N-Vinylformamid

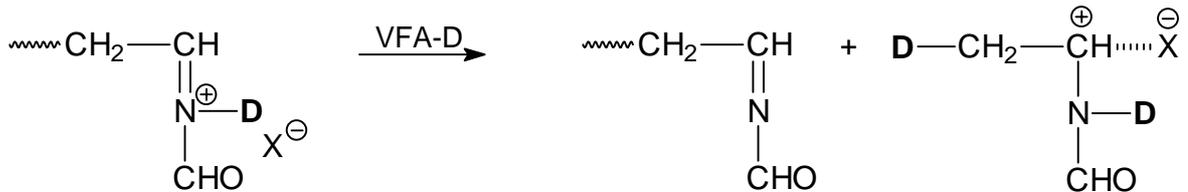
Der Nachweis einer Beteiligung des Amid-Stickstoffes oder des Amid-Protons am Mechanismus der kationischen Polymerisation des VFA kann nur indirekt erfolgen. Der acide Amid-Wasserstoff im VFA wurde gegen ein Deuterium ausgetauscht. Bei einer Oligomerisation des erhaltenen N-Deutero-N-vinylformamid (VFA-D) kann damit die Übertragung des Deuteriums von einer normalen Übertragung des β -Wasserstoffs (Reaktion A in Abb. 53) unterschieden werden. Eine Übertragung des Deuteriums könnte mit einer Verzweigung der OVFA verbunden sein (Reaktion C in Abb. 53)¹⁷. Das kann nach der Strukturanalyse der erhaltenen OVFA ausgeschlossen werden. Es ist aber denkbar, daß die Ausbildung einer Resonanzstruktur mit positiver Ladung am Amid-Stickstoff zur Übertragung des Deuteriums führt (Reaktion B in Abb. 53). Dabei entstehen OVFA mit einer N-Formyl-imin-Endgruppenstruktur.

Im ¹H-NMR-Spektrum der VFA-D in CD₂Cl₂ wurden keine Signale von NH festgestellt, der Austausch erfolgte also im Rahmen der Nachweisgrenze quantitativ. Die Oligomerisation von VFA-D erfolgte analog der von VFA. Als Initiator wurde Iod gewählt, das Lösemittel war Toluol. Die Reaktionstemperatur betrug 273 K. Die Monomerkonzentration war [VFA] = 1.12 mol/l bei einem Monomer/Initiator-Verhältnis von [M]/[I] = 100.

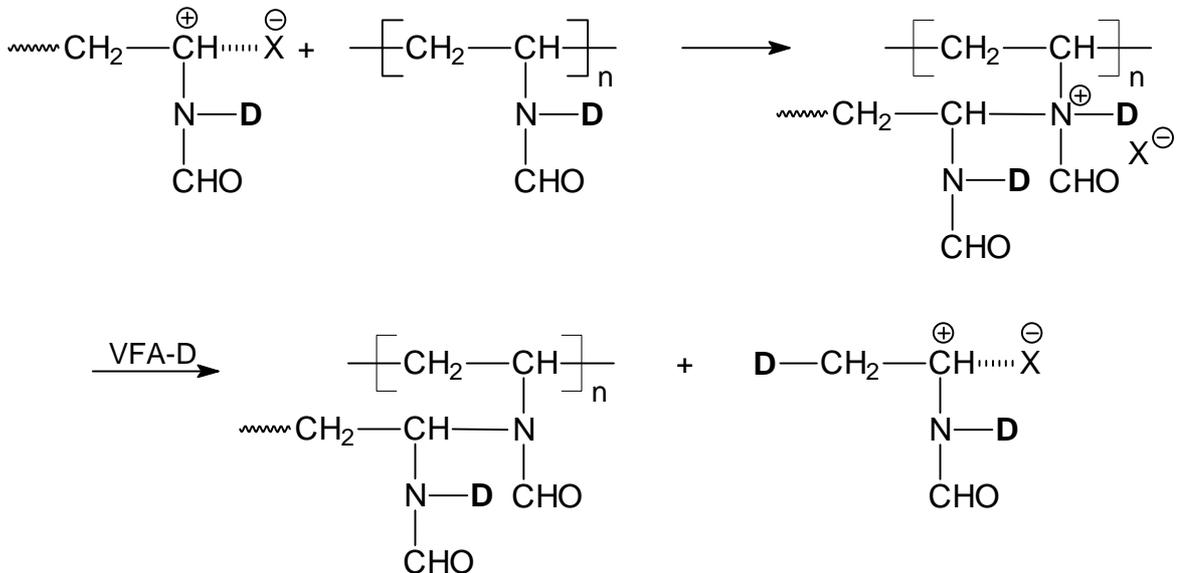
A: β -H-Eliminierung



B: Übertragung von **D** ohne Verzweigung



C: Übertragung von **D** mit Verzweigung



X = I, Br, OTf

Abb. 53: Unterscheidung von Übertragungsreaktionen bei der kationisch induzierten Oligomerisation von *N*-Deutero-*N*-vinylformamid

Abb. 54 zeigt das ^1H - und ^2H -NMR-Spektrum des erhaltenen Oligomeren. Durch das ^2H -NMR-Spektrum konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß Deuteriumatome in die Kopfgruppen eingebaut werden. Damit ist die Beteiligung des Amid-Wasserstoffs an dem Übertragungsmechanismus bewiesen.

Die durchgeführten Versuche erlauben allerdings nur eine qualitative Aussage, eine Quantifizierung der NH/ND-Übertragung im Verhältnis zur β -H-Eliminierung ist nicht möglich.

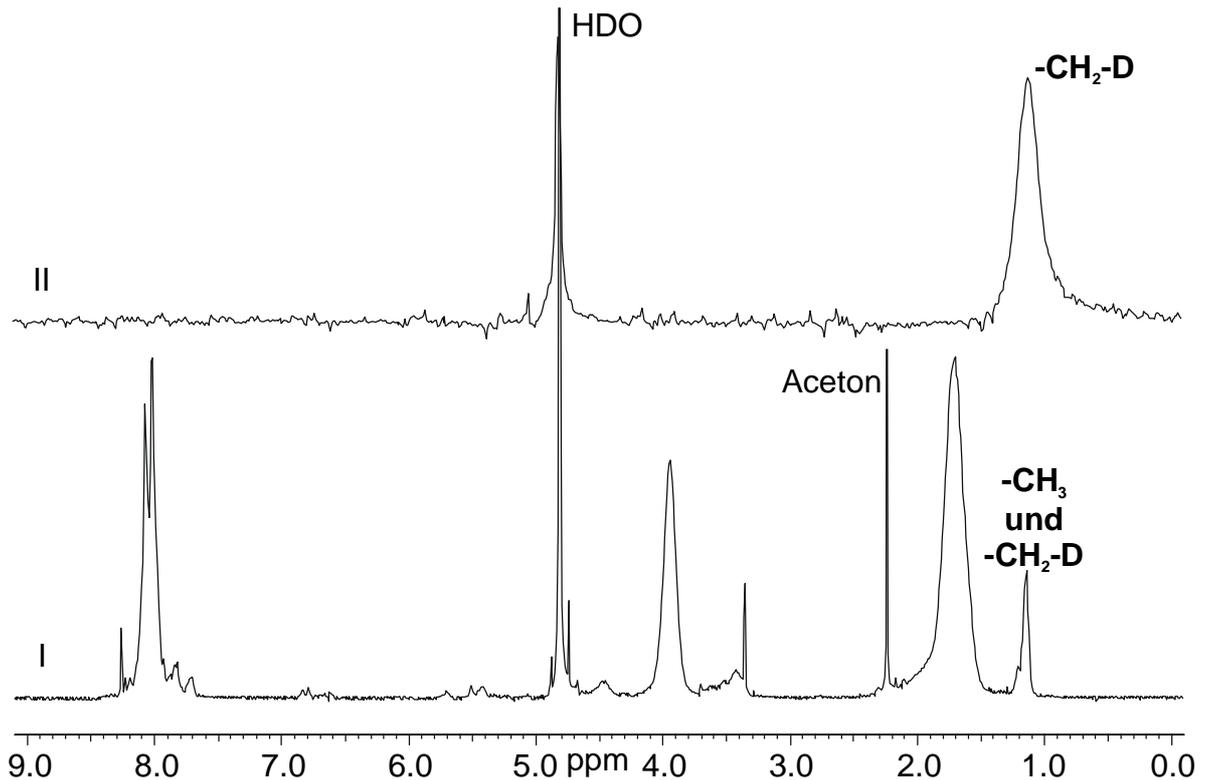


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum (I) und ^2H -NMR-Spektrum (II) von Oligo(*N*-Deutero-*N*-vinylformamid) erhalten mit Iod in Toluol bei 273 K ($[\text{VFA-D}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$); Die Kopfgruppen sind im Spektrum gekennzeichnet.

3.4.2 Kationisch induzierte Oligomerisation von substituierten *N*-Vinylamiden

VAcA ist der nächst höhere Vertreter in der homologen Reihe der sekundären *N*-Vinylamide. Genau wie beim VFA liegt hier noch ein acides Proton am Amid-Stickstoff vor, welches leicht abstrahiert werden kann. Beim MVFA ist dieses Proton durch eine Methyl-Gruppe substituiert. Das nachfolgende Homologe ist das MVAcA. VP kann in Bezug auf die Fragestellung als cyclisches Analogon des MVAcA betrachtet werden. Durch die Ringstruktur ist dieses Monomere auf die *cis*-Konformation an der *N*-CO-Bindung festgelegt. In Abb. 55 sind die Strukturen der untersuchten Monomere im Vergleich zum VFA dargestellt.

Alle Experimente zur Polymerisation dieser Vinylamide wurden unter gleichen Bedingungen wie bei der Polymerisation von VFA durchgeführt. Als Lösemittel wurde Toluol gewählt, die Reaktionstemperatur betrug 273 K. Die Monomerkonzentration war

1.12 mol/l. Als Initiatoren wurden wie beim VFA Iod, Brom, HOTf und TMST eingesetzt, das Monomer/Initiator-Verhältnis betrug $[M]/[I] = 100$.

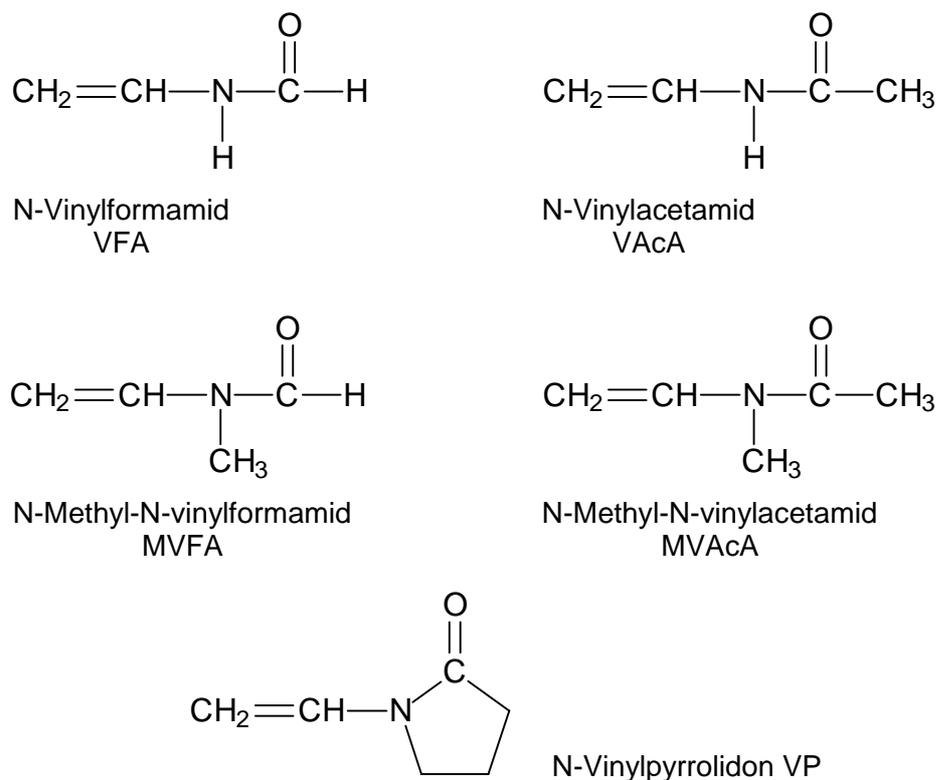


Abb. 55: Strukturen der untersuchten N-Vinylamide

Alle Monomere reagieren sehr schnell mit den Initiatoren. Bei der Verwendung von Iod und Brom als Initiator konnte die typische Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Von den untersuchten Monomeren lieferte jedoch nur VAcA unter den untersuchten Reaktionsbedingungen Oligomere. Diese wurden analog dem OVFA durch Umfällen aus Methanol in Aceton gereinigt.

Die Ausbeute betrug ca. 25 %. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie erreichte Ausbeuten des VFA bei gleichen Reaktionsbedingungen. Die Charakterisierung erfolgte anhand der in Abb. 56 dargestellten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des OVAcA. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit einem Spektrum von Poly(N-vinylacetamid)⁸². In sind die erhaltenen Spektren mit Zuordnung der Signale zur Oligomerstruktur dargestellt.

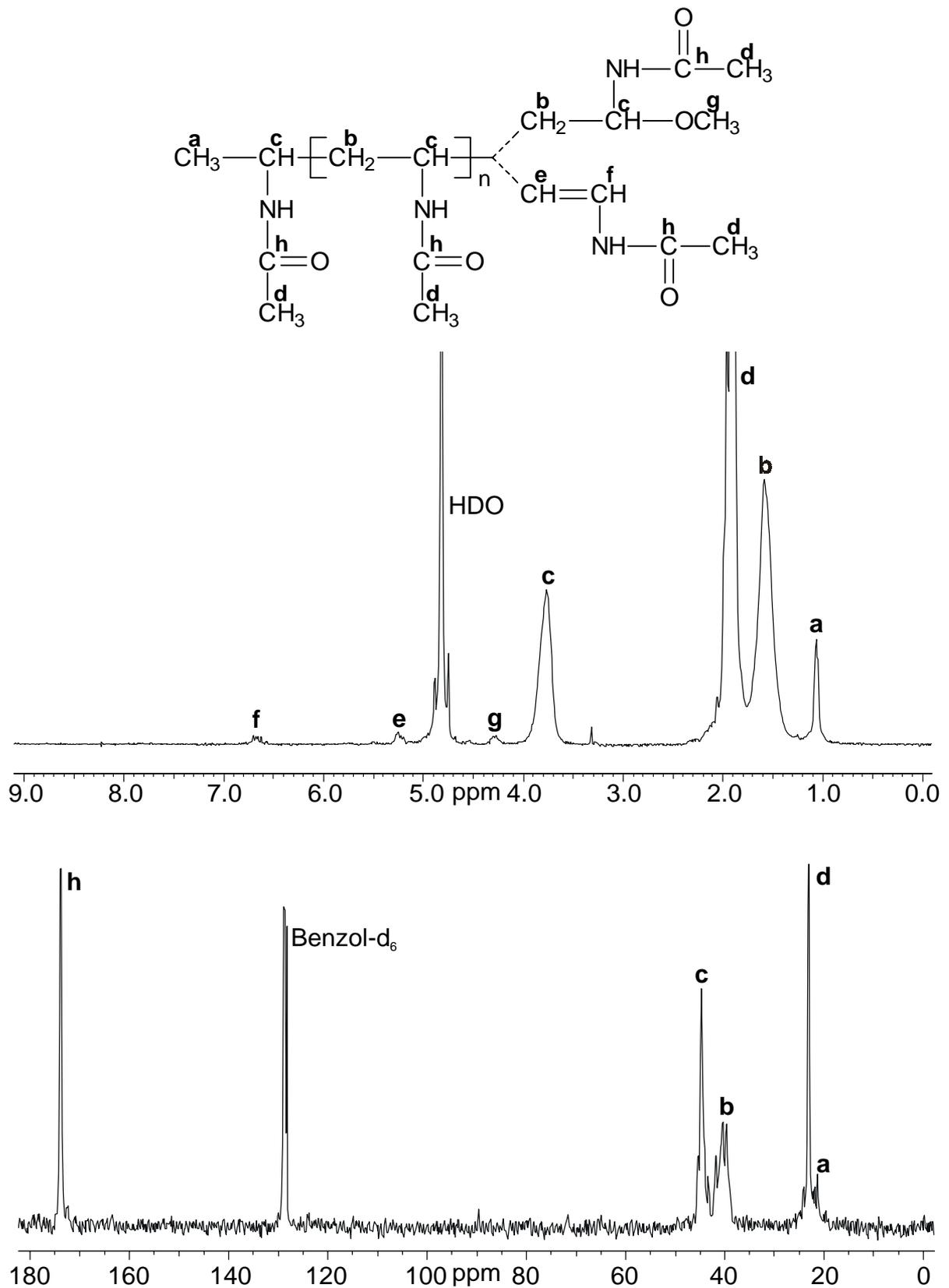


Abb. 56: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (D_2O , ^{13}C -NMR-Spektrum gegen Benzol-d_6 als externen Standard) von Oligo(N-vinylacetamid), erhalten mit HOTf in Toluol bei 273 K ($[\text{VAcA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$), mit Zuordnung der Signale zu den Strukturelementen

Im Protonenspektrum können die Signale des Polymerrückgrates bei 1.4 - 1.7 ppm (-CH₂-) und 3.6 - 4.0 ppm (-CH-), sowie die der Seitengruppe bei 1.8 - 2.1 ppm (-CO-CH₃) nachgewiesen werden. Analog dem OVFA werden auch hier intensive Signale bei 1.0 - 1.1 ppm gefunden, die Methylstartgruppen zuzuordnen sind. Die Signale der jeweiligen Endgruppen treten bei 5.2 - 5.3 und 6.6 - 6.8 ppm (CH=CH) und bei 4.2 - 4.4 ppm (-OCH₃) auf.

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden die Signale des Polymerrückgrates bei 33.0 - 42.0 ppm (-CH₂-) und 44.0 - 45.5 ppm (-CH-) sowie die der Seitengruppe bei 23.2 ppm (-CO-CH₃) und 174.0 ppm (-CO-CH₃) gefunden. Signale der Methylkopfgruppen werden bei 22.0 ppm detektiert. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum läßt sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von DP = 10 berechnen. Die Tatsache, daß dieser Wert nur 1/10 des eingestellten Monomer/Initiator-Verhältnisses erreicht, zeigt auch hier die Dominanz der Protonenübertragungsreaktionen bei der Oligomerisation, genau wie es auch für VFA beobachtet wurde. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß die kationisch induzierte Oligomerisation von VAcA völlig analog zu der des VFA verläuft.

MVFA bildet mit Brom als Initiator ein Gemisch niedermolekularer Produkte. Oligomere werden nicht detektiert. Wird Iod als Initiator verwendet, wird mit 80 % Ausbeute ein einheitliches Produkt erhalten. Dieses Produkt wird bei der Initiierung mit HOTf und TMST in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Abb. 57 zeigt das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der neuen Verbindung. Für jedes Strukturelement wird ein vierfacher Signalsatz erhalten. Die Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum zu primären, tertiären und sekundären Kohlenstoffen erfolgte mittels eines DEPT 135 Experimentes und eines ¹H-¹³C-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrums. Signallage, Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten sowie die Integralverhältnisse lassen den Schluß zu, daß es sich bei der Verbindung um das Dimere des MVFA handelt. Die Zuordnung der Strukturelemente zu den Signalen in den NMR-Spektren erfolgt in Abb. 57. Die kationisch induzierte Dimerisierung von MVFA und das Dimere selbst wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben.

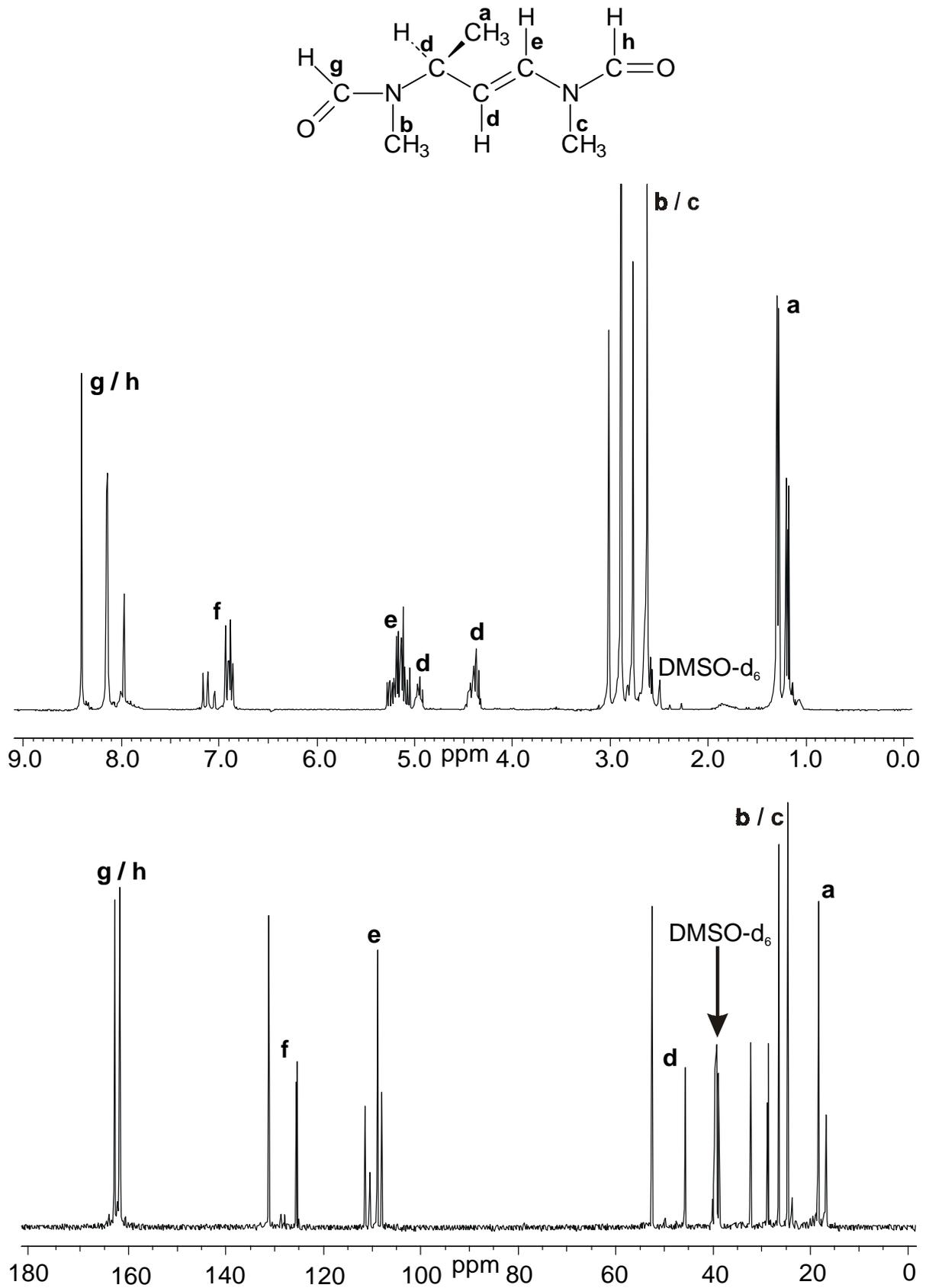


Abb. 57: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (DMSO-d_6) von dimeren N-Methyl-N-vinylformamid, erhalten mit HOTf in Toluol bei 273 K ($[\text{MVFA}] = 1.12 \text{ mol/l}$, $[\text{M}]/[\text{I}] = 100$), mit Zuordnung der Signale zu den Strukturelementen

Durch die gehinderte Rotation um die beiden Amidbindungen können insgesamt vier Rotamere auftreten, daneben existiert ein chirales Zentrum. Weiterhin können die Substituenten an der olefinischen Doppelbindung cis- oder transständig sein. Die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen **e** und **f** zwischen 14.1 und 14.7 Hz für die vier Isomere weisen aber darauf hin, daß die Substituenten an der olefinischen Gruppe transständig sind. Die Kombination der sterischen Möglichkeiten führt zu einer Vielzahl von Konfigurationsisomeren. Die im Spektrum auftretenden vier Signalsätze führen teilweise zur Überlappung der Signale. Das erschwert die Auswertung.

Die Umsetzung von MVAcA und VP mit den Initiatoren führte zu komplexen, niedermolekularen Stoffgemischen. Dabei wurden die Monomere vollständig umgesetzt. Dimere und Oligomere konnten nicht nachgewiesen werden. Die Substitution der Wasserstoffatome sowohl an dem Amid-Stickstoff als auch an der Carbonyl-Funktion verhindert offensichtlich eine C-C-Verknüpfung der Monomere. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Substituenten frei beweglich sind oder durch Ringschluß sterisch festgelegt, wie beim VP. In Tab. 20 werden die Ergebnisse zur kationisch induzierten Oligomerisation von substituierten N-Vinylamiden im Vergleich zu VFA zusammengefaßt.

Tab. 20: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Testung der kationisch induzierten Oligomerisation verschiedener N-Vinylamide; X = niedermolekulares Stoffgemisch, keine Oligomere

Initiator	VFA	VAcA	MVFA	MVAcA	VP
TMST	Oligomer	Oligomer	Dimer	X	X
HOTf	Oligomer	Oligomer	Dimer	X	X
Iod	Oligomer	Oligomer	Dimer/X	X	X
Brom	Oligomer	Oligomer	X	X	X

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse im Sinne der Aufgabenstellung diskutiert und bewertet. Dabei wird ein neuer Mechanismus für das Kettenwachstum vorgeschlagen, der alle experimentellen Ergebnisse erklärt. Im Ausblick werden dann Experimente vorgeschlagen, die zur Prüfung des alternativen Wachstumsmechanismus beitragen können.

3.5.1 Modell einer kationischen Wachstumsspezies

Die Oligomerisation von VFA kann mit typischen Initiatoren der kationischen Polymerisation initiiert werden. Es war deshalb naheliegend, daß auch die Wachstumsreaktion zum OVFA als kationische Vinylpolymerisation abläuft.

Die Strukturanalyse der OVFA zeigte, daß stets lineare, Kohlenstoff-Kohlenstoff-verknüpfte Oligomere erhalten wurden. Die Oligomerisation erfolgt also über die Vinyl-Gruppe. Fehlstellen oder Verzweigungen wurden in keinem Fall in den erhaltenen OVFA nachgewiesen. Die Struktur der Oligomere ist unabhängig von den verwendeten Initiatoren und den Reaktionsparametern, wie Temperatur, Monomer/Initiator-Verhältnis und Lösemittel. Diese Parameter beeinflussen nur den mittleren Polymerisationsgrad und, im Falle von Iod oder Brom als Initiator, die Kopfgruppen-Funktionalität der OVFA.

Die hohen Anteile von Methyl-Kopfgruppen und olefinischen Endgruppen weisen auf einen hohen Anteil von Protonenübertragungsreaktionen zum Monomer hin. Geht man von der Annahme aus, daß ein Initiator-molekül eine Kette startet, dann entspricht für übertragungsfreie Polymerisationen der theoretisch erreichbare Polymerisationsgrad dem Monomer/Initiator-Verhältnis. Die mittleren Polymerisationsgrade der OVFA betragen aber nur ca. 1/5 – 1/100 dieses theoretischen Wertes. Damit wird die Oligomerisation von VFA von Protonenübertragungsreaktionen dominiert.

Eine Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses hat keinen signifikanten Einfluß auf den mittleren Polymerisationsgrad und die Ausbeute an OVFA. Lediglich die Kopfgruppen-Funktionalität nimmt mit steigenden Monomer/Initiator-Verhältnissen ab. Damit wird abermals die Dominanz von Übertragungsreaktionen bei der Oligomerisation von VFA demonstriert. Andererseits kann die Tatsache, daß die mittleren Polymerisationsgrade unbeeinflusst vom Monomer/Initiator-Verhältnis sind, als Hinweis auf andere im

Mechanismus begründete limitierende Faktoren gewertet werden. Weiterhin kann auch das Ausfallen des OVFA ab einer bestimmten Kettenlänge für diesen Effekt verantwortlich sein. Für die Limitierung der mittleren Polymerisationsgrade durch diesen externen Effekt spricht, daß die Verteilung der Molmassen mit MWDs zwischen 1.2 und 1.3 ungewöhnlich schmal sind. Für Polymerisationen, die dermaßen von Protonenübertragungsreaktionen dominiert sind, wie die Oligomerisation von VFA, ist allerdings eine viel breitere Molmassenverteilung zu erwarten.

Nicht erklärt werden kann mit einem kationischen Wachstumsmechanismus, wieso die Ausbeuten bei mittleren Monomer/Initiator-Verhältnissen am höchsten sind, während bei den beiden Extremwerten geringere Ausbeuten erzielt wurden.

Unterhalb 253 K konnte keine Oligomerisation beobachtet werden. Bekanntermaßen laufen kationische Polymerisationen allerdings bevorzugt bei Temperaturen unter 253 K ab. Die Bevorzugung des kinetisch begünstigten Angriff am Carbonyl-Sauerstoff bei tiefen Temperaturen kann diesen Widerspruch teilweise erklären. Die C-C-Verknüpfung ist thermodynamisch kontrolliert und damit bei höheren Temperaturen begünstigt. Im Gegensatz zu einer klassischen kationischen Polymerisation sollte deshalb die Oligomerisation von VFA bevorzugt bei höheren Temperaturen ablaufen. Tatsächlich werden mit steigender Reaktionstemperatur steigende Ausbeuten an OVFA erhalten. Wie oben diskutiert, sind diese frei von Fehlstellen, was im Gegensatz zu den Voraussagen der quantenchemischen Berechnungen steht. Mit steigender Temperatur sollten sich die Verhältnisse zwischen den C-C- und den C-O-verknüpften Produkten verändern. Es ist aber mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen nicht zu erklären, wieso eine Polymerisation bei allen Temperaturen zu fehlstellenfreien OVFA führt. Selbst wenn eine Addition des kationisch wachsenden Kettenendes an den Carbonyl-Sauerstoff des VFA sofort zum Abbruch der Wachstumsreaktion führt, müßten spezielle Endgruppen im OVFA nachweisbar sein.

Bis auf diese Diskrepanz zwischen theoretischer Voraussage und experimentellen Ergebnis kann die Abhängigkeit von Ausbeute, DP und Kopfgruppen-Funktionalität von der Reaktionstemperatur sehr gut mit dem Modell kationischer Kettenträger erklärt werden⁸³. Mit einer Erhöhung der Temperatur werden nicht nur die erwünschten C-C-Knüpfungen begünstigt, sondern auch die Protonenübertragungsreaktionen zum Monomer gegenüber dem Kettenwachstum. Dadurch nehmen Polymerisationsgrad und Kopfgruppen-Funktionalität mit steigender Temperatur ab. Genau dieses Verhalten wird bei der Oligomerisation von VFA beobachtet.

Unvereinbar mit dem Modell von kationischen Kettenträgern ist die Tatsache, daß bei einer gegebenen Temperatur die Oligomerisation von VFA völlig unbeeinflusst vom eingesetzten Initiator verläuft. Die Wahl des Initiators bestimmt bei einer klassischen kationischen Polymerisation die Struktur des Gegenions zum kationischen Wachstumszentrum. Um den Einfluß dieses Gegenions auf die kationische Polymerisation zu verstehen, ist eine kurze Diskussion der theoretischen Grundlagen notwendig⁸³.

Bei ionischen Polymerisationen sind normalerweise mehrere unterschiedliche aktive und inaktive Spezies involviert. Jede dieser Spezies hat unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber dem Monomer und anderen Reagenzien. Die Spezies stehen in Gleichgewichten untereinander (Abb. 58).

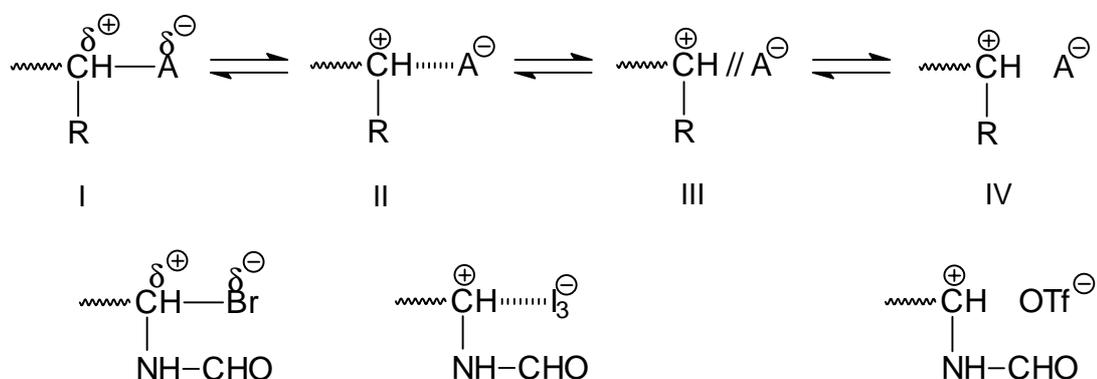


Abb. 58: WINSTEIN-Schema zum Gleichgewicht unterschiedlich reaktiver Spezies bei der kationischen Polymerisation: I kovalente Spezies, II Kontaktionenpaar, III solvat getrenntes Ionenpaar, IV freie Ionen; Mögliche kationische Spezies bei der Oligomerisation von VFA sind in Bezug auf den Grad der Ionisierung eingeordnet.

Die rein kovalente Spezies ist dabei normalerweise nicht in der Lage, Monomer zu addieren, während die freien Kationen als sehr reaktive Spezies schnell Monomer anlagern. Für eine kontrollierte kationische Polymerisation kommt es darauf an, ein Optimum zwischen diesen beiden Extremen zu finden. Da mit der Wahl des Monomeren der kationische Teil der ionischen Spezies festgelegt ist, beeinflußt unter Vernachlässigung von Lösemittelleffekten und Zusätzen nur die Nucleophilie der Gegenionen die Lage der Gleichgewichte. Stark nucleophile Gegenionen wie Br^- werden kovalente Spezies bilden, die normalerweise nicht aktivierbar sind. Schwach nucleophile Gegenionen wie OTf^- bevorzugen im Gegensatz dazu die Bildung freier Ionenpaare und damit eine unkontrollierte Polymerisation.

Für eine Polymerisation mit kationischen Kettenträgern muß deshalb eine Abstufung der Effektivität der Initiatoren in Abhängigkeit der Nucleophilie der generierten Gegenionen

erfolgen. Für die verwendeten Initiatoren müßte die Effektivität daher in folgender Weise abnehmen: TMST = HOTf > Iod >> Brom. Die Tatsache, daß Brom die Oligomerisation von VFA initiiert, ist schon überraschend. Im Rahmen des Modells eines kationischen Wachstums ist aber nicht zu erklären, wieso Brom als Initiator die gleiche (und teilweise größere!) Effektivität zeigt wie Iod, HOTf und TMST.

Darüber hinaus existieren weitere Ergebnisse, die gegen einen Wachstumsmechanismus mit kationischen Kettenträgern sprechen. Aus der Literatur ist bekannt, daß Sauerstoff-Basen die Stabilität des wachsenden Kettenendes bei der kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren beeinflussen⁸⁴. Die meisten dieser Basen stabilisieren die wachsenden Carbokationen und sorgen für eine Unterdrückung von Übertragungsreaktionen. Es wurde aber gezeigt, daß einige Verbindungen, vor allem Ketone, Aldehyde und Amide, die kationische Polymerisation aufgrund ihrer hohen Basizität inhibieren oder Nebenreaktionen induzieren⁸⁵. Durch das Vorhandensein dieser Amid-Funktion sollte also VFA selbst die kationische Polymerisation verhindern. Auch die quantenchemischen Rechnungen zeigten, daß eine Polymerisation von VFA über rein kationisch aktive Zentren schwer zu kontrollieren ist und zu Nebenprodukten sowie zum Einbau des Carbonyl-Sauerstoffs in das Polymerrückgrat führen sollte.

Es wurde gezeigt, daß VFA mit Vinylethern, Styrol oder NVC keine kationisch induzierte Copolymerisation eingeht⁵⁷. Dabei kam es aber nicht wie zu erwarten zu einer parallelen Homopolymerisation der Comonomere. Vielmehr wurde nur OVFA gewonnen, die Polymerisation des Comonomeren wurde unterdrückt. Das ist ein Hinweis auf die oben diskutierte Wirkung von VFA als Inhibitor der kationisch Polymerisation aufgrund seiner basischen Eigenschaften.

Auch bei der Umsetzung mit dem strukturell analogen 1,3-Divinyl-imidazolid-2-on konnten keine Copolymere erhalten werden⁸⁶. Wie beim VFA erfolgt beim 1,3-Divinyl-imidazolid-2-on eine Stabilisierung der kationischen Ladung am α -Kohlenstoff durch Ausbildung von Resonanzhybriden unter Beteiligung des Amid-Stickstoffes und des Carbonyl-Sauerstoffs. Da aber nur ein Carbonyl-Sauerstoff für zwei Vinyl-Gruppen zur Verfügung steht, ist die Stabilität des gebildeten Kations geringer und damit seine Reaktivität größer. Deshalb wurde im Gegensatz zu allen anderen Copolymerisationsversuchen im Falle von 1,3-Divinyl-imidazolid-2-on eine vernetzende Homopolymerisation dieses Monomers beobachtet, während gleichzeitig VFA oligomerisierte.

Mit extrem elektronenarmen Comonomeren, wie TCNE, konnte keine Copolymerisation erreicht werden. Im Gegensatz zu Vinylethern und NVC, für die spontane

Copolymerisationen mit dem Elektronenakzeptor-Monomeren TCNE beschrieben wurden, konnten mit VFA keine Copolymere, sondern nur OVFA synthetisiert werden. Dabei ist festzustellen, daß der Charge-Transfer-Komplex zwischen VFA und TCNE gebildet wurde. Auch eine Umsetzung der Monomere erfolgte, allerdings zu einem niedermolekularen Stoffgemisch. Offensichtlich ist VFA nicht in der Lage, mit Comonomeren Wachstumsreaktionen einzugehen. Diese Tatsache ist mit dem Modell von kationischen Kettenträgern bei der Polymerisation von VFA nicht zu erklären.

Ein letztes Argument gegen einen kationischen Wachstumsmechanismus soll an dieser Stelle angeführt werden. Wie bereits früher gezeigt wurde, inhibiert der Zusatz von AgSbF_6 die Oligomerisation von VFA mit Iod^{57} . Normalerweise beschleunigt aber der Zusatz dieses Salzes die kationische Polymerisation von Vinylmonomeren⁸⁷. Der Effekt beruht auf dem Austausch des jeweiligen Gegenions gegen das nicht nucleophile SbF_6^- . Dadurch werden „nackte“ kationische Spezies als Kettenträger generiert. Die Polymerisation verläuft extrem schnell, aber auch unkontrolliert.

Die Inhibierung der Oligomerisation von VFA mit AgSbF_6 wurde schon an angegebener Stelle so interpretiert, daß als Kettenträger keine freien Kationen möglich sind. Statt dessen wurden aktivierte kovalente CH-I-Bindungen als Wachstumszentren vorgeschlagen. Diese Argumentation ist dahingehend inkonsistent, daß AgSbF_6 ja gerade dafür verwendet wird, solche kovalenten Zentren in echte kationische umzuwandeln. Konsequenterweise muß das Ergebnis so interpretiert werden, daß die Oligomerisation von VFA nicht über einen kationischen oder pseudo-kationischen Mechanismus abläuft.

Mit der bis hier erfolgten Bewertung der Ergebnisse stellt sich die Frage nach einem anderen Wachstumsmechanismus, der diese erklärt und gleichzeitig alle Hinweise auf ein normales kationisches Wachstum, wie Struktur der OVFA und Übertragungsreaktionen, berücksichtigt.

3.5.2 *Ein alternativer Wachstumsmechanismus*

Ausgangspunkt für die Überlegungen zu einem alternativen Polymerisationsmechanismus waren die Untersuchungen zur kationisch induzierten Oligomerisation substituierter N-Vinylamide. Es konnte klar gezeigt werden, daß nur die sekundären N-Vinylamide VFA und VAcA mit kationischen Initiatoren Oligomere bilden.

Warum sollte aber der Austausch des Wasserstoffs am Amid-Stickstoff durch eine Methylgruppe eine kationische Polymerisation verhindern? Eine sterische Abschirmung der

aktiven Zentren durch den Methyl-Substituenten am Amid-Stickstoff kann ausgeschlossen werden. Alle untersuchten N-Vinylamide können radikalisch polymerisiert werden und bilden leicht hochmolekulare Produkte⁸⁸. Darüber hinaus wurde mit VP ein Monomer untersucht, bei dem die Stereochemie durch den Ring festgelegt ist. Der sterische Platzbedarf des Substituenten an der Vinyl-Gruppe von VP ist damit kleiner als z.B. der für NVC, welches eines der kationisch reaktivsten Monomere ist⁸⁹.

Der elektronische Einfluß einer Methylgruppe ist im Vergleich zum Wasserstoff als Substituenten nicht ausreichend, um diesen Reaktivitätsunterschied zu erklären. Eine mögliche Interpretation für die festgestellte Sonderstellung der sekundären N-Vinylamide scheint somit in der ungewöhnlich hohen N-H-Acidität dieser Verbindungen begründet. Schon VFA an sich ist so N-H-acid, daß schwache Basen wie Triethylamin als Katalysatoren für eine Abspaltung des Protons vom Amid-Stickstoff wirken (siehe Kap. 2.2.4). Die Ausbildung einer kationischen oder nur partiell positiven Ladung am α -Kohlenstoff des VFA verstärkt erwartungsgemäß diese N-H-Acidität (Abb. 59).

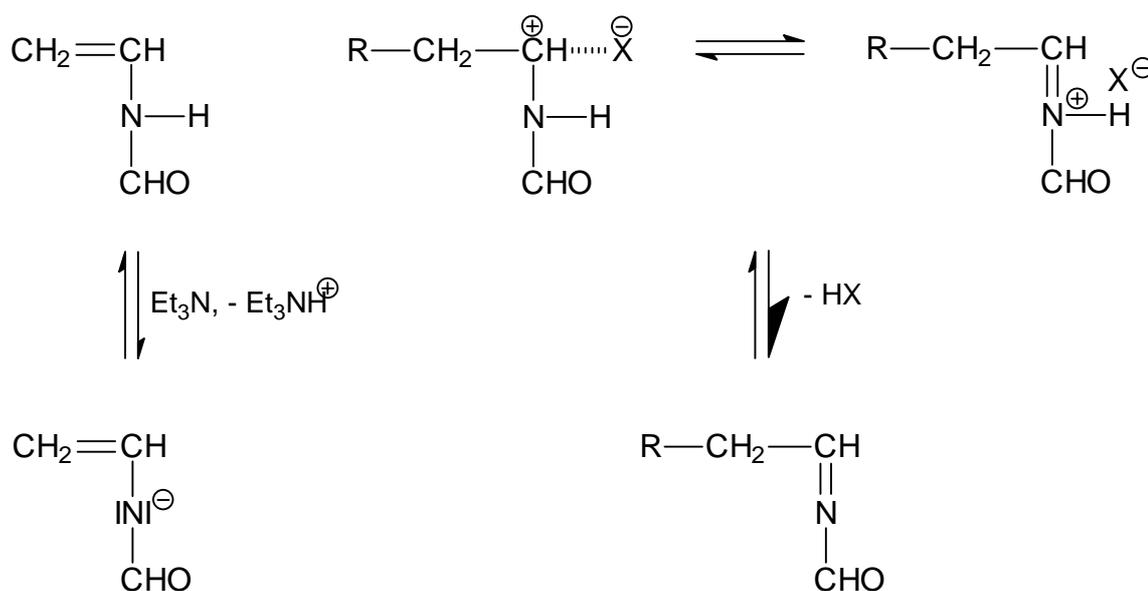


Abb. 59: Abspaltung eines Protons aus N-Vinylformamid im Vergleich zu einer kationischen N-Vinylformamid-Spezies

Die Experimente zur Oligomerisation von VFA-D zeigten deutlich, daß der am Amid-Stickstoff gebundene Wasserstoff in den Übertragungsprozeß involviert ist. Der von R. K. PINSCHMIDT, JR. et al. vorgeschlagene Verzweigungsmechanismus¹⁷, der einen nucleophilen Angriff am Amid-Stickstoff mit nachfolgender Abspaltung des Protons beinhaltet, kann aufgrund der Strukturanalyse der OVFA und der quantenchemischen

Berechnungen zur Produktverteilung bei der Addition an den nucleophilen Zentren am VFA ausgeschlossen werden. Damit muß die Abspaltung und Übertragung des Amid-Protons unter Ausbildung einer N-Formyl-imin-Struktur erfolgen, wie in Abb. 53 (Reaktion B) gezeigt. Sollte diese Reaktion essentiell für die kationisch initiierte Oligomerisation von N-Vinylamiden sein, dann folgt, daß nur sekundäre N-Vinylamide Oligomere bilden können.

N-Acyl-imine sind auf Grund ihrer starken Polarisierbarkeit sehr instabil. N-Methylenformamid und N-Methylenacetamid als die einfachsten Verbindungen mit dieser Grundstruktur zersetzen sich sogar bei 173 K⁹⁰. In der Abwesenheit eines Lösemittels polymerisieren sie bei 77 bzw. 123 K. N-Acyl-imine tautomerisieren, wenn möglich, in die entsprechenden Enamide.

Auch an einem Kettenende mit N-Formyl-imin-Struktur ist der α -Kohlenstoff partiell positiviert. Die Stabilisierung dieser partiellen Ladung erfolgt intramolekular (Abb. 60). Die elektronischen Eigenschaften des Kettenendes sind damit intrinsisch in der Struktur des VFA begründet. Eine Oligomerisation von VFA über solch ein aktives Zentrum verläuft unabhängig von der Nucleophilie des ursprünglich aus dem Initiator generierten Gegenions.

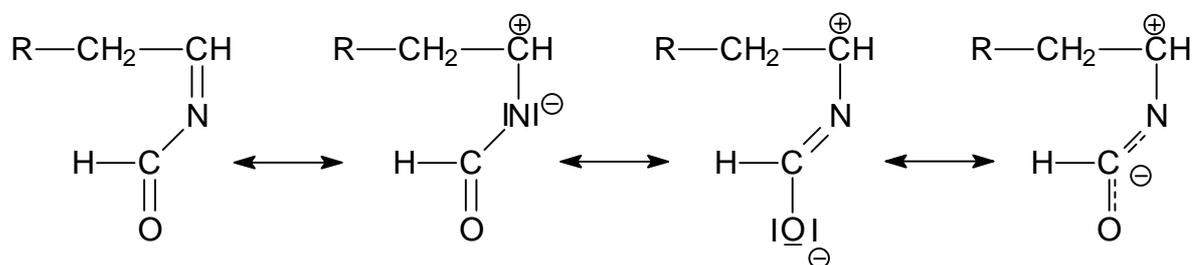


Abb. 60: Intramolekulare Resonanzstabilisierung der partiellen positiven Ladung des α -Kohlenstoffs bei Oligo(N-vinylformamid)-Spezies mit N-Formyl-imin-Struktur

Alle experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß N-Formyl-imin-Spezies die aktiven Zentren bei der Oligomerisation von VFA darstellen. Die Wachstumsreaktion verläuft dabei analog der En-Reaktion (Abb. 61)⁹¹. Die Anlagerung des Monomeren erfolgt wahrscheinlich in einem konzertierten Schritt mit einer Orbital-Wechselwirkung des HOMO von VFA und des LUMO der N-Formyl-imin-Spezies unter Einbeziehung des Amid-Wasserstoffs. Im Gegensatz zu unaktivierten Iminen gehen N-Acyl-imin-Derivate leichter En-Reaktionen ein⁹². Die elektronenziehende Wirkung der N-Acyl-Gruppe erniedrigt die Energie des LUMO_{imin}, was den Energieunterschied HOMO_{En}-LUMO_{imin} im Übergangskomplex verringert und damit die Reaktion beschleunigt. Der Amid-Wasserstoff wird zu der vorletzten Ketteneinheit übertragen und die N-Formyl-imin-Struktur als aktives

Zentrum erneut ausgebildet. Diese Reaktion ist nur bei sekundären N-Vinylamiden, nicht bei N-Alkyl-N-Vinylamiden möglich.

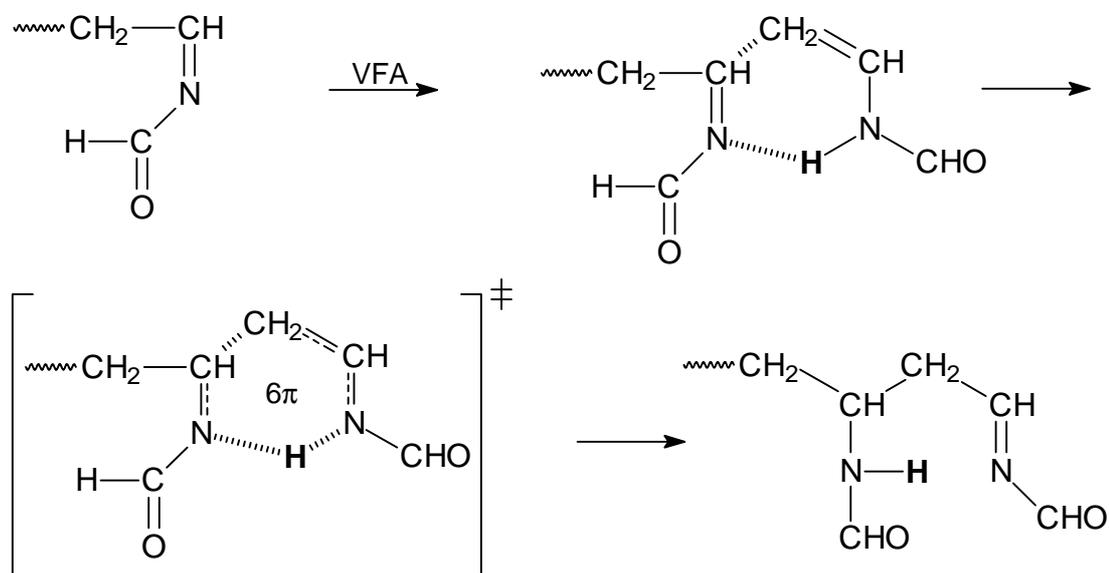


Abb. 61: Vorgeschlagener Mechanismus zur Anlagerung von N-Vinylformamid an ein Kettenende mit N-Formyl-imin-Struktur über einem cyclischen Übergangszustand unter Migration des Amid-Wasserstoffs zur vorletzten Ketteneinheit und erneuter Ausbildung der endständigen N-Formyl-imin-Struktur

Die in Kap. 3.4.2 beschriebene kationisch induzierte Dimerisierung von MVFA sollte deshalb nach einem echten kationischen Mechanismus verlaufen. Das wird durch den experimentellen Befund erhärtet, daß hier die Nucleophilie der Gegenionen einen deutlichen Einfluß auf die Dimerisierung hat. Wie für kationische Polymerisationen bekannt, steigt die Effektivität der Initiatoren mit sinkender Nucleophilie der generierten Gegenionen (TMST = HOTf > I₂ >> Br₂). Brom kann die Dimerisierung von MVFA nicht initiieren.

Die Initiierung der Dimerisation erfolgt durch Protonierung von MVFA. Bei der Verwendung von Iod oder TMST als Initiator ist dabei die Reaktion des Initiators mit dem MVFA vorgelagert. Aus dem jeweiligen Addukt wird das Proton abgespalten, welches die Dimerisierung in Gang setzt. Danach erfolgt die Addition der kationischen Spezies an die olefinische Doppelbindung eines zweiten Monomeren, gefolgt von der Abspaltung eines Protons unter Ausbildung einer olefinischen Doppelbindung. Das Proton kann seinerseits wieder mit MVFA reagieren und so unter Beibehaltung der kinetischen Reaktionskette eine erneute Dimerisierung einleiten. Damit läuft die Dimerisierung von MVFA selbstkatalysiert in einem Drei-Schritt-Cyclus ab (Abb. 62).

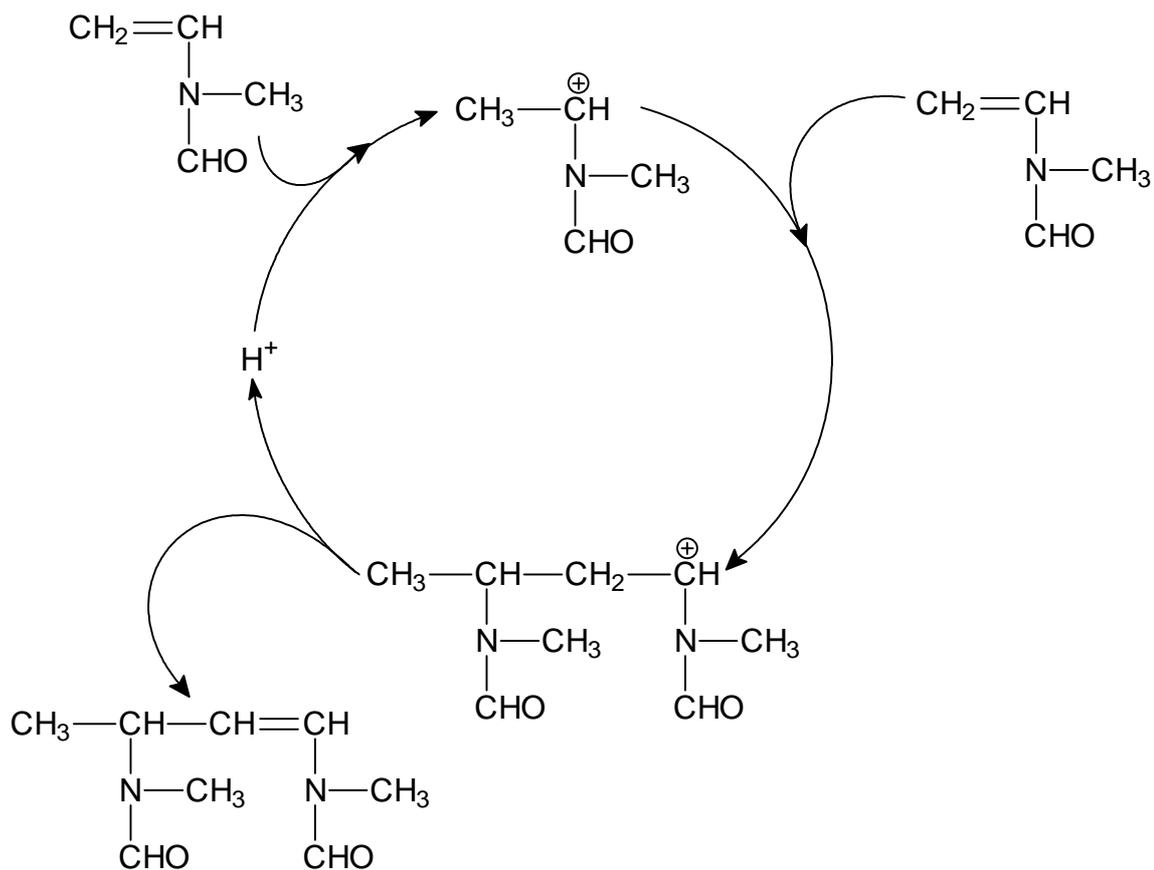


Abb. 62: Vorgeschlagener Reaktionsablauf der kationischen Dimerisierung von *N*-Methyl-*N*-vinylformamid

Die Reaktion führt zu dimeren MVFA mit einer Methyl-Kopfgruppe und einer olefinischen Endgruppe. Eine Kettenreaktion über das Dimere hinaus wurde allerdings nicht beobachtet. Möglicherweise wird das kationische Zentrum des Dimeren durch den Carbonyl-Sauerstoff der vorhergehenden Monomereinheit komplexiert, so daß eine Anlagerung von weiteren Monomeren nicht möglich ist. Die Ausbildung von cyclischen, über den Carbonyl-Sauerstoff der vorhergehenden Einheit verbrückten Dimeren wurde auch bei den quantenchemischen Berechnungen zur kationischen Wachstumsreaktion von VFA gefunden (Kap. 2.3.4). Im Gegensatz zu der für sekundäre *N*-Vinylamide berechneten Spezies kann sich die hier vorliegende Spezies nur durch Abspaltung des β -Protons stabilisieren (Abb. 63). Dieser Mechanismus erklärt auch die gefundene *trans*-Konfiguration an der olefinischen Doppelbindung im dimeren MVFA.

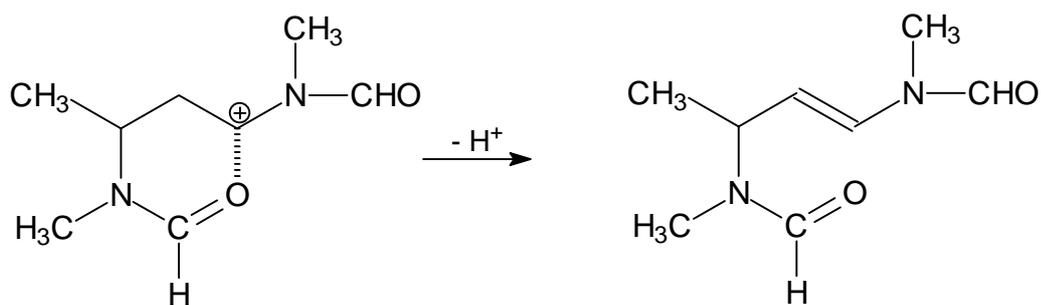


Abb. 63: Komplexierung der kationischen Spezies bei der Dimerisierung von *N*-Methyl-*N*-vinylformamid durch den Carbonyl-Sauerstoff der vorhergehenden Einheit und Stabilisierung des Dimeren durch Abspaltung des β -Wasserstoffs

Die Verwendung von *N*-Vinylamiden als En-Komponente wurde bisher noch nicht beschrieben. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Oligomerisation von VFA stellt eine Neuerung sowohl auf dem Gebiet der Kettenpolymerisation als auch auf dem Gebiet der Imino-En-Reaktion dar.

N-Formyl-acetimin stellt ein Tautomeres von VFA dar, analog der Enamin-Imin-Tautomerie beim Vinylamin. Im Gegensatz zum Vinylamin ist hier das Gleichgewicht nahezu quantitativ zum Enamid verlagert. Quantenchemische Rechnungen⁹³ zum System VFA – *N*-Formyl-acetimin zeigen, daß der Energieunterschied zwischen den beiden jeweils stabilsten Konformeren 2.8 kcal/mol zugunsten des *trans-cis*-VFA beträgt. Bei Raumtemperatur sollte das zu einem Isomerenverhältnis VFA/*N*-Formyl-acetimin von 99:1 führen. Damit ist das *N*-Formyl-acetimin im Monomer NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Die Berechnung des Anions als gemeinsamer Zwischenstufe erlaubt die Berechnung der Gasphasenacidität beider Isomere. Wie nicht anderes erwartet, handelt es sich um schwache Säuren, die mit 348.2 kcal/mol (*N*-Formyl-acetimin) und 354.2 kcal/mol (VFA) deprotoniert werden können⁹³. Die Erhöhung der Säurestärke der beiden Isomere beschleunigt dabei die Einstellung des Gleichgewichtes. Dies kann durch Komplexierung am Carbonyl-Sauerstoff mit Lewis-Säuren geschehen⁹⁴. Die quantenchemischen Berechnungen zur Komplexierung beider Isomere mit BF_3 am Carbonyl-Sauerstoff zeigen, daß hierbei die VFA-Form mit 6.93 kcal/mol energetisch günstiger ist als die *N*-Formyl-acetimin-Form⁹³. Die im Vergleich zu den unkomplexierten Isomeren noch größere Begünstigung der VFA-Form liegt wahrscheinlich an der besseren Stabilisierung der positiven Teilladung (negative Ladung am BF_3) durch das größere konjugierte System bei der VFA-Form. Wie erwartet ist jedoch die thermodynamische Acidität dieser komplexierten Isomere deutlich größer (314.2 kcal/mol für das *N*-Formyl-acetimin, 321.1 kcal/mol für das VFA). Der Unterschied von ca. 34 kcal/mol entspricht einer Aciditätssteigerung von mehr als 10 pK-Einheiten.

Über die Verwendung von N-Acyl-iminen (1-Oxa-3-aza-butadienen) zur Synthese von Oligonitrilen wurde von E.-U. WÜRTHWEIN et al. berichtet⁹⁵. Allerdings verläuft die Reaktion über eine Aktivierung des N-Acyl-imins mit alkylierenden Reagenzien und nachfolgender Kondensation des erhaltenen kationischen Intermediates mit Stickstoff-Nucleophilen.

Unter Annahme der diskutierten mechanistischen Vorstellungen zur Oligomerisation von VFA kann ein Reaktionsschema aufgestellt werden, welches alle experimentellen Ergebnisse erklärt. Dabei werden nunmehr mit dem Begriff „aktive Spezies“ alle Verbindungen mit N-Formyl-imin-Struktur bezeichnet.

Der erste Reaktionsschritt ist die Addition des Initiators an die Vinyl-Gruppe des VFA. Dabei wird eine Spezies gebildet, bei welcher der α -Kohlenstoff partiell positiviert ist (Reaktion A in Abb. 64). Diese Spezies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in der Lage, weitere Monomere zu addieren. Aufgrund ihrer hohen N-H-Acidität kann aber HX abgespalten und auf ein weiteres VFA übertragen werden. Dabei entsteht die erste zur Oligomerisation aktive Spezies (Reaktion B in Abb. 64), wobei im Falle von Iod oder Brom als Initiator OVFA mit entsprechenden Kopfgruppen-Funktionalitäten entstehen.

Dabei ist zu beachten, daß die Addition von HX auch an den Carbonyl-Sauerstoff des VFA erfolgen kann. Die damit entstehenden Nebenprodukte limitieren die Ausbeute an OVFA. Erfolgt die Addition von HX an die Vinyl-Gruppe, entsteht analog der Addition des Initiators wiederum eine Spezies, die nicht in der Lage ist, weiteres Monomer zu addieren. Aber auch jetzt kann der Amid-Wasserstoff auf ein weiteres VFA übertragen werden (Reaktion C in Abb. 64). Damit entsteht eine aktive Spezies, die nach Anlagerung von Monomer OVFA mit Methyl-Kopfgruppen bildet. Da die Ausbildung der aktiven Spezies A untrennbar mit der Ausbildung der aktiven Spezies B verbunden ist, wird im Falle von Iod oder Brom als Initiator die Endgruppen-Funktionalität automatisch limitiert. Dieser Übertragungsprozeß setzt sich ad infinitum fort und ist damit bestimmend für den Reaktionsmechanismus. Wird der Übertragungsprozeß unterdrückt, dann wird die Reaktion ineffektiv, d. h. Ausbeute und DP sinken. Dies wurde z. B. in Et₂O als Lösemittel beobachtet.

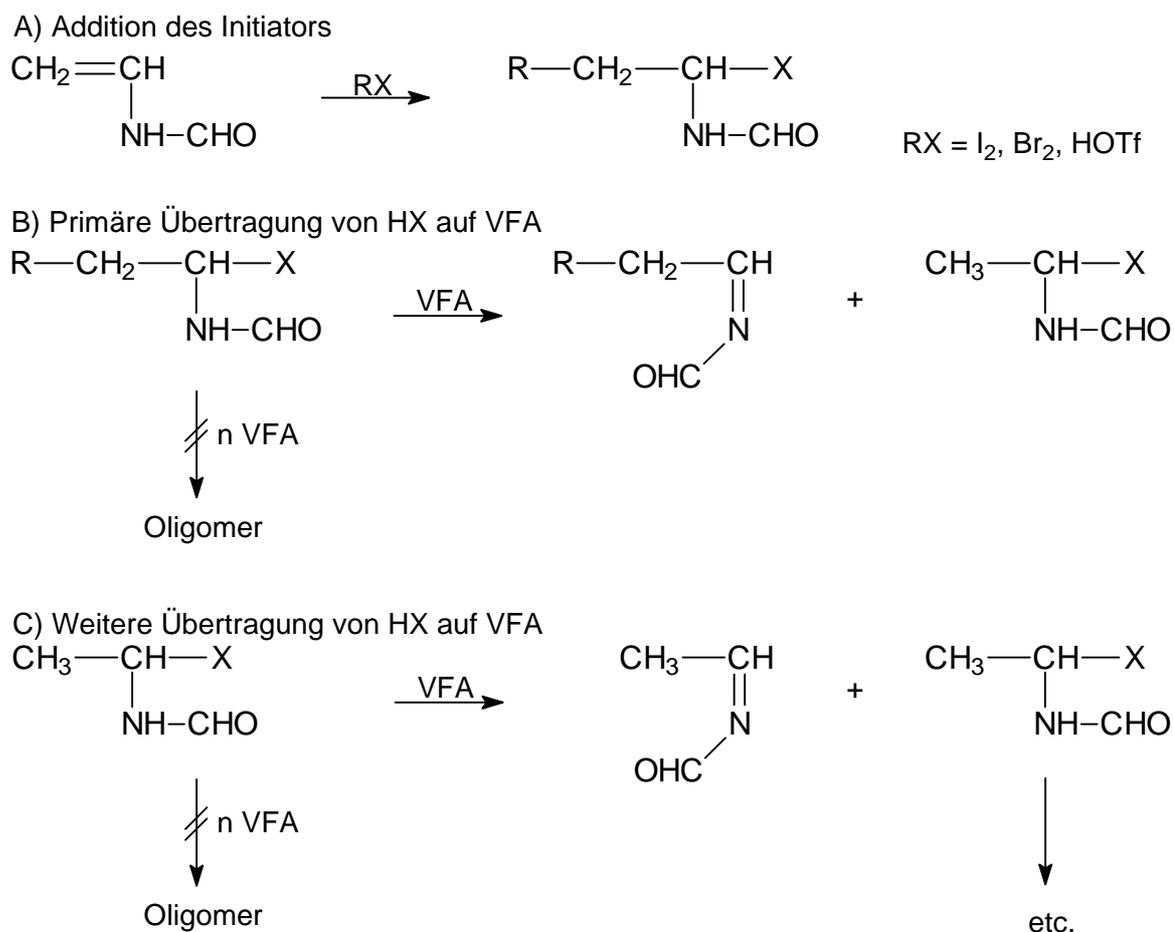


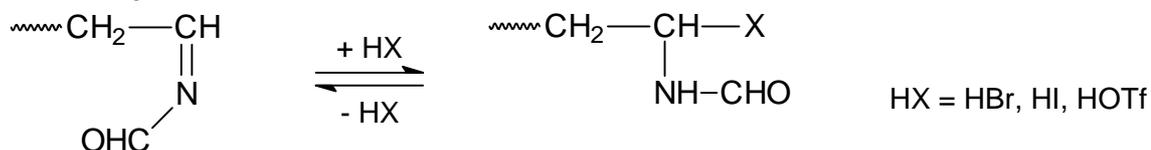
Abb. 64: Addition des Initiators an die Vinyl-Gruppe des N-Vinylformamids sowie Abspaltung und Übertragung von HX

Die Oligomerisation von VFA erfolgt damit in Gegenwart von permanent generierter und wieder an das Monomer oder das aktive Zentrum addierender HX. Dabei steht das aktive Kettenende im Gleichgewicht mit der inaktiven Form, die durch Addition von HX an die N-Formyl-imin-Struktur gebildet wird (Reaktion A in Abb. 65). Das Kettenwachstum erfolgt dann über den in Abb. 61 dargestellten cyclischen Übergangszustand.

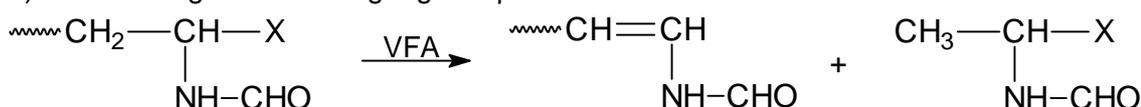
Daneben können aber zu gewissen Anteilen aus der inaktiven Form β -Protonen abgespalten und auf VFA übertragen werden (Reaktion B in Abb. 65). Diese Reaktion ist für kationische Polymerisationen bekannt und führt zu den beobachteten OVFA mit olefinischen Endgruppen. Im Gegensatz zu der reversiblen Abspaltung des Amid-Wasserstoffs ist diese Reaktion offensichtlich irreversibel. Auch durch diese Protonenübertragung können Ketten gestartet werden, die zu OVFA mit Methyl-Kopfgruppen führen. Gleichmaßen können die olefinischen Endgruppen durch Tautomerisierung des aktiven Kettenendes entstehen (Reaktion C in Abb. 65). Die Behandlung der inaktiven Spezies mit Methanol führt zu OVFA

mit Methoxy-Endgruppen (Reaktion D in Abb. 65). Auch diese Endgruppen wurden im Oligomer nachgewiesen.

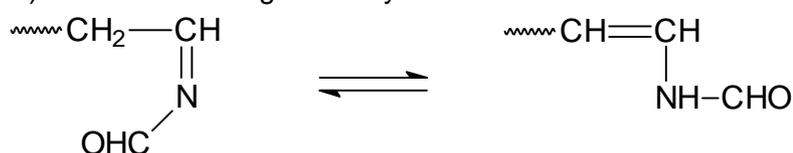
A) Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies



B) Eliminierung und Übertragung des β -Wasserstoffs



C) Tautomerisierung N-Formyl-imin/Enamid



D) Abbruch mit Methanol

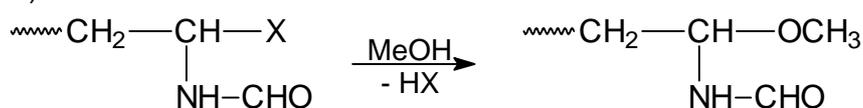


Abb. 65: Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies, Tautomerisierung der aktiven Spezies zum N-Formyl-enamin sowie Protonenübertragung und Methanolyse ausgehend von der inaktiven Spezies

Dieser neue Polymerisationsmechanismus, verlaufend über einen cyclischen Übergangszustand bei der Wachstumsreaktion, erklärt auch, wieso OVFA stets ohne Fehlstellen im Polymerrückgrat erhalten wurden. Auch die Tatsache, daß nie Copolymere erhalten wurden, kann jetzt zwanglos erklärt werden. Keines der verwendeten Comonomere kann diesen cyclischen Übergangszustand eingehen. Auch der Einfluß des Monomer/Initiator-Verhältnisses auf die Ausbeute von OVFA stützt den neuen Mechanismus. Bei sehr hohen Monomer/Initiator-Verhältnissen werden im ersten Schritt zuwenig Protonen übertragen, um genug aktive Zentren zu generieren. Bei zu niedrigen Monomer/Initiator-Verhältnissen wird im ersten Schritt schon zuviel Monomer verbraucht, so daß beim weiteren Reaktionsverlauf kein VFA zur Generation neuer aktiver Zentren zur Verfügung steht. Die für die Oligomerisation von VFA notwendige permanente Übertragung von HX wird somit nur bei optimalen und damit mittleren Monomer/Initiator-Verhältnissen garantiert.

Die aktive Spezies befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit inaktiven Spezies. Die Konzentration der aktiven Spezies ist dabei sehr niedrig, die reaktiven N-Formyl-imin-Intermediate können deshalb nicht direkt beobachtet werden. Durch das Verhältnis der Geschwindigkeit Aktivierung/Desaktivierung zu der Wachstumsgeschwindigkeit wird die erreichte Molmasse bestimmt. Inaktive Spezies werden durch Tautomerisierung (Abb. 65C, k_{tau}) und durch HX-Addition (Abb. 65A, k_{desakt}) gebildet. Damit sind die k_{tau}/k_p und die k_{desakt}/k_p Werte die bestimmenden Konstanten zur Kontrolle der Molmasse und nicht das eingesetzte Monomer/Initiator-Verhältnis.

In Tab. 21 sind zusammenfassend alle Argumente für den dargestellten Reaktionsablauf im Vergleich zum Modell einer kationischen Polymerisation dargelegt. Der neu vorgeschlagene Mechanismus zur Oligomerisation von VFA erklärt alle experimentellen Details. Besonders die Argumente 1., 3., 4. und 7. in Tab. 21 sind im Einklang mit diesem Mechanismus und nicht mit der Vorstellung von kationischen Kettenträgern vereinbar. Auch der Einfluß der Reaktionstemperatur auf Ausbeute, DP und Kopfgruppen-Funktionalität spricht nicht gegen den neuen Mechanismus. Auch En-Reaktionen verlaufen bevorzugt bei erhöhten Temperaturen (für klassische En-Reaktionen werden Temperaturen von über 400 K angegeben^{90a}, allerdings ist das Temperaturspektrum sehr weit und vom Enophil, der En-Verbindung, vom Lösemittel und nicht zuletzt vom Katalysator abhängig). Der schon im Kap. 3.5.1 für den kationischen Mechanismus diskutierte gegenläufige Temperatureinfluß auf C-C-Knüpfung und Übertragungsreaktion kann auch hier eintreten.

Die Oligomerisation von VFA wird von drei Reaktionsschritten bestimmt: der klassischen kationischen Initiierung, der Eliminierung und Übertragung von HX unter Ausbildung einer N-Formyl-imin-Struktur sowie dem Wachstum über einen nicht ionischen, cyclischen Übergangszustand. Limitierend auf die Ausbeute, den Polymerisationsgrad und die Kopfgruppen-Funktionalität wirkt sich dabei die systembedingte Präsenz von Protonenübertragungsreaktionen aus. Besonders problematisch ist dabei, daß die Übertragung auch zu den Hetero-Atomen des VFA erfolgen kann. Durch die somit gebildeten niedermolekularen Nebenprodukte geht ein Teil des Monomeren für die Bildung von OVFA verloren. Dadurch konnten trotz weiter Variation der Reaktionsparameter nur maximal 50 % Ausbeute an OVFA erhalten werden.

Tab. 21: Argumente für und gegen einen kationischen oder nicht-ionischen Wachstumsmechanismus für die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid; Symbole: - Ergebnis spricht gegen diesen Mechanismus, 0 kein spezieller Hinweis auf diesen Mechanismus ableitbar, + Hinweis auf diesen Mechanismus, ++ sehr starker Hinweis auf diesen Mechanismus

Experimentelles Ergebnis	Aktive Spezies	
	Kat-ionisch	Nicht-ionisch
1. Die kationisch induzierte Oligomerisation ist nur bei sekundären N-Vinylamiden möglich, nicht bei tertiären.	-	++
2. Das am Amid-Stickstoff gebundene Deuterium beim VFA-D wurde nach der Oligomerisation in den Methyl-Kopfgruppen gefunden.	0	+
3. Die kationisch induzierte Oligomerisation von VFA und VAcA wird nicht durch die Nucleophilie des generierten Gegenions beeinflusst. Bei der kationisch induzierten Dimerisierung von MVFA wird ein Effekt des Gegenions beobachtet.	-	++
4. VFA copolymerisiert nicht mit Vinylethern, Styrol, NVC oder 1,3-Divinyl-imidazolidin-2-on.	-	++
5. VFA copolymerisiert nicht spontan mit TCNE.	-	+
6. Der Zusatz von AgSbF ₆ verhindert die Oligomerisation von VFA.	-	0
7. Es werden nur lineare, C-C-verknüpfte OVFA erhalten. Oligomere mit Fehlstellen oder Verzweigungen wurden nicht gefunden.	0	++
8. Unterhalb von 253 K werden keine Oligomere erhalten. Die Ausbeute steigt mit steigender Reaktionstemperatur.	0	+
9. Die Oligomerisation von VFA verläuft gut in unpolaren Lösemitteln. In hoch polaren oder stark ionisierenden Lösemitteln wird die Oligomerisation verhindert.	0	+
10. Ausbeute, mittlerer Polymerisationsgrad und Kopfgruppen-Funktionalität der OVFA werden signifikant durch die Reaktionstemperatur beeinflusst.	+	?
11. Der mittlere Polymerisationsgrad von VFA wird nicht von dem Monomer/Initiator-Verhältnis beeinflusst.	-	+
12. Die höchsten Ausbeuten an OVFA werden bei mittleren Monomer/Initiator-Verhältnissen erzielt.	-	+

3.5.3 Ausblick

Der vorgeschlagene Mechanismus zur Oligomerisation von VFA wird von allen experimentellen Ergebnissen gestützt. Allerdings wurden die Existenz der N-Formyl-imin-Intermediate und des cyclischen Übergangszustandes bei der Oligomerisation nicht direkt nachgewiesen.

Ein experimenteller Nachweis der NH-Abspaltung unter Ausbildung der N-Formyl-imin-Struktur könnte wie folgt im NMR-Maßstab gestaltet werden: N-(1,2-Dibromethyl)-formamid kann leicht aus Brom und VFA bei 193 K synthetisiert werden. Diese Spezies sollte nach dem vorgeschlagenen Mechanismus die Oligomerisation von VFA nicht initiieren, sondern HBr übertragen. Die Protonenübertragung kann auf sogenannte Protonenschwämme erfolgen. Das dabei gebildete N-(2-Bromethenyliden)-formamid ist NMR-spektroskopisch von dem N-(2-Bromethylen)-formamid, welches durch die in Konkurrenz auftretende β -H-Eliminierung gebildet werden kann, zu unterscheiden (Abb. 66).

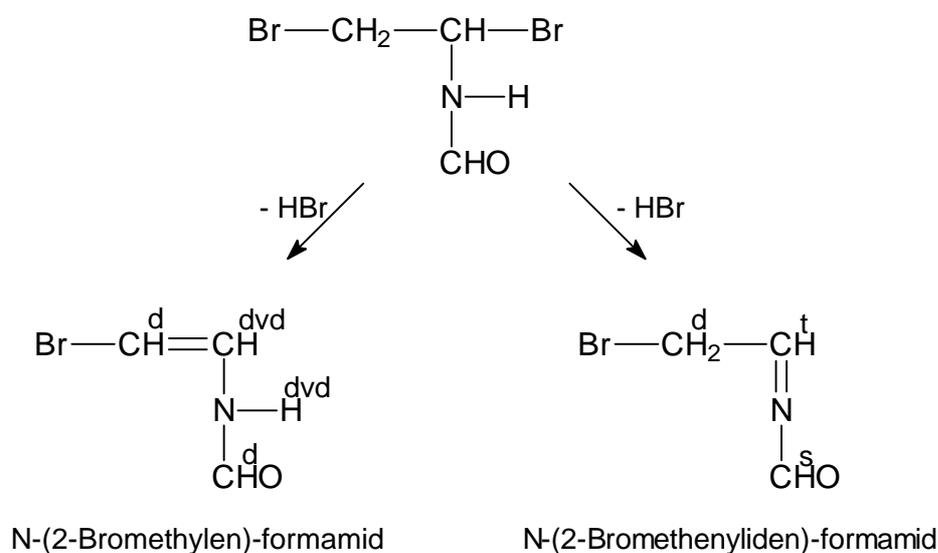


Abb. 66: Die beiden möglichen Produkte bei der Abspaltung von HBr aus N-1,2-Dibromethylformamid mit zu erwartenden Aufspaltungsmustern im ^1H -NMR-Spektrum (s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, dvd = Duplett vom Duplett)

Sollte ein Produktgemisch der beiden Eliminierungsprodukte entstehen, kann damit der Anteil der NH-Eliminierung quantifiziert werden. Die experimentelle Durchführung dieses vorgeschlagenen Versuches muß natürlich noch entsprechend optimiert werden. Die Br-CH₂-Gruppe kann zum Beispiel einen negativen Einfluß auf eine saubere NH-Eliminierung haben.

Auch die Wahl des Protonenschwammes (Löslichkeit, eventuell störende Signale im NMR) ist nicht trivial.

Aus dem vorgeschlagenen Mechanismus ergibt sich auch, daß typische Enophile aber auch Azomethine und analoge Verbindungen direkt die Oligomerisation von VFA initiieren sollten. Solche Verbindungen könnten zum Beispiel 3,4-Dihydropyrrol-2-on, 3,4-Dihydropyridin-2-on und verschiedene N-Alkyliden-amide sein (Abb. 67). N-Ethyliden-benzamid⁹⁶ ist das einfachste bekannte Derivat der vorgeschlagenen aktiven Spezies. Eine Initiierung der Oligomerisation von VFA mit einer dieser Verbindungen wäre ein direkter Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus.

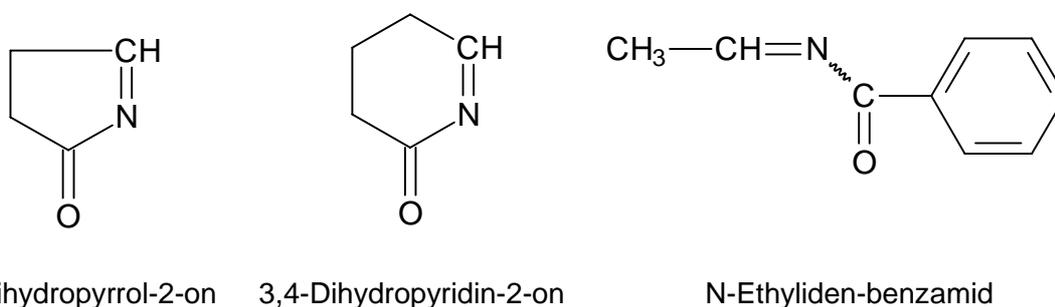


Abb. 67: Mögliche nicht-ionische Initiatoren der Oligomerisation von N-Vinylformamid

Die Oligomerisation könnte dabei ohne die Gegenwart von HX und damit wesentlich effektiver ablaufen. Aus der Möglichkeit, die Oligomerisation von VFA mit nicht kationischen Initiatoren zu initiieren, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Einführung von Kopfgruppen-Funktionalitäten in die Oligomere. Weiterhin muß die Variation der Reaktionsparameter unter ganz anderen Gesichtspunkten erfolgen als unter der Optimierung der kationischen Polymerisation. So laufen En-Reaktionen bevorzugt bei höheren Temperaturen ab als für kationische Polymerisationen üblicherweise verwendet.

Der direkte experimentelle Nachweis des vorgeschlagenen Mechanismus und eine darauf hin zu erfolgende Optimierung der Oligomerisation von VFA bieten genug Raum für weitere experimentelle Arbeit. Darüber hinaus ist noch zu überlegen, ob nicht durch eine „Erzwingung“ von kationischen Spezies, z.B. durch den Zusatz von AgSbF_6 , eine Oligomerisation auch von tertiären N-Vinylamiden möglich ist. Die Tatsache, daß MVFA offensichtlich über eine kationische Zwischenstufe dimerisiert, bietet dabei einen ersten Anhaltspunkt. Die Komplexierung des kationischen Zentrums durch den Carbonyl-Sauerstoff der vorhergehenden Einheit müßte dabei durch entsprechende Zusätze verhindert werden.

Abschließend bleibt zu bemerken, daß die synthetisierten OVFA nach der Hydrolyse zum Oligo(vinylamin) (OVAm) interessante aminofunktionalisierte Oligomere darstellen. Erste

Ergebnisse zu Synthese und Anwendung von OVAm wurden bereits publiziert. Das Manuskript ist im Anhang (Kap. 7.2) beigefügt.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt Versuche zur kationisch induzierten Oligomerisation von N-Vinylformamid (VFA).

Quantenchemische Berechnungen zur Umsetzung von VFA mit protonierten VFA als Modell für ein kationisches Wachstum zeigten, daß die Addition an die Vinyl-Gruppe thermodynamisch und die Addition an den Carbonyl-Sauerstoff kinetisch kontrolliert sind. Die Addition an den Amid-Stickstoff ist sowohl thermodynamisch als auch kinetisch nicht bevorzugt und kann deshalb vernachlässigt werden. Die Umsetzung von VFA mit Elektrophilen über kationische Zwischenstufen wird nach den theoretischen Voraussagen zu komplexen Stoffgemischen führen, die Polymerisation mit kationisch aktiven Wachstumsspezies sollte zu Polymeren mit Heteroatomen im Polymerrückgrat führen.

Die Umsetzung von VFA mit Iod, Brom, Trifluoromethansulfonsäure und Trifluoromethansulfonsäure-trimethylsilylester führt zu linearen Oligomeren mit mittleren Polymerisationsgraden zwischen 5 und 15. Im Falle von Iod oder Brom als Initiator werden Oligomere mit Iodmethylen bzw. Brommethylen-Kopfgruppen erhalten. TCNE und andere Elektronenakzeptoren reagieren mit VFA zu einem komplexen Stoffgemisch. Eine aufgrund der elektronischen Struktur der Monomere zu erwartende spontane Copolymerisation wurde nicht beobachtet.

Die höchsten Ausbeuten, mittleren Polymerisationsgrade und Kopfgruppen-Funktionalitäten wurden in unpolaren Lösemitteln mit niedrigen Donorzahlen erzielt. Optimale Ergebnisse wurden in Toluol erreicht, welches für alle anderen Versuche verwendet wurde. Lösemittel mit hohen Gesamtpolaritäten oder hohen Donizitäten, sowie ionisierend wirkende Lösemittel verhindern eine Oligomerisation von VFA.

Unterhalb 253 K wurden keine Oligomere erhalten. Mit steigender Temperatur wurden ansteigende Ausbeuten an Oligo(N-vinylformamid) (OVFA) erhalten. Allerdings nahmen mit steigender Temperatur der mittlere Polymerisationsgrad und die Kopfgruppen-Funktionalität ab. Die Struktur der Oligomere blieb im untersuchten Temperaturbereich unverändert. Bei einer gegebenen Temperatur hatte der Initiator und damit das zu generierende Gegenion

keinen Einfluß auf die Oligomerisation. Dies ist mit einem kationischen Wachstumsmechanismus nicht vereinbar.

Die erreichten Polymerisationsgrade waren unabhängig vom eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis und lagen weit unter den theoretisch berechneten Werten für eine übertragungsfreie Polymerisation. Die Analyse der OVFA zeigt, daß ein großer Anteil der Ketten durch Protonenübertragung zum Monomer gestartet wurde. Diese Übertragungsreaktionen sind bei der Oligomerisation von VFA dominierend. Die Oligomerisation von N-Deutero-N-vinylformamid ergab, daß nicht nur die β -H-Eliminierung, sondern auch der Amid-Wasserstoff an der Übertragung beteiligt ist. Dies kann nur unter Ausbildung einer N-Formyl-imin-Struktur erfolgen.

Versuche zur Polymerisation substituierter N-Vinylamide zeigten, daß die Möglichkeit dieser NH-Eliminierung entscheidend für die Fähigkeit der Monomere ist, mit kationischen Initiatoren Oligomere zu bilden. Nur von den sekundären N-Vinylamiden VFA und N-Vinylacetamid konnten Oligomere erhalten werden. N-Methyl-N-vinylformamid bildete mit Trifluoromethansulfonsäure und Trifluoromethansulfonsäure-trimethylsilylester und Iod ein dimeres Produkt.

Es wird ein Polymerisationsmechanismus vorgeschlagen, der die Addition des Initiators an die Vinyl-Gruppe von VFA mit nachfolgender Übertragung von HX auf ein weiteres VFA unter Ausbildung der N-Formyl-imin-Struktur beinhaltet. Diese Übertragung läuft permanent ab und bestimmt den Polymerisationsmechanismus. Das Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung von VFA an das aktive Kettenende mit N-Formyl-imin-Struktur. Die Wachstumsreaktion verläuft dabei analog der En-Reaktion über einen cyclischen, nicht-ionischen Übergangszustand. Die kationisch initiierte Dimerisierung von N-Methyl-N-vinylformamid verläuft im Gegensatz dazu über eine echte kationische Zwischenstufe.

Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt im Gegensatz zur Annahme eines klassischen kationischen Wachstums alle experimentellen Ergebnisse. Abschließend werden Experimente zum Nachweis des neuen Polymerisationsmechanismus vorgeschlagen und Perspektiven für weitere Arbeiten diskutiert.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Geräte

5.1.1 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 300 MHz, die ^2H -NMR-Spektren bei 46 MHz und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75 MHz mit einem Breitband-FT-Spektrometer Gemini 300 der Firma VARIAN aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die als interne Standards verwendeten Signale der Lösemittel (Tab. 22).

Tab. 22: Chemische Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösemittel

Lösemittel	chemische Verschiebung (δ in ppm {Multiplizität})		
	^1H	^1H (Wasser)	^{13}C
D_2O	4.82 {1}	-	-
DMSO-d_6	2.50 {5}	3.32 {br}	39.43 {7}
CD_2Cl_2	5.31 {3}	1.52 {1}	53.80 {5}
MD_3OD	3.30 {5}, 4.84 {1}	-	49.05 {5}
CD_3NO_2	4.33 {5}	-	62.81 {7}
CDCl_3	7.25 {1}	1.54 {br}	77.00 {3}
Aceton-d_6	2.05 {5}	2.85 {br}	20.83 {7}
CD_3CN	1.94 {5}	2.16 {1}	1.27 {7}, 118.10 {1}
C_6D_6	7.15 {1}	0,50 {1}	128.70 {3}

Die Kopplungskonstanten wurden unter der vereinfachten Annahme bestimmt, daß es sich um Spektren erster Ordnung handelt. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit FELIX for windows, Version 1.02.

5.1.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer FTS 165 von BioRad aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen KBr-Preßlingen gemessen. Feste Proben wurden mit einem Aufsatz für diffuse Reflexion (DRIFT) vermessen. Als Referenzsubstanz diente KBr. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm WIN-IR von BioRad.

5.1.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Anlage bestand aus einer Säulenkombination TSK PW-XL 3000 und TSK PW-XL 4000 und einem UV-Detektor GILSON Typ 116 (212 nm). Als Eluent wurde Wasser/Acetonitril (9:1) mit einer Flußrate von 0.5 ml/min verwendet. Die Messung erfolgte bei 23 °C. Die Kalibrierung erfolgte mit Poly(vinylpyrrolidon) Standards.

5.1.4 MALDI-TOF-MS

MALDI-TOF-MS wurden an einem Biflex-Gerät der Firma BRUKER FRANZEN GmbH, Bremen, ausgerüstet mit einem Stickstofflaser und einem linearen Massenanalyser, aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 30.0 kV. Als Matrix wurden 50.0 mg/ml Indolacrylsäure in Methanol verwendet. Die Konzentration des Analyten war 10.0 mg/ml in Wasser. Die Kationisierung erfolgte mit Natrium oder Kalium.

5.1.5 Elementaranalysen

Die C-H-N-Analysen wurden mit einem Vario EL von der Elementar GmbH angefertigt. Halogengehalte im Oligomer wurden potentiometrisch nach SCHÖNINGER bestimmt.

5.1.6 *Thermogravimetrie*

Die Thermogravimetrie und Differential-Thermogravimetrie wurde an einem TG A7 von PERKIN-ELMER durchgeführt.

5.2 Chemikalien

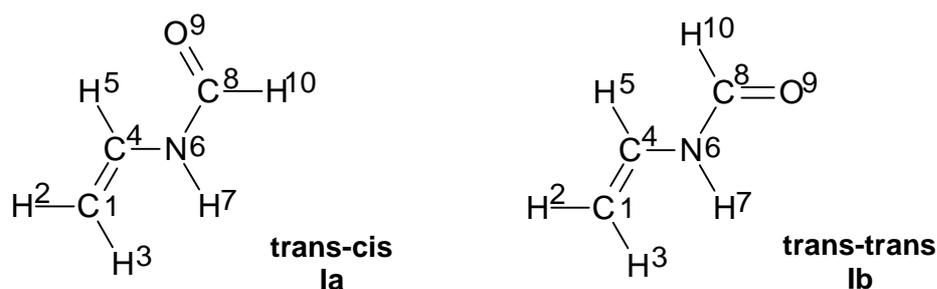
5.2.1 Lösemittel

Wenn nicht anders vermerkt, stammten alle Lösesmittel aus Hochschullieferungen der chemischen Industrie.

Acetonitril wurde mehrmals über P_2O_5 im Argonstrom refluxiert, dabei wurde das Trockenmittel so oft gewechselt, bis das Acetonitril farblos blieb. Dann wurde abdestilliert, das Destillat mit Kaliumcarbonat versetzt, wiederum abdestilliert und anschließend nochmals über eine Kolonne fraktioniert. Die mittlere Fraktion wurde in einem Schlenkgefäß gesammelt und unter Argon aufbewahrt. Aceton wurde über Molsieb A4 aufbewahrt und ohne weitere Reinigung verwandt. Methanol wurde über eine Kolonne fraktioniert und über Molsieb A4 aufbewahrt. Toluol und n-Hexan wurden über Natrium-Draht refluxiert und unmittelbar vor Verwendung destilliert. Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan wurden über Calciumhydrid refluxiert und unmittelbar vor Verwendung destilliert. Diethylether wurde über NaOH-Plätzchen vorgetrocknet, dekantiert, mehrmals über Natriumdraht refluxiert und unmittelbar vor Verwendung destilliert. 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol wurde über Molsieb getrocknet. Dimethylformamid wurde azeotrop destilliert und anschließend über eine Kolonne fraktioniert⁹⁷.

5.2.2 Monomere

a) N-Vinylformamid: VFA wurde von der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Das Monomere wurde analog dem Dimethylformamid azeotrop destilliert und anschließend über eine Kolonne fraktioniert. Die mittlere Fraktion wurde unter Argon in einem Schlenkgefäß maximal eine Woche im Kühlschrank bei 253 K aufbewahrt.



n_D (293 K) = 1.4940

Sdp.: 329 K (1 kPa)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 298 K)

δ (ppm) = 4.18 (d, 3J = 8.7 Hz, **Ib/H2**), 4.35 (d, 3J = 8.8 Hz, **Ia/H2**), 4.51 (d, 3J = 15.4 Hz, **Ib/H3**), 4.67 (d, 3J = 16.0 Hz, **Ia/H3**), 6.62 (dvd, 3J = 15.4 Hz, 3J = 8.7 Hz, **Ib/H5**), 6.84 (dvd, 3J = 16.0 Hz, 3J = 8.8 Hz, **Ia/H5**), 8.00 (s, **Ia/H10**), 8.25 (d, 3J = 10.9 Hz, **Ib/H10**) und 9.92 (br, **Ia/H7** und **Ib/H7**); Verhältnis der Isomere: 74.5 % **Ia** und 26.5 % **Ib**

$^1\text{H-NMR}$ (CD $_2$ Cl $_2$, 213 K)

δ (ppm) = 4.35 (d, 3J = 8.6 Hz, **Ib/H2**), 4.45 (d, J = 8.8 Hz, **Ia/H2**), 4.61 (d, 3J = 15.5 Hz, **Ib/H3**), 4.72 (d, 3J = 15.9 Hz, **Ia/H3**), 6.56 (dvdvd, 3J = 15.5 Hz, 3J = 11.0 Hz, 3J = 8.7 Hz, **Ib/H5**), 6.94 (dvdvd, 3J = 16.0 Hz, 3J = 10.9 Hz, 3J = 8.8 Hz, **Ia/H5**), 8.25 (s, **Ia/H10**), 8.25 (d, 3J = 11.3 Hz, **Ib/H10**), 9.65 (d, 3J = 11.0 Hz, **Ia/H7**) und 9.90 (t, 3J = 10.9 Hz, **Ib/H7**); Verhältnis der Isomere: 69.3 % **Ia** und 31.7 % **Ib**

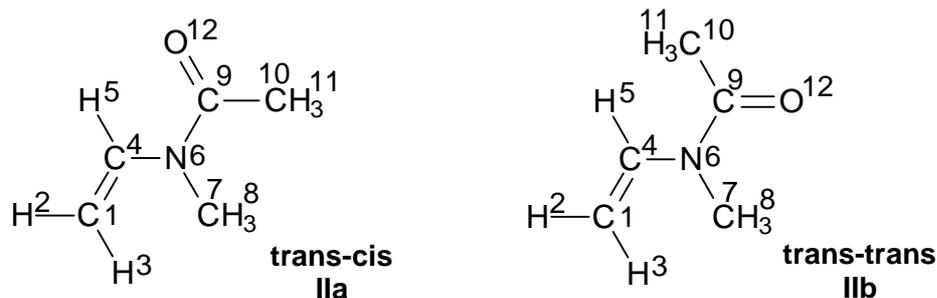
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 298 K)

δ (ppm) = 95.26, 97.37 (**Ia/C1** und **Ib/C1**), 27.45, 131.24 (**Ia/C4** und **Ib/C4**), 159.75 und 164.34 (**Ia/C8** und **Ib/C8**); Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde durch ein DEPT-Experiment gesichert.

IR (Film)

ν (cm $^{-1}$) = 3266, 3155 (NH-Valenz), 3032, 2882 (CH-Valenz), 1678, 1646 (CO-Valenz), 1515 (NH-Deform.), 1385 (CH-Deform.) und 1246 cm $^{-1}$ (C-N-Valenz)

b) N-Methyl-N-vinylacetamid: MVAcA von FLUCA und wurde analog dem VFA getrocknet und vor Verwendung destilliert.



n_D (293 K) = 1.4830

Sdp.: 347 K (1 kPa)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 2.14 (s, **IIa/H11**), 2.15 (s, **IIb/H11**), 2.93 (s, **IIb/H8**), 3.03 (s, **IIa/H8**), 4.27 (d, $^3J = 8.9$ Hz, **IIb/H2**), 4.31 (d, $^3J = 9.4$ Hz, **IIa/H2**), 4.43 (d, $^3J = 15.1$ Hz, **IIb/H3**), 4.46 (d, $^3J = 16.2$ Hz, **IIa/H3**), 7.02 (dvd, $^3J = 15.1$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, **IIb/H5**) und 7.37 (dvd, $^3J = 16.2$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, **IIa/H5**); Verhältnis der Isomere: 65.9 % **IIb** und 34.1 % **IIa**

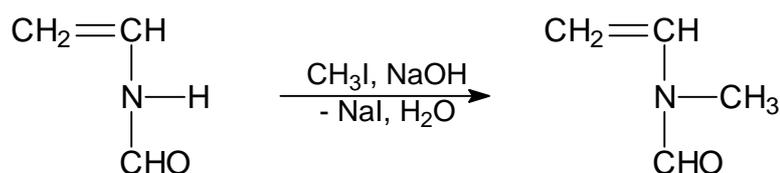
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 21.62, 22.43 (**IIa/C10** und **IIb/C10**), 27.83, 31.79 (**IIa/C7** und **IIb/C7**), 92.46, 92.59 (**IIa/C1** und **IIb/C1**), 132.19, 135.07 (**IIa/C4** und **IIb/C4**), 168.61 und 168.73 (**IIa/C9** und **IIb/C9**); Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde durch ein DEPT-Experiment gesichert.

IR (Film)

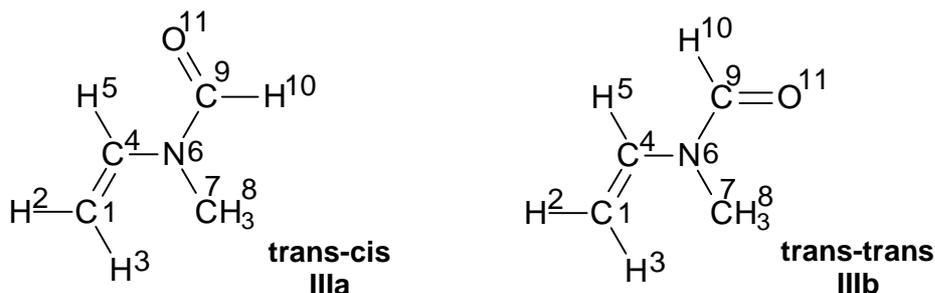
ν (cm^{-1}) = 3116, 3013, 2958 (CH-Valenz), 1674, 1623 (CO-Valenz), 1414, 1376, 1335 (CH-Deform.), 1156 und 1038 (C-N-Valenz)

c) *N-Methyl-N-vinylformamid*: MVFA wurde analog einer Literatur-Vorschrift hergestellt^{11a}.



Zu einem Gemisch von 35.5 g (0.5 mol) VFA und 78.0 g (0.55 mol) Iodmethan wurden 28 g (0.7 mol) NaOH in 28 ml Wasser (50 %) innerhalb von 3 h getropft. Dabei wurde die

Temperatur im Reaktionsgefäß durch vorsichtige Kühlung mit Eiswasser bei 293 K gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch drei weitere Stunden gerührt. Danach wurde die gelb-orange gefärbte wäßrige Phase von dem ausgefallenen NaI abfiltriert und solange mit je 20.0 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, bis die organische Phase farblos blieb. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde das Dichlormethan und überschüssiges Iodmethan bei Normaldruck abdestilliert und der braune ölige Rückstand bei 0.5 kPa über eine Kolonne fraktioniert.



Ausbeute: 17,4 g (40.1 % d. Th.)

Sdp. (0.5 kPa): 299 K

n_D (293 K) = 1.4820

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 2.88 (s, **IIIb/H8**), 3.00 (s, **IIIa/H8**), 4.34 (d, $^3J = 9.0$ Hz, **IIIb/H2**), 4.46 (d, $^3J = 9.2$ Hz, **IIIa/H2**), 4.53 (d, $^3J = 15.9$ Hz, **IIIb/H3**), 4.59 (d, $^3J = \text{ca. } 16.0$ Hz (Signale teilweise überlagert), **IIIa/H3**), 6.93 (dvd, $^3J = 15.5$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, **IIIb/H5**), 7.19 (dvd, $^3J = 16.0$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, **IIIa/H5**), 8.14 (s, **IIIa/H10**) und 8.40 (s, **IIIb/H10**); Verhältnis der Isomere: 75.6 % **IIIb** und 24.4 % **IIIa**

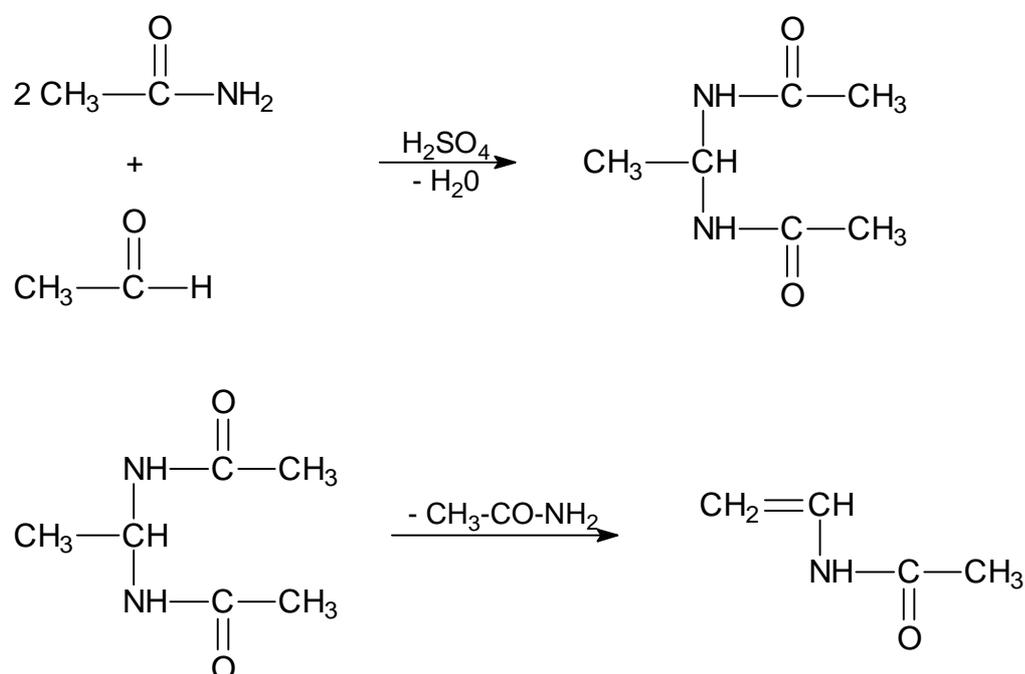
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 25.80, 31.56 (**IIIa/C7** und **IIIb/C7**), 92.10, 94.17 (**IIIa/C1** und **IIIb/C1**), 129.60, 134.89 (**IIIa/C4** und **IIIb/C4**), 161.33 und 162.65 (**IIIa/C9** und **IIIb/C9**); Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde durch ein DEPT-Experiment gesichert.

IR (Film)

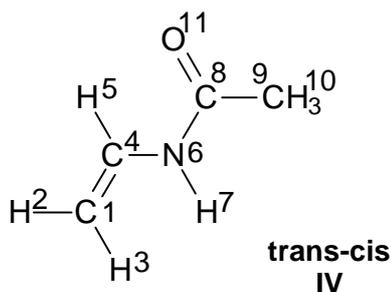
ν (cm^{-1}) = 2966, 2888 (CH-Valenz), 1691, 1631 (CO-Valenz), 1356 (CH-Deform.), 1271 und 1085 (C-N-Valenz)

d) *N-Vinylacetamid*: VAcA wurde analog einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert⁹⁸.



Zu 53.2 g (0.9 mol) Acetamid wurden unter heftigem Rühren 1.24 ml 6M Schwefelsäure und 13.4 g (0.3 mol) Acetaldehyd (Trockeneiskühler) gegeben. Die Mischung wurde mit einem auf 373 K vorgeheizten Ölbad erwärmt. Nach 10 min war die Mischung homogen, die Innentemperatur betrug 353 K. Nach 90 min Rühren bei 363 – 373 K wurden 6.0 g Calciumcarbonat und 3.0 g Celite 503TM zugegeben. Die Kristallisation des Ethylenbisamides setzte sofort ein, erkennbar am Ansteigen der Innentemperatur auf 381 K und dem Erstarren der Masse. Der Trockeneiskühler wurde gegen einen Luftkühler ausgetauscht und der Druck im Reaktionsgefäß auf 4 kPa abgesenkt. Zur thermischen Spaltung des Ethylenbisamides wurde die Temperatur des Ölbad auf 493 K angehoben. Zuerst destillierte Wasser und nicht umgesetztes Acetamid ab. Nach Absenken des Druckes auf 1 kPa ging VAcA gemeinsam mit dem abgespaltenen Acetamid und wenig nicht umgesetzten Ethylenbisamid bei 403 – 411 K als orange, halbkristalline Masse über, die mittels einem Heißluftgebläse abgeschmolzen wurde. Die Trennung der Reaktionsprodukte war schwierig und mit einer teilweisen Zersetzung des VAcA verbunden.

Unmittelbar vor der Verwendung des VAcA wurde das Rohprodukt über eine Flush-Säule aufgetrennt (KG 60, Laufmittel: Ethylacetat). Dabei wurde als 1. Fraktion VacA in Form weißer Kristalle erhalten, während die Nebenprodukte auf der Säule verblieben. Die Reinheit des erhaltenen VAcA wurde mittels DC [t_R (VAcA) = 0.5] kontrolliert.



Smp.: 323 K (Lit.: 328 K)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 1.88 (s, **H10**), 4.23 (d, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, **H2**), 4.56 (d, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, **H3**), 6.79 (dvdvd, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, $^3\text{J} = 10.3$ Hz, $^3\text{J} = 8.9$ Hz, **H5**) und 9.88 (br, **H7**)

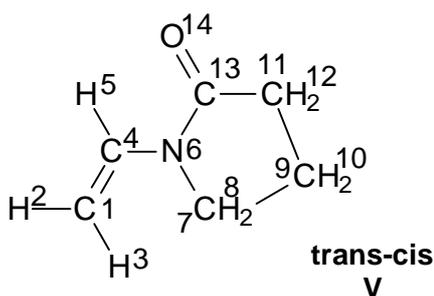
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 22.51 (**C9**), 93.96 (**C1**), 129.34 (**C4**) und 167.27 (**C8**); Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde durch ein DEPT-Experiment gesichert.

IR (DRIFT)

ν (cm^{-1}) = 3287 (NH-Valenz), 3052, 2813, 2679 (CH-Valenz), 1700 (CO-Valenz), 1530 (NH-Deform.), 1289 (CH-Deform.), 1202 und 1038 (C-N- und C-C-Valenz)

e) N-Vinylpyrrolidon: VP wurde von ALDRICH in einer Reinheitsklasse von 99⁺ bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.



$^1\text{H-NMR}$ (CD $_2$ Cl $_2$)

δ (ppm) = 2.03 (m, **H10**), 2.37 (t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, **H12**), 3.43 (t, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, **H8**), 4.33 (d, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, **H3**), 4.35 (d, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, **H2**) und 6.99 (dvd, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, **H5**)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 2.50 (m, **H10**, Überlagerung mit Lösemittelsignal), 2.85 (t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, **H12**),
3.92 (t, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, **H8**), 4.85 (d, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, **H2**), 4.87 (d, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, **H3**) und
7.44 (dvd, $^3\text{J} = 16.0$ Hz, $^3\text{J} = 9.0$ Hz, **H5**)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD $_2$ Cl $_2$)

δ (ppm) = 17.53 (**C9**), 31.37 (**C11**), 44.61 (**C7**), 93.67 (**C1**), 129.53 (**C4**) und 173.19 (**C13**);
Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quaternären
Kohlenstoffen wurde durch ein DEPT-Experiment gesichert.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6)

δ (ppm) = 16.69 (**C9**), 30.48 (**C11**), 43.81 (**C7**), 93.17 (**C1**), 128.90 (**C4**) und 172.34 (**C13**)

IR (DRIFT)

ν (cm $^{-1}$) = 3111 2977, 2887 (CH-Valenz), 1708, 1630 (CO-Valenz), 1426, 1389, 1331 (CH-
Deform.), 1283 und 1044 (C-N- und C-C-Valenz)

5.2.3 Weitere Chemikalien

TCNE wurde zweimal sublimiert und anschließend unter Argon im Kühlschrank bei 253 K aufbewahrt. Iodmethan von RIEDEL-deHAËN wurde unmittelbar vor der Verwendung im Argonstrom bei Normaldruck über eine Kolonne destilliert. Iod wurde in 99.99+ % Reinheit von ALDRICH bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Trifluoromethansulfonsäure (HOTf) und Trifluoromethansulfonsäure-trimethylsilylester (TMST) von LANCASTER wurden sofort nach Erhalt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Brom wurde zur Entfernung von Wasserspuren mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Triethylamin wurde mit etwas NaOH unter Argon am Rückfluß erhitzt, über eine Vigreux-Kolonne destilliert und unter Argon im Schlenkgefäß bei 253 K im Kühlschrank aufbewahrt.

5.3 Reaktionsvorschriften

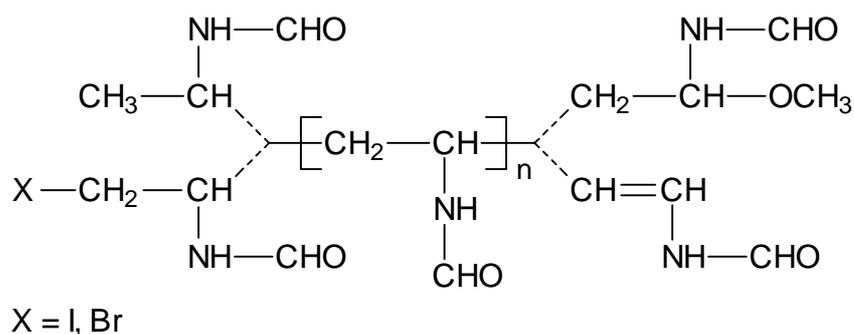
Alle Versuche wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt, um Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auszuschließen.

5.3.1 Reihenansätze

Im folgenden werden die Versuche mit standardisierten Versuchsparametern beschrieben. Angaben zum Lösemittel, zur Reaktionstemperatur und zum Monomer/Initiator-Verhältnis können den entsprechenden Kapiteln des Ergebnisteils entnommen werden.

a) Iod als Initiator: Eine dem gewünschten Monomer/Initiator-Verhältnis entsprechende Menge [7.1 mg (0.028 mmol), 14.2 mg (0.056 mmol), 35.5 mg (0.14 mmol), 71.1 mg (0.28 mmol) oder 142.1 mg (0.56 mmol)] Iod wurde in 25.0 ml des Lösemittels gelöst und auf die Reaktionstemperatur thermostatiert. Dazu wurden 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) thermostatiertes VFA gegeben ([VFA] = 1.12 mol/l). Die Farbe der Lösung veränderte sich innerhalb weniger Sekunden von violett nach braun. Nach 2-30 min trübte sich die Lösung und das Oligomer fiel aus. Das Polymerisationsgefäß wurde noch weitere 24 h thermostatiert. Nach Dekantieren des Lösemittels wurde das Rohprodukt in ca. 5.0 ml trockenem Methanol gelöst, in mehreren Portionen in jeweils 200 ml trockenem Aceton gefällt und über eine Schlenkfritte unter Argon filtriert. Nach mehrmaligem Waschen mit trockenem Aceton wurde das OVFA auf der Fritte im Vakuum vorgetrocknet und anschließend 6 h bei 333 K / 0.1 kPa getrocknet.

b) Andere Initiatoren: Für Brom, HOTf und TMST als Initiator wurden erst 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) VFA in 25.0 ml Toluol gelöst ([VFA] = 1.12 mol/l) und auf die Reaktionstemperatur thermostatiert und dann der Initiator [14.3 µl (44.8 mg, 0.28 mmol) Brom, 49.0 µl (42.0 mg, 0.28 mmol) HOTf oder 34.1 µl (62.2 mg, 0.28 mmol) TMST] mittels Microliterspritze zugegeben. Ansonsten erfolgte die weitere Behandlung wie bei Iod als Initiator.



¹H-NMR (D₂O)

δ (ppm) = 1.0 – 1.3 (-CH₃ Kopfgruppe), 1.5 – 2.3 (-CH₂- Kette), 3.1 – 3.2 (I-CH₂- Kopfgruppe) oder 3.5 – 3.8 (Br-CH₂- Kopfgruppe), 3.2 – 4.1 (-CH-_{cis} und _{trans} Kette), 4.3 – 4.6 (-OCH₃ Endgruppe), 5.3 – 5.6 (-CH= Endgruppe), 6.7 – 6.9 (=CH- Endgruppe), und 7.6 – 8.3 (-CHO Seitengruppe).

¹³H-NMR (D₂O gegen Benzen als externen Standard)

δ (ppm) = 21.0 – 24.0 (-CH₃, -CH₂-I bzw. -CH₂-Br Kopfgruppe), 39.0 – 43.4 (-CH₂- Kette), 43.4 – 45.8 (-CH- Kette), 48.6 – 52.0 (-OCH₃ Endgruppe) und 163.1 – 172.0 (-CHO Seitengruppe)

IR (DRIFT)

ν (cm⁻¹) = 3265, 3046 (NH-Valenz), 2866, 2759 (CH-Valenz), 1665 (CO-Valenz), 1533 (NH-Deform.), 1387 (CH-Deform.), 1252 (C-N-Valenz) und 1134 (C-C-Valenz)

5.3.2 Nachweis der Iodmethylen-Startgruppe

50 mg OVFA wurden in 0.4 ml D₂O eingewogen und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen (A). Danach wurden 200 μ l Pyridin zugegeben. Anschließend wurde ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (B). Dann wurde das NMR-Röhrchen bei 453 K thermostatiert. Nach 94 h wurde ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen (C).

¹H-NMR-Spektren (D₂O) von OVFA (A)

δ (ppm) = 1.0 – 1.3 (-CH₃ Kopfgruppe), 1.5 – 2.3 (-CH₂- Kette), 3.1 – 3.2 (I-CH₂- Kopfgruppe), 3.2 – 4.1 (-CH-_{cis} und _{trans} Kette), 4.3 – 4.6 (-OCH₃ Endgruppe), 5.3 – 5.6 (-CH= Endgruppe), 6.7 – 6.9 (=CH- Endgruppe) und 7.6 – 8.3 (-CHO Seitengruppe)

Veränderungen nach Zugaben von Pyridin im $^1\text{H-NMR-Spektren (D}_2\text{O)}$ von OVFA (B)

zusätzliche Signale bei δ (ppm) = 7.3 – 7.5, 7.7 – 7.9 und 8.3 – 8.6 (Aromaten-H, Pyridin)

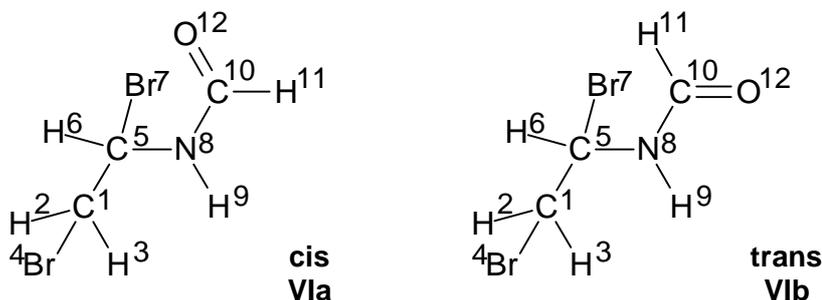
Veränderungen nach 94 h bei 453 K im $^1\text{H-NMR-Spektren (D}_2\text{O)}$ von OVFA (C)

zusätzliche Signale bei δ (ppm) = 3.47 und 3.54 ($-\text{CH}_2-\text{N}^+$)

verschwundene Signale bei δ (ppm) = 3.1 – 3.2 (I- CH_2 - Kopfgruppe)

5.3.3 Polymerisation mit *N*-(1,2-Dibromethyl)-formamid als Initiator

a) Synthese von *N*-(1,2-Dibromethyl)-formamid: 39.5 μl (40.0 mg, 0.571 mmol) VFA wurden in 0.4 ml CD_2Cl_2 gelöst und auf 193 K thermostatiert. Nach Aufnahme des $^1\text{H-NMR-Spektrens}$ des Monomeren wurden 30.0 μl (91.0 mg, 0.571 mmol) Brom zugegeben und ein weiteres $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ aufgenommen. Man erhält quantitativ *N*-(1,2-Dibromethyl)-formamid. Das Produkt zersetzte sich bei höheren Temperaturen und konnte deshalb nicht isoliert werden.



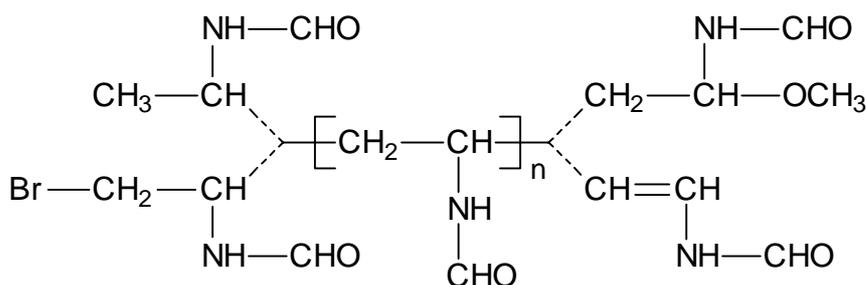
$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$

δ (ppm) = 3.96 (2 mal d, überlagert, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, **VIa/H2, H3** und **VIb/H2** und **H3**), 6.04 (m, **VIb/H6**) 6.35 (dvt, $^3\text{J} = 10.5$ Hz, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, **VIa/H6**), 7.05 (br, **VIb/H9**), 7.37 (br, **VIa/H9**), 8.30 (s, **VIa/H11**) und 8.37 (s, **VIb/H11**); Verhältnis der Isomere: 86.2 % **VIa** und 13.8 % **VIb**, die Zuordnung zu den Isomeren erfolgte anhand der chemischen Verschiebung des **H11**-Protons analog zum VFA und MVFA.

$^{13}\text{C NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$

δ (ppm) = 34.90 (**VIa/C1**), 35.41 (**VIb/C1**), 53.39 (**VIa/C5**), 59.36 (**VIb/C5**), 161.48 (**VIa/C10**) und 164.22 (**VIb/C10**), Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde mit einem $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ GATED-Spektrum gesichert.

b) Synthese der Oligomere: 14.3 μl (44.8 mg, 0.28 mmol) Brom wurden in 25.0 ml Dichlormethan gelöst und auf 195 K thermostatiert. Zu der Lösung wurden 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) VFA langsam zugetropft ($[\text{M}]/[\text{I}] = 100$). Die Lösung entfärbte sich dabei sofort. Nach Beenden des Zutropfens wurde die Reaktionslösung langsam auf 253 K temperiert. Dabei trat kein Niederschlag auf. Nach 24 h Aufbewahren des Ansatzes bei 253 K hatte sich ein weißer Niederschlag abgesetzt. Dieser wurde abgetrennt und aufgearbeitet, wie für OVFA in Kap. 5.3.1 beschrieben.



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

δ (ppm) = 1.0 – 1.3 ($-\text{CH}_3$ Kopfgruppe), 1.5 – 2.3 ($-\text{CH}_2-$ Kette), 3.5 – 3.8 ($\text{Br}-\text{CH}_2-$ Kopfgruppe), 3.2 – 4.1 ($-\text{CH}$ -*cis* und *trans* Kette), 4.3 – 4.6 ($-\text{OCH}_3$ Endgruppe), 5.3 – 5.6 ($-\text{CH}=\text{$ Endgruppe), 6.7 – 6.9 ($=\text{CH}$ - Endgruppe), und 7.6 – 8.3 ($-\text{CHO}$ Seitengruppe).

$^{13}\text{H-NMR}$ (D_2O gegen Benzen als externen Standart)

δ (ppm) = 21.0 – 24.0 ($-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{Br}$ Kopfgruppe), 39.0 – 43.4 ($-\text{CH}_2-$ Kette), 43.4 – 45.8 ($-\text{CH}$ - Kette), 48.6 – 52.0 ($-\text{OCH}_3$ Endgruppe) und 163.1 – 172.0 ($-\text{CHO}$ Seitengruppe)

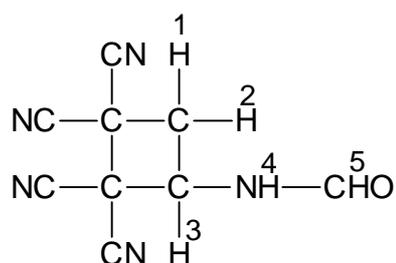
IR (DRIFT)

ν (cm^{-1}) = 3265, 3046 (NH-Valenz), 2866, 2759 (CH-Valenz), 1665 (CO-Valenz), 1533 (NH-Deform.), 1387 (CH-Deform.), 1252 (C-N-Valenz) und 1134 (C-C-Valenz)

5.3.4 Umsetzung von *N*-Vinylformamid mit Tetracyanoethylen

Variante 1: In 10.0 ml Dichlormethan wurden 42.6 μl (43.1 mg, 0.6 mmol) VFA und 153.3 mg (1.2 mmol) frisch sublimiertes TCNE gelöst und 3 h bei 273 K gerührt. Es entstand ein komplexes Stoffgemisch, welches nicht weiter analysiert wurde. OVFA wurde nicht nachgewiesen.

Variante 2: 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) VFA wurden mit 0.365 g (2.8 mmol) frisch sublimierten TCNE ($[M]/[I] = 10$) versetzt und 8 h bei 333 K gerührt. Nach weiteren 12 h bei Raumtemperatur wurde eine braune, viskose Masse erhalten. Diese wurde in 5.0 ml MeOH gelöst, dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher abfiltriert und 5x mit MeOH gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 0.04 g (Fraktion 1: 2 % bezogen auf das eingesetzte VFA).



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

δ (ppm) = 3.18 (dvd $^2\text{J} = 13.8$, $^3\text{J} = 9.8$ Hz, **H1** oder **H2**), 3.52 (dvd $^2\text{J} = 13.8$, $^3\text{J} = 9.8$ Hz, **H1** oder **H2**), 5.20 (m, **H3**), 8.24 (s, **H5**) und 9.43 (br, **H4**)

IR (DRIFT)

ν (cm^{-1}) = 3398 (NH-Valenz), 2960, 2941, (CH-Valenz), 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenz) 1665 (CO-Valenz)

Das Filtrat wurde in Aceton eingetropfelt, dabei fiel ein brauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert, 5 mal mit Aceton gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0.51 g (Fraktion 2: 25.2 % bezogen auf das eingesetzte VFA). Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren des Niederschlages stimmte vollständig mit denen für OVFA überein. Das Filtrat bildete ein komplexes Stoffgemisch, welches nicht weiter analysiert wurde.

Variante 3: 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) VFA wurden mit 0.036 g (0.28 mmol) frisch sublimierten TCNE ($[M]/[I] = 100$) versetzt und 8 h bei 333 K gerührt. Nach weiterem 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und das erhaltene Öl einer NMR-Analyse unterworfen. Es konnte kein OVFA nachgewiesen werden.

Variante 4: 0.036 g (0.28 mmol) frisch sublimiertes TCNE in 25.0 ml Toluol wurden mit 2.0 ml (2.024 g, 0.028 mol) VFA ($[M]/[I] = 100$) versetzt und 8 h bei 333 K gerührt. Sofort nach Zugabe des VFA trat ein Farbumschlag von gelb nach orange auf, nach 20 min war die Lösung tief braun gefärbt. Nach weiteren 12 h rühren bei Raumtemperatur fiel ein brauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und 3 mal mit Toluol gewaschen wurde. Das

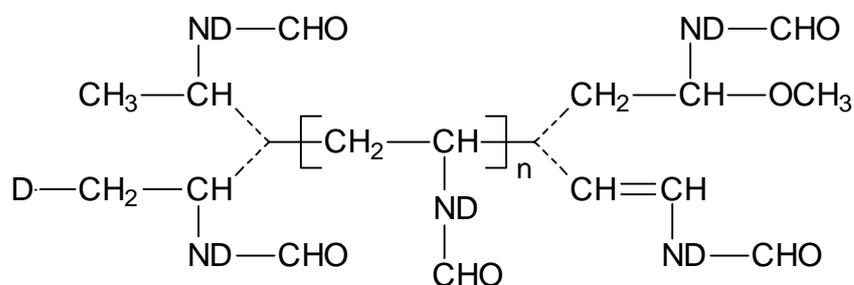
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprach dem von Fraktion 1 Variante 2. Die Ausbeute an Cycloaddukt betrug 0.06 g (0.3 % bezogen auf das eingesetzte VFA). OVFA wurde nicht nachgewiesen.

Variante 5: Die Umsetzung in MeCN erfolgte analog Variante 4 bei 293 K. Es wurde ein komplexes Stoffgemisch erhalten, welches nicht weiter analysiert wurde. OVFA wurde nicht nachgewiesen.

5.3.5 Polymerisation von *N*-Deutero-vinylformamid

a) *H-D-Austausch am N-Vinylformamid:* VFA wurde 30 min mit einem dreifachen Überschuß an D_2O gerührt. Anschließend wurde das D_2O durch azeotrope Destillation mit Benzol entfernt. Diese Prozedur wurde drei mal wiederholt, anschließend das *N*-Deutero-vinylformamid im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe in CD_2Cl_2 wurden keine Signale von NH detektiert. Der Austausch erfolgte damit im Rahmen der Nachweisgrenze quantitativ.

b) *Polymerisation des N-Deutero-vinylformamids:* Die Polymerisation und die Aufarbeitung wurden analog der Vorschrift für VFA (Kap. 5.3.1) durchgeführt.



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

δ (ppm) = 1.0 – 1.3 ($-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2\text{-D}$ Kopfgruppe), 1.5 – 2.0 ($-\text{CH}_2\text{-}$ Kette), 3.2 – 3.3 ($\text{I-CH}_2\text{-}$ Kopfgruppe), 3.4 – 4.1 ($-\text{CH-}$ cis und trans Kette), 4.3 – 4.6 ($-\text{OCH}_3$ Endgruppe), 5.4 – 5.8 ($-\text{CH=}$ Endgruppe), 6.6 – 6.9 ($=\text{CH-}$ Endgruppe), und 7.7 - 8.3 ($-\text{CHO}$ Seitengruppe).

$^2\text{H-NMR}$ (D_2O)

δ (ppm) = 0.8 – 1.1 ($-\text{CH}_2\text{-D}$ Kopfgruppe)

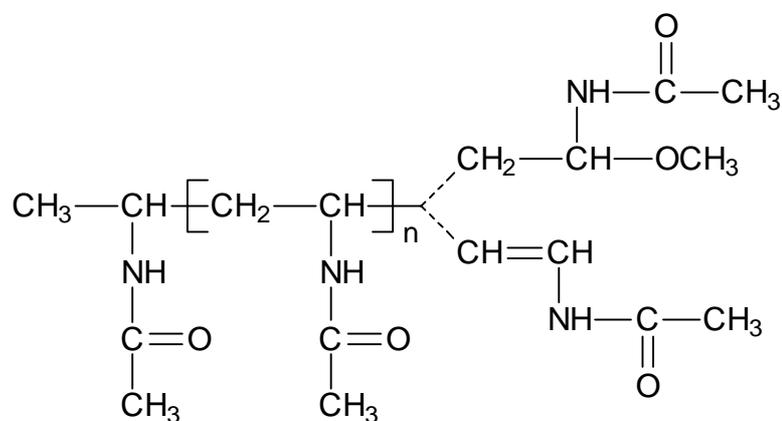
IR (DRIFT)

ν (cm⁻¹) = 3264, 3050 (NH-Valenz), 2870 (CH-Valenz), 1665 (CO-Valenz), 1534 (NH-Deform.), 1388 (CH-Deform.)

5.3.6 Versuche zur Polymerisation von substituierten N-Vinylamiden

a) Allgemeine Versuchsdurchführung: Die Versuche wurden analog zur Polymerisation von VFA (Kap. 5.3.1) durchgeführt. 0.014 mol des jeweiligen N-Vinylamids (1.191 g MVFA, 1.191 g VAcA, 1.387 g MVAcA oder 1.555 g VP) wurden in 12.5 ml Toluol auf die 273 K thermostatiert. Dazu wurden jeweils 0.14 mmol ([M]/[I] = 100) Initiator [7.1 μ l (22.4 mg) Brom, 24.5 μ l (21.0 mg) HOTf oder 17.0 μ l (31.1 mg) TMST] unter Schütteln zugegeben. Bei der Verwendung von Iod als Initiator wurden 35.5 mg (0.14 mmol) Iod in 7.5 ml Toluol vorgelegt, das N-Vinylamid in 5.0 ml Toluol thermostatiert und anschließend zugegeben. Nach 24 h wurde ein eventuell ausgefallener Niederschlag abgetrennt, das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im Falle von MVAcA und VP wurde niedermolekulare Stoffgemische in Form brauner, viskoser Öle erhalten. Oligomere waren in diesen Gemischen nicht enthalten.

b) Charakterisierung von Oligo(N-vinylacetamid): Das Rohprodukt wurde in getrocknetem Methanol gelöst und in getrocknetem Aceton ausgefällt. Anschließend wurde gewaschen und getrocknet, wie für OVFA beschrieben. Ein weißes, hygroskopisches Pulver wurde erhalten, die Ausbeute betrug 0.3 g (25.2 %) bezogen auf eingesetztes VAcA.



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

δ (ppm) = 1.0 – 1.1 (- CH_3 Kopfgruppe), 1.4 – 1.7 (- CH_2 - Kette), 1.8 – 2.1 (- CO-CH_3 Seitengruppe), 3.6 – 4.0 (- CH- Kette), 4.2 – 4.35 (- OCH_3 Endgruppe) 5.2 – 5.3 (- CH= Endgruppe) und 6.6 – 6.8 (= CH- Endgruppe)

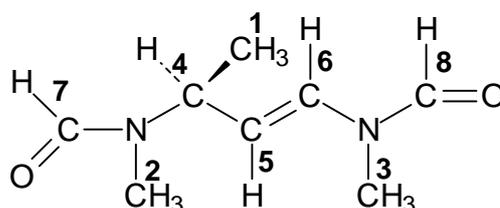
 $^{13}\text{H-NMR}$ (D_2O gegen *Benzen* als externen Standart)

δ (ppm) = 23.2 (- CO-CH_3 Seitengruppe), 33.0 – 42.0 (- CH_2 - Kette), 44.0 – 45.5 (- CH- Kette) und 174.0 (- CO-CH_3 Seitengruppe)

IR (DRIFT)

ν (cm^{-1}) = 3283, 3082 (NH-Valenz), 2966, 2856 (CH-Valenz), 1645 (CO-Valenz), 1553 (NH-Deform.), 1437, 1375, 1303 (CH-Deform.) und 1033 (C-C- oder C-N-Valenz)

c) Charakterisierung des dimeren N-Methyl-N-vinylformamids: Vom Rohprodukt wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Dabei wurde nahezu quantitativ ein leicht gelblich gefärbtes Öl erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$)

δ (ppm) = 1.144 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, **H1**), 1.187 (d, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, **H1**), 1.275 (d, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, **H1**), 1.282 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, **H1**), 2.616 (s, **H2** oder **H3**), 2.620 (s, **H2** oder **H3**), 2.759 (s, **H2** oder **H3**), 2.766 (s, **H2** oder **H3**), 2.881 (s, **H2** oder **H3**), 2.888 (s, **H2** oder **H3**), 3.000 (s, **H2** oder **H3**), 3.013 (s, **H2** oder **H3**), 4.368 (quintett, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, **H4**), 4.427 (quintett, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, **H4**), 4.947 (quintett, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, **H4**), 4.9 – 5.1 (m, **H4**), 5.084 (dvd, $^3\text{J} = 14.1$, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, **H5**), 5.151 (dvd, $^3\text{J} = 14.2$, $^3\text{J} = 6.2$ Hz, **H5**), 5.164 (dvd, $^3\text{J} = 14.7$, $^3\text{J} = 6.2$ Hz, **H5**), 5.243 (dvd, $^3\text{J} = 14.6$, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, **H5**), 6.876 (d, $^3\text{J} = 14.1$ Hz, **H6**), 6.906 (d, $^3\text{J} = 14.1$ Hz, **H6**), 7.067 (d, $^3\text{J} = 14.7$ Hz, **H6**), 7.135 (d, $^3\text{J} = 14.7$ Hz, **H6**), 7.969 (s, **H7** oder **H8**), 7.979 (s, **H7** oder **H8**), 8.000 (s, **H7** oder **H8**), 8.124 (s, **H7** oder **H8**), 8.137 (s, **H7** oder **H8**), 8.144 (s, **H7** oder **H8**), 1.155 (s, **H7** oder **H8**), and 8.403 (s, **H7** oder **H8**).

$^{13}\text{C-NMR (DMSO-}d_6)$

δ (ppm) = 16.73, 16.92 und 18.48 (**C1**), 23.96, 24.70, 26.57, 26.61, 28.91, 28.94, 32.43 und 32.45 (**C2** oder **C3**), 45.82, 45.93, 52.63, und 52.75 (**C4**), 108.16, 109.07, 110.65, und 111.56 (**C5**), 125.65, 125.67, 131.24, und 131.30 (**C6**), und 161.55, 161.70, 161.79, 161.95, 162.03, 162.05, 162.99, und 163.03 (**C7** oder **C8**)

Die Zuordnung der Signale zu primären, sekundären, tertiären und quarternären Kohlenstoffen wurde mit einem $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ GATED-Spektrum abgesichert.

6 LITERATUR

- 1 G. Scherr, U. Steuerle, R. Fikentscher in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc. **1995**, S. 2-40.
- 2 T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Macromolecules* **1972**, 5, 108.
- 3 P. Ferrutti, R. Barbucci in *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 58 (Hrsg.: H.-J. Cantow, G. Calla'sta, K. Dusek, J. D. Ferry, H. Fujita, M. Gordon, J. P. Kennedy, W. Kern, S. Okamura, C. G. Overberger, T. Saegusa, G. V. Schulz, W. P. Slichter, J. K. Stille), Springer-Verlag, Berlin **1984**, S. 59, siehe auch dort zitierte Literatur.
- 4 R. K. Pinschmidt, Jr., D. J. Sagl in *Polymeric Materials Encyclopedia* (Hrsg.: J. C. Salamone), CRC Press, New York, **1996**, S. 7095-7106.
- 5 F. Linhart, W. Auhorn, *Papier* **1992**, V38-V45.
- 6 a) R. K. Pinschmidt, Jr., L. A. Wasowski, G. G. Orphanides, K. Yacoub, *Prog. Org. Coatings*. **1996**, 27, 209-218;
 b) Y. Chang, C. L. McCormick, *Macromolecules* **1993**, 26, 4814-4817;
 c) E. E. Kathmann, L. A. White, C. L. McCormick, *Macromolecules* **1996**, 29, 5268-5272.
- 7 R. Fikentscher, M. Kröner (BASF AG), DE-OL 4,030,380 A1, **1990** [*Chem. Abstr.* **1992**, 117, 49443].
- 8 Eine Auswertung der vorhandenen Literatur zur kationisch initiierten Polymerisation von VFA erfolgt in Kap. 2.2.5, siehe Ref. 6a, 10, 13, 17 und 40 - 44.
- 9 a) W. Reppe, H. Krzikalla, O. Dornheim (BASF AG), DE 877,757, **1939** [*Chem. Abstr.* **1958**, 52, 9203i];
 b) W. Reppe et al., *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 601, 81-138.
- 10 W. E. Hanford, H. B. Stevenson (DuPont), US 2,231,905, **1941** [*Chem. Abstr.* **1941**, 35, 3267].
- 11 a) Eine Zusammenfassung der Methoden in Verbindung mit einem verbesserten Verfahren zur Synthese von N-Alkyl-N-vinylamiden ist in H. Jensen, E. Schmidt, M. Mitzlaff, J. Cramer, R. Pistorius, H. Pietsch, C. Dehmer (Hoechst AG), DE OL

- 2,919,755, **1979** [*Chem. Abstr.* **1981**, 94, 174381] gegeben.
- b) siehe auch zitierte Literatur in Ref. 14.
- c) Moderne Verfahren werden in H. Jensen, E. Schmidt, M. Mitzlaff, J. Cramer, R. Pistorius, H. Pietsch, K. Dehmer (Hoechst AG), US Patent 4,322,271, **1982** [*Chem. Abstr.* **1981**, 94, 174381] und A. Oftring, E. Hahn, R. Fikentscher (BASF AG), US Patent 4,670,591, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 39227] beschrieben.
- 12 G. Welzel, G. Gerber (E. Husemann), DE 1,088,479, **1959** [*Chem. Abstr.* **1961**, 55, 15353a].
- 13 D. Ben-Ishai, R. Giger, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 50, 4523-4526.
- 14 P. Kurtz, H. Disselnkötter, *Liebigs. Ann. Chem.* **1972**, 764, 69-93.
- 15 Einen Überblick ist in Ref. 4 und Y. E. Kirsh, *Vysokomol. Soedin Ser. B* **1993**, 35, 98-114 [*Chem. Abstr.* **1993**, 119, 9180] gegeben.
- 16 a) D. J. Dawson, K. M. Otteson, M. Kenneth (Dynapol), US 4,490,557, **1984** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 132634a];
- b) H. Schnabel, M. Mitzlaff (Hoechst AG), DE 2,336,977, **1975** [*Chem. Abstr.* **1975**, 83, 11132];
- c) G. E. Parris, J. N. Armor (Air Products), DE 4,116,266 A1, **1991** [*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 6987].
- 17 R. K. Pinschmidt, Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen, *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* **1997**, A34, 1885-1905.
- 18 S. Jendrzewski, W. Steglich, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1337-1342.
- 19 a) H. Breederveld, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas.* **1960**, 79, 401-407;
- b) A. I. Akensov, N. B. Kondratjev, N. V. Demidova, E. P. Prokovjev, A. M. Ovsepyan, E. É. Lavut, V. P. Panov, Y. E. Kirsh, P. M. Kochergin, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 57, 1634-1637 [Engl. Transl.: *J. Gen. Chem.* **1987**, 57, 1457-1460].
- 20 Der Broschüre: „Effektstoff-Forschung“ entnommen; Die Broschüre ist erhältlich bei der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, ZOA/GS – D107, 67056 Ludwigshafen.
- 21 R. J. Badesso, A. F. Nordquist, R. K. Pinschmidt, Jr., D. J. Sagl, *Adv. Chem. Ser.* **1996**, 248, 489-504.
- 22 a) Hydrolysestabilität von Amidien: T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Wiley Interscience, New York, **1981**, S. 249-253;
- b) speziell zur Hydrolyse von Vinylamidien siehe: Y. E. Kirsh, N. V. Semina, N. A. Yanul, G. E. Shatalov, *Zh. Fiz. Khim.* **1994**, 68, 1584-1586.

- 23 Nach Technisches Merkblatt NVF[®] von Mitsubishi Kasei.
- 24 Nach Produktinformation Vinamer[™] EF von Air Products and Chemicals, Inc.
- 25 L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1940**, S. 133 und 207-208.
- 26 C. H. Yoder, R. D. Gardner, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 64-66.
- 27 D. G. Gehring, W. A. Mosher, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3436-3437.
- 28 Y. E. Kirsh, K. K. Kalninish, D. V. Pestov, G. V. Shatalov, V. A. Kuznetsov, A. V. Krylov, *Zh. Fiz. Khim.* **1996**, *70*, 865-869 [Engl. Transl.: *J. Russ. Phys. Chem.* **1996**, *70*, 802-806].
- 29 L. A. LaPlanche, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 337-341.
- 30 Y. E. Kirsh, S. S. Berestova, A. I. Aksenov, T. M. Karaputadze, *Zh. Fiz. Khim.* **1990**, *64*, 1894-1898 [Engl. Transl.: *J. Russ. Phys. Chem.* **1990**, *64*, 1013-1015] .
- 31 M. B. Robin, F. A. Bovey, H. Basch in *The Chemistry of Amides* (Hrsg.: J. Zabicky), Interscience Publishers, London, **1970**, S. 43ff (siehe auch dort zitierte Literatur).
- 32 Einen Überblick geben: A. B. Homer, C. D. Johnson in *The Chemistry of Amides* (Hrsg.: J. Zabicky), Interscience Publishers, London, **1970**, S. 188ff (siehe auch dort zitierte Literatur).
- 33 a) S. J. Cho, C. Cui, J. Y. Lee, J. K. Park, S. B. Suh, J. Park, B. H. Kim, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4068-4071;
b) H.-Y. Lin, D. P. Ridge, E. Uggerud, T. Vulpius, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2996-3004;
c) S. Antonczak, M. F. Ruiz-López, J.-L. Rivail, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *116*, 3912-3921.
- 34 Einen Überblick geben: A. B. Homer, C. D. Johnson in *The Chemistry of Amides* (Hrsg.: J. Zabicky), Interscience Publishers, London, **1970**, S. 197ff (siehe auch dort zitierte Literatur).
- 35 a) W. Gerrard, M. F. Lappert, J. W. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2141-2144;
b) W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora, J. W. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2144-2151.
- 36 a) C. D. Schmulbach, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4484-4487;
b) R. S. Drago, R. L. Carlson, N. J. Rose, D. A. Wenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3572-3275;
c) R. S. Drago, D. A. Wenz, R. L. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1106-1109;
d) R. L. Carlson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2320-2323.

- 37 Einen Überblick geben: A. B. Homer, C. D. Johnson in *The Chemistry of Amides* (Hrsg.: J. Zabicky), Interscience Publishers, London, **1970**, S. 238ff (siehe auch dort zitierte Literatur).
- 38 J. Hine, M. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5266-5274.
- 39 a) N. Chen, W. L. Renz, R. K. Pinschmidt, Jr. (Air Products), US 5,463,110, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 147111];
b) siehe Ref. 18.
- 40 a) W. E. Carroll, R. K. Pinschmidt, Jr. (Air Products) US 5,280,077, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 299557]; deutsche Anmeldung als DE OL 4,322,854 A1, **1994**;
b) S. Kobayashi, H. Uyama, S. Sawayama, K. Satoh (Mitsubishi Kasei), DE OL 4,403,519 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 56829].
- 41 R. K. Pinschmidt, Jr., W. E. Carroll (Air Products), US 5,373,076 **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 31375].
- 42 J. Breitenbach, C. Schade, C. Sigwart, U. Müller, M. Hesse, A. Negele, M. Rübenacker, K. Eller (BASF AG), DE 19,642,490 A1 **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 270985].
- 43 a) S. Spange, A. Madl, U. Eismann, J. Utecht, *Macromol. Rap. Commun.* **1997**, *18*, 1075-1083;
b) J. Utecht, M. Niessner, M. Hübel, S. Spange, U. Eismann (BASF AG), DE OL 19,639,840 A1 **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 257810].
- 44 a) G. Heublein, S. Spange, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. J.* **1985**, *17*, 1085-1090;
b) S. Spange, G. Heublein, F. Simon, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1991**, *A28*, 373-396;
c) S. Spange, *Vysokomol. Soedin., Ser. A&B* **1993**, *35*, 1873-1877 [Engl. Transl.: *Polymer Science* **1993**, *35*, 1581-1584];
d) U. Eismann, S. Spange, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3439-3446.
- 45 Die Berechnungen wurden von Dr. T. Waldbach durchgeführt und gemeinsam ausgewertet und publiziert: A. Madl, S. Spange, T. Waldbach, E. Anders, N. Mahr *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1495-1505.
- 46 Zur Einführung in die Quantenchemie siehe: H. H. Schmidtke, *Quantenchemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.
- 47 Gaussian 94 (Revision D.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B.

- Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- 48 R. Koch, B. Wiedel, QCMP 113, *QCPE Bull.* **1992**, 12(4), 72, basierend auf J. J. P. Stewart, MOPAC 6.0, *QCPE* **1990**, 455.
- 49 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
- 50 J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209-220.
- 51 a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213-222;
b) M. M. Francl, W. L. Pietro, W. L. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654-3665.
- 52 R. S. Grev, C. L. Jansen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5128-5132, siehe auch dort zitierte Literatur.
- 53 D. M. Pawar, A. A. Khalil, D. R. Hooks, K. Collins, T. Elliott, J. Stafford, L. Smith, E. A. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2108-2112.
- 54 a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926;
b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- 55 J. J. P. Stewart, *J. Comput. - Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1-105.
- 56 J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3629-3634.
- 57 A. Madl, Diplomarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften, TU Chemnitz **1996**.
- 58 a) T. Higashimura, M. Miyamoto, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1985**, 18, 611-616;
b) D. Van Meirvenne, N. Haucourt, E. J. Goethals, *Polym. Bull.* **1990**, 23, 185-190;
c) O. Nuyken, G. Rieß, *Macromol. Reports* **1995**, A32, 25-38.
- 59 Dr. W. Schrepp, BASF AG, Ludwigshafen, unveröffentlichte Ergebnisse, **1997**, dem Autor freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- 60 J. Wislicenus, *Liebigs Ann. Chem.* **1878**, 192, 106-128.
- 61 D. D. Eley in *The Chemistry of Cationic Polymerization* (Hrsg.: P. H. Plesch), Pergamon Press, New York, **1963**, S. 375-399.
- 62 Eine ausführliche Darstellung wird von A. Gandini, H. Cheradame in *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 34/35 (Hrsg.: H.-J. Cantow, G. Calla'sta, K. Dusek, J. D. Ferry, H. Fujita, M. Gordon, J. P. Kennedy, W. Kern, S. Okamura, C. G. Overberger, T. Saegusa, G. V. Schulz, W. P. Slichter, J. K. Stille), Springer-Verlag, Berlin, **1980**, S. 80-83 und von J. P. Kennedy, E. Maréchal, *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1981**, 16, 123-198 gegeben.

- 63 T. Higashimura, H. Teranishi, M. Sawamoto, *Polym. J.* **1980**, *12*, 393-398.
- 64 D. D. Eley, J. Saunders, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1668-1672.
- 65 T. Yamaguchi, T. Kawasaki, H. Matsuda, *Makromol. Chem.* **1968**, *112*, 40-48.
- 66 S. Okumara, T. Higashimura, T. Matsuda, *Konbunshi Kagaku* **1966**, *23*, 273-278
[*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 18876].
- 67 a) J. P. Kennedy, S. Sivaram, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1973**, *A7*, 969-989;
b) M. Baccaredda, M. Bruzzone, S. Cesca, M. DiMaina, G. Ferraris, P. Giusti, P. L. Magagnini, A. Priola, *Chim. Ind. (Milan)* **1973**, *55*, 109-119.
- 68 G. A. Cook, G. B. Butler, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1985**, *A22*, 507-524.
- 69 M. S. Gong, H. K. Hall, Jr., *Macromolecules* **1986**, *19*, 3011-3012.
- 70 C. G. Cho, B. A. Feit, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2081-2085.
- 71 a) siehe Ref 70;
b) J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 285-289.
- 72 J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2210-2215.
- 73 T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4920-4931.
- 74 a) siehe Ref. 73;
b) A. Kondo, S. Iwatsuki, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1965-1968.
- 75 T. Nakamura, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Makromol. Chem.* **1970**, *135*, 241-248.
- 76 J. K. Stille, D. C. Chung, *Macromolecules* **1975**, *8*, 114-121.
- 77 a) H. K. Hall, Jr., *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 448-464;
b) H. K. Hall, Jr., A. B. Padias, *Aldrichimica Acta* **1995**, *28*, 37-44.
- 78 Dr. Dupuis, BASF AG, Ludwigshafen, unveröffentlichte Ergebnisse, dem Autor freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- 79 Y. Marcus, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 409-416.
- 80 L. Ebertson, M. P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner, *Chem. Commun.* **1996**, 2105-2112.
- 81 K. Matyjaszewski, C.-H. Lin, C. Pugh, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2649-2654.
- 82 M. Murano, H. J. Harwood, *Macromolecules* **1970**, *3*, 605-609.
- 83 Eine ausführliche Diskussion des Mechanismus der kationischen Polymerisation ist gegeben von K. Matyjaszewski, C. Pugh in *Cationic Polymerizations* (Hrsg.: K. Matyjaszewski), Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**, S. 137-264, siehe auch dort zitierte Literatur.

- 84 T. Higashimura, S. Aoshima, M. Sawamoto, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, 13/14, 457-471.
- 85 a) S. Aoshima, T. Higashimura, *Polym. Bull. (Berlin)* **1986**, 15, 417-423;
b) S. Aoshima, T. Higashimura, *Macromolecules* **1989**, 22, 1009-1013;
c) M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 32, 131-144.
- 86 T. Meyer, Diplomarbeit, Fakultät für Naturwissenschaften, TU Chemnitz, **1997**.
- 87 G.Heublein, M.Helbig, *J. Prakt. Chem.* **1972**, 314, 1-14.
- 88 a) siehe Ref. 4 und 30;
b) M. Nagata, O. Yoshikawa, M. Sakai, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 10, 1819-1822 [*Chem. Abstr.:* **1976**, 84, 5731].
c) E. S. Barabas in *Encyclopädia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17* (Hrsg.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz), John Wiley & Sons, New York, **1989**, S. 199ff.
- 89 M. Sawamoto, J. Fujimori, T. Higashimura, *Macromolecules* **1987**, 20, 916-920.
- 90 M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, A. Thuillier, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 214-215.
- 91 Zum Mechanismus und synthetischen Potential der En-Reaktion siehe a) T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie* (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), 3. Aufl., Teubner Studienbücherei Chemie, Stuttgart, **1998**, S. 113-117;
b) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597-618.
- 92 R. M. Borzilleri, S. M. Weinreb, *Synthesis* **1995**, 347-360.
- 93 B3LYP/6-31+G**/B3LYP/6-31+G*-ab-initio Berechnungen von E.-U. Würthwein, unveröffentliche Ergebnisse, **2000**, dem Autor freundlicherweise überlassen.
- 94 R. Grigg, V. Sridharan, *Adv. in Cycloaddition* **1993**, 3, 161-204.
- 95 a) A. Beckmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5481-5484;
b) N. C. Aust, R. Fröhlich, J. W. Hecht, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1593-1602.
- 96 A. Hassner, B. A. Belinka, Jr., A. S. Steinfeld, *Heterocycles* **1982**, 18, 179-185.
- 97 Autornkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Berlin, **1986**, 638ff.
- 98 D. J. Dawson, R. D. Gless, R. E. Wingard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5996-6000.

7 ANHANG

7.1 Elementare Zusammensetzung der Oligomere

Der prozentuale Anteil der einzelnen Elemente in Oligo(N-vinylformamid) mit Polymerisationsgraden von $P_n = 1-30$ wurde wie folgt berechnet:

$$C[\%] = \frac{M_C \cdot N_C}{M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X} \quad \text{Gl. 9}$$

$$N[\%] = \frac{M_N \cdot N_N}{M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X} \quad \text{Gl. 10}$$

$$H[\%] = \frac{M_H \cdot N_H}{M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X} \quad \text{Gl. 11}$$

$$O[\%] = \frac{M_O \cdot N_O}{M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X} \quad \text{Gl. 12}$$

$$X[\%] = \frac{M_X \cdot N_X}{M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X} \quad \text{G. 13}$$

Dabei ist N Molzahl des entsprechenden Elements im Oligomer. Als molare Massen (M) wurden folgende Werte verwendet: $M_C = 12.01$ g/mol, $M_N = 14.007$ g/mol, $M_H = 1.008$ g/mol, $M_O = 15.999$ g/mol, $M_{Br} = 79.904$ g/mol und $M_I = 126.904$ g/mol. X ist Brom oder Iod.

Es wurden die vier in Tab. 23 abgebildeten Strukturvarianten in Bezug auf Kopf- und Endgruppe berücksichtigt. Je nach Strukturvarianten ändern sich die Molzahlen der Elemente

im Polymer. Die ermittelten Werte für die Strukturen B, C und D wurden in Tab. 24 – 28 zusammengestellt.

Tab. 23: Molzahl der Elemente in Oligo(N-vinylformamid) in Abhängigkeit von der Struktur

Struktur	N_C	N_N	N_H	N_O	N_X
$\text{H} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}} \right]_{n-1} \text{CH} = \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}$ A	3n	n	5n	n	0
$\text{H} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}} \right]_n \text{OCH}_3$ B	3n+1	n	5n+4	n+1	0
$\text{X} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}} \right]_{n-1} \text{CH} = \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}}$ C	3n	n	5n-1	n	1
$\text{X} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH-CHO}}{\text{CH}} \right]_n \text{OCH}_3$ D	3n+1	n	5n+3	n+1	1

Weiterhin wurde für jede Strukturvariante die zahlenmittlere Molmasse in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad n nach Gl. 14 ermittelt.

$$M_n [\text{g/mol}] = M_C \cdot N_C + M_N \cdot N_N + M_H \cdot N_H + M_O \cdot N_O + M_X \cdot N_X \quad \text{Gl. 14}$$

OVFA der Struktur A besitzt unabhängig vom Polymerisationsgrad folgende Zusammensetzung:

C [%]	N [%]	H [%]	O [%]
50.692	19.707	7.091	22.510

Die Molmasse der Oligomere mit Struktur A errechnet sich nach Gl. 15 durch Multiplikation des Polymerisationsgrades n mit der Molmasse der Monomereinheit $M_{\text{VFA}} = 71.076 \text{ g/mol}$:

$$M_n = n \cdot M_{\text{VFA}} \quad \text{Gl. 15}$$

Tab. 24: Zusammensetzung und Molmasse der Oligomere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für Strukturvariante B

P_n	C [%]	N [%]	H [%]	O [%]	M_n [g/mol]
1	46.588	13.584	8.798	31.031	103.11
2	48.263	16.082	8.101	27.554	174.19
3	48.967	17.133	7.809	26.092	245.27
4	49.354	17.711	7.647	25.287	316.34
5	49.600	18.077	7.545	24.778	387.42
6	49.769	18.330	7.475	24.426	458.50
7	49.893	18.515	7.423	24.169	529.57
8	49.988	18.656	7.384	23.973	600.65
9	50.062	18.767	7.353	23.818	671.72
10	50.122	18.857	7.328	23.693	742.80
11	50.172	18.931	7.307	23.589	813.88
12	50.214	18.994	7.290	23.503	884.95
13	50.250	19.047	7.275	23.429	956.03
14	50.280	19.092	7.262	23.365	1027.10
15	50.307	19.132	7.251	23.310	1098.18
16	50.330	19.167	7.242	23.261	1169.26
17	50.351	19.198	7.233	23.218	1240.33
18	50.369	19.226	7.225	23.180	1311.41
19	50.386	19.250	7.218	23.145	1382.48
20	50.401	19.273	7.212	23.114	1453.56
21	50.415	19.293	7.206	23.086	1524.64
22	50.427	19.311	7.201	23.060	1595.71
23	50.438	19.328	7.197	23.037	1666.79
24	50.449	19.344	7.192	23.015	1737.86
25	50.458	19.358	7.188	22.995	1808.94
26	50.467	19.371	7.185	22.977	1880.02
27	50.475	19.383	7.181	22.960	1951.09
28	50.483	19.395	7.178	22.944	2022.17
29	50.490	19.405	7.175	22.929	2093.24
30	50.497	19.415	7.172	22.916	2164.32

Tab. 25: Zusammensetzung und Molmasse der Oligomere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für Strukturvariante C mit X = Iod

P_n	C [%]	N [%]	H [%]	O [%]	I [%]	M_n [g/mol]
1	20.977	6.116	3.521	13.972	55.413	229.01
2	28.015	9.335	4.367	15.994	42.289	300.09
3	32.358	11.321	4.888	17.242	34.191	371.16
4	35.304	12.669	5.242	18.089	28.696	442.24
5	37.435	13.644	5.498	18.701	24.722	513.32
6	39.047	14.381	5.692	19.164	21.716	584.39
7	40.310	14.959	5.844	19.527	19.361	655.47
8	41.326	15.423	5.966	19.819	17.467	726.54
9	42.160	15.805	6.066	20.058	15.910	797.62
10	42.858	16.124	6.150	20.259	14.609	868.70
11	43.451	16.395	6.221	20.429	13.504	939.77
12	43.960	16.628	6.282	20.575	12.554	1010.85
13	44.402	16.830	6.335	20.703	11.729	1081.92
14	44.790	17.008	6.382	20.814	11.006	1153.00
15	45.133	17.164	6.423	20.912	10.367	1224.08
16	45.438	17.304	6.460	21.000	9.798	1295.15
17	45.711	17.429	6.493	21.079	9.289	1366.23
18	45.958	17.542	6.522	21.149	8.829	1437.30
19	46.181	17.644	6.549	21.213	8.413	1508.38
20	46.384	17.736	6.573	21.272	8.035	1579.46
21	46.569	17.821	6.596	21.325	7.689	1650.50
22	46.739	17.899	6.616	21.374	7.371	1721.61
23	46.896	17.971	6.635	21.419	7.079	1792.68
24	47.041	18.037	6.652	21.461	6.809	1863.76
25	47.175	18.098	6.668	21.499	6.559	1934.84
26	47.300	18.155	6.683	21.535	6.326	2005.91
27	47.416	18.209	6.697	21.568	6.110	2076.99
28	47.524	18.258	6.710	21.599	5.908	2148.06
29	47.626	18.305	6.723	21.629	5.719	2219.14
30	47.721	18.348	6.734	21.656	5.541	2290.22

Tab. 26: Zusammensetzung und Molmasse der Oligomere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für Strukturvariante C mit X = Brom

P _n	C [%]	N [%]	H [%]	O [%]	Br [%]	M _n [g/mol]
1	26.394	7.696	4.430	17.580	43.900	182.01
2	33.218	11.069	5.178	18.964	31.572	253.09
3	37.049	12.963	5.597	19.742	24.649	324.16
4	39.502	14.176	5.866	20.240	20.217	395.24
5	41.208	15.019	6.053	20.586	17.135	466.32
6	42.462	15.639	6.190	20.840	14.869	537.39
7	43.424	16.114	6.295	21.035	13.132	608.47
8	44.184	16.490	6.378	21.189	11.758	679.54
9	44.800	16.794	6.446	21.314	10.645	750.62
10	45.310	17.046	6.502	21.418	9.724	821.70
11	45.738	17.258	6.549	21.505	8.950	892.77
12	46.104	17.439	6.589	21.579	8.290	963.85
13	46.419	17.595	6.623	21.643	7.721	1034.92
14	46.693	17.730	6.653	21.698	7.225	1106.00
15	46.935	17.850	6.680	21.747	6.788	1177.08
16	47.149	17.955	6.703	21.791	6.402	1248.15
17	47.340	18.050	6.724	21.830	6.057	1319.23
18	47.511	18.135	6.743	21.864	5.747	1390.30
19	47.666	18.211	6.760	21.896	5.468	1461.38
20	47.806	18.280	6.775	21.924	5.214	1532.46
21	47.934	18.344	6.789	21.950	4.983	1603.53
22	48.051	18.402	6.802	21.974	4.772	1674.61
23	48.159	18.455	6.814	21.996	4.577	1745.68
24	48.258	18.504	6.824	22.016	4.398	1816.76
25	48.350	18.549	6.834	22.034	4.233	1887.84
26	48.435	18.591	6.844	22.052	4.079	1958.91
27	48.514	18.630	6.852	22.068	3.936	2029.99
28	48.587	18.667	6.861	22.083	3.803	2101.06
29	48.656	18.701	6.868	22.097	3.679	2172.14
30	48.721	18.732	6.875	22.110	3.562	2243.22

Tab. 27: Zusammensetzung und Molmasse der Oligomere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für Strukturvariante D mit X = Iod

P _n	C [%]	N [%]	H [%]	O [%]	I [%]	M _n [g/mol]
1	18.292	7.111	2.047	8.122	64.427	196.97
2	26.883	10.451	3.384	11.937	47.344	268.05
3	31.873	12.391	4.161	14.153	37.421	339.12
4	35.134	13.659	4.669	15.601	30.937	410.20
5	37.432	14.552	5.027	16.621	26.368	481.28
6	39.138	15.215	5.292	17.379	22.975	552.35
7	40.455	15.727	5.497	17.964	20.356	623.43
8	41.503	16.135	5.660	18.429	18.273	694.50
9	42.356	16.466	5.793	18.808	16.576	765.58
10	43.064	16.742	5.904	19.123	15.168	836.66
11	43.662	16.974	5.996	19.388	13.980	907.73
12	44.172	17.172	6.076	19.614	12.965	978.81
13	44.614	17.344	6.145	19.810	12.087	1049.88
14	44.999	17.494	6.205	19.982	11.321	1120.96
15	45.338	17.626	6.258	20.132	10.646	1192.04
16	45.640	17.743	6.304	20.266	10.047	1263.11
17	45.909	17.847	6.346	20.386	9.512	1334.188
18	46.151	17.942	6.384	20.493	9.031	1405.26
19	46.369	18.027	6.418	20.590	8.596	1476.34
20	46.568	18.104	6.449	20.678	8.201	1547.42
21	46.749	18.174	6.477	20.759	7.841	1618.49
22	46.915	18.239	6.503	20.832	7.511	1689.57
23	47.067	18.298	6.527	20.900	7.208	1760.64
24	47.208	18.353	6.549	20.963	6.928	1831.72
25	47.338	18.403	6.569	21.020	6.669	1902.80
26	47.459	18.450	6.588	21.074	6.429	1973.87
27	47.571	18.494	6.605	21.124	6.206	2044.95
28	47.676	18.535	6.621	21.170	5.997	2116.02
29	47.774	18.573	6.637	21.214	5.802	2187.10
30	47.866	18.608	6.651	21.255	5.620	2258.18

Tab. 28: Zusammensetzung und Molmasse der Oligomere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für Strukturvariante D mit X = Brom

P _n	C [%]	N [%]	H [%]	O [%]	Br [%]	M _n [g/mol]
1	24.024	9.340	2.689	10.668	53.279	149.97
2	32.599	12.673	4.104	14.476	36.148	221.05
3	37.001	14.385	4.831	16.430	27.353	292.12
4	39.681	15.426	5.273	17.620	22.000	363.20
5	41.483	16.127	5.571	18.420	18.399	434.28
6	42.778	16.630	5.784	18.995	15.812	505.35
7	43.754	17.010	5.946	19.429	13.862	576.43
8	44.516	17.306	6.071	19.767	12.340	647.50
9	45.126	17.543	6.172	20.038	11.120	718.58
10	45.627	17.738	6.255	20.261	10.119	789.66
11	46.046	17.901	6.324	20.446	9.283	860.73
12	46.400	18.038	6.382	20.604	8.575	931.81
13	46.704	18.157	6.433	20.739	7.967	1002.88
14	46.968	18.259	6.476	20.856	7.440	1073.96
15	47.199	18.349	6.514	20.959	6.978	1145.04
16	47.404	18.429	6.548	21.049	6.570	1216.11
17	47.585	18.499	6.578	21.130	6.208	1287.19
18	47.748	18.562	6.605	21.202	5.883	1358.26
19	47.894	18.619	6.629	21.267	5.590	1429.34
20	48.027	18.671	6.651	21.326	5.325	1500.42
21	48.147	18.718	6.671	21.380	5.085	1571.49
22	48.257	18.761	6.689	21.429	4.865	1642.57
23	48.358	18.800	6.706	21.473	4.663	1713.64
24	48.451	18.836	6.721	21.515	4.477	1784.72
25	48.537	18.869	6.735	21.553	4.306	1855.80
26	48.617	18.900	6.748	21.588	4.147	1926.87
27	48.690	18.929	6.761	21.621	3.999	1997.95
28	48.759	18.956	6.772	21.651	3.862	2069.02
29	48.823	18.981	6.782	21.680	3.734	2140.10
30	48.883	19.004	6.792	21.707	3.614	2211.18

7.2 Anwendung der Oligo(N-vinylformamide)

Anwendungsmöglichkeiten der OVFA nach erfolgter Hydrolyse zum OVAm wurden auf dem 39th Microsymposium of P.M.M. „*Advances in Polymerization Methods*“, Prag, Juli 1999 vom Autor dieser Dissertation vorgetragen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wurde in dem entsprechenden Band der Macromolecular Symposia Reihe veröffentlicht: A. Madl, S. Spange: „Synthesis and application of oligo(vinylamine)“, *Macromol. Symp.* **2000**, im Druck. Der Text der Veröffentlichung ist nachfolgend angefügt.

SYNTHESIS AND APPLICATION OF OLIGO(VINYLAMINE)

Alexander Madl and Stefan Spange

Department of Polymer Chemistry, Institute of Chemistry, Chemnitz University of Technology, Strasse der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

SUMMARY: Oligo(vinylamine) (OVAm) can be synthesised from oligo(N-vinylformamide) (OVFA) by hydrolysis of the formamide groups. The cationic polymerization of VFA is initiated by iodine, bromine, trifluoromethanesulfonic acid, and trimethylsilyl triflate in toluene at different temperatures. Chain structures, head group functionality, and MWD of the OVFA are investigated by ¹H NMR spectroscopy, MALDI-TOF-MS, and GPC. OVFA with narrow MWD are obtained in moderate yields (5 – 50 %) at 253 - 313 K. The yields, average molecular weights, and chemical constitution of the OVFA are strongly determined by the reaction temperature used.

The acid or basic hydrolysis of the OVFA leads to OVAm. The structure of the OVAm, based on different precursor OVFA, is investigated by NMR spectroscopy and GPC. An application of the OVAm as a suitable polyelectrolyte component for organic/inorganic hybrid materials is described.

INTRODUCTION

The synthesis of polymers containing stable primary amine functionalities has long been a dream of polymer chemists. The reason is the high reactivity of the primary amino group for

derivatization and cross-linking as well as the highly cationic charge density of these polymers at low pH values. Poly(vinylamine) (PVAm) is such a desired polymer with primary amino groups near the polymer backbone. But the vinylamine monomer, the simplest precursor to PVAm, is not available, because it tautomerizes to acetaldehyde imine. Therefore, PVAm was always synthesised by indirect routes¹⁾.

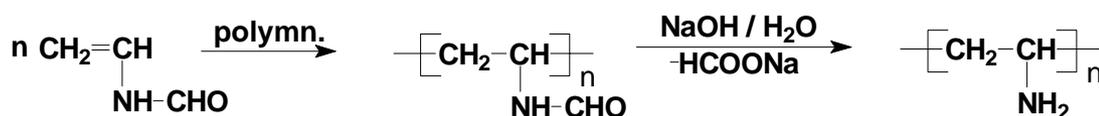


Fig. 1: Polymerization of VFA and hydrolysis of PVFA to PVAm

A suitable and practicable route to PVAm starts from the N-vinylformamide (VFA) monomer. The resulting poly(N-vinylformamide) (PVFA) is readily prepared in a wide range of molecular weights by radical polymerization and is easily hydrolyzed under basic or acidic conditions (Fig. 1)²⁾.

Oligomeric products of VFA can be obtained by cationic initiation of VFA by several initiators^{3,4)}. However, the use of VFA as a monomer for the cationic polymerization brings about several problems. The VFA monomer possesses three different nucleophilic sites: the carbon-carbon double bond (A; C-attack), the amide nitrogen (B; N-attack), and the carbonyl oxygen (C; O-attack) (Fig. 2). All of them can interact with an electrophile. But, only the attack of the initiator or growing chain end upon the C-C double bond is desired for the cationic polymerization leading to C-C linked polymer chains. Due to the higher basicity of both heteroatoms, the carbonyl oxygen and amide nitrogen atoms, propagation leading for other than carbon-carbon bonds is also conceivable. Quantum chemical calculations show that the electrophilic attack of the propagating chain end upon the carbonyl oxygen of the VFA monomer is kinetically controlled whereas the attack upon the carbon-carbon double bond is thermodynamically controlled⁵⁾.

proton transfer reactions of the propagating chain end to the monomer. If the cationic polymerization of VFA was initiated by iodine or bromine, iodomethyl or bromomethyl head groups, respectively, were found. Both alkenyl and methoxy groups were detected as end groups. Alkenyl end groups are formed through the chain transfer reaction from the chain end to a monomer. The methoxy end groups are formed by the termination reaction with the halide counterion, followed by a methanolysis during the work-up (see Fig. 3).

The MALDI-TOF-MS analysis of selected samples confirms the results obtained from the NMR analysis. Molecular weight distributions with a repeating unit MW of 71 corresponding to a monomer unit, methyl head groups, and both alkenyl and methoxy end groups were detected. The oligomers with iodomethyl or bromomethyl head groups could not be detected in the MALDI-TOF-MS, because of a decay of these groups under MALDI conditions⁷⁾. Both NMR spectroscopy and MALDI-TOF-MS show that the samples obtained at different reaction temperatures only differ in its DP and molar fraction of iodo- or bromomethyl head groups, in the case of the initiation with iodine or bromine, respectively. According to these results, a general reaction scheme for the cationic polymerization of VFA is shown in Fig. 3.

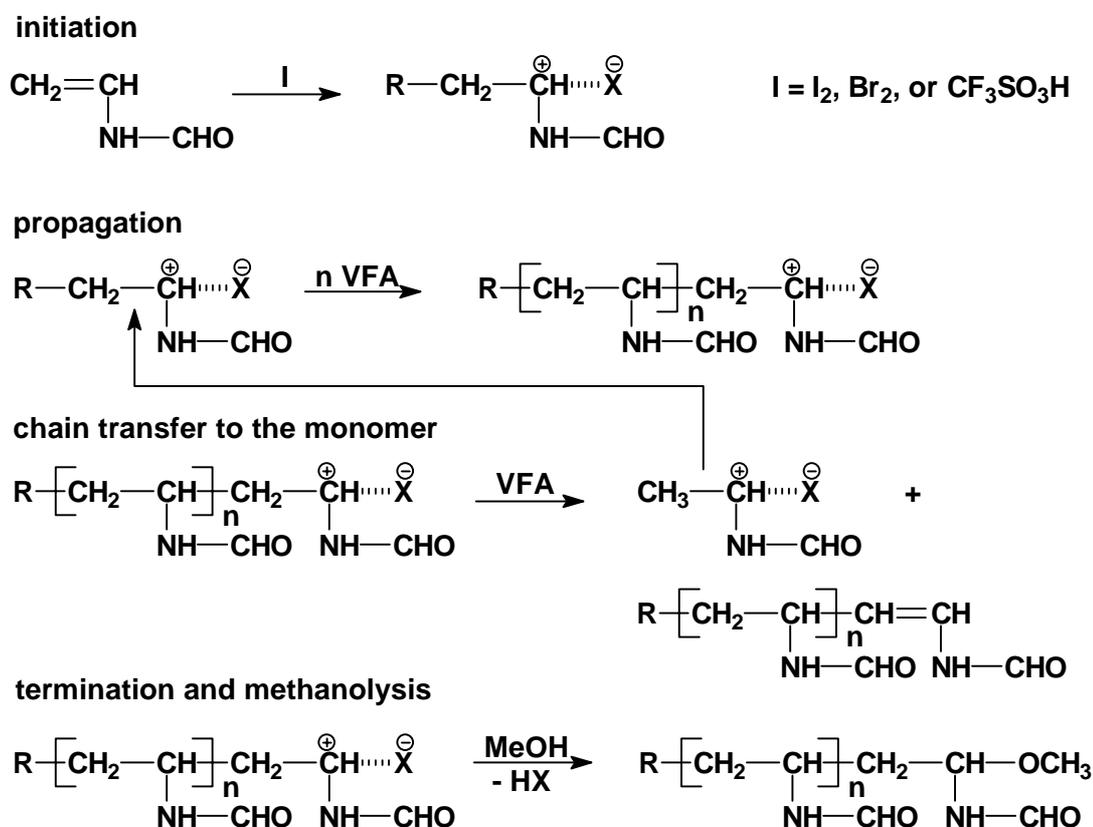


Fig. 3: General reaction scheme for the cationic polymerization of VFA

Studies of the influence of the structure of the initiator, the reaction temperature, and the monomer/initiator ratio on the results of cationic polymerization of VFA show that the yield, the degree of polymerization, and the amount of iodomethyl- or bromomethyl head group are strongly influenced by the intrinsic electronic structure of the VFA monomer. The propagation, transfer, and termination mechanisms are unaffected by the nature of the initiator. Unfortunately, the proton transfer reaction of the propagating chain end to the monomer is the dominant side reaction even in this temperature interval (253 - 320 K) suitable for cationic VFA polymerization.

According to the predictions of the quantum chemical calculations, at reaction temperatures below 253 K the kinetically controlled O-attack is preferred. This reaction leads to undesired low-molecular weight by-products and to chain structures with heteroatoms in the polymer backbone. Thus, the yields of OVFA are restricted to less than 5 %. Oligomer chains without heteroatoms in the backbone were produced in higher yields only at higher reaction temperatures because the thermodynamically controlled attack of the growing chain end upon the carbon-carbon double bond gain in importance. In contrast, even at higher reaction temperatures, the well-known chain transfer reaction to the monomer limits the amount of head groups and the DP⁸⁾.

SYNTHESIS AND APPLICATION OF OLIGO(VINYLAMINE)

Advantageously, the acid or basic hydrolysis of OVFA yields water soluble OVAm. A representative ¹H NMR spectrum of OVAm, obtained by basic hydrolysis of OVFA, is shown in Fig. 4. It can be clearly seen that the backbone of the oligomers remains stable toward hydrolysis, indicating the carbon-carbon linked chain. The aldehyde signals derived from the formamide groups disappeared and a new aldehyde end group is observed due to hydrolysis of the chains containing the former -CH=CH-NH-COH end group⁴⁾. Additionally, the signals of sodium formate, the by-product of the hydrolysis, appear.

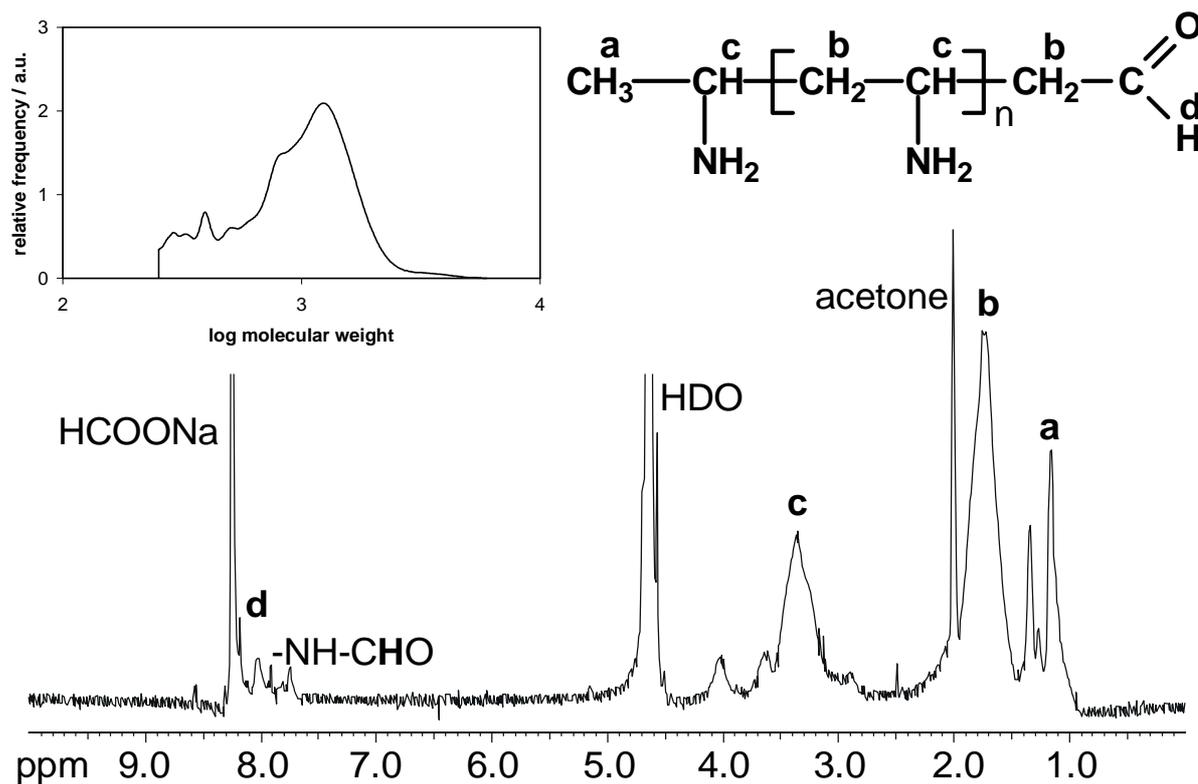


Fig. 4: ^1H NMR spectra (D_2O) of OVAm, obtained by basic hydrolysis (3 M NaOH in water, 343 K, 6 h) of OVFA, neutralised with 1 M HCl, reprecipitated from methanol in acetone; inset: GPC trace (MWs calculated by poly(vinylpyrrolidone) calibration)

As expected, the GPC traces of the obtained OVAm show that the molecular weights are in the range between 300 and 1500, while the MWDs remains small. The inset of Fig.4 shows the GPC trace of a typical sample of the obtained OVAm.

The acid hydrolysis of OVFA yields oligo(vinylamine) hydrochloride ($\text{OVAm}\cdot\text{HCl}$) and formic acid as by-product (Fig. 5). The basic hydrolysis with NaOH leads to the pure OVAm, with sodium formiate as by-product (Fig. 5)². The undesired by-products can be removed by dialysis of aqueous solutions of poly(vinylamines). This procedure however, is not suitable for oligomers. Dissolution of the OVAm or the $\text{OVAm}\cdot\text{HCl}$ in methanol followed by reprecipitation in acetone may reduce the by-products in the oligomer. But a complete removal of the low molecular weight by-products was still not possible.

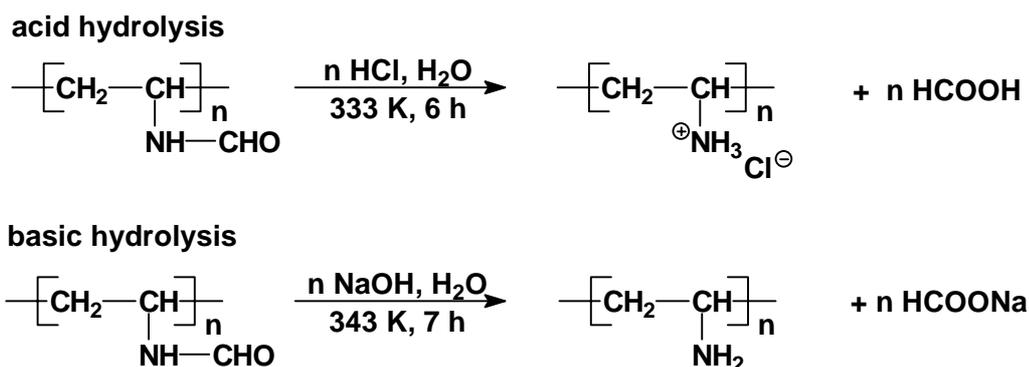


Fig. 5: Acid and basic hydrolysis of poly(vinylformamide) to poly(vinylamine)

The chain conformation of PVAm also depends on its pH. At neutral pH, PVAm chains contain both the protonated and unprotonated forms of the monomer unit. The strong interaction between protonated amino groups leads to a stiff chain structure involving the formation of relatively stable six-membered rings along the polymer backbone¹⁾. For these reasons, it is difficult to interpret ¹H NMR spectra of OVAm and complete characterization of OVAm still remains an unsolved problem.

The synthesized OVAm possess molecular weights below the critical limit of $M_n = 5\,000$ suitable for radical polymerization. Therefore, some special applications, resulting from properties of short OVAm chains will be discussed. We found that OVAm, in contrast to PVAm, is suitable as an organic component for the synthesis of novel OVAm/silica hybrid materials through the sol gel process. The OVAm-containing hybrid materials were characterized quantitative elemental analysis after a tempering process. The reaction parameters and results from the analysis of the obtained materials are collected in Table 1.

For producing the hybrid materials, a stock solution of tetraethoxysilane (TEOS), water, and 0.1 M HCl was mixed with a 1.0 % solution of OVAm or PVAm in water⁹⁾. In the case of PVAm (M_n 5 000 – 400 000), the solutions immediately become opaque and the polymer precipitates. Obviously, the large coils of the high-molecular-weight PVAm form agglomerate, interfering with the gel formation (Fig. 6).

Tab. 1: Organic/inorganic hybrid materials from oligo- and poly(vinylamine)s and silica (TEOS/water/0.1 M HCl = 2/1/0.05, 1.0 % oligomer (polymer) solution in water, 3 h stirring)

Oligomer (polymer)	Oligomer (polymer) content of the sol gel solution [wt-%]	Elemental analysis after tempering process	
		C [%]	N [%]
OVAm	0.010	0 ^{b)}	0 ^{b)}
OVAm	0.033 ^{c)}	0.886	0.177
OVAm	0.500 ^{c)}	1.771	0.446
PVAm ^{a)} (MW 5 000)	0.005 ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}
PVAm ^{a)} (MW 400 000)	0.005 ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}
PVAm ^{a)} (MW 400 000)	0.500 ^{d)}	- ^{e)}	- ^{e)}

^{a)} Provided by the BASF Aktiengesellschaft; ^{b)} Not detectable; ^{c)} The gelation process was significantly accelerated; ^{d)} The polymer precipitates, a heterogeneous, opaque material was obtained; ^{e)} No analysis was performed due to the heterogeneity of the materials.

The OVAm-containing solutions remain transparent and become solid within a time period of 24 h. After heating at 333 K (20 kPa) for 48 h brittle, transparent, yellowish, and glassy materials were obtained. When the OVAm content in the reaction system is higher than 0.033 %, a significant acceleration of the gel formation process was observed. It is suggested that a small portion of OVAm catalyzes the gelation process because of the presence of free primary amine functions (Fig. 6). The influence of amino-group-containing catalysts on the gel formation process of silica was recently reported^{10, 11, 12)}. The proposed mechanisms involve the reaction of primary amino groups with silanol groups. For the IR spectroscopic proof of the formation of hydrogen bonds between primary amino groups of OVAm and silica gel¹¹⁾, the concentration of OVAm in the hybrid material was too low.

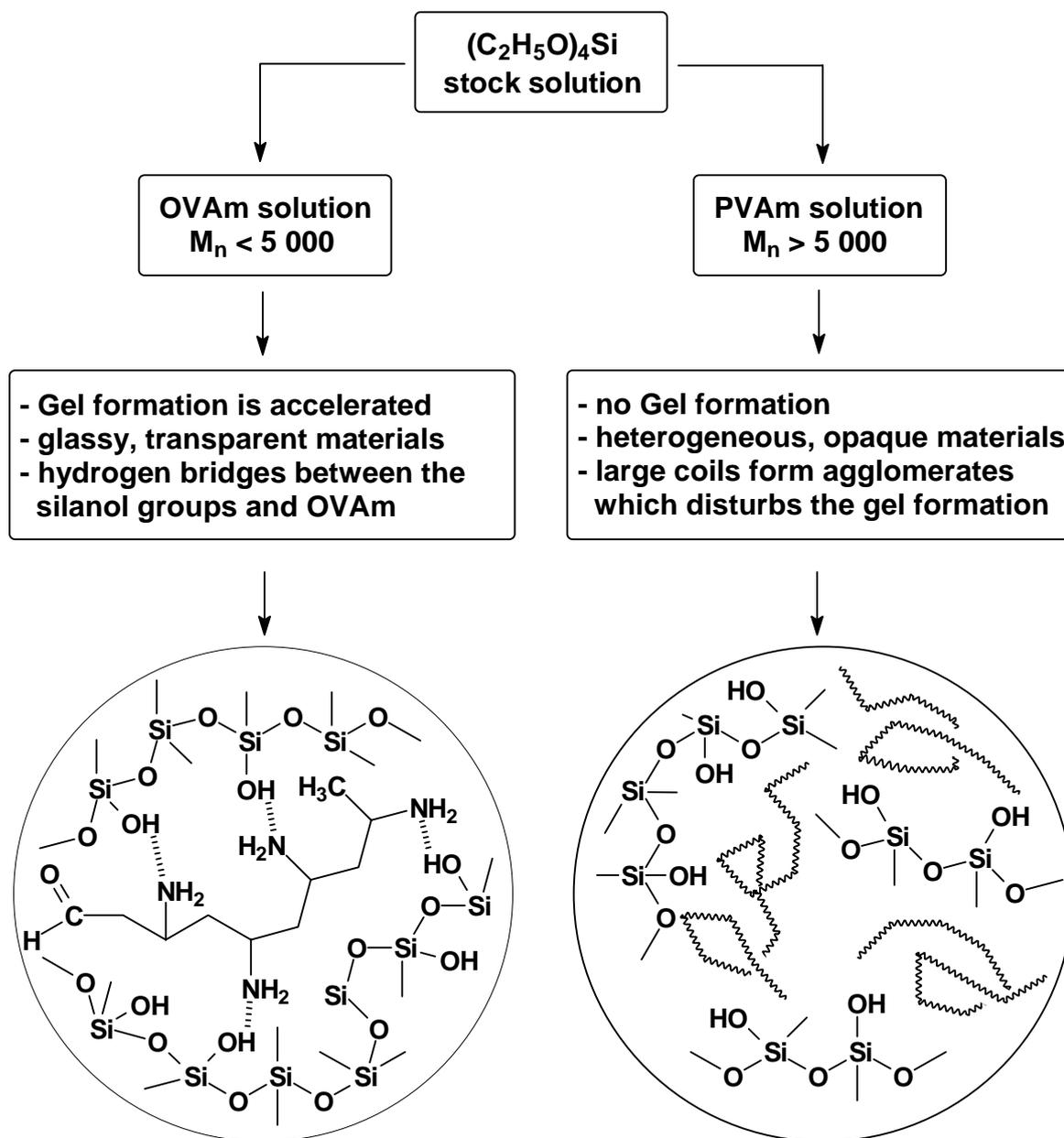


Fig. 6: Proposed mechanism of the influence of the molecular weight of OVAm and PVAm on the silica network formation during the gelation process. (Diameter of PVAm chains is much larger than shown)

CONCLUSIONS

OVFAs with molecular weights between 500 and 1500 were obtained by cationic polymerization of VFA with different initiators in a temperature interval of 253 - 313 K. Characteristics of the OVFA by different analytical methods show that the chains are carbon-carbon linked. If iodine or bromine were used as initiators, up to 50 % of the chains bear iodomethyl or bromomethyl head groups, respectively. The structure, yield, degree of polymerization, and the amount of head groups of OVFA are strongly influenced by the

reaction temperature. Surprisingly, the structure of the initiator and the monomer/initiator ratio have no or only a slight influence on the cationic polymerization of VFA. The most restricting factors on the chain growth are the proton transfer reactions and electrophilic reactions on the carbonyl oxygen of the VFA at lower reaction temperatures. These restricting factors are associated with the intrinsic electronic structure of the monomer itself and cannot be circumvented by modification of reaction conditions. That means, VFA as monomer acts as “self controlling” reagent during the cationic polymerization due to its basicity and high dipolar / polarizability properties.

The basic or acid hydrolysis of the obtained OVFA leads to OVAm. The structure of the OVAm was confirmed by ^1H NMR spectroscopy and GPC. It could be demonstrated that the oligomer chains remain stable under hydrolysis conditions. The OVAm were used as organic component for the synthesis of novel organic/inorganic hybrid materials by the sol gel process. It was found that the OVAm catalyzes the sol gel process even at low concentrations. In contrast, the synthesis of such materials was impossible using PVAm with higher molecular weights because these polymers precipitate during the sol gel process. The obtained hybrid materials, brittle, transparent solids, were characterised by elemental analysis. A further investigation of the structure and properties of these materials is underway.

ACKNOWLEDGEMENT

We thank Dr. Thomas Waldbach and Prof. Dr. Ernst Anders for performing the quantum chemical calculations of the electronic structure of VFA and its reaction with electrophiles. In addition, we thank Dr. Norbert Mahr and the BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany for supporting the characterisation of the oligomers. Financial support by the DFG, the Fonds der Chemischen Industrie, and the BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. P. Ferrutti, R. Barbucci, *Adv. Polym. Sci.* **58**, 59 (1984), and references therein
2. R. J. Badesso, A. F. Nordquist, R. K. Pinschmidt, Jr., D. J. Sagl, *Adv. Chem. Ser.* **248**, 489 (1996)
3. a) W. E. Carroll, R. K. Pinschmidt, US 5,280,077 (1994), (Air Products Chemicals), *Chem. Abstr.* **120**, 299557 (1994);
b) S. Kobayashi, H. Uyama, S. Sawayama, K. Satoh, DE 44 03519 (1994), (Mitsubishi

- Kasai Corp.), *Chem. Abstr.* **122**, 56829 (1995);
- c) R. K. Pinschmidt, Jr., W. E. Carroll, US 5,373,076 (1994), (Air Products Chemicals), *Chem. Abstr.* **122**, 315375 (1995);
- d) R. K. Pinschmidt, Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **A34**, 1885 (1997)
4. S. Spange, A. Madl, U. Eismann, J. Utecht, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 1075 (1997)
5. A. Madl, S. Spange, T. Waldbach, E. Anders, N. Mahr, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1495 (1999)
6. A. Madl, S. Spange, N. Mahr, *Polym. Bull.*, accepted for publication
7. W. Schrepp, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, unpublished results
8. a) K. Matyjaszewski, C.-H. Lin, C. Pugh, *Macromolecules* **26**, 2649 (1993);
b) K. Matyjaszewski, C. Pugh, "Mechanistic Aspects of Cationic Polymerizations of Alkenes", in: *Cationic Polymerizations*, K. Matyjaszewski, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York 1996, pp. 3/225ff.
9. Y. Shi, C. J. Seliskar, *Chem. Mater.* **9**, 821 (1997)
10. C. R. Silvia, C. Airoidi, *J. Coll. Interface Sci.* **195**, 381 (1997)
11. T. Mizutani, H. Nagase, N. Fujiwara, H. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2017 (1998)
12. N. Hüsing, U. Schubert, R. Mezei, P. Fratzl, B. Riegel, W. Kiefer, D. Kohler, W. Mader, *Chem. Mater.* **11**, 451 (1999)

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

Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt zu haben.

Ich erkläre, obige Angaben wahrheitsgemäß gemacht zu haben und erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz vom 23. Februar 1995 an.

Chemnitz, am 02.02.2000

THESEN

zur Dissertationsschrift "Die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid"

vorgelegt von Diplom-Chemiker Alexander Madl

1. Quantenchemische Berechnungen zur Reaktion von Elektrophilen mit N-Vinylformamid zeigen, daß die elektrophile Addition an die Vinyl-Gruppe thermodynamisch und die elektrophile Addition an den Carbonyl-Sauerstoff kinetisch kontrolliert ist. Die elektrophile Addition an den Amid-Stickstoff kann vernachlässigt werden.
2. Die Umsetzung von N-Vinylformamid mit Iod, Brom, Trifluoromethansulfonsäure oder Trifluoromethansulfonsäure-trimethylsilylester führt zu linearen Oligomeren mit mittleren Polymerisationsgraden zwischen 5 und 15.
3. Im Falle von Iod oder Brom als Initiator werden Oligo(N-vinylformamide) mit Iodmethylen- bzw. Brommethylen-Kopfgruppen erhalten.
4. Die höchsten Ausbeuten, mittleren Polymerisationsgrade und Kopfgruppenfunktionalitäten werden in unpolaren Lösemitteln mit niedrigen Donorzahlen, wie Toluol und n-Hexan, erzielt.
5. Lösemittel mit hoher Polarität oder Donizität, wie Acetonitril oder Dimethylformamid, sowie ionisierend wirkende Lösemittel und Zusätze (AgSbF_6) verhindern eine Oligomerisation von N-Vinylformamid.
6. Unterhalb von 253 K werden keine Oligomere erhalten. Mit steigender Temperatur werden ansteigende Ausbeuten an Oligo(N-vinylformamid) erhalten, dabei nehmen der mittlere Polymerisationsgrad und die Kopfgruppenfunktionalität ab. Die Struktur der Oligomere bleibt im untersuchten Temperaturbereich unverändert.
7. Bei einer gegebenen Temperatur hat der Initiator und damit das zu generierende Gegenion keinen Einfluß auf die Oligomerisation. Dies ist mit einem kationischen Wachstumsmechanismus nicht vereinbar.

8. Die erreichten Polymerisationsgrade sind unabhängig vom eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis und liegen weit unter den theoretisch berechneten Werten für eine übertragungsfreie Polymerisation.
9. Die Analyse der OVFA zeigt, daß ein großer Anteil der Ketten durch Protonenübertragung zum Monomer gestartet wurde. Diese Übertragungsreaktionen sind bei der Oligomerisation von VFA dominierend. Dagegen weisen die über GPC und MALDI-TOF-MS ermittelten Molmassenverteilungen niedrige M_w/M_n -Verhältnisse von 1.05 – 1.30 auf.
10. Die Oligomerisation von N-Deutero-N-vinylformamid ergab, daß nicht nur die β -H-Eliminierung, sondern auch der Amid-Wasserstoff an der Übertragung beteiligt ist. Dies kann nur unter Ausbildung einer N-Formyl-imin-Struktur erfolgen.
11. Versuche zur Polymerisation substituierter N-Vinylamide, wie N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid und N-Vinylpyrrolidon, zeigen, daß die Möglichkeit dieser NH-Eliminierung entscheidend für die Fähigkeit der Monomere ist, mit kationischen Initiatoren Oligomere zu bilden.
12. Die Wachstumsreaktion verläuft analog der En-Reaktion über einen cyclischen, nicht-ionischen Übergangszustand durch Anlagerung von N-Vinylformamid an das aktive Kettenende mit N-Formyl-imin-Struktur. Dieser Mechanismus wurde für die Vinylpolymerisation bisher nicht beschrieben.

LEBENS LAUF

Name:		Alexander Madl ledig geb. 20.04.1972 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz
Schulbildung:	09/1978 - 08/1988	Polytechnische Oberschule Pleißa
	09/1988 - 06/1990	Erweiterte Oberschule Limbach-Oberfrohna
	28.06.1990	Abitur
Wehrersatzdienst:	09/1990 - 08/1991	Sozialstation (DRK) Limbach-Oberfrohna
Studium:	10/1991 - 08/1996	Chemiestudium an der TU Chemnitz
	01.10.1993	letzte Diplom-Vorprüfung
	02.10.1995	letzte Diplom-Hauptprüfung
	10/1995 - 08/1996	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Spange
	22.08.1996	Verteidigung der Diplomarbeit
Promotion:	08/1996 - 09/1996	wissenschaftliche Hilfskraft an der Professur für Polymerchemie, TU Chemnitz
	10/1996 - 05/2000	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Polymerchemie, TU Chemnitz
	16.05.2000	öffentliche Verteidigung der Dissertation