

Martin Fimberger

2–Oxazoline mit olefinischen zyklischen Substituenten

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grads
eines Diplom–Ingenieurs

Studium der Technischen Chemie
an der

Technischen Universität Graz

Dipl.–Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

März 2012

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am
.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	4
3. Grundlagen	6
3.1. Photolithographie.....	6
3.2. Photolacke (Photoresists).....	8
3.2.1. Zimtsäuresystem	9
3.2.2. Photovernetzer	9
3.2.3. DNQ/Novolak	10
3.2.4. Dual-Tone-Resists	12
3.3. Basispolymere	12
3.3.1. 2-Oxazoline	13
3.3.2. 2-Oxazolin-Synthese nach Witte und Seeliger.....	13
3.3.3. 2-Oxazolin-Synthese gemäß Henkelpatent	14
3.3.4. Polymerisation der 2-Oxazoline.....	15
3.3.5. Lebender Charakter und Kinetik der CROP	16
3.3.6. Mikrowellenunterstützte Synthese.....	17
3.3.3. Funktionsweise von Mikrowellen-Reaktoren.....	20
3.3.8. Selektivität der Initiation – Makroinitiation.....	21
3.4. Polymeranaloge Reaktionen.....	24
3.4.1. Friedel-Crafts-Acylierung	24
3.5. Photovernetzung	26
3.5.1. Photoinduzierte Thiol-en Klick-Reaktion	26
4. Ergebnisse und Diskussion.....	29
4.1. Materialauswahl.....	29
4.2. Monomersynthesen	29
4.2.1. 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol, 2TOx.....	30

4.2.2. 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol, 3TOx.....	34
4.2.3. 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol, NbOx	37
4.2.4. Elementaranalyse der Monomere	42
4.3. Polymersynthesen	43
4.3.1. Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)- 4,5-dihydrooxazol], p2TOx.....	43
4.3.2 Poly[2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol], p3TOx.....	47
4.3.3. Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol}, pNbOx	50
4.3.4. Molekulargewichtsverteilungen der Polymere	53
4.4. Polymeranaloge Reaktionen.....	57
4.4.1. Acylierung von p2TOx.....	57
4.4.2. Acylierung p3TOx.....	60
4.5. Photovernetzung von pNbOx.....	62
4.5.1. Vernetzung mit 1,4-Butandithiol.....	63
4.5.2. Vernetzung mit 3,4-Dimercaptotoluol	64
5. Zusammenfassung	67
6. Abstract.....	68
7. Danksagung.....	69
8. Experimentalteil	70
8.1. Analyse- und Synthesemethoden.....	70
8.1.1. NMR-Spektroskopie	70
8.1.2. IR-Spektroskopie.....	70
8.1.3. Mikrowellenunterstützte Polymerisation	70
8.1.4. Substratbeschichtung.....	71
8.1.5. Belichtung.....	71
8.2. Chemikalien.....	71
8.3. Monomersynthesen	72

8.3.1. 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol	72
8.3.2. 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol	72
8.3.3. 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol.....	73
8.4. Polymersynthesen	74
8.4.1. Poly[(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol].....	74
8.4.2. Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol].....	74
8.4.3. Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol}	75
8.5. Polymer-Modifikation	75
8.5.1. Acylierung von Poly[2-(thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]	75
8.5.2. Acylierung von Poly[2-(thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]	76
8.6. Herstellung der Photolacke.....	77
8.6.1. Vernetzung mit 1,4-Butandithiol.....	77
8.6.2. Vernetzung mit Toluol-3,4-dithiol	77
9. Literatur.....	78

1. Einleitung

Bis in die 50er Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts bestanden elektronische Geräte vornehmlich aus diskreten, frei verdrahteten elektrischen und elektronischen Komponenten. Auch wenn diese Aufbaumethode in gewisser Hinsicht Vorteile zu bieten hatte (die Schaltungen konnten nach einem einfachen Verdrahtungsplan aufgebaut und auch gewartet werden), so überwogen doch die Nachteile. Die Schaltungen waren meist groß, unhandlich, unübersichtlich, elektrisch und mechanisch wenig belastbar und besaßen zudem einen schlechten elektrischen Wirkungsgrad. Ein wesentlicher Nachteil bestand auch darin, dass die Schaltkreise manuell aufgebaut werden mussten und eine Automatisierung somit unmöglich war.^[1]

Die zunehmende Popularität sogenannter „Consumer Electronics“ seit 1960 machte die Entwicklung effizienterer Herstellungsmethoden und Geräte notwendig. Produkte wie der Personal Computer wären ohne diese Entwicklung wohl unrealisierbar gewesen. Die Evolution der elektronischen Geräte erfolgte parallel auf mehreren Ebenen. Zum einen wurden kleinere, modulare elektronische Bauelemente entwickelt mit dem Ziel, die Leistungsfähigkeit und Effizienz zu erhöhen sowie die Haltbarkeit zu verlängern. Zum anderen führte die Verkleinerung und Integration der Bauteile auch zur Entwicklung neuer Verschaltungsmethoden wie gedruckten Platinen oder auch „Printed Circuit Boards“ (PCBs). Diese stellten sowohl die mechanische Struktur der Schaltungen als auch die elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Bauelementen zur Verfügung. Die wesentlichen Vorteile lagen in der Verkleinerung der Strukturen und vor allem in der Automatisierbarkeit der Fertigung, die eine Massenproduktion und somit günstige Preise ermöglichte.^[1]

Das Konzept der PCBs wurde bereits 1904 von Sprague und Edison formuliert.^[1] Im April 1926 wurde von Francis T. Harman ein Patent zur subtraktiven Methode der Leiterplattenherstellung eingebracht. Die beschriebene Methode kann als Vorläufer der noch heute verwendeten Ätztechnik verstanden werden. Der wesentliche Beitrag kam vom Wiener Dr.

Paul Eisler, der 1943 in London das Patent 639,178 „Manufacture of Electric Circuits and Circuit Components“ anmeldete. In diesem wurde ein kupferbeschichtetes Isolatormaterial beschrieben, auf das ein Schutzlack in Form der gewünschten Schaltkreise aufgebracht worden war. Die unbeschichtete Kupferschicht wurde im Anschluss durch einen Ätzprozess entfernt. Diese Prozedur gilt bis heute als Standardverfahren zur Leiterplattenherstellung.^[1]

Ein wesentlicher Schritt bei der Herstellung gedruckter Leiterplatten und auch integrierter Schaltkreise ist und war die Übertragung der Schaltungsmuster auf die verschiedenen Basismaterialien. Als fundamentale Technologie hat sich dabei die Photolithographie etabliert.

Photolithographische Verfahren sind seit dem Beginn des neunzehnten Jahrhunderts bekannt und beschreiben Methoden, um die Löslichkeit von Lacken und Beschichtungen durch Lichteinstrahlung zu beeinflussen. Bereits 1843 stellte William Fox Talbot einen sogenannten „Negativ-Resist“ auf Basis von Gelatine und Kaliumdichromat vor.^[2] Diese ersten Photolacke fanden vor allem Verwendung in der Photographie. 1935 entwickelte Louis Minsk bei Eastman-Kodak das erste synthetische Photopolymer aus Polyvinylcinnamat. 1944 wurde bei Hoechst der erste „Positiv-Resist“ basierend auf Novolak/Diazonaphtochinon entwickelt.^[3]

Abbildung 1 zeigt das Reaktionsschema eines modernen sogenannten Negative-Resists auf Basis von Poly(2-Oxazolin)en. Das Schema zeigt die Vernetzung und damit den Verlust der Löslichkeit des Basispolymers unter Lichteinwirkung. Als Vernetzer dient dabei ein Tetrathiol.^[4]

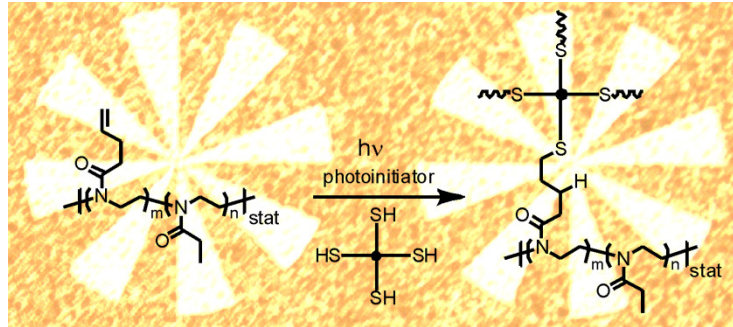


Abbildung 1: Reaktionsschema eines wasserlöslichen Negativ-Resists auf Basis von Poly(2-Oxazolin)en.^[4]

Auch heute, 60 Jahre nach Erfindung der integrierten Schaltkreise, geht die Entwicklung weiter zu immer leistungsfähigeren Komponenten. Dies stellt auch die Fertigungstechnologie und somit einen ihrer Kernbereiche, die Photolithographie, vor immer neue Herausforderungen. Die erreichbare Strukturverkleinerung, die Qualität der Bauelemente und auch die Ausbeute der Fertigungsprozesse sind eng mit den Eigenschaften der verwendeten Fotolacke verbunden. Die Verbesserung und Weiterentwicklung dieser Lacke ist somit grundlegend für weitere Leistungs- und Effizienzverbesserungen im Bereich der integrierten Schaltungen sowie der Herstellung kompakter PCBs.

2. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projektes IV–1.03 der Polymer Competence Center Leoben GmbH durchgeführt.

Die Zielsetzung des genannten Projektes umfasst unter anderem die Entwicklung beziehungsweise Optimierung eines Baukastensystems für maßgeschneiderte, polymerbasierte Photolacke, die in der Herstellung von elektronischen Leiterplatten Verwendung finden (Abbildung 2). Von Bedeutung sind dabei Eigenschaften der Photolacke wie Haftung, Benetzbarkeit und Vernetzbarkeit, die ihrerseits stark abhängig von der chemischen Grundlage der Lacke sind. Im Grunde bleibt das Ziel die Verkleinerung der erreichbaren Strukturbreiten, welche für eine Effizienzsteigerung und Miniaturisierung der elektronischen Komponenten unerlässlich ist. Wenngleich im Bereich der Photolithographie intensive Forschungsarbeit betrieben wurde, so besteht aufgrund dieser ständig kleiner werdenden Strukturbreiten nach wie vor hoher Bedarf, Photolacke mit entsprechender Leistungsfähigkeit zu entwickeln.

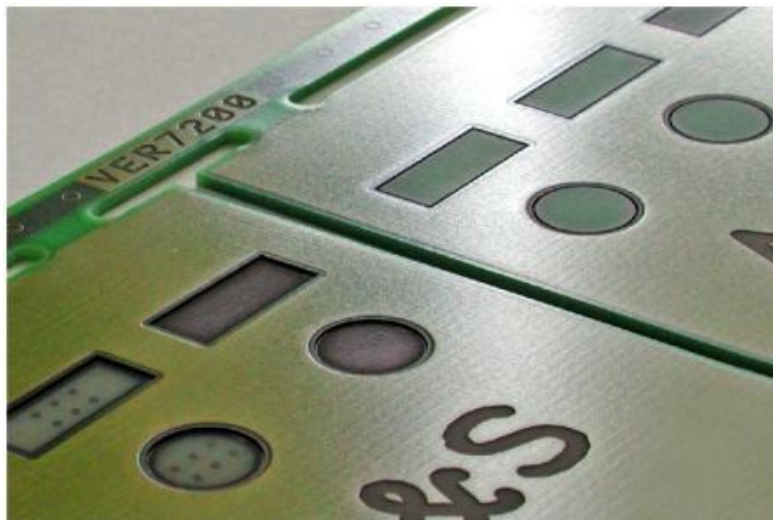


Abbildung 2: Strukturierte Leiterplatte der AT&S.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfasste daher die Erweiterung des Kataloges der photolithographisch einsetzbaren Polymere mit besonderem

Augenmerk auf Poly(2-Oxazolin)en sowie den grundsätzlichen Nachweis der Funktionalisierbarkeit beziehungsweise Vernetzbarkeit dieser neu erhaltenen Polymere.

Als Ausgangsstoffe sollten kommerziell erhältliche Carbonsäuren oder die entsprechenden Nitrile herangezogen werden. Diese Edukte sollten bereits die Funktionalitäten aufweisen, die die gewünschte (photo)chemische Modifikation oder Vernetzung der korrespondierenden Homo- und Copolymere grundsätzlich ermöglichen. Insbesondere sollten zyklische Olefine diese Funktionalität zur Verfügung stellen, wobei aber auch reaktive aromatische Verbindungen, wie zum Beispiel Thiophene, berücksichtigt wurden.

Ausgehend von den gewählten Edukten sollten zunächst nach bereits in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden 2-Oxazoline synthetisiert und diese Monomere, nach eingehender Qualitätsprüfung, einer kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP) zugeführt werden. Zur Erreichung möglichst reproduzierbarer Ergebnisse, kurzer Polymerisationszeiten sowie einer kleinen Molmassenverteilung sollte diese CROP im Mikrowellenreaktor erfolgen. Nach eingehender Charakterisierung der Polymere sollte mittels geeigneter Reaktionstypen eine Modifikation der Seitenketten erfolgen. Zudem sollte die Verwendbarkeit als Basispolymer für einen Photolack nachgewiesen werden.

3. Grundlagen

3.1. Photolithographie

Die Photolithographie ist eine der grundlegenden Techniken in der Herstellung von Leiterplatten und integrierten Schaltkreisen. Die Planung der dreidimensionalen Strukturen dieser Bauteile erfolgt heute durchwegs rechnerunterstützt mit Hilfe von CAD-Software. Die Photolithographie ist die am weitesten verbreitete Methode, um diese virtuell erzeugten Strukturen auf die diversen Substrate zu übertragen.^[3]

Die prinzipielle Funktionsweise dieses Verfahrens beruht auf der selektiven Exposition bestimmter Bereiche eines Substrates während eines oder mehrerer aufeinanderfolgender Bearbeitungsschritte.^[3] Erreicht wird dies durch die photochemische Veränderung einer auf das Basismaterial aufgetragenen Beschichtung, eines sogenannten Photolacks oder auch Resists. Prinzipiell ist zwischen zwei Klassen von Photoresists zu unterscheiden, den sogenannten „Positiv-Resists“, welche nach Belichtung eine erhöhte Löslichkeit aufweisen und den „Negativ-Resists“, die nach Lichtexposition zu verringerter Löslichkeit neigen. Die Veränderung der Löslichkeit basiert auf photochemisch induzierten Vernetzungsreaktionen, auf der Degradation vernetzter Lacke beziehungsweise der Veränderung von Lackbestandteilen, die maßgeblich für die Löslichkeit sind. Abbildung 3 zeigt das Prinzip der Photolithographie mit Positiv- und Negativ-Resists.

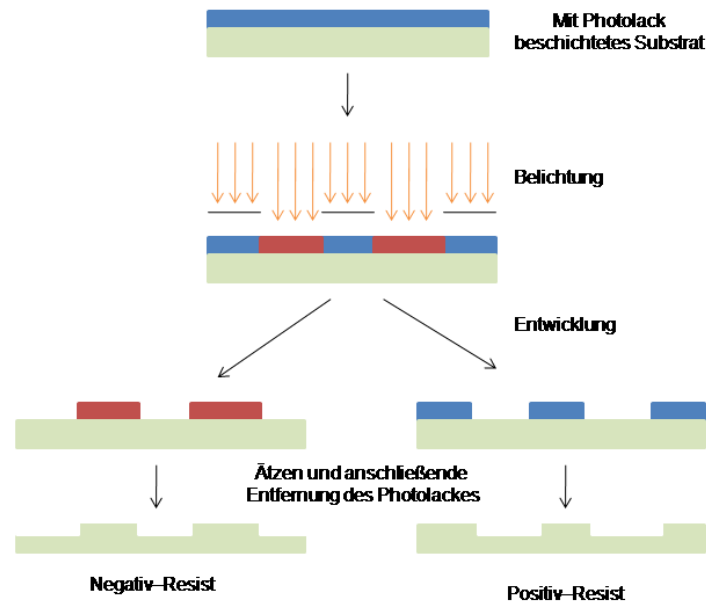


Abbildung 3: Photolithographie mit Positiv- und Negativ-Photolacken.^[5]

Die Abbildung der gewünschten Strukturen erfolgt durch optische Projektion des Schaltungsdesigns auf das mit dem Photolack beschichtete Substrat. Nach der Belichtung folgt ein Entwicklungsschritt, in dem die löslichen Bereiche des Photolacks mit einem geeigneten Solvens entfernt werden. Als Resultat wird eine strukturierte Oberfläche erzeugt, die einerseits vom Photolack geschützte und andererseits exponierte Bereiche aufweist. Im nachfolgenden Schritt, meist einem Ätzverfahren oder auch Dotierungsprozess, wird die Oberfläche entsprechend der abgebildeten Struktur selektiv bearbeitet. Nach der abschließenden Entfernung des verbliebenen Photolacks wird eine der Vorlage entsprechende Oberfläche erhalten.

3.2. Photolacke (Photoresists)

Photoresist ist ein Kunstwort, das die Begriffe „photosensitive“ und „(acid)resistant“ vereint und damit die wesentlichen Ansprüche an einen Photolack beschreibt, die photochemische Strukturierbarkeit und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Ätzverfahren.

Die Basiskomponente von (Photo)Lacken bildet im Allgemeinen ein Polymer, dessen Struktur maßgeblich die mechanischen und chemischen Eigenschaften bestimmt. Dazu kommt eine photoaktive Komponente, die die photochemischen Eigenschaften, wie Sensitivität und Wellenlängenbereich, bestimmt. Die dritte Basiskomponente bildet meist ein Lösemittel, das die Verarbeitbarkeit des Lacks reguliert.^[6]

Die weiteren Anforderungen, die an einen Photolack gestellt werden, sind zum einen die Qualität der Beschichtung: Der Lack soll einen homogenen dünnen Film bilden, und zum anderen soll der Lack eine ausreichende Haftung zum Substrat aufweisen. Diese ist nötig, um ein Ablösen während der nachfolgenden Prozessschritte und somit Abbildungsfehler oder sogenanntes Unterätzen zu vermeiden. Die photoaktive Komponente soll möglichst hohe Absorption im angewandten Wellenlängenbereich aufweisen. Die Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung entscheidet einerseits wesentlich über die erreichbaren Strukturbreiten, andererseits werden davon weitere Prozessparameter beeinflusst, wie zum Beispiel die Eigenschaften von Antireflexionsschichten. Die Größe der abbildbaren Strukturen wird auch durch das Auflösungsvermögen des Resists beeinflusst. Weitere Qualitätskriterien betreffen die Entwicklungsfähigkeit, das heißt, die Löslichkeit des Lacks soll sich mit der Bestrahlung signifikant verändern. Dieses Kontrastverhalten wird maßgeblich von der Molmassenverteilung des Basispolymers beeinflusst.^[7]

3.2.1. Zimtsäuresystem

Der erste synthetische Negativ-Resist auf Basis von *trans*-Polyvinylzimtsäure wurde 1935 bei Eastman-Kodak entwickelt.^[3] Die zu Grunde liegende Reaktion ist eine photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition der Zimtsäure-Seitenketten. Diese Reaktion, welche erstmals 1895 beobachtet wurde, folgt dem in Abbildung 4 dargestellten Mechanismus.

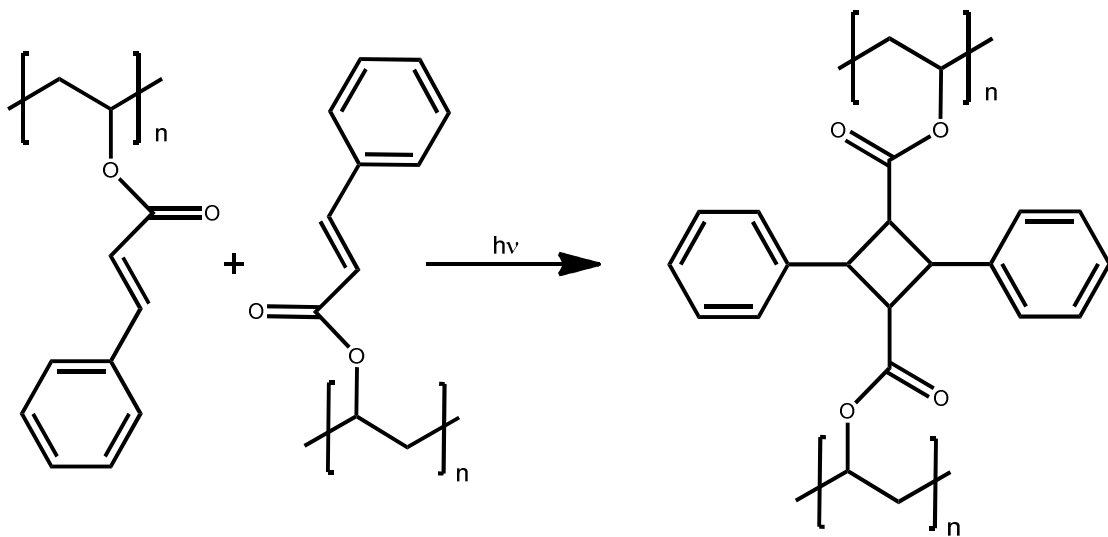


Abbildung 4: Reaktionsschema der [2+2]-Cycloaddition von *trans*-Polyvinylcinnamat.^[8]

3.2.2. Photovernetzer

Die Funktionsweise von Negativ-Resists basiert auf der Vernetzung von Polymeren und dem daraus folgenden Löslichkeitsverlust. Während die zuvor erwähnte Zimtsäure von sich aus zur Absorption von UV-Strahlung neigt, ist für andere Systeme der Einsatz von Photoinitiatoren nötig. In der folgenden Abbildung 5 sind einige dieser Initiatoren dargestellt. Das Bisarylazid bildet unter UV-Bestrahlung ein hochreaktives Bisarylnitren, das Polyolefine vernetzt. Radikalische Vernetzungs-Reaktionen können beispielsweise mit sogenannten Norrish Typ I-Initiatoren gestartet werden. Diese zerfallen homolytisch am α -Kohlenstoff des Ketons und bilden dabei zwei Radikale, die

ihrerseits eine Vernetzung radikalisch polymerisierbarer Verbindungen auslösen können.^[7]

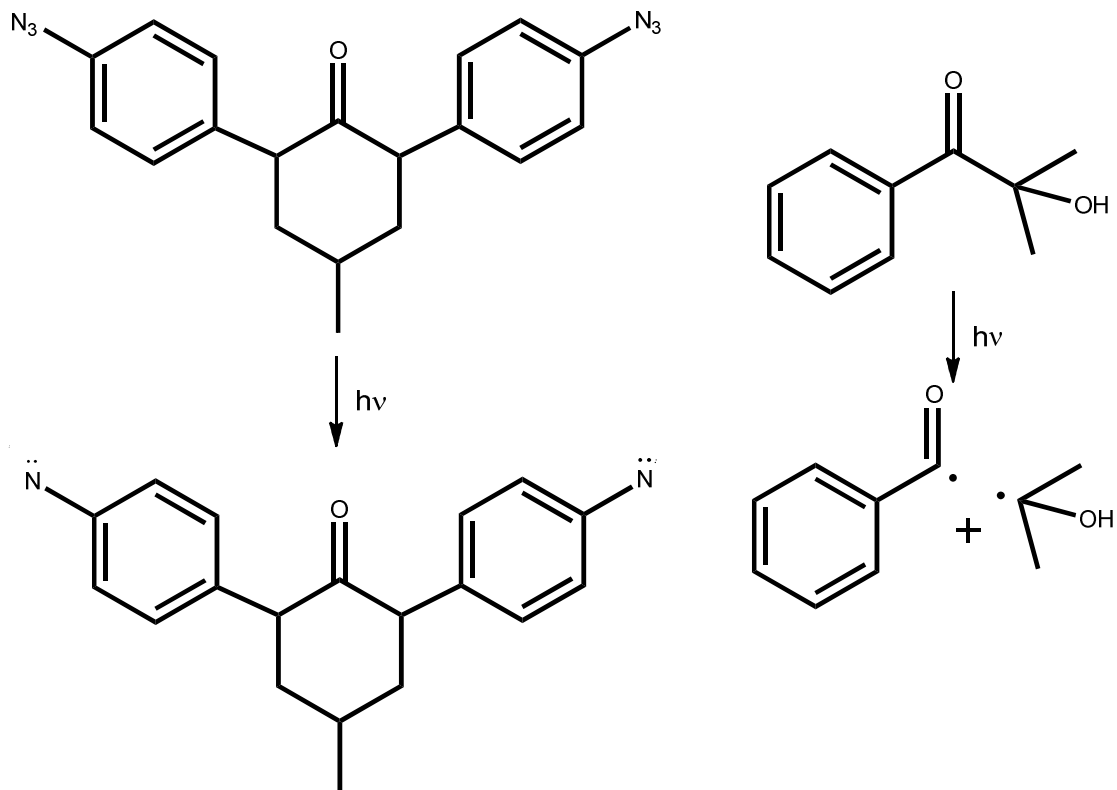


Abbildung 5: Photoinitiatoren: Bisarylnitren (links), Norrish Typ I–Initiator (rechts).^[7]

3.2.3. DNQ/Novolak

Das Novolak–System repräsentiert exemplarisch die Gruppe der Positiv–Resists, also jene Photolacke, die nach der Belichtung eine verbesserte Löslichkeit aufweisen. Die Basis–Polymere dieses Systems sind sogenannte Novolake, deren Grundstruktur in Abbildung 6 gezeigt ist. Diese Klasse von Phenoplasten entsteht durch Kondensation von substituierten Phenolen mit Formaldehyd. Phenoplaste sind die ersten Kunststoffe, die großtechnisch hergestellt wurden.^[9] Die OH–Funktion bewirkt eine gute Löslichkeit in Basen, eine Beimengung von Diazonaphtochinon (DNQ) jedoch, aufgrund dessen hydrophoben Charakters, eine starke Verringerung der Löslichkeit. Bei Belichtung mit UV–Strahlung einer Wellenlänge von 365 nm erfährt DNQ eine

Wolff–Umlagerung, die zur Bildung der 1H–Inden–1–carbonsäure führt. Deren Hydrophilie verbessert das Lösungsverhalten in basischen Medien, sodass der belichtete Lack mit einem wässrigen Entwickler entfernt werden kann. Die Veränderung der Löslichkeit beruht in diesem Fall also auf der Polaritätsumkehr einer Lackkomponente, während das Basispolymer unverändert bleibt.^{[7],[10]}

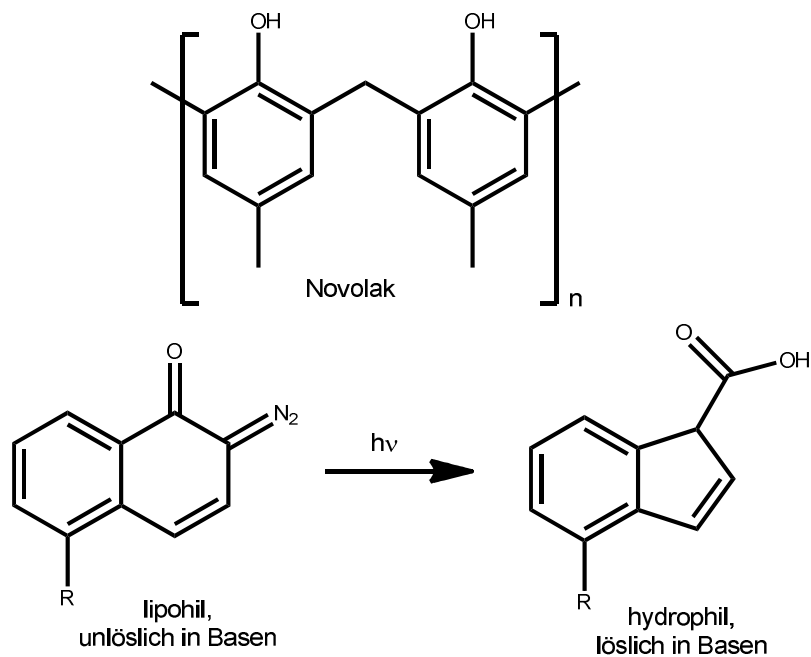


Abbildung 6: Strukturausschnitt eines Novolak–Harzes (oben), Wolff–Umlagerung von Diazonaphthochinon zur 1H–Inden–1–carbonsäure (unten).^[7]

3.2.4. Dual-Tone-Resists

Eine Kombination aus Positiv- und Negativ-Resists stellt beispielsweise ein Photolack auf Basis von Poly(Glycidylmethacrylat) dar. Je nach Art der angewandten Strahlung zeigt der Lack Degradation oder Vernetzung.

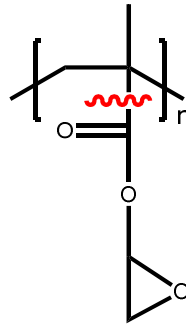


Abbildung 7: Poly(Glycidylmethacrylat) als Dual-Tone-Resist.

Wird dieser Lack mit UV-Licht einer bestimmter Wellenlänge bestrahlt, so tritt an der in Abbildung 7 rot markierten Position (Wellenlinie) ein Bindungsbruch auf. Bestrahlung mit Elektronen führt hingegen zur Polymerisation der Epoxidfunktion.^[7]

3.3. Basispolymere

Wie bereits erwähnt, bilden diverse Polymere die Grundsubstanz von Photolacken. In der vorliegenden Arbeit wurde das Augenmerk auf Poly(2-Oxazolin)e gelegt.

3.3.1. 2-Oxazoline

2-Oxazoline sind heterozyklische, einfach ungesättigte Fünfringe mit einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom in 1,3-Stellung zueinander, sowie einem Substituenten an Position 2, dem Kohlenstoffatom zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom. Zur Darstellung von substituierten 2-Oxazolinen gibt es verschiedene Synthesewege, deren Anwendbarkeit von der Art des Substituenten abhängt. Im Nachfolgenden sind zwei gängige Methoden der 2-Oxazolinsynthese beschrieben.

3.3.2. 2-Oxazolin-Synthese nach Witte und Seeliger

Die 2-Oxazolin-Synthese nach Witte und Seeliger wurde erstmals 1973 vorgestellt. Die Synthese wurde vor allem für 2-Oxazoline mit linearen zyklischen aber auch aromatischen Substituenten mit bis zu 17 Kohlenstoffatomen validiert. Dabei wurde herausgefunden, dass gute Ausbeuten nur unter Zugabe von Katalysatoren wie beispielsweise Cadmiumacetat oder Zinkchlorid erreichbar waren.^[11]

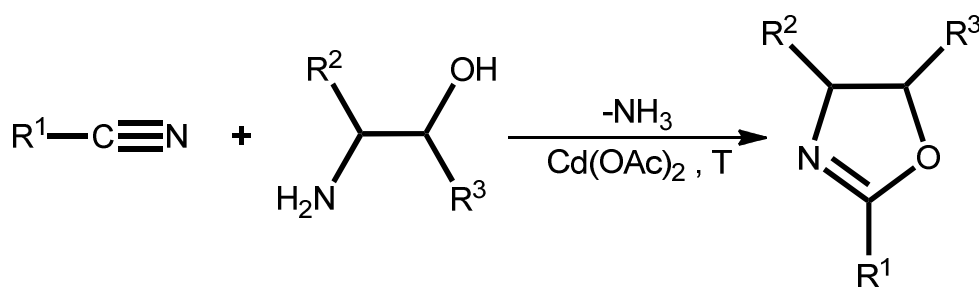


Abbildung 8: Reaktionsschema der Synthese von 2-Oxazolinen nach Witte und Seeliger.^[11]

Wie in Abbildung 8 dargestellt wird das Edukt, ein Nitril mit dem gewünschten Substituenten, innerhalb mehrerer Stunden bei 130 °C unter Stickstoffatmosphäre und Rückflussbedingungen mit einer mindestens äquimolaren Menge 2-Aminoethanol zum entsprechenden 2-Oxazolin

umgesetzt. Dabei werden ca. 0,025 Äquivalente an Katalysator eingesetzt. Pro Mol Produkt wird ein Äquivalent Ammoniak freigesetzt. Als Lösemittel dient das Edukt selbst. Nur bei schlechter Löslichkeit des Katalysators ist eine Zugabe von beispielsweise n-Butanol als Lösemittel nötig. Die Literaturliteraturausbeuten betragen ca. 40–90% bei Umsätzen von 60–90% des Nitrils. Bei Verwendung von α,ω -Dinitrilen werden die entsprechenden Bis-Oxazoline erhalten. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ, durch Abtrennung der Edukte beziehungsweise des Katalysators.^[11] Insbesondere bei Verwendung eines Überschusses des 2-Aminoalkohols kann neben dem Produkt eine geringe Menge N-(2-Hydroxyethyl)carbonsäureamid entstehen.^[12]

3.3.3. 2-Oxazolin-Synthese gemäß Henkelpatent

Alternativ zur Synthese nach Witte und Seeliger steht die von Henkel 1990 patentierte Variante ausgehend von (Fett)säuren und 2-Aminoethanol zur Verfügung. Zur Verwendung kommen dabei Titan- oder Zirkonium-Verbindungen als Katalysatoren. Die Synthese eignet sich laut Patentschrift besonders für 2-Oxazoline mit Substituenten von 7–21 Kohlenstoffatomen. Bei der Reaktion entstehen, wie im Reaktionsschema in Abbildung 9 angedeutet, zwei Äquivalente Wasser pro Oxazolinring.^[13] Die Synthese wird daher meist als Reaktivdestillation durchgeführt, was den apparativen Aufwand im Vergleich zur Methode nach Witte und Seeliger erhöht.

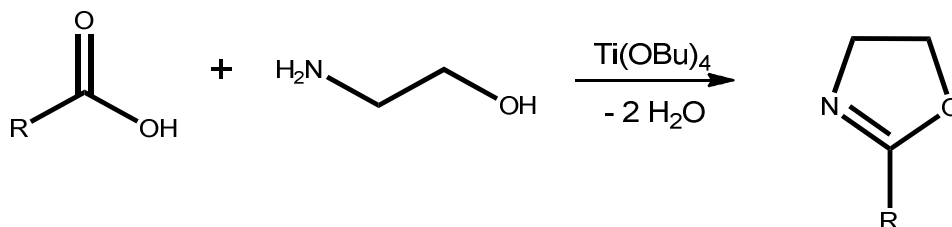


Abbildung 9: Syntheseweg nach dem Henkel-Patent.^[13]

3.3.4. Polymerisation der 2-Oxazoline

Die Untersuchung der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen begann bereits 1966.^{[14],[15]} Die Verfügbarkeit einer Vielzahl unterschiedlich substituierter 2-Oxazoline versprach einen breitgefächerten Anwendungsbereich, vor allem zur Bildung micellarer Systeme, für den Wirkstofftransport oder auch als Hydrogele.^{[16]–[23]} Besonders die FDA-Freigabe (Food and Drug Administration) von Poly(2-Ethyl-2-oxazolin) als physiologisch unbedenkliches Material eröffnete ein breites Anwendungsgebiet im kosmetischen und medizinischen Bereich.^[24] Als hinderlich für einen industriellen Einsatz erwies sich jedoch von Beginn an die relativ lange Polymerisationszeit.^[23] Trotz zahlreicher Versuche, die Polymerisationszeit von 2-Oxazolinen signifikant zu verkürzen, gelang dies breitgefächert erst durch den Einsatz von Mikrowellen-Reaktoren, erstmals beschrieben 2004 von Schubert et al.^[25]

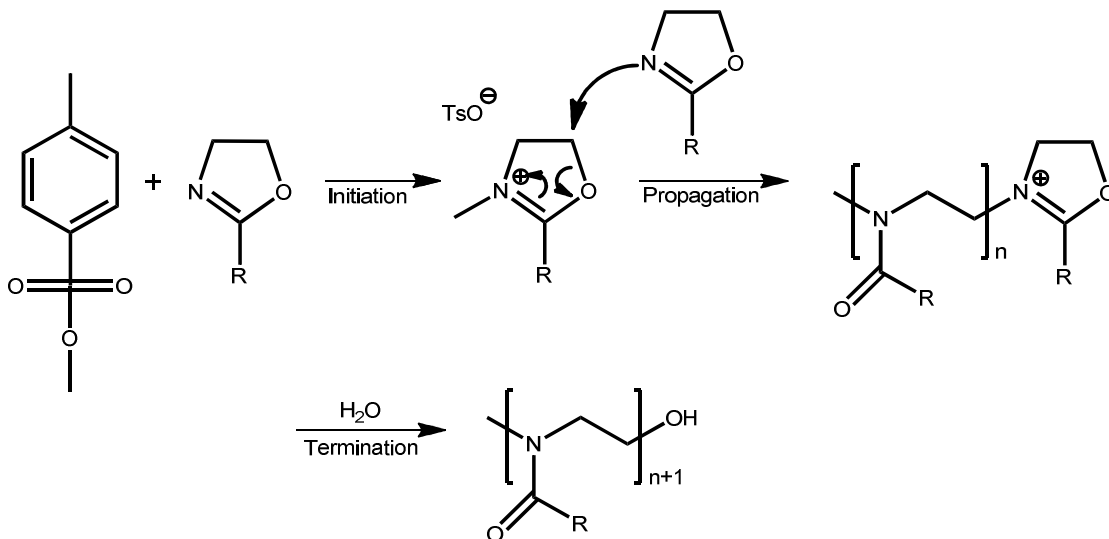


Abbildung 10: Reaktionsschema der kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP) eines 2-Oxazolins.^[26]

Abbildung 10 zeigt das Reaktionsschema der kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP). Die Initiation erfolgt durch den elektrophilen Angriff eines Methylkations auf das Stickstoffatom des 2-Oxazolin-Ringes. Durch

den Angriff eines weiteren 2-Oxazolin-Moleküls am C₄ und anschließender Ringöffnung erfolgt die Propagation und somit das Kettenwachstum. Die Terminierung erfolgt im konkreten Fall durch Zugabe von Wasser und führt zu einer OH-Endgruppe.

3.3.5. Lebender Charakter und Kinetik der CROP

Wie sich gezeigt hat, erfüllt die mikrowellenunterstützte, kationisch ringöffnende Polymerisation der 2-Oxazoline die Kriterien einer sogenannten Lebendpolymerisation.

Diese ist charakterisiert durch das Fehlen von Abbruch- und Übertragungsreaktionen, das gleichzeitige Wachstum aller Ketten, eine enge Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindizes nur wenig größer als 1), ein lineares Verhältnis des Polymerisationsgrades zum Monomerumsatz sowie die Einstellung des Polymerisationsgrades durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator. Die Ketten bleiben nach dem Verbrauch des Monomers „lebend“, das heißt durch Zugabe weiteren Monomers kann eine Kettenverlängerung oder die Synthese von Blockcopolymeren erfolgen.^[27]

Kinetische Untersuchungen zur CROP wurden mit mehreren 2-Oxazolinen durchgeführt. Exemplarisch ist in Abbildung 11 der Monomerumsatz von 2-Ethyl-2-oxazolin in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen gezeigt. Die lineare Relation von $\ln\{[M_0]/[M_t]\}$ zur Zeit bestätigte die Kinetik erster Ordnung. Zudem zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Monomerumsatz und den mittleren Molmassen.^[25]

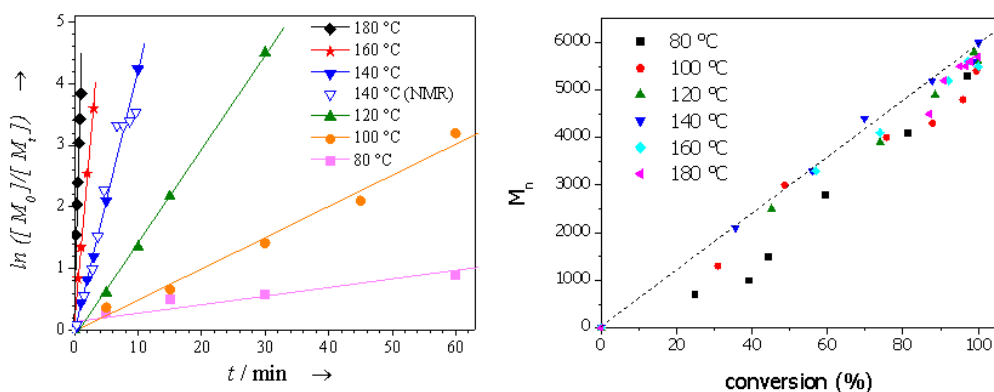


Abbildung 11: Monomerumsatz $\ln\{[M_0]/[M_i]\}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit und die mittlere Molmassen in Abhängigkeit vom Monomerumsatz.^[25]

Die aus den Graphen ermittelten Reaktionskonstanten zeigten, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit jeweils 10 K Temperaturzunahme in etwa verdoppeln.

Der lebende Charakter dieser Polymerisation wurde letztendlich durch ein Kettenverlängerungsexperiment bewiesen. Wie für eine „Lebendpolymerisation“ vorausgesagt wird, stieg das Molekulargewicht entsprechend der zusätzlich zugegebenen Menge an Monomer.^[25]

3.3.6. Mikrowellenunterstützte Synthese

Im Verlauf der letzten zehn Jahre hat die Verwendung von Mikrowellenreaktoren zunehmend Bedeutung in der organischen Synthese und konsequenterweise auch in der Polymerchemie gewonnen.^[28] Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung zur Beschleunigung organischer Synthesen wurde erstmals 1986 von Gedye und Giguere/Majetich^{[28],[29]} publiziert und erntete anfänglich nur wenig Beachtung. Hauptsächlich die schlechte Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der damals in Laboranwendungen neuen Technologie, verbunden mit unzureichendem Verständnis der Wirkungsweise der Mikrowellenstrahlung, waren Grund für die verhaltene Annahme. Ursächlich damit verbunden war auch die noch

unausgereifte technische Ausstattung. Meist wurden einfache Haushaltsgeräte ohne entsprechende Druck- und Temperaturkontrolle verwendet. Mit zunehmender Verfügbarkeit spezialisierter Laborgeräte gelang mit der Jahrtausendwende der Durchbruch der Mikrowellentechnologie im Bereich der Polymerchemie, was auch anhand der rapide anwachsenden Anzahl an themenrelevanten Veröffentlichungen ersichtlich ist.^[30] Abbildung 12 zeigt die Entwicklung der Veröffentlichungszahlen pro Jahr, speziell für den Bereich der mikrowellenunterstützten Polymersynthese.^[31]

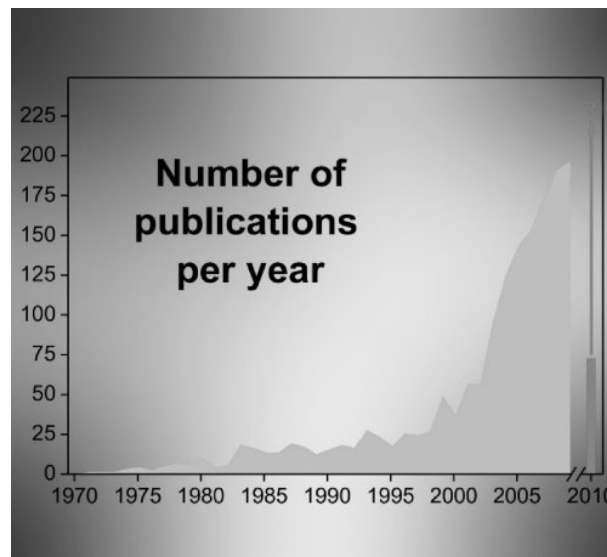


Abbildung 12: Zahl der Veröffentlichungen zum Thema „Mikrowellenunterstützte Polymerisationen“ pro Jahr.^[31]

Die Verwendung von Mikrowellenstrahlung weist klare Vorteile gegenüber konventionellen Heizmethoden auf. Zum einen werden durch die kontaktfreie Beheizung allzu große Temperaturgradienten im Reaktionsgefäß verhindert, wodurch eine thermische Zersetzung von Molekülen nahe der Wand des Reaktionsgefäßes vermieden werden kann, zum anderen erfolgt die Erwärmung schnell, homogen und substanzspezifisch, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend unterbunden werden können.^{[32],[33]} Abbildung 13 zeigt den Temperaturgradienten in Reaktionsgefäßen. Deutlich erkennbar ist die homogene Temperaturverteilung im mikrowellenbeheizten Gefäß verglichen zum konventionell beheizten Gefäß. Die Selektivität und die Ausbeute werden somit positiv beeinflusst. Durch die mit den neuen Reaktoren erreichbare sehr gute Kontrolle der Reaktionsbedingungen und die

Verwendung von speziellen Druckgefäßen ist weiter die Nutzung einer breiteren Palette von Lösemitteln möglich, da die Reaktionstemperatur nicht mehr durch den Siedepunkt des Lösemittels beschränkt wird. Außerdem ist es möglich, die Reaktionen in einer geringeren Menge an Lösemittel durchzuführen, was insbesondere unter dem Aspekt einer „Grünen Chemie“ von Vorteil ist.^[25]

Der entscheidende Vorteil liegt in der starken Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, die für eine große Anzahl von Reaktionstypen beobachtet worden ist.

In einer kinetischen Untersuchung der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin konnte eine Steigerung der Reaktionsrate um den Faktor 70–350 (abhängig von der Temperatur) im Vergleich zu konventionellen Rückflussbedingungen beobachtet werden. Dabei wurde sowohl die Kinetik erster Ordnung als auch der Charakter der Lebendpolymerisation beibehalten.

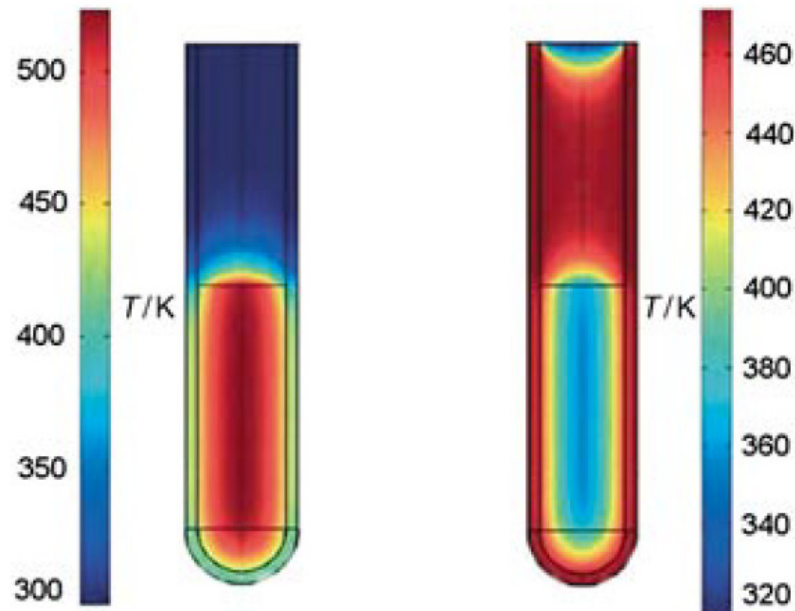


Abbildung 13: Temperaturverteilung in einem mikrowellenbeheizten Reaktionsgefäß (links) im Vergleich zum konventionell beheizten Gefäß (rechts).^[30]

Ein unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführtes Kontrollexperiment unter Verwendung konventioneller Beheizung führte zu

identen kinetischen Parametern. Dies konnte als Hinweis gewertet werden, dass die Beschleunigung der Reaktion rein thermisch erfolgte und vielfach postulierte Mikrowelleneffekte nicht verantwortlich waren.^{[25],[34]}

Zudem ist die Energie eines Mikrowellenphotons mit 0,0016 eV zu gering, um chemische Bindungen zu spalten.^[30]

3.3.3. Funktionsweise von Mikrowellen–Reaktoren

Die Funktionsweise der Mikrowellenheizung basiert auf nichtionisierender elektromagnetischer Strahlung. Der Frequenzbereich von Mikrowellen liegt zwischen 300 GHz und 300 MHz. Folglich bewegen sich die Wellenlängen zwischen 1 und 1000 Millimeter. In Berücksichtigung der anderweitigen Nutzung dieses Wellenlängenbereiches, unter anderem für Telekommunikationszwecke, wurden die Frequenzen 900 MHz und 2450 MHz für Heizzwecke festgelegt.^{[34],[35]}

Die Wechselwirkung der Strahlung mit Molekülen erfolgt über Ladungstrennung, beispielsweise permanente Dipole, und regt hauptsächlich die Rotation der Moleküle an. Da vor allem in flüssigen Medien die starre Quantelung der Rotationsübergänge aufgehoben ist, verbreitert sich konsequenterweise der absorbierte Frequenzbereich. Zudem gewinnt aufgrund der Kollision benachbarter Moleküle die Translationsbewegung gegenüber der Rotation an Bedeutung. Zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen verstärken die Verknüpfung zwischen Rotation und Translation der Moleküle. Folglich gilt für flüssige Phasen, dass zur Beschreibung des dielektrischen Heizvorganges quantenmechanische Beschreibungen einer Rotation um ein Molekülzentrum unzulänglich sind und die klassische elektromechanische Theorie nach Maxwell besser dazu geeignet ist, die Wirkung von Mikrowellenstrahlung in Flüssigkeiten zu beschreiben.^[35]



Abbildung 14: Mikrowellenreaktor Initiator 8 von Biotage mit Autosampler.

In Abbildung 14 ist der zur Durchführung der Polymersynthesen während dieser Arbeit verwendete Mikrowellenreaktor dargestellt. Die Reaktionen wurden in speziellen, mit Septen verschlossenen Glasgefäßen durchgeführt. Im einfachsten Fall erfolgte die Reaktionskontrolle über die Eingabe der gewünschten Zieltemperatur und Reaktionszeit. Die Temperatur wird mittels IR-Sensor gemessen und die Leistung des Reaktors entsprechend angepasst. Die Druckkontrolle erfolgt mechanisch über die Verschlusskappe der Reaktionsgefäße. Zur weiteren Vereinfachung von Serienexperimenten kann ein Autosampler verwendet werden, um Reaktionsgefäße automatisiert einzuschleusen.

3.3.8. Selektivität der Initiation – Makroinitiation

Die lebende, kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen erweist sich als Schlüsselstrategie zur Herstellung von Polymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Die Initiation erfolgt dabei durch einen regioselektiven elektrophilen Angriff am Stickstoffatom des 2-Oxazolinringes. Prinzipiell steht eine Vielzahl von Initiatoren zur Verfügung. Sehr oft wird der Methyl ester der *para*-Toluolsulfonsäure zum Start der Polymerisation verwendet. Der eigentliche Initiator ist dabei das hochreaktive und daher eigentlich unselektive Methylkation.

Wie Röntgenstrukturanalysen an 2-Phenyl-2-oxazolin jüngst gezeigt haben, weisen die beiden C–O Bindungen innerhalb des Oxazolin-Ringes unterschiedliche Bindungslängen auf. Wie in Abbildung 15 dargestellt ist, liegt zudem eine Interaktion von 2-Phenyl-2-oxazolin-Molekülen innerhalb des Kristallverbandes vor. Es zeigt sich eine senkrechte Ausrichtung und ein auffallend kurzer Abstand zwischen dem Zentrum des aromatischen Phenylrings und den Zentren der C=N- und C–O-Bindung des 2-Oxazolinringes. Diese Beobachtungen können durch eine Delokalisierung der C=N- π -Elektronen unter Einbeziehung des Sauerstoffatoms erklärt werden.^[36]

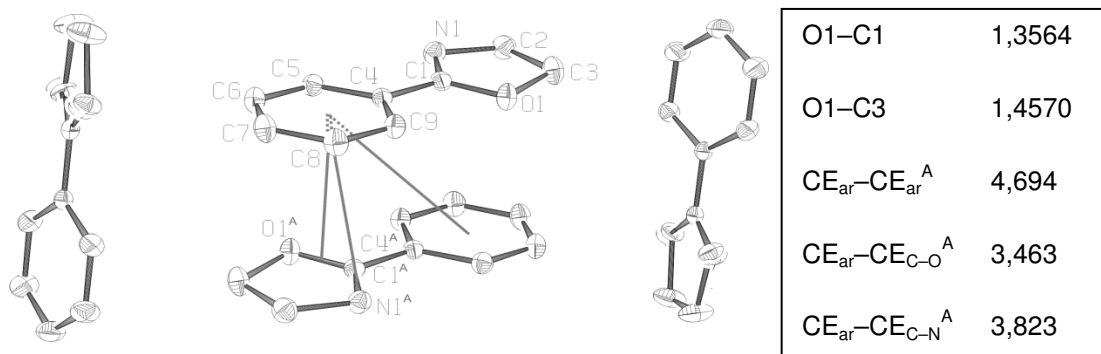


Abbildung 15: Wechselwirkung von 2-Phenyl-2-oxazolin-Molekülen in der Kristallphase, (Bindungslängen in Å).^[36]

Abbildung 16 zeigt die Grenzstrukturen für die Delokalisation der C=N- π - bzw. C=O- π -Elektronen eines 2-Oxazolin-Fünfringes und in Amiden.^[36]

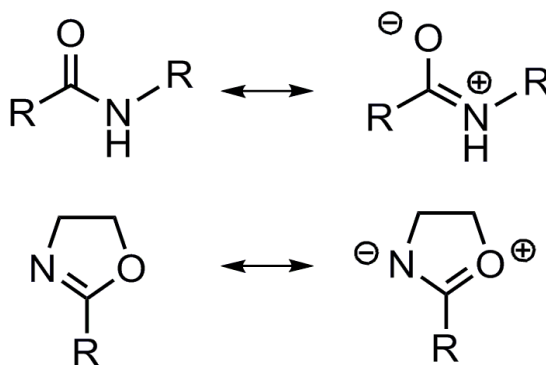


Abbildung 16: Delokalisation des π -Elektronpaares der C=O Bindung in Amiden und der C=N Bindung in 2-Oxazolinen unter Einbeziehung des benachbarten Sauerstoffatoms.^[36]

In dieser Delokalisierung dürfte der selektive Angriff des Initiators auf das Stickstoffatom begründet liegen.^[36]

Bei speziellen 2-Oxazolinen, die am Substituenten Funktionen hoher Elektronendichte aufweisen, besteht die Möglichkeit, dass der elektrophile Angriff nicht selektiv über das Stickstoffatom des Oxazolinrings erfolgt, sondern alternativ an der Seitenkette. In der vorliegenden Arbeit wurde beispielsweise versucht, 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol mittels CROP zu polymerisieren, wobei von einem konkurrierenden Angriff des Initiators auf die Doppelbindung der Norbornen-Substituenten ausgegangen werden musste. Um diese Konkurrenzreaktion weitestgehend zu unterdrücken, wurde das Konzept der Initiation mittels eines Makroinitiators verfolgt. Das Konzept des Makroinitiators beruht auf der Verringerung der Reaktivität und Erhöhung der Selektivität der Initiation auf Grund von sterischen Einflüssen.

In Abbildung 17 ist ein Oligomer von 2-Ethyl-2-Oxazolin dargestellt, das im vorliegenden Fall als Makroinitiator dient. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich prinzipiell um eine Blockcopolymerisation eines 2-Ethyl-2-oxazolin-oligomeren mit einem weiteren Monomer.

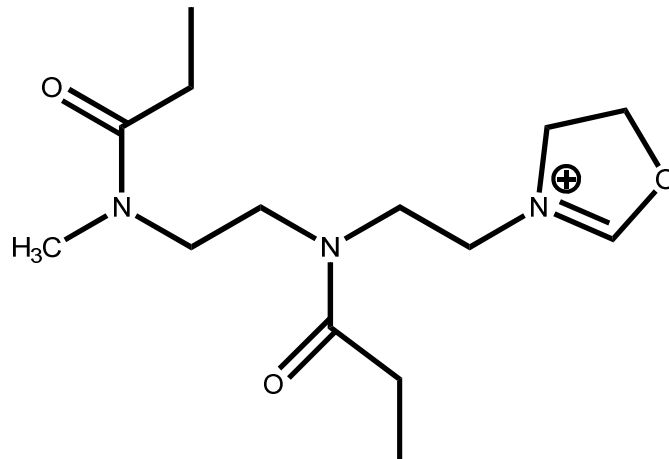


Abbildung 17: Struktur des verwendeten Oligo(2-Ethyl-2-oxazolin)-basierten Makroinitiators.

3.4. Polymeranaloge Reaktionen

Neben der Synthese neuer Polymere soll deren prinzipielle Verwendbarkeit als Basismaterial für Photolacke gezeigt werden. Grundvoraussetzung für ein derartiges Basispolymer ist die Vernetzbarkeit. Daneben ist auch die Löslichkeit von entscheidender Bedeutung. Die Modifikation des Lösungsverhaltens kann durch Funktionalisierung des Basispolymers erfolgen, wobei aus der Synthesechemie bekannte Reaktionen auf den Polymermaßstab umgelegt werden.

3.4.1. Friedel-Crafts-Acylierung

Die Friedel-Crafts-Acylierung ist eine wichtige Synthesemethode zur Darstellung aromatischer Ketone.^{[37],[38]} Mögliche Acylierungsmittel sind Säurehalogenide, Säureanhydride sowie Carbonsäuren. Als Katalysator kommt meist Aluminiumchlorid zum Einsatz, bei sehr reaktiven Aromaten (wie zum Beispiel Thiophen) stehen auch Zinkchlorid oder Schwefelsäure zur

Wahl. Anwendbar ist die Friedel–Crafts–Acylierung auf aromatische Kohlenwasserstoffe aber, wie bereits erwähnt, auch auf reaktive Heterozyklen wie Thiophen oder Furan.^[38]

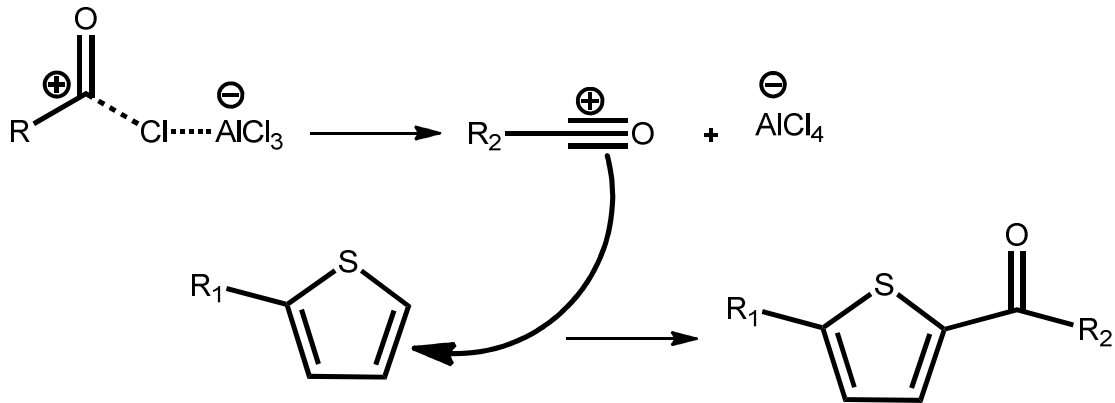


Abbildung 18: Reaktionsmechanismus der Friedel–Crafts–Acylierung von substituiertem Thiophen.^[38]

Die Acylierungsmittel bilden, wie in Abbildung 18 ersichtlich, während der Reaktion einen als Zwischenverbindung in Erscheinung tretenden voluminösen Komplex mit dem Katalysator. Bei der Acylierung des monosubstituierten Benzols wird daher ausschließlich die *para*-Verbindung als Produkt erhalten. Weiters werden Aromaten mit stark desaktivierenden Substituenten wie Carbonyl–Gruppen nach Friedel–Crafts nicht acyliert, weshalb eine Mehrfachsubstitution ausgeschlossen werden kann. Diese kontrollierte Reaktionsführung, gepaart mit der Regioselektivität, unterstreichen den Wert der Friedel–Crafts–Acylierung als Synthesemethode.^[38]

3.5. Photovernetzung

3.5.1. Photoinduzierte Thiol–en Klick–Reaktion

Unter dem Begriff „Click–Chemistry“ wurde 2001 von Sharpless et al. ein Konzept der organischen Synthese vorgestellt, das sich selektive orthogonale Reaktionen zu Nutze machte, um unter milden Reaktionsbedingungen verschiedenste organische Substanzen herzustellen. Das Synthesekonzept stützt sich dabei auf bereits bekannte, gut erforschte Reaktionen, deren Charakteristika hohe Ausbeuten, wenige einfach abtrennbare Nebenprodukte, sowohl Regio– als auch Stereospezifität, möglichst lösemittelfreie Bedingungen sowie Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser sind.^[39]

Eine dieser Reaktionen ist die Umsetzung von Thiolen mit ungesättigten Kohlenstoff–Kohlenstoffbindungen. Die Reaktivität von Thiolen resultiert aus der relativ schwachen Bindung zwischen Schwefel und Wasserstoff, wodurch eine große Anzahl von Reaktionen unter milden Bedingungen ermöglicht wird.^[40]

Die Reaktion von Thiolen mit Kohlenstoffdoppelbindungen wurde erstmals 1905 beschrieben.^[41] Sie verläuft entweder radikalisch oder katalytisch nach dem in Abbildung 19 gezeigten Reaktionsverlauf und meist mit quantitativer Ausbeute.^[40]

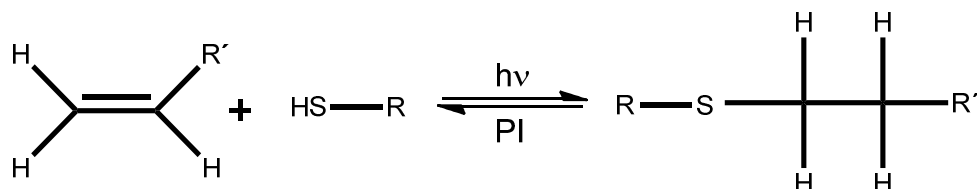


Abbildung 19: Photoinduzierte Reaktion eines Thiols mit einem Olefin.^[40]

Die Initiation der Thiol–en–Reaktion kann sowohl thermisch als auch photochemisch erfolgen, wobei die Reaktivität der eingesetzten Thiole stark von deren Struktur abhängig ist. Oft verwendete Thiole für die radikalisch

geführte Thiol–en Reaktion sind beispielsweise Alkylthiole und Thiophenole. Unter den Alkenen weisen vor allem sterisch ungehinderte, terminale Vertreter hohe Reaktivität auf. Besonders reaktiv sind aber auch gespannte und elektronenreiche Alkene wie Norbornen oder Vinylether.^{[42],[43]}

Die beschriebenen Eigenschaften der Thiol–en–Reaktion, insbesondere die Möglichkeit der photochemischen Initiation, legen einen Einsatz der Reaktion zur Vernetzung von Photolacken nahe. In der vorliegenden Arbeit sollte ein Poly{2– [Bicyclo(2.2.1)hept–5–en–2–yl]–4,5–dihydrooxazol} als Grundlage eines Photolacks dienen. Die Vernetzung basiert auf der Reaktion der Norbornen–Doppelbindung mit einem Di– oder Oligothiolen. Verschiedene als Vernetzer geeignete Thiole sind in Abbildung 20 gezeigt.

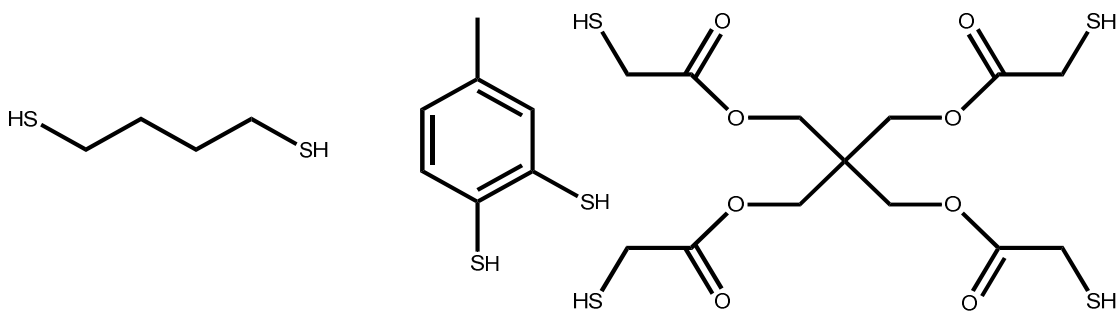


Abbildung 20: Mögliche Vernetzer als Thiolkomponente in Thiol–en Reaktionen: 1,4–Butandithiol, 3,4–Dimercaptotoluol und Pentaerythritol–tetrakis(3–mercaptopropionat).

Als Initiator für die Thiol–en Klick–Reaktion kann das in Abbildung 21 gezeigte Lucirin[®] TPO–L dienen. Unter UV–Bestrahlung zerfällt dieser Initiator an der α –Position des Phosphoketons in zwei Radikale, die zum Start einer radikalischen Polymerisation führen können.

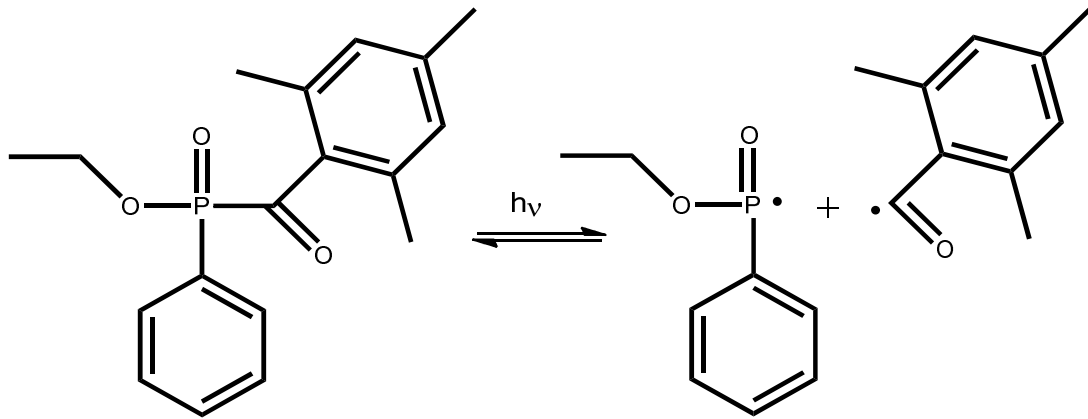


Abbildung 21: Struktur von Lucirin® TPO-L und dessen homolytische Spaltung.^[4]

Neben der Verwendung eines Photo-Initiators besteht auch die Möglichkeit, die Thiol-en-Reaktion durch direkte Anregung mittels UV-Licht zu initiieren. Untersuchungen der Thiol-Norbornen-Reaktion ohne expliziten Photoinitiator haben gezeigt, dass sich, bei Bestrahlung der Reaktionslösung mit einer Wellenlänge von 254 nm, die Initiationsrate proportional zur Thiol-Konzentration verhält. Dies ist vermutlich auf eine direkte photolytische Spaltung der Schwefel-Wasserstoff-Bindung zurückzuführen. Ebenso konnte ein Zusammenhang zwischen der En-Konzentration und der Initiationsrate bei einer Bestrahlung mit 365 nm beobachtet werden. Der Mechanismus dieses Zusammenhanges ist jedoch ungeklärt.^[44]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Materialauswahl

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die 2-Oxazolin-Monomersynthese nach Witte und Seeliger. Dementsprechend wurden mehrere Nitrile gewählt, welche zum einen kommerziell erhältlich sein sollten und zum anderen bereits die gewünschten zyklischen und olefinischen Substituenten aufwiesen. Weiters wurden möglichst isomerenreine, d.h. ohne aufwändige Vorbehandlung einsetzbare Edukte vorausgesetzt. Auch sollten Edukte vermieden werden, die zu konjugierten 2-Oxazolinen führen würden, um unbeherrschbare Nebenreaktionen während der Polymerisation zu unterbinden. Nicht zuletzt waren auch monetäre Überlegungen Teil der Entscheidungsgrundlage. Die entsprechenden Edukte waren sowohl als Nitril als auch Säure, die Nitrile aber meist kostengünstiger, erhältlich.

4.2. Monomersynthesen

Basierend auf den gewählten Edukten wurden nach der von Witte und Seeliger beschriebenen Methode die in Abbildung 22 gezeigten 2-Oxazoline synthetisiert. Als Katalysator kam dabei Cadmiumacetat zum Einsatz. Im Anschluss an die Synthese wurden die 2-Oxazoline destillativ abgetrennt und zur vollständigen Entfernung von Ethanolamin (überschüssiges Edukt) auf eine Kieselgelsäule überführt, mit Chloroform eluiert und anschließend am Vakuum getrocknet. Diese Reinigungsprozedur erwies sich als notwendig, da bereits geringe Spuren von Ethanolamin die folgende Polymerisation erheblich störten. Dieser Umstand war sicherlich auch auf die sehr geringen Initiator- und Ansatzmengen zurückzuführen, die in den generell sehr kleinen Ansatzmengen begründet lagen.

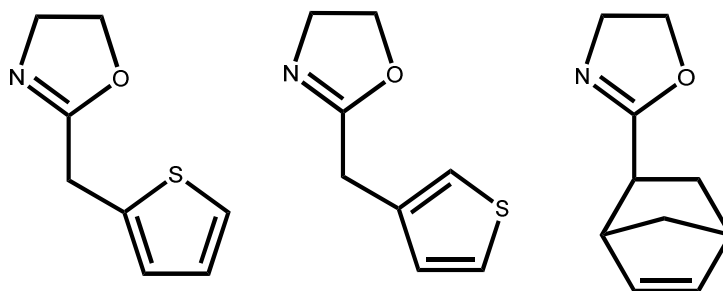


Abbildung 22: Strukturen der Monomere 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (links), 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (mitte) und 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (rechts).

4.2.1. 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol, 2TOx

Zur Synthese von 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (2TOx) wurden Ansätze für ca. 2–3 g des entsprechenden Eduktes berechnet und eingesetzt. Nach den beschriebenen Reinigungsschritten wurden die 2-Oxazoline qualitativ mittels NMR- und FTIR-Spektroskopie untersucht.

Im Folgenden sind die Spektren für 2TOx dargestellt. Abbildung 23 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum, die Zuordnung der einzelnen Peaks ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Integration der Peaks ergibt eine nahezu perfekte Korrelation mit den theoretischen Werten. Weiters ist die Abwesenheit signifikanter Mengen von Verunreinigungen oder Nebenprodukten ersichtlich.

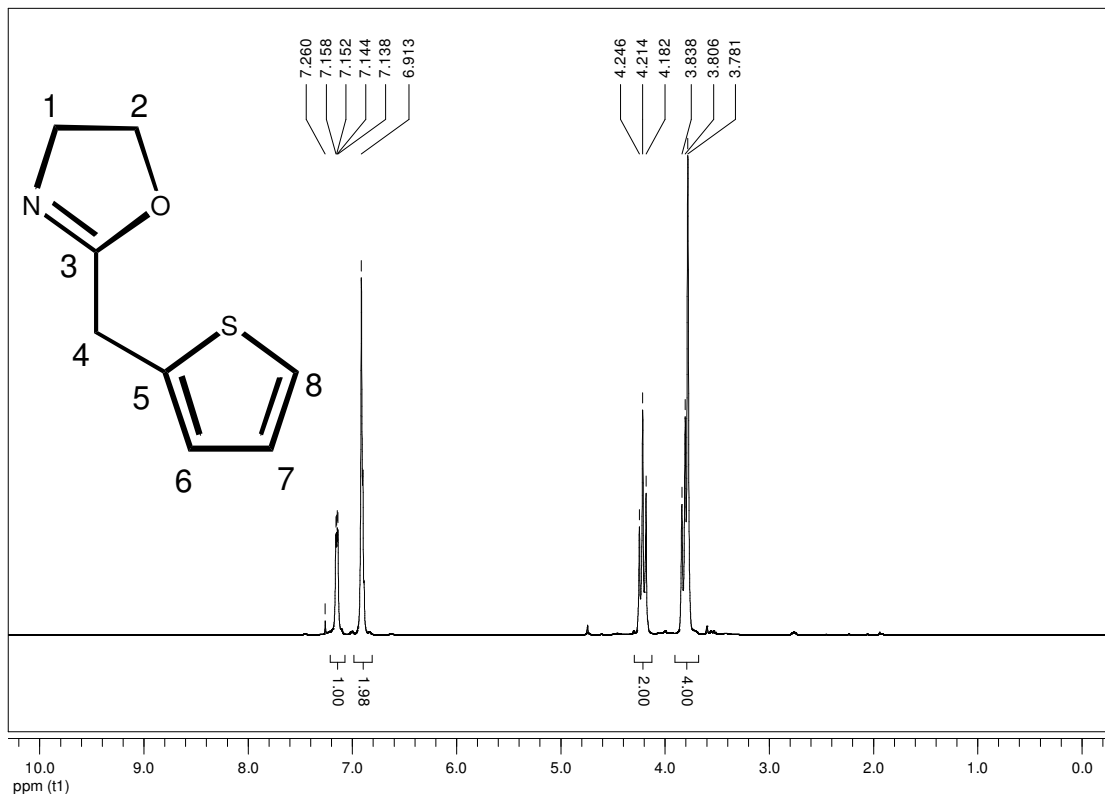


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2TOx. (Die Nummerierung erfolgte nicht IUPAC-konform).

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ -Signale für 2TOx.

Verschiebung /ppm	Multiplizität	Integral /eq H	Zuordnung
3,78-3,84	m	4	1, 4
4,21	t	2	2
6,90	m	2	6,7
7,16	dd	1	8

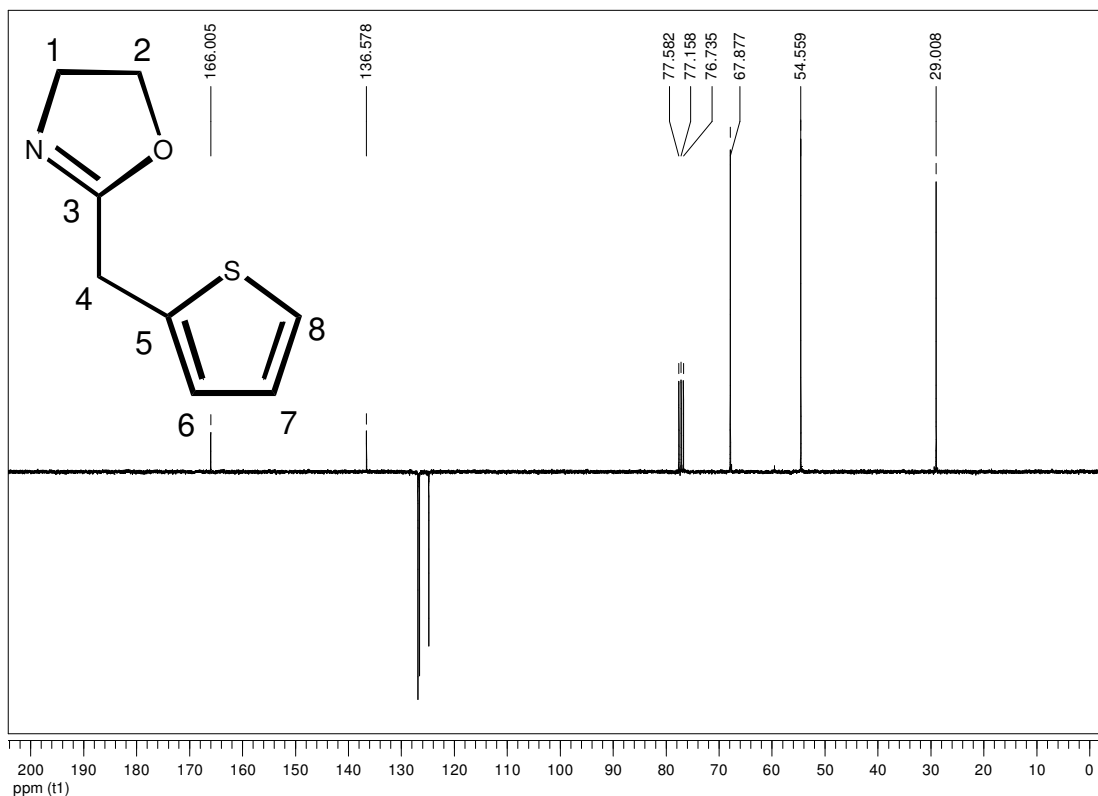


Abbildung 24: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von 2TOx.

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Signale für 2TOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung /Nr	Verschiebung /ppm	Zuordnung /Nr
29,0	4	126,6	7
54,6	1	126,9	6
67,9	2	136,6	5
124,8	8	166,0	3

Die Abbildungen 24 und die zugehörige Tabelle 2 zeigen das ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von 2TOx mit der Signalzuordnung. Das Spektrum entspricht perfekt den Erwartungen.

Das FTIR-Spektrum (Abbildung 25) zeigt die für 2-Oxazoline spezifischen Signale. Dazu kommen out-of-plane Signale der C-H-Bindungen am Thiophenring. Die Zuordnung erfolgt in Tabelle 3.

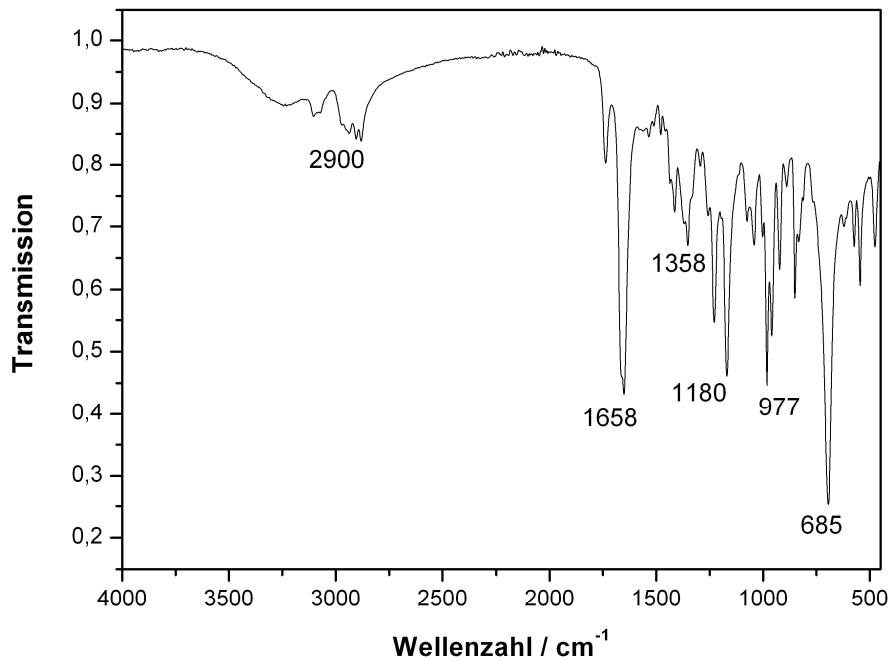


Abbildung 25: FTIR–Spektrum von 2TOx.

Tabelle 3: Zuordnung der FTIR–Signale des 2TOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3099	C=C–H	Valenzschwingung
2900	C–H	Valenzschwingung
1658	O–C=N	Valenzschwingung
1358	O–C=N	Valenzschwingung
1148	C–O	Valenzschwingung
994	C–O–C	Valenzschwingung
742	C=C–H	out of plane

4.2.2. 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol, 3TOx

Die Synthese von 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (3TOx) erfolgte analog zu jener von 2TOx. Abbildung 26 stellt das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum dar. Die Zuordnung der Peaks erfolgt in Tabelle 4. Auch hier konnte eine ausgezeichnete Reinheit des Syntheseproduktes erreicht werden. Das ^{13}C -APT-NMR-Spektrum in Abbildung 27 und die Zuordnung in Tabelle 4 bestätigen dies.

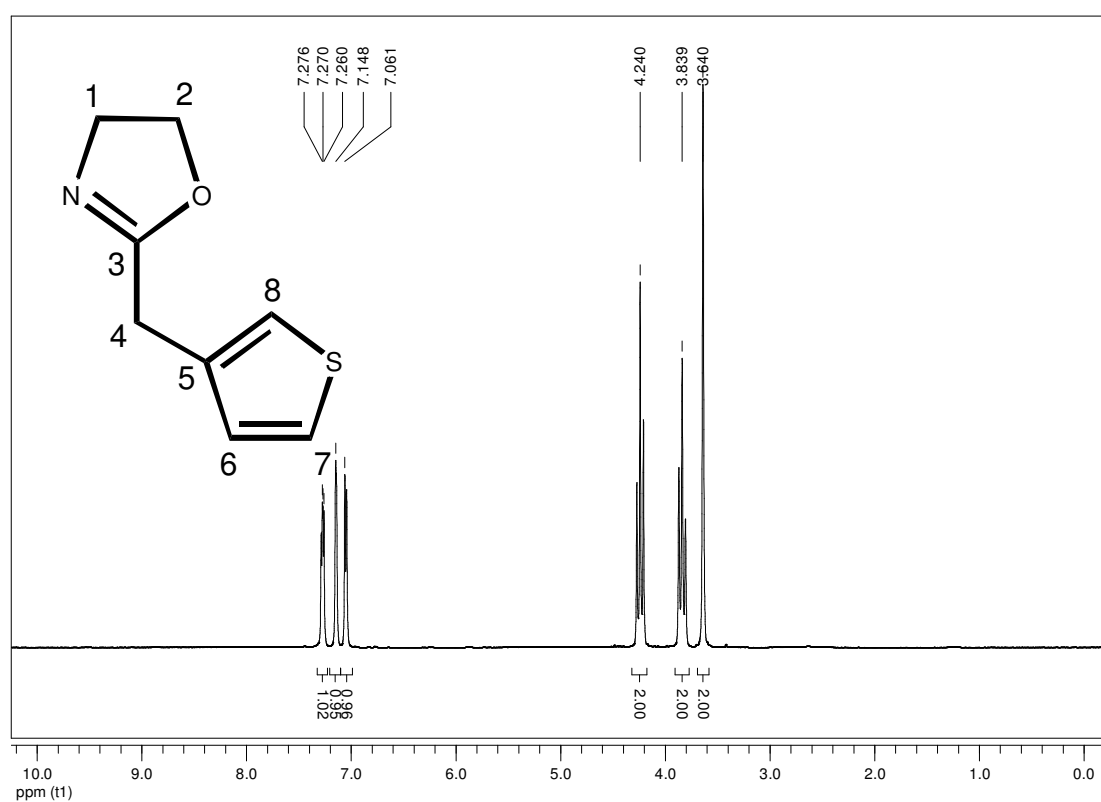


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum von 3TOx.

Tabelle 4: Zuordnung und Integration der ^1H -Signale für 3TOx.

Verschiebung /ppm	Multiplizität	Integral /eq H	Zuordnung
3,64	s	2	4
3,84	t	2	1
4,24	t	2	2
7,06	d	1	7
7,15	dd	1	6
7,27	dd	1	8



Abbildung 27: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von 3TOx.

Tabelle 5: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für 3TOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung	Verschiebung /ppm	Zuordnung
29,4	4	125,8	7
54,6	1	128,5	6
67,7	2	134,9	5
122,6	8	166,5	3

Das FTIR-Spektrum (Abbildung 28) zeigt die für 2-Oxazoline spezifischen Signale. Dazu kommen out-of-plane Signale der C-H-Bindungen am Thiophenring. Die Zuordnung erfolgt in Tabelle 6.

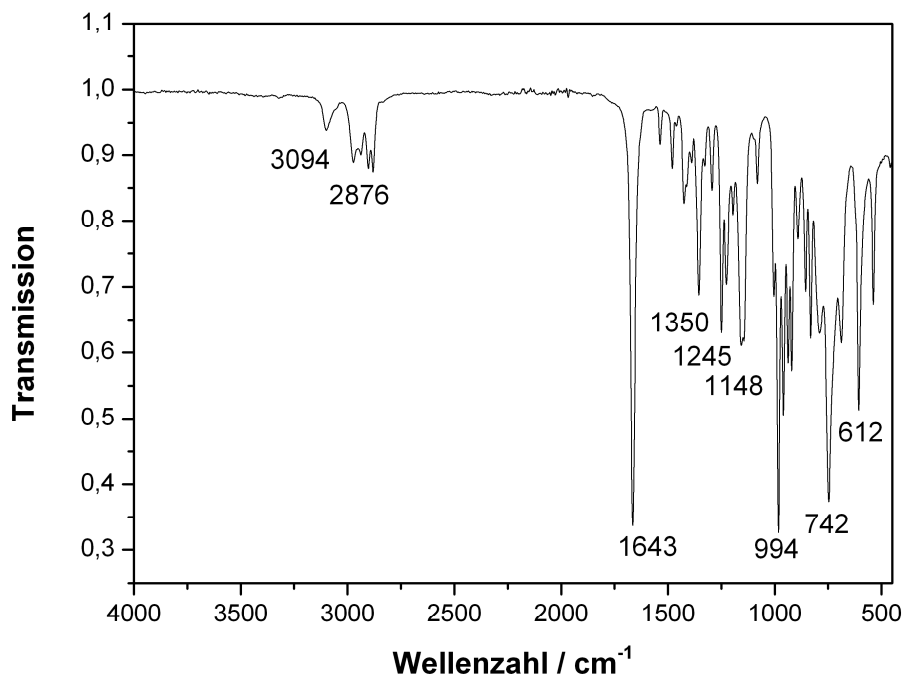


Abbildung 28: FTIR–Spektrum von 3TOx.

Tabelle 6: Zuordnung der Signale des FTIR–Spektrums von 3TOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3094	C=C–H	Valenzschwingung
2876	C–H	Valenzschwingung
1643	O–C=N	Valenzschwingung
1148	C–O	Valenzschwingung
994	C–O–C	Valenzschwingung
742	C=C–H	out of plane

4.2.3. 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol, NbOx

Ebenso nach der Witte und Seeliger-Methode erfolgte die Synthese von 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (NbOx). Abbildung 29 und Tabelle 7 zeigen das Protonenspektrum und die Signalzuordnung. Die Signale treten erwartungsgemäß auf.

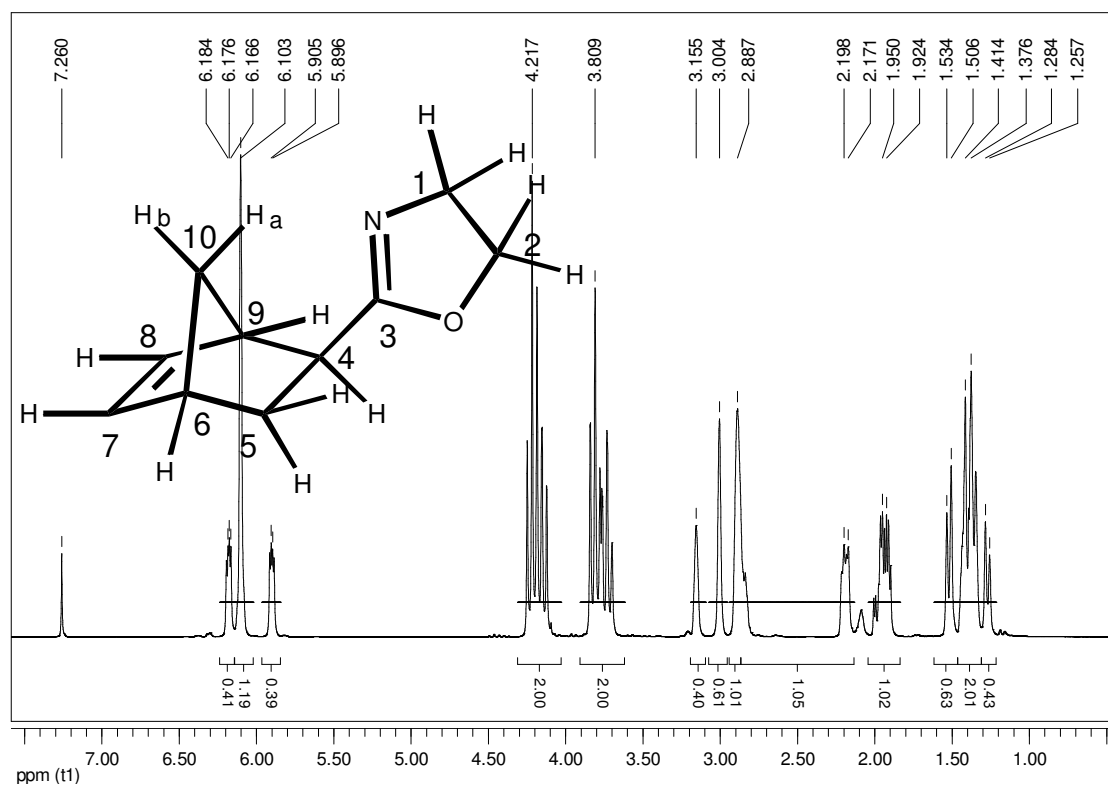


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum von NbOx.

Tabelle 7: Zuordnung der Integration der Signale des ¹H-NMR-Spektrums von NbOx.

Verschiebung /ppm	Multiplizität	Integral /eq H	Position /Nr.
1,25–1,28	d	0,43	10a
1,38	überl. d	2	5, 10a und 10b
1,51–1,53	d	0,63	10b
1,92–1,95	–	1,02	5
2,17–2,84	–	1,06	4
2,89	–	1,01	6
3,00–3,16	–	1,01	9
3,81	überl. t	2,01	1
4,22	überl. t	2,00	2
5,91	–	0,39	8
6,10–6,18	–	1,19	7 und 8
6,18	–	0,41	7

Abbildung 30 und Tabelle 8 zeigen das ^{13}C -NMR-Spektrum. Auch hier treten die Signale erwartungsgemäß auf. Die Signale für den Kohlenstoff 10 der *exo*-Konformation und Kohlenstoff 9 der *endo*-Konformation überlagern einander bei 46,4 ppm, weswegen hier ein Signal zuwenig erscheint. Ersichtlich ist dies auch aus dem HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 31.

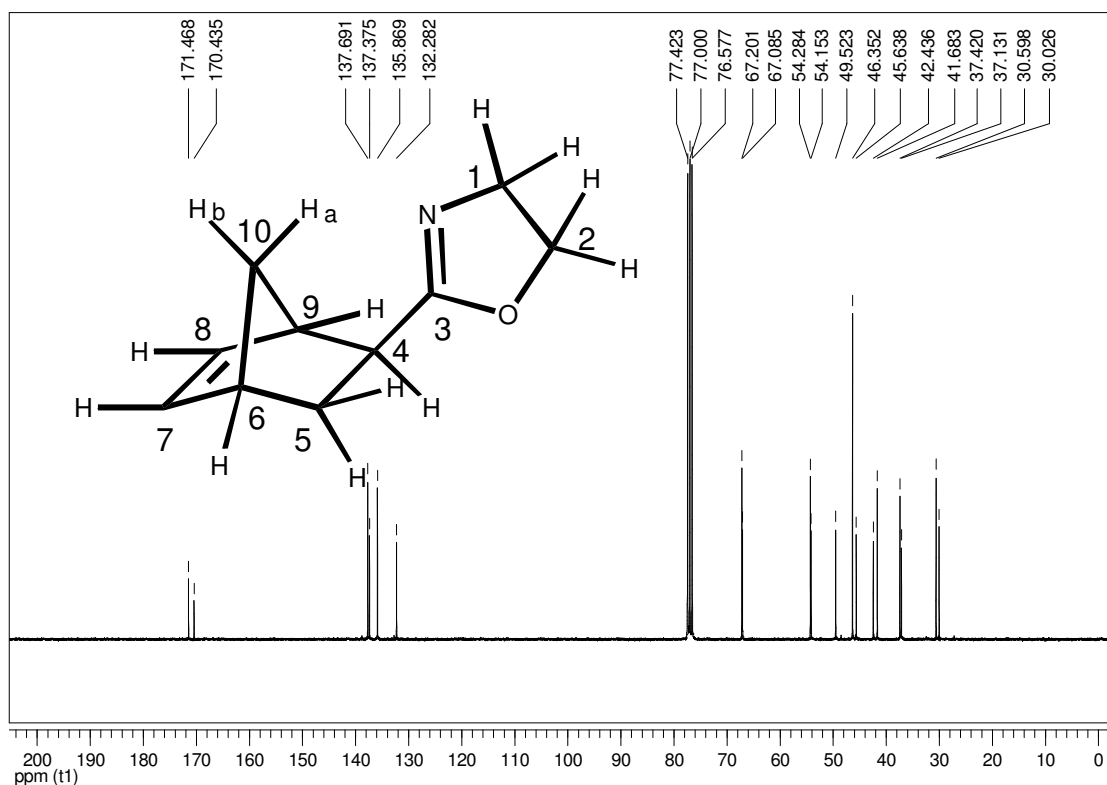


Abbildung 30: ^{13}C -NMR-Spektrum des NbOx.

Tabelle 8: Zuordnung der Integration der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums von NbOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung	Verschiebung /ppm	Position /Nr.
30,0;30,6	5	54,1;54,3	1
37,1;37,4	4	67,1;67,2	2
41,7;42,5	6	132,3;135,9	8
45,6;46,4	9	137,4;137,7	7
46,4;49,5	10	170,4;171,5	3

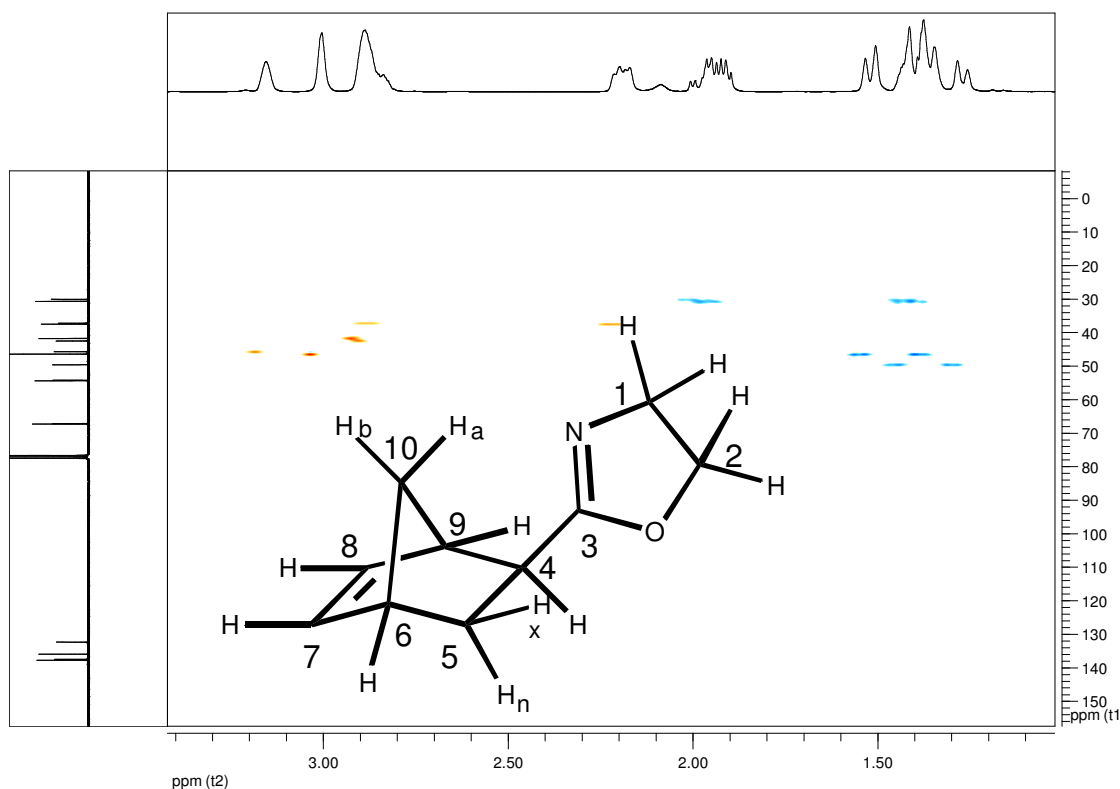


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem HSQC-NMR-Spektrum von NbOx.

Abbildung 32 zeigt das COSY-NMR Spektrum von NbOx. Das Signal bei 5,91 ppm kann mit Sicherheit dem olefinischen Proton an C8 der *endo*-Konformation zugeordnet werden und zeigt ein Kreuzsignal zum benachbarten olefinischen Proton an C7 bei 6,18 ppm (*endo*). Dieses wiederum koppelt mit einem Signal bei 2,89 ppm und einem Integral von 1. Dieses Signal, welches kaum *endo-exo*-Aufspaltung zeigt, entspricht dem Proton an C6. Der Peak bei 3,16 ppm (Integral 0,4) koppelt mit dem *endo*-Signal des Protons an C8 und kann somit dem Proton an C9 der *endo*-Konformation zugeordnet werden. Die Signale der Protonen an C7 und C8 in der *exo*-Konformation überlagern einander bei 6,10 ppm. Sie stehen in Relation mit den Peaks des Protons an C6 in der *exo*-Konformation (2,89 ppm / Integral 1,0) und C9 (3,00 ppm/ Integral 0,6). Somit kann gezeigt werden, dass C6 in Nachbarschaft zu C7 und C8 benachbart zu C9 liegt. Das Signal des Protons C6 koppelt weiters mit den Peaks für die beiden Protonen an C5 (1,95 und 1,38 ppm) und dem Signal der beiden Protonen am C10 (1,38 und 1,51 ppm, *exo* / 1,40 und 1,28 ppm *endo*). Das Proton an C9 (3,00 ppm, *exo* / 3,16 ppm, *endo*) koppelt wiederum mit jenem an C4 (nur *endo*, 2,84 ppm) und

den Protonen an C10 (1,38 und 1,51 ppm, *exo* / 1,40 und 1,28 ppm, *endo*). Somit zeigt sich die Nachbarschaft von C9 zu C4 und C10 sowie von C6 zu C5 und C10. C9 und C6 sind damit als Brückenkopfatome identifiziert. Kombiniert man dieses Ergebnis mit dem HSQC-Spektrum und den Integralen der Peaks, so wird die ^1H -NMR- sowie die ^{13}C -NMR-Zuordnung aus den Tabellen 7 und 8 bestätigt.

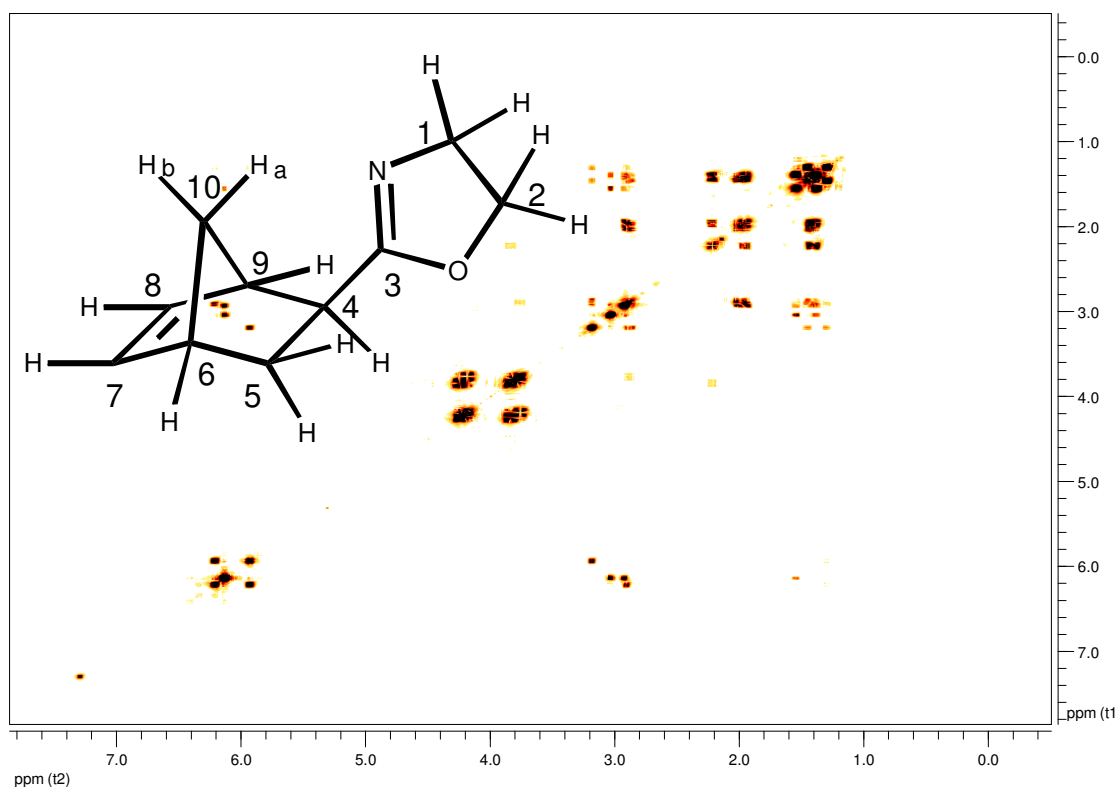


Abbildung 32: COSY-NMR von NbOx.

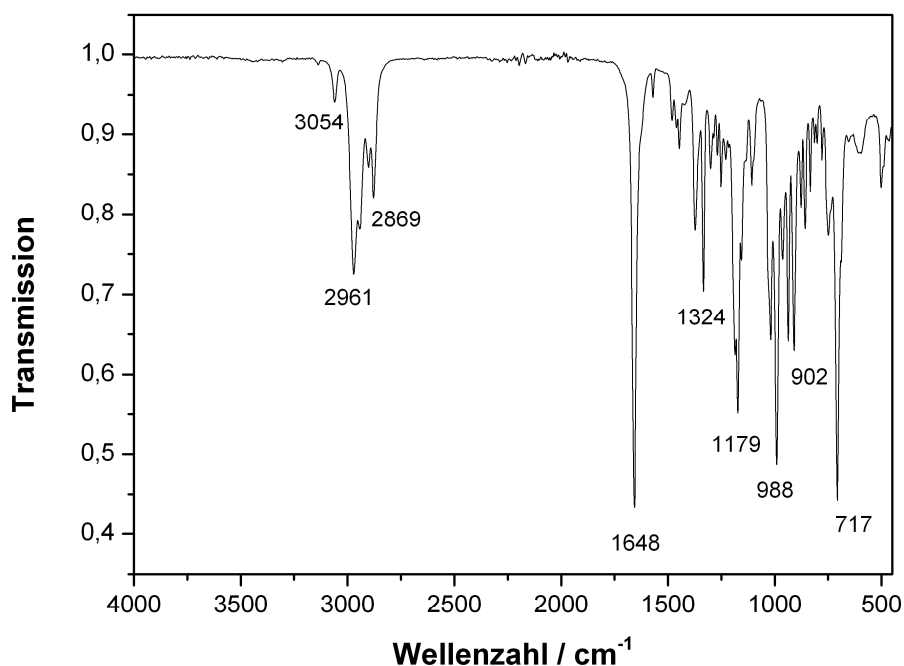


Abbildung 33: FTIR–Spektrum von NbOx.

Tabelle 9: FTIR–Signalzuordnung für NbOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3060	C=C–H	Valenzschwingung
2966	C–H	Valenzschwingung
2877	C–H	Valenzschwingung
1648	O–C=N	Valenzschwingung
1447	N=C–O	Valenzschwingung
1324	C–H	Deformationsschwingung
1179	C–O	Valenzschwingung
988	C–O–C	Valenzschwingung
717	C=C–H	out of plane

Das FTIR–Spektrum (Abbildung 33) zeigt die für 2–Oxazoline spezifischen Signale. Dazu kommen out–of–plane Signale der C=C–H–Bindungen am Bicyklus. Die Zuordnung erfolgt in Tabelle 9.

4.2.4. Elementaranalyse der Monomere

Die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Monomere zeigten die nahezu perfekte Korrelation mit den theoretischen Werten, wie in Tabelle 10 ersichtlich ist.

Tabelle 10: Ergebnisse der Elementaranalyse der Monomere für Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel (Gewichtsprozent).

Monomer		N /Gew.-%	C /Gew.-%	S /Gew.-%	H /Gew.-%
2TOx	gemessen	8,23	56,55	19,15	4,87
	theoretisch	8,38	57,46	19,17	5,42
3TOx	gemessen	8,60	56,90	19,36	5,46
	theoretisch	8,38	57,46	19,17	5,42
NbOx	gemessen	8,52	73,00		8,05
	theoretisch	8,58	73,59		8,03

4.3. Polymersynthesen

4.3.1. Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol], p2TOx

Die Synthese von Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol] (p2TOx) wurde wie im theoretischen Teil beschrieben im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Die Initiation erfolgt mit einem Makroinitiator, wie in Kapitel 4 erwähnt. Zu dessen Synthese wurden zu einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäuremethylester drei Äquivalente 2-Ethyl-2-oxazolin und die für die Gesamtreaktion benötigte Lösemittelmenge zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde unter Argon-Atmosphäre im Reaktionsgefäß eingeschlossen und im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Im Anschluss wurde, ebenso unter Argonatmosphäre, die für einen Polymerisationsgrad von 100 berechnete Menge 2TOx zugegeben. Die Dosierung erfolgte volumetrisch. Danach folgten die Polymerisation, wiederum im Mikrowellenreaktor, sowie die Aufarbeitung des erhaltenen Polymers. Die genauen Reaktionsparameter sind dem Experimentalteil zu entnehmen. Die Reaktionstemperatur wurde leicht auf 160 °C erhöht.

Abbildung 34 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen Polymers p2TOx. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 11.

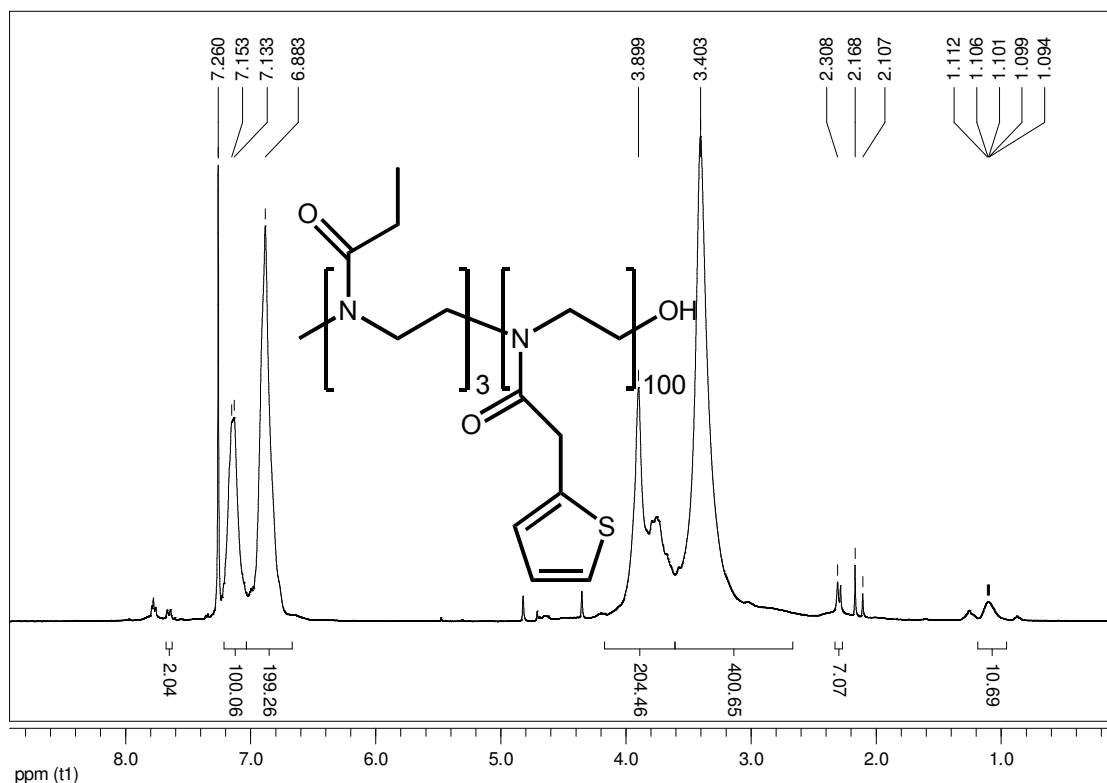


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von p2TOx.

Tabelle 11: Signalzuordnung des ^1H -NMR-Spektrums von p2TOx.

Verschiebung /ppm	Integral /Protonen	Zuordnung	Bemerkung
1,10	10,7	Endgruppe	Makroinitiator
2,31	7	CH_2	Makroinitiator
3,40	400	Hauptkette	
3,90	204	CH_2	Seitenkette
6,88	200	CH	Thiophenring
7,15	100	CH	Thiophenring
7,66	2	CH	Toluolsulfonsäure

Die Signale entsprechen im Wesentlichen den Erwartungen: Die Protonenverhältnisse, vor allem zwischen Hauptkette und Thiophenring, sowie das Fehlen der signifikanten Signale des ursprünglichen Oxazolinringes sprechen für eine erfolgreiche Polymerisation ohne wesentliche Nebenreaktionen. Setzt man die Zahl der Hauptkettenprotonen in Relation zu den Protonen der Toluolsulfonsäure (7.68 ppm), so kann gezeigt werden, dass der gewünschte Polymerisationsgrad von 3+100 erreicht wurde.

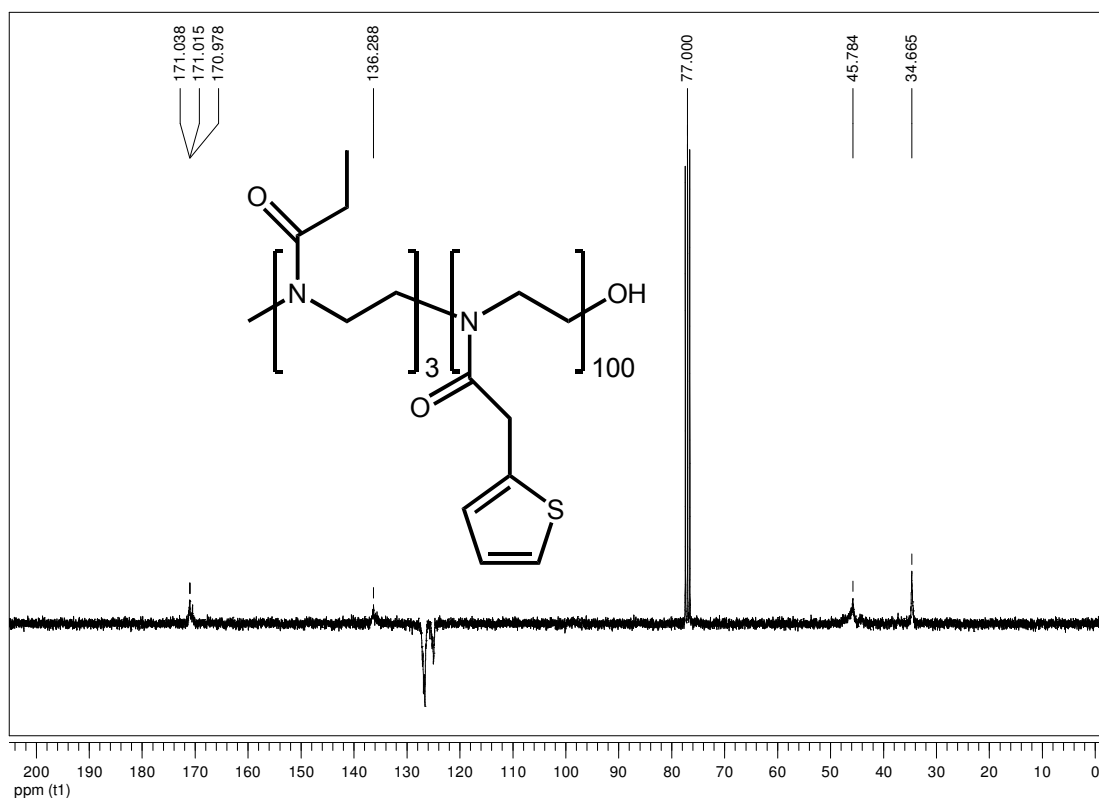


Abbildung 35: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von p2TOx.

Abbildung 35 zeigt das ^{13}C -APT-NMR Spektrum für p2TOx. Die Signale sind aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers relativ schwach. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 12 in guter Korrelation mit der Theorie.

Tabelle 12: Signalzuordnung des ^1H -NMR-Spektrums von p2TOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung
34,7	Methylen-Gruppe Seitenkette
45,8	Hauptkette
125,0	Thiophenring
126,6	Thiophenring
136,3	Thiophenring
171,0	Carbonyl-Gruppe Seitenkette

Das in Abbildung 36 gezeigte FTIR-Spektrum von p2TOx weist im Wesentlichen ein neues Signal im Vergleich zum Monomer auf, die $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ Valenzschwingung der neu entstandenen Carbonylgruppe. Die restlichen Signale sind in Tabelle 13 zugeordnet.

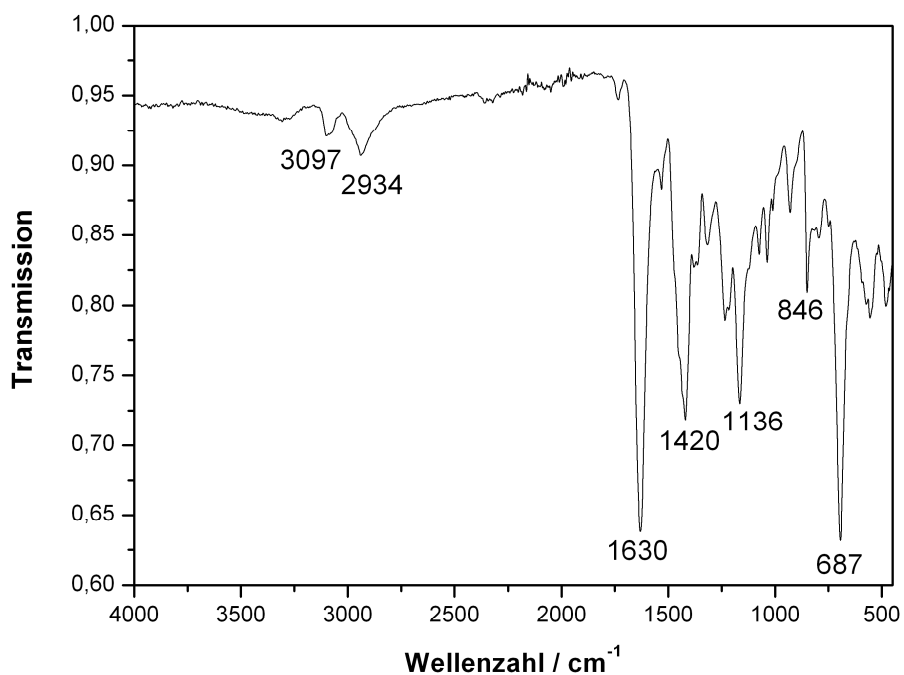


Abbildung 36: FTIR–Spektrum von p2TOx.

Tabelle 13: Zuordnung der Signale des FTIR–Spektrums von p2TOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3097	C=C–H	Valenzschwingung
2934	C–H	Valenzschwingung
1630	O=C–N	Valenzschwingung
1420	C–O=C–C	Valenzschwingung
1136	C–O	Valenzschwingung
846	CH	out of plane
687	C=C–H	out of plane

4.3.2 Poly[2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol], p3TOx

Die Synthese von Poly[2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol] (p3TOx) erfolgte analog der für p2TOx gewählten Vorgehensweise. Tabelle 14 ordnet die in Abbildung 36 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Struktur zu.

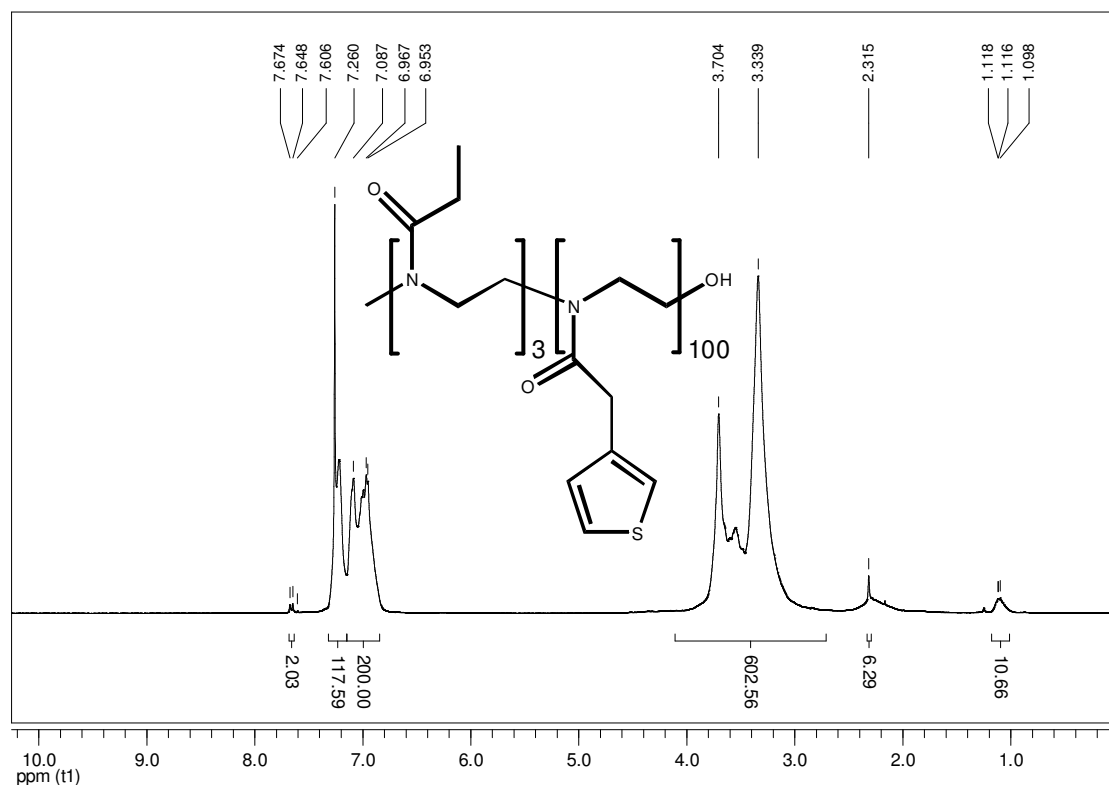


Abbildung 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von p3TOx.

Tabelle 14: Signalzuordnung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von p3TOx.

Verschiebung /ppm	Integral /Protonen	Zuordnung	Bemerkung
1,11	10.6	Endgruppe	Makroinitiator
2,32	6	CH_2	Makroinitiator
3,34	400	Hauptkette	
3,70	202	CH_2	Seitenkette
6,97	100	CH	Thiophenring
7,09	100	CH	Thiophenring
7,20	100	CH	Thiophenring
7,65	2	CH	Toluolsulfonsäure

Auch hier ist in Anbetracht der Integralverhältnisse zwischen Tosylat, Hauptgruppe und Thiophenring von einem Erreichen des gewünschten

Polymerisationsgrades von 3+100 und der Abwesenheit von Nebenprodukten auszugehen.

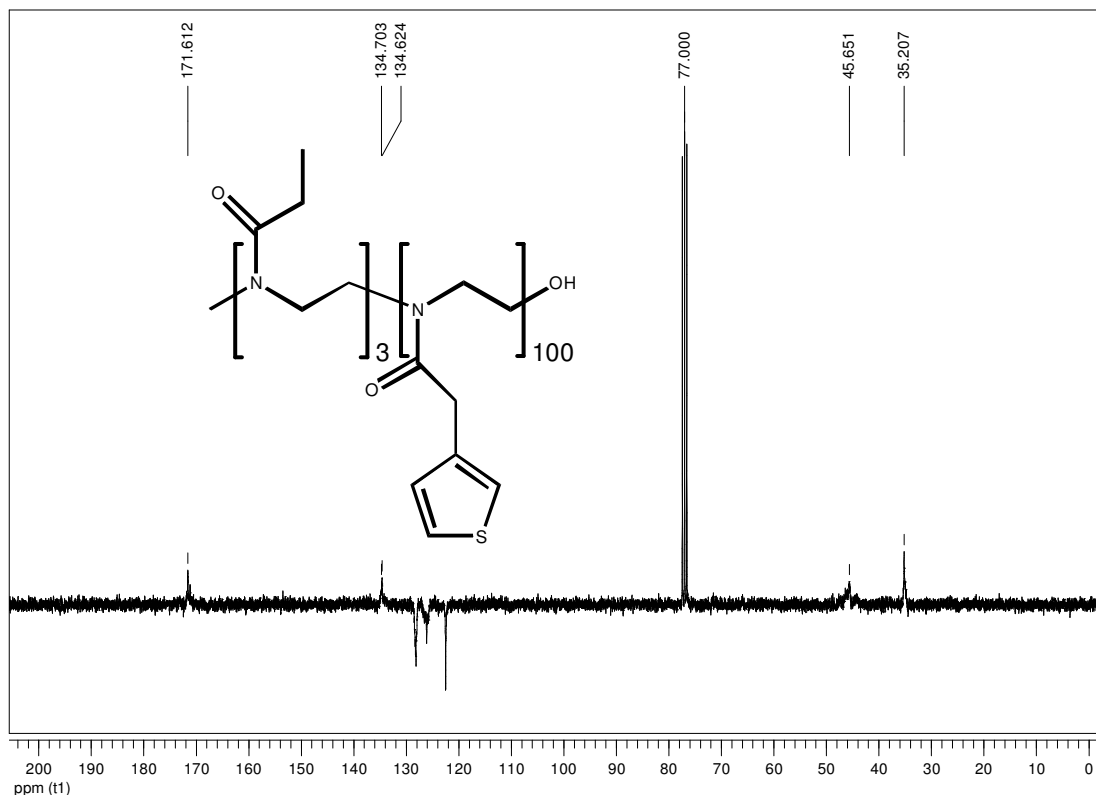


Abbildung 38: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von p3TOx.

Im ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von p3TOx (Abbildung 38) ist der Makroinitiator nicht zu erkennen. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 15 und ist im Einklang mit den Erwartungen.

Tabelle 15: Signalzuordnung des ^{13}C -NMR-Spektrums von p3TOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung
35,2	Methylen-Gruppe Seitenkette
45,7	Hauptkette
122,5	Thiophenring
126,2	Thiophenring
128,2	Thiophenring
134,7	Thiophenring
171,6	Carbonyl-Gruppe Seitenkette

Das in Abbildung 39 gezeigte FTIR-Spektrum von p3TOx weist im Wesentlichen ein neues Signal im Vergleich zum Monomer auf, die C-C=O-C

Valenzschwingung der neu entstandenen Carbonylgruppe. Die restlichen Signale sind in Tabelle 16 zugeordnet.

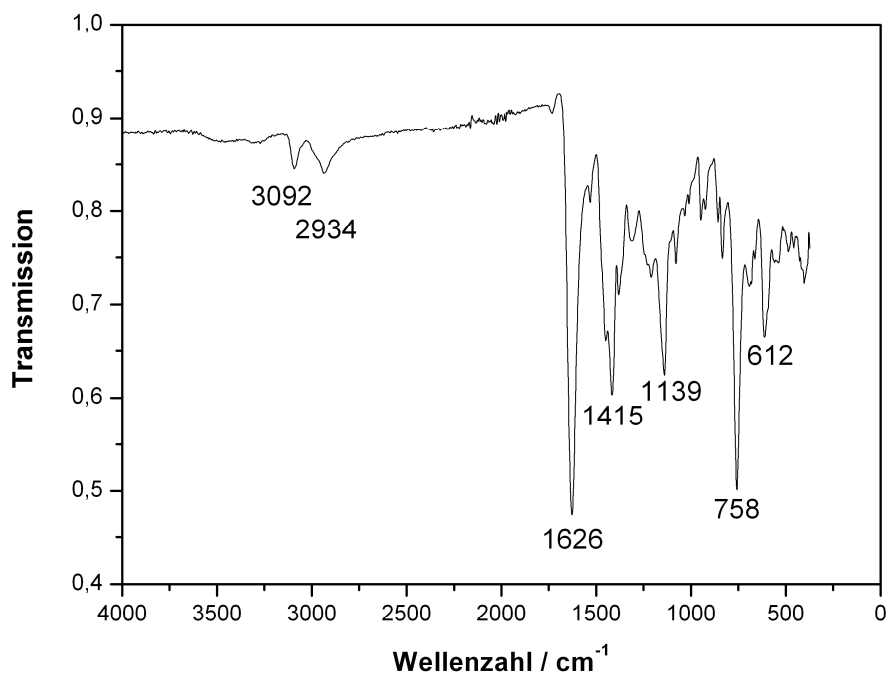


Abbildung 39: FTIR-Spektrum von p3TOx.

Tabelle 16: Zuordnung der Signale des FTIR-Spektrums von p3TOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3092	C=C-H	Valenzschwingung
2934	C-H	Valenzschwingung
1626	O=C-N	Valenzschwingung
1415	C-O=C-C	Valenzschwingung
1136	C-O	Valenzschwingung
750	CH	out of plane
612	C=C-H	out of plane

4.3.3. Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol}, pNbOx

Auch die Synthese von Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol} (pNbOx) erfolgte nach derselben Vorschrift. Die Polymerisationstemperatur wurde hier aber bei 140 °C belassen.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abbildung 40) entspricht den Erwartungen, so dass auch hier von einer erfolgreichen Polymerisation ausgegangen werden kann. Aufgrund der starken Überlagerung der Signale ist die Interpretation etwas schwieriger als in den beiden vorhergegangenen Fällen. Aus den Verhältnissen der Integrale scheint aber ein Polymerisationsgrad größer als 100 hervorzugehen. Tabelle 17 ordnet die Signale der Struktur zu.

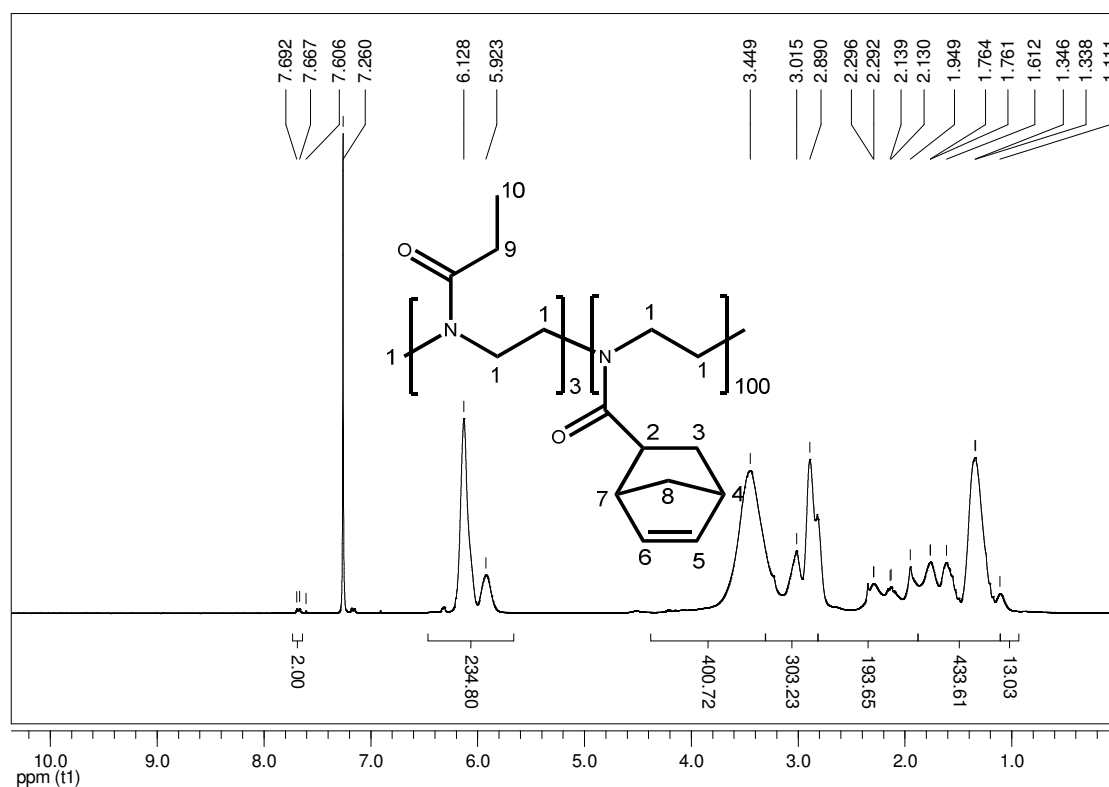


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des pNbOx.

Tabelle 17: Signalzuordnung des ^1H -NMR-Spektrums von pNbOx.

Verschiebung /ppm	Integral /Protonen	Zuordnung
1,11	13	10
1,34–1,76	433	3 und 8
1,95–2,3	193	9
2,89–3,01	303	4,7 und 2
3,45–3,9	400	1
5,92-6,13	234	5 und 6
7,67	2	Toluolsulfonsäure

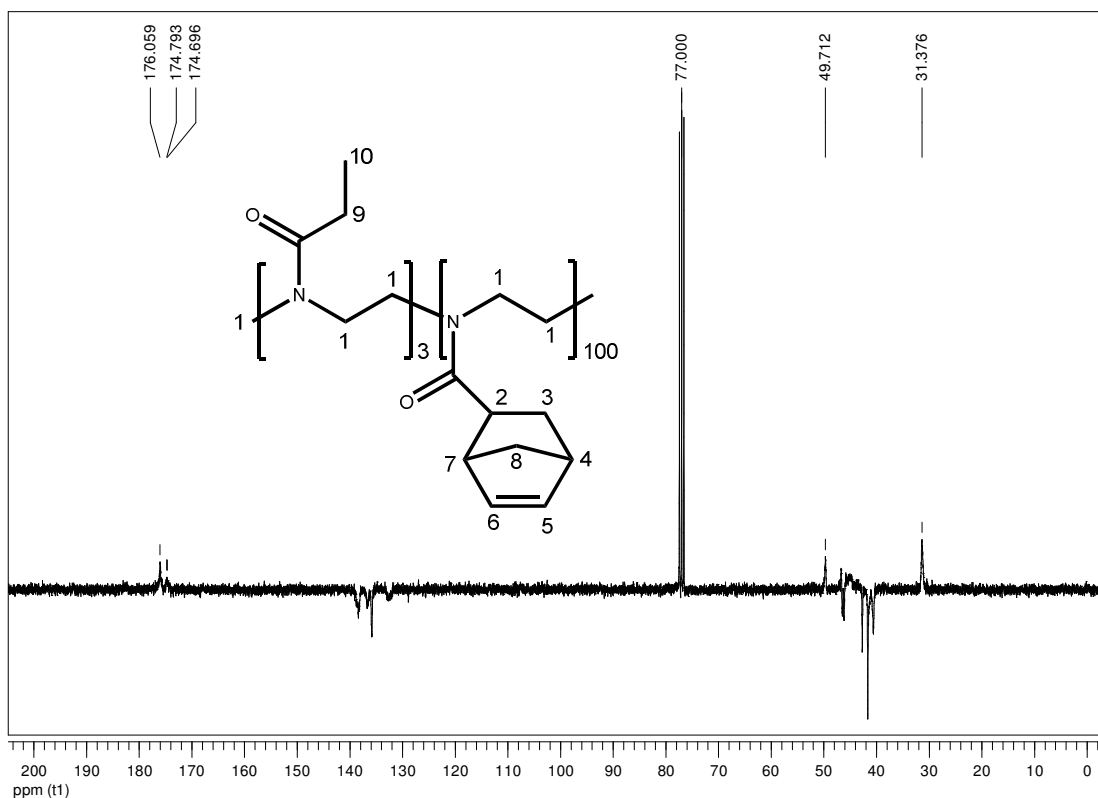
**Abbildung 41:** ^{13}C -APT NMR-Spektrum des pNbOx.

Tabelle 18 stellt die Signalzuordnung des ^{13}C -APT-NMR-Spektrums von pNbOx dar (Abbildung 41). Auch hier gilt aufgrund der schwachen Signale dass der Makroinitiator nicht sichtbar ist. Die übrigen Signale repräsentieren die theoretischen Erwartungen.

Tabelle 18: Signalzuordnung des ^{13}C -APT-NMR-Spektrums von pNbOx.

Verschiebung /ppm	Zuordnung
31,4	4
40,0	3
41,7	5
42,7	8
46,2	9
49,7	1
135,9–138,4	6 und 7
176,0	2

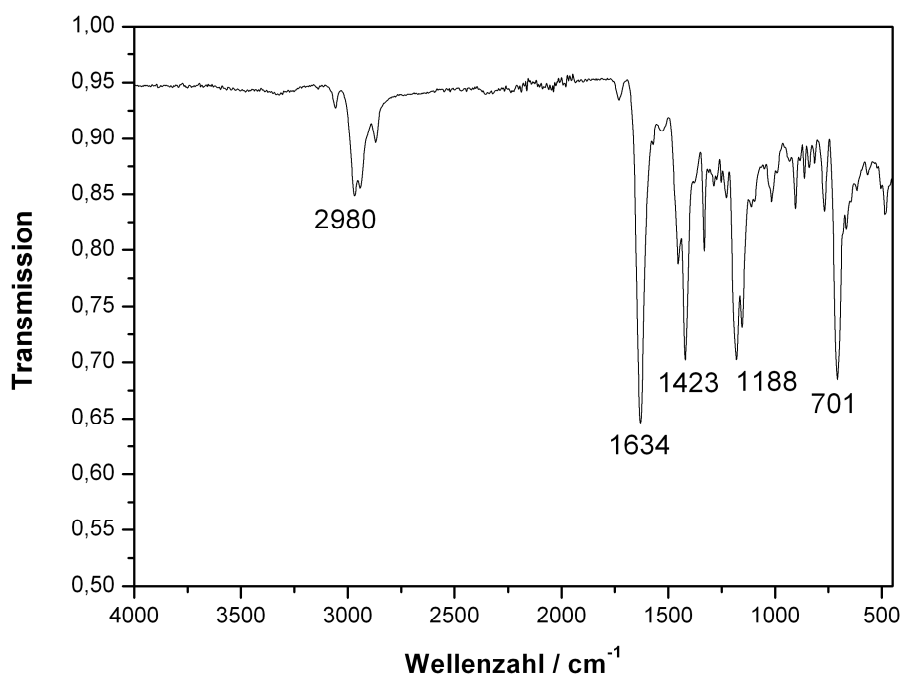


Abbildung 42: FTIR–Spektrum von pNbOx.

Das in Abbildung 42 gezeigte FTIR–Spektrum von pNbOx weist im Wesentlichen ein neues Signal im Vergleich zum Monomer auf, die C–C=O–C Valenzschwingung der neu entstandenen Carbonylgruppe. Die restlichen Signale sind in Tabelle 19 zugeordnet.

Tabelle 19: FTIR–Signalzuordnung für pNbOx.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung	Bemerkung
3060	C=C-H	Valenzschwingung
2980	C-H	Valenzschwingung
2877	C-H	Valenzschwingung
1634	O=C=N	Valenzschwingung
1423	N=C-O	Valenzschwingung
1179	C-O	Valenzschwingung
717	C=C-H	out of plane

4.3.4. Molekulargewichtsverteilungen der Polymere

Zur Bestimmung der Molmassen und ihrer Verteilung wurden die 3 Polymere mittels GPC analysiert. Als Lösemittel wurde Chloroform verwendet. Die GP-Chromatogramme für p2TOx und p3TOx (Abbildung 43) zeigen eine offenbar monomodale Verteilung. Aufgrund der Überlappung mit dem Signalen des Standards ist die exakte Ziehung der Integrationsgrenzen nicht möglich, ein PDI kleiner als 1,35 kann aber als gesichert angenommen werden. Die auffällig langen Retentionszeiten und die daraus ermittelte mittleren Molekulargewichte von ca. 1.7 kDa (p2TOx) bzw. 1.0 kDa (p3TOx) stehen in starkem Widerspruch zu den Erwartungen. Die Endgruppenanalyse der ¹H-NMR-Spektrum ergab einen Polymerisationsgrad von 100 für beide Polymere, und somit wurde ein mittleres Molekulargewicht von 16.7 kDa erwartet. Als mögliche Ursache für die lange Retentionszeit können aromatische Wechselwirkungen gesehen werden. Zum einen kann π - π -Stacking der Thiophenreste am Polymer die Faltung und somit das hydrodynamische Volumen der Polymere beeinflussen. Zum anderen sind Aren-Aren-Wechselwirkungen zwischen diesen Thiophenresten und den Phenylgruppen des Säulenmaterials nicht ausgeschlossen. Welcher Mechanismus letztlich für das Ergebnis verantwortlich war ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Für die Molmassenbestimmung von p2TOx und insbesondere p3TOx konnte die GPC nicht herangezogen werden.

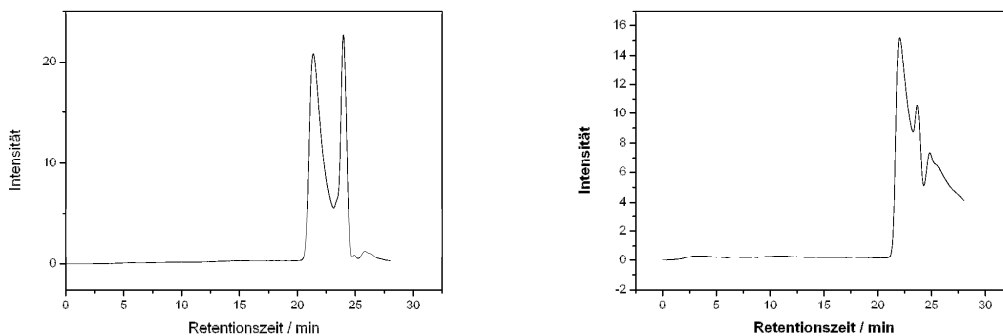


Abbildung 43: Gelpermeationschromatogramme p2TOx (links) und p3TOx (rechts).

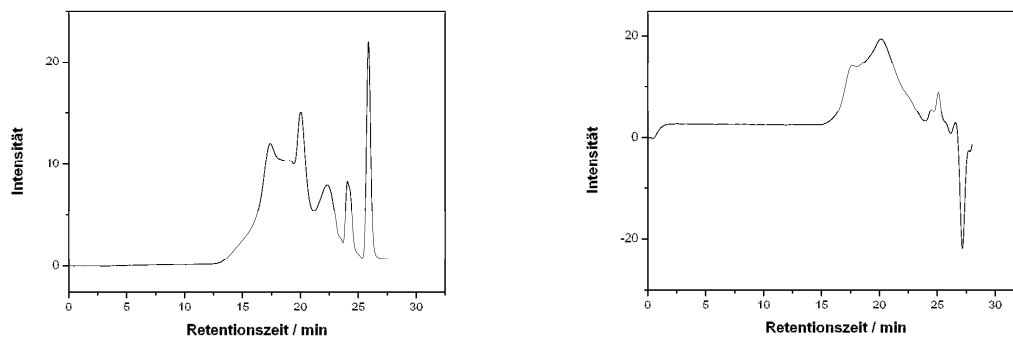


Abbildung 44: Gelpermeationschromatogramme pNbOx.

Abbildung 44 zeigt zwei Gelpermeationschromatogramme von pNbOx. Die Chromatogramme repräsentieren zwei Proben des Polymers aus verschiedenen Synthesen und weisen somit reproduzierbar eine trimodale Verteilung des Molekulargewichts nach, wobei das Signal für die Fraktion kleiner Molekülmassen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die sehr hohen PDI-Werte (20,0 bzw 6,2) zusammen mit der trimodalen Verteilung sprechen dafür, dass die Polymerisation von NbOx nicht dem Lebendcharakter entsprach. Vielmehr kam es offensichtlich zu Kettenübertragung und Kettenverknüpfungen. Abbildung 45 zeigt zwei mögliche Mechanismen. Ausgangspunkt ist in beiden Fällen der Abbruch der Polymerisation durch Abspaltung eines Protons an der α -Position der aktiven Spezies und als Konsequenz die Bildung einer Doppelbindung. Das abgespaltene Proton kann auf ein Monomer übertragen werden, wodurch es zur Initiation einer neuen

Kette kommt. Je nach Fortschritt der Polymerisation bleibt dieser Kette weniger Monomerkonzentration zur Verfügung, woraus ein insgesamt kleineres Molekulargewicht resultiert. Dies erklärt das Zustandekommen der niedermolekularen Fraktion. An der durch den Abbruch entstandenen Doppelbindung wiederum kann ein aktives Kettenende angreifen. Dadurch kommt es zur Verknüpfung zweier Ketten, was das GPC-Signal für sehr hohe Molekulargewichte und somit auch die trimodale Verteilung erklärt.^[45]

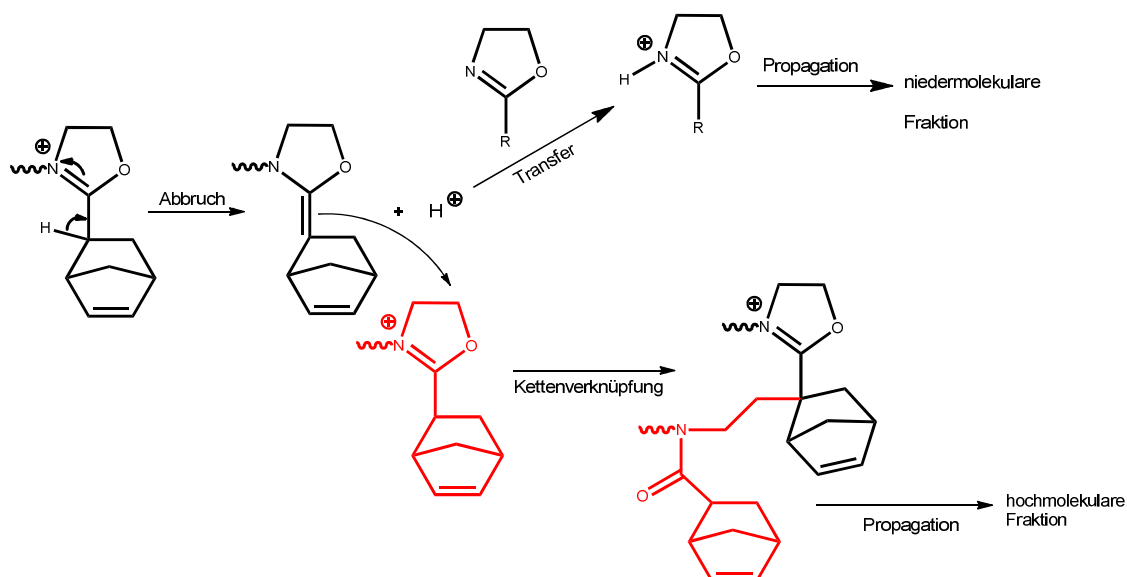


Abbildung 45: Möglicher Mechanismus einer Kettenverknüpfung bzw. Kettenübertragung.^[45]

Neben dem soeben beschriebenen Mechanismus besteht auch die Möglichkeit einer Verknüpfung über die Doppelbindung der Norbornyl-Seitenketten, wie in Abbildung 46 gezeigt ist.

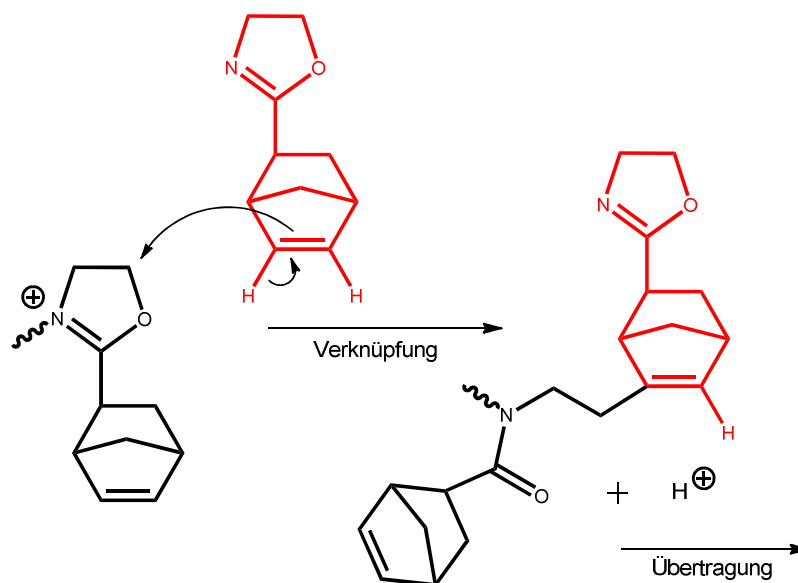


Abbildung 46: Möglicher Mechanismus einer Kettenverknüpfung über die Norbornyl-Seitenkette.

Welcher Mechanismus letztendlich für die breite Molmassenverteilung verantwortlich war konnte nicht geklärt werden.

Nachdem die Molekulargewichte mittels GPC nicht zufriedenstellend bestimmt werden konnten, wurden die Werte mittels Endgruppenanalyse der ¹H-NMR-Spektren herangezogen. Dazu wurden die Integrale der Hauptkettenprotonen mit signifikanten Signalen des Initiators verglichen. Es zeigte sich, dass die geplanten Polymerisationsgrade von 100 sehr exakt erreicht wurden. Die mittleren Molekulargewichte betragen daher 16,7 kDa für p2TOx und p3TOx sowie 16,3 kDa für pNbOx.

4.4. Polymermanaloge Reaktionen

Da in der Literatur keine photochemische Vernetzungsreaktion für Thiophene beschrieben ist, wurde versucht, die beiden Polymere p2TOx und p3TOx mittels Friedel–Crafts–Acylierung mit Essigsäurechlorid/ AlCl_3 zu modifizieren und so zusätzliche, eventuell zur photochemischen Vernetzung taugliche funktionelle Gruppen einzuführen.

4.4.1. Acylierung von p2TOx

Abbildung 47 stellt das FTIR–Spektrum des acylierten p2TOx dar. Der wesentliche Unterschied zum Spektrum des unbehandelten Polymers ist die relative Zunahme des Signals für Carbonyle bei 1431 cm^{-1} sowie die Abnahme der out-of-plane Schwingung bei 687 cm^{-1} . Das zusätzliche Signal bei 1269 cm^{-1} ist charakteristisch für aromatische Ketone.

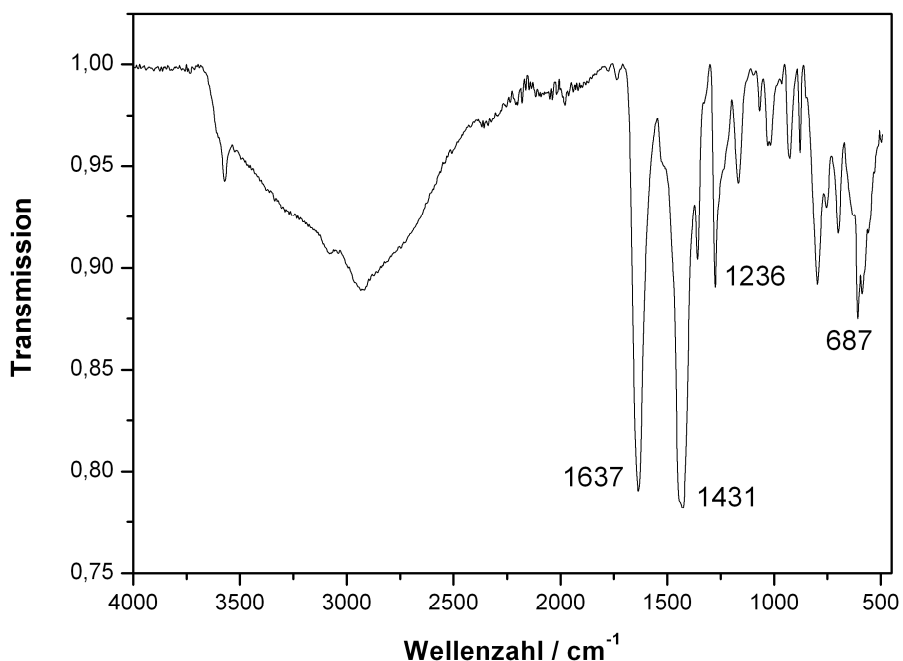


Abbildung 47: FTIR–Spektrum von acyliertem p2TOx.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Unterschied zum Spektrum des nicht acylierten Polymers einen Peak bei 7,42 ppm. Die zugehörigen Protonen scheinen, wie das HSQC-Spektrum (Abbildung 49) zeigt, alle mit einem einzigen Kohlenstoffatom verknüpft zu sein. Wie Abbildung 48 zeigt, entspricht das Integral dieses zusätzlichen Peaks in etwa der Differenz der Integrale der anderen beiden Thiophensignale zu ihrem Sollwert von 100 Protonen (7,13 ppm) bzw. 200 Protonen (6,87 ppm). Daraus lässt sich schließen, dass ca. 50 von insgesamt 300 Protonen am Thiophenrest (bezogen auf ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 100) durch Acylgruppen substituiert worden sind. Die Substitution erfolgte offenbar wie in der Theorie beschrieben in Parastellung bezogen auf die Verknüpfung zur Hauptkette. Die Acylgruppe bewirkt einen zusätzlichen Shift, sodass das Signal der benachbarten Protonen von 7,13 nach 7,48 ppm verschoben wird. Das Integral des Signals bei 2,46 ppm repräsentiert die Protonenzahl an der neu eingefügten Acylgruppe. Wie aus Abbildung 49 hervorgeht, stammen diese Protonen von 2 verschiedenen Kohlenstoffatomen. Möglicherweise ist dies auf Essigsäure als Nebenprodukt der Acylierung zurückzuführen. Grundsätzlich scheint die Acylierung jedoch erfolgreich stattgefunden haben. Eine Modifizierung des Polymers mit dieser Methode ist also möglich.

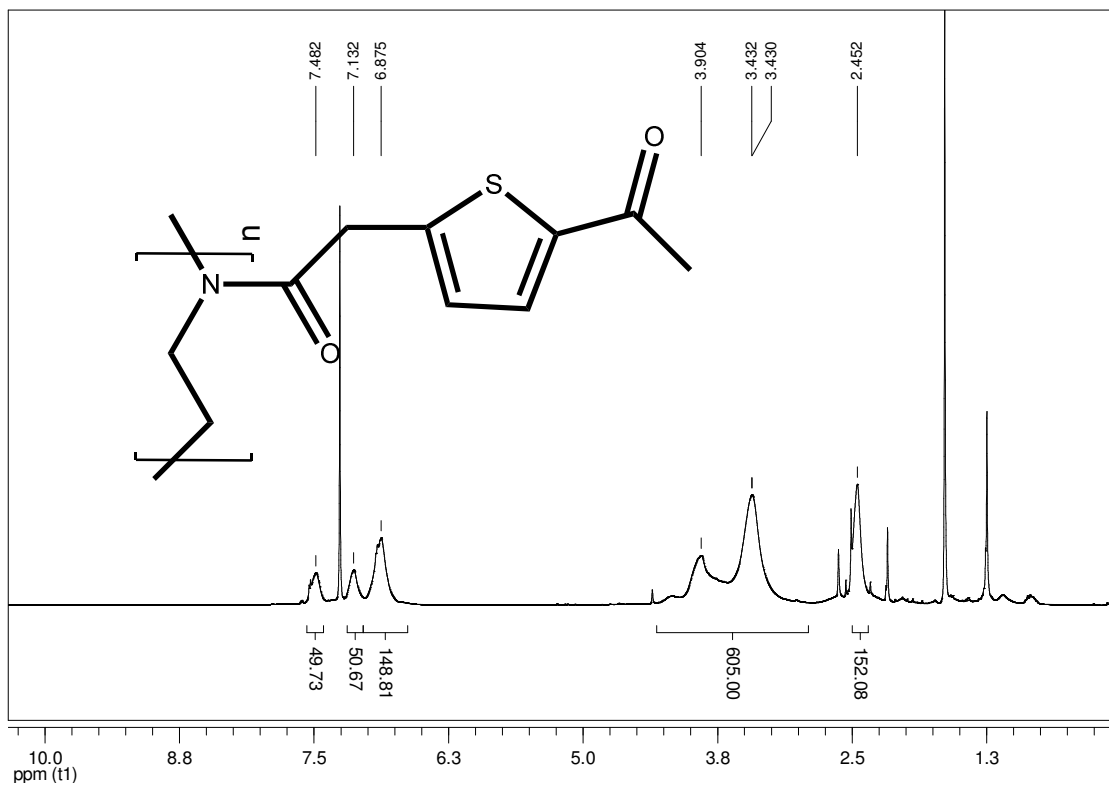


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von acyliertem p2TOx.

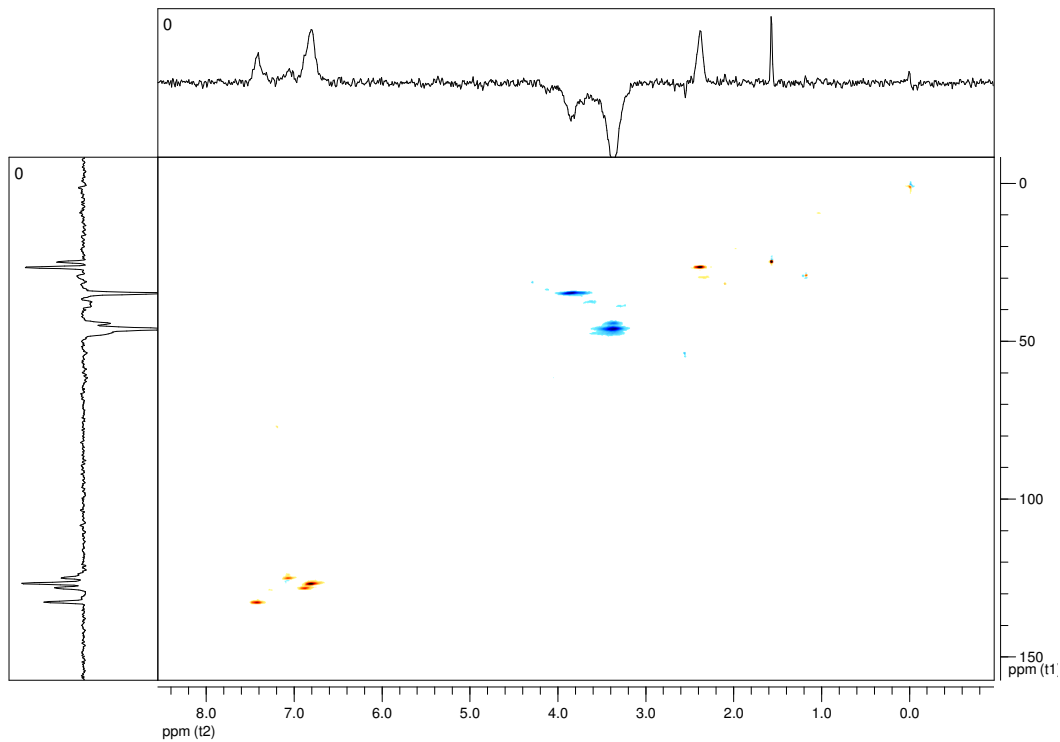


Abbildung 49: HSQC-Spektrum von acyliertem p2TOx.

4.4.2. Acylierung p3TOx

Abbildung 50 stellt das FTIR–Spektrum des acylierten p3TOx dar. Der wesentliche Unterschied zum Spektrum des unbehandelten Polymers ist die relative Zunahme des Signals für Carbonyle (bei 1402 cm^{-1}) sowie die Abnahme der out-of-plane Schwingung bei 736 cm^{-1} . Zusätzlich kann ein für aromatische Ketone charakteristisches Signal bei 1282 cm^{-1} beobachtet werden.

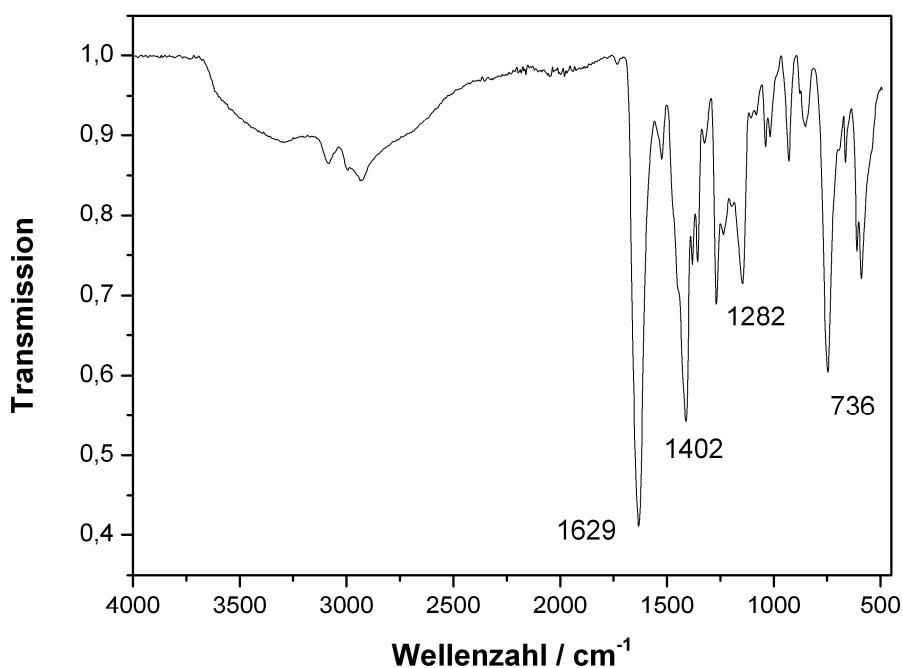


Abbildung 50: FTIR–Spektrum von acyliertem p3TOx.

Abbildung 51 zeigt das ^1H –NMR–Spektrum. Es zeigt sich, dass auch hier die Hauptkette erhalten geblieben ist. Das zusätzliche Signal bei 2,41 ppm steht für die Methylprotonen der Acylgruppen. Auch hier stammen die Protonen von zwei unterschiedlichen Kohlenstoffen, wie im HSQC–Spektrum (Abbildung 52) ersichtlich ist. Das ^1H –NMR–Spektrum zeigt weiters zwei zusätzliche Signale bei 7,38 ppm und 7,60 ppm. Diese dürften ebenso wie beim vorhergehenden Polymer durch die Substitution mit der Acylgruppe hervorgerufen werden. Das

Signal bei 7,20 ppm ist leider durch den Lösemittelpeak überdeckt, so dass eine Integration nicht sinnvoll ist. Eine fundierte Abschätzung ergibt ca. 235 verbliebene Protonen an den Thiophenresten. Dies symbolisiert etwa 65 Acylgruppen, was auch durch die rund 200 Endgruppenprotonen (2,41 ppm) unterstützt wird.

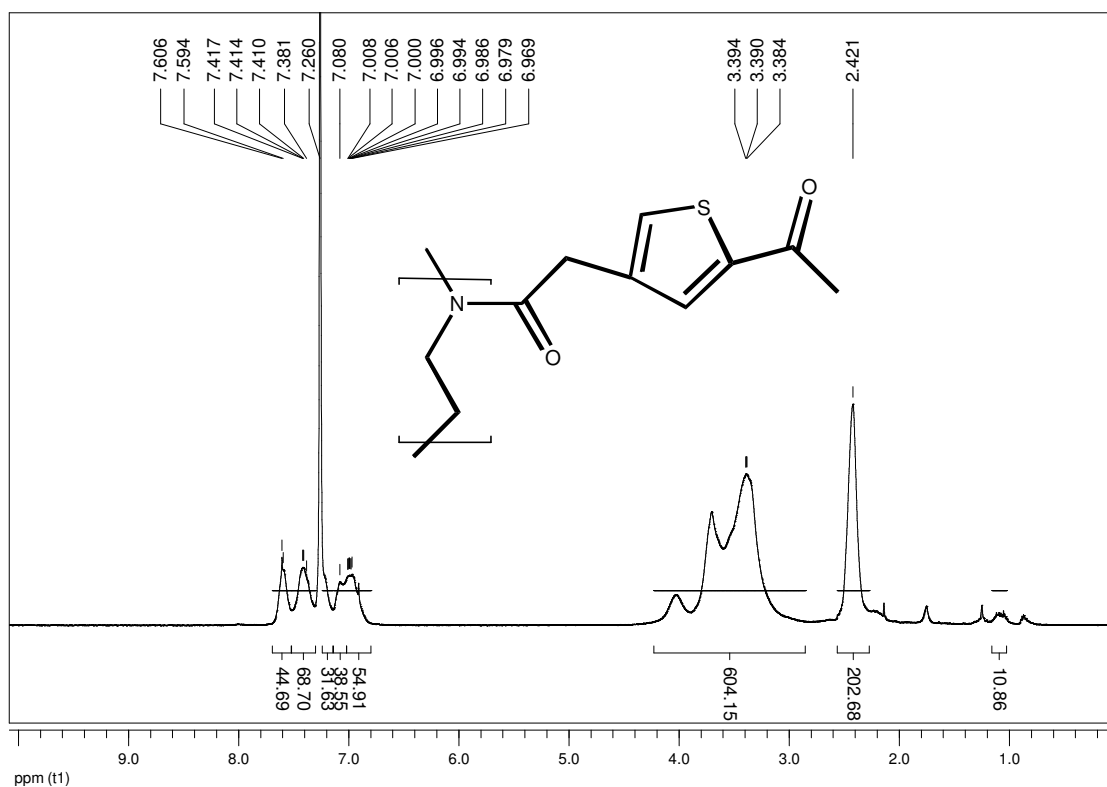


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von acyliertem p3TOx.

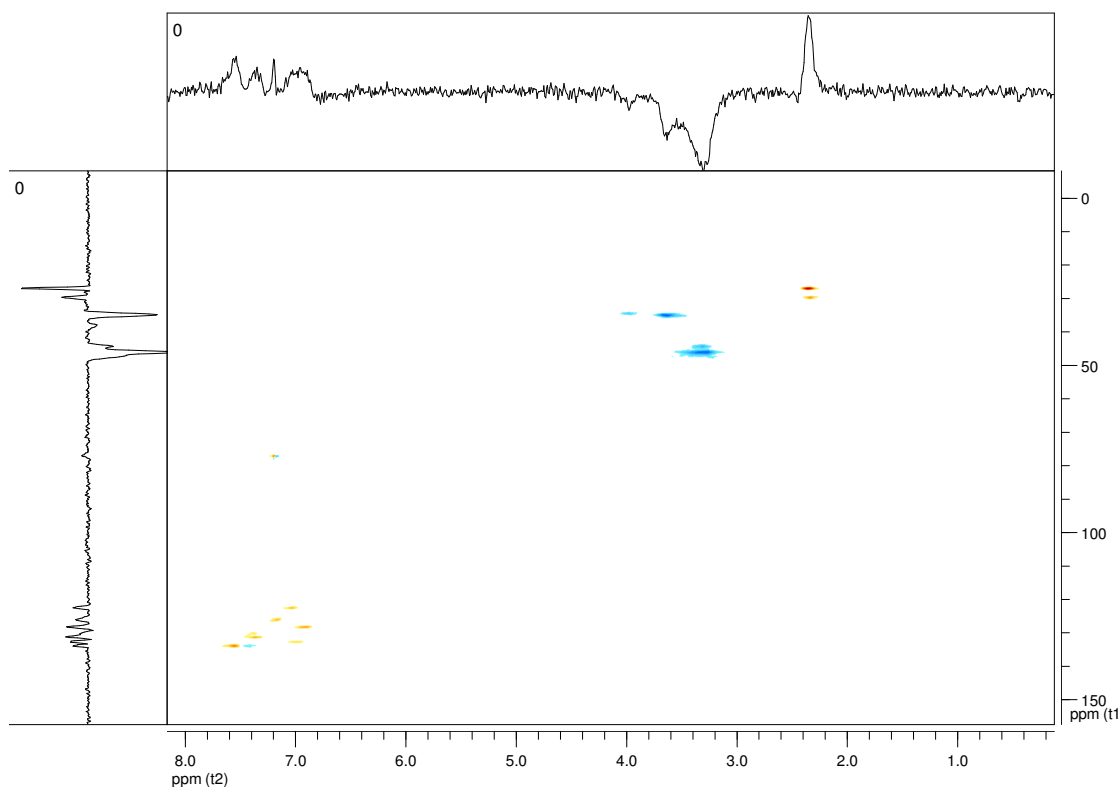


Abbildung 52: HSQC–NMR–Spektrum von acyliertem p3TOx.

Letztlich kann auch in diesem Fall von einer erfolgreichen Modifikation des Polymers ausgegangen werden. Der hohe zeitliche Aufwand der Friedel–Crafts–Acylierung von etwa 24 Stunden legt aber nahe, entsprechende funktionelle Gruppen bereits bei der Monomersynthese zu berücksichtigen und daher von entsprechend substituierten Thiophenen auszugehen.

4.5. Photovernetzung von pNbOx

Auf der Grundlage von pNbOx als Basispolymer wurden zwei Photolacke hergestellt und zur Abbildung geometrischer Strukturen eingesetzt. Die Vernetzung sollte dabei nach einer photochemisch induzierten, radikalischen Thiol–en–Reaktion erfolgen. Als Vernetzer kamen zwei Dithiole zum Einsatz. Im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen wurden Dithiole vergleichsweise geringer Reaktivität gewählt, um die aus der Ringspannung von Norbornen resultierende hohe Reaktivität des Polymers zu nutzen und kontrollierte

Reaktionsbedingungen zu ermöglichen: Die Verwendung von Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat) als Vernetzer wurde nach Vorversuchen verworfen, da dabei sofortige Gelbildung auftrat, was eine Weiterverwendung des Lacks unmöglich machte. Wie sich im weiteren Verlauf des Experiments zeigen sollte, konnte zudem auf die Verwendung eines Photoinitiators verzichtet werden.

Die Photolacke wurden wie in Kapitel 8 beschrieben hergestellt. Um sowohl thermische Initiation sowie vorzeitige photochemische Initiation weitestgehend zu unterdrücken, wurde dabei unter Lichtabschluss und Eiskühlung verfahren.

Die beiden Lacke wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung verwendet, da aus Vorversuchen bekannt war, dass diese bereits ohne Belichtung zur teilweisen Vernetzung neigten. Um die Zeitspanne zwischen Herstellung und Belichtung möglichst zu verkürzen wurde auch auf zeitaufwändige Aufbringungsverfahren verzichtet. Die Lacke wurden daher mittels Pasteurpipette auf die FR4-Substrate (Fiber Resin 4) übertragen, gleichmäßig verteilt und das Lösemittel durch Verdampfen bei Raumtemperatur entfernt. Unmittelbar danach erfolgte die Belichtung mit einer polychromatischen Hg-Dampflampe bei 4500 mWcm^{-2} und einer Belichtungszeit von exakt 5 Minuten. Die Entwicklung erfolgte durch Lösen der unvernetzten Lackanteile in Chloroform.

4.5.1. Vernetzung mit 1,4-Butandithiol

Abbildung 53 zeigt Aufnahmen des mit 1,4-Butandithiol vernetzten und belichteten Lacks nach der Entwicklung. Das Doppelbild ist durch versehentliches Verschieben der Projektionsmaske während der Belichtung zu erklären. Die Ursache der Blasenbildung konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Dennoch zeigen sich vor allem in der stärker vergrößerten Aufnahme (Abbildung 52 rechts), eine hohe Auflösung und exakte Abbildung der Projektionsmaske sowie eine hohe Flankensteilheit. Die abgebildeten Strukturen weisen dabei eine Breite von ca. $30 \mu\text{m}$ auf. Die Strukturbreiten

konnten durch mikroskopischen Vergleich mit bekannten Strukturen ermittelt werden.

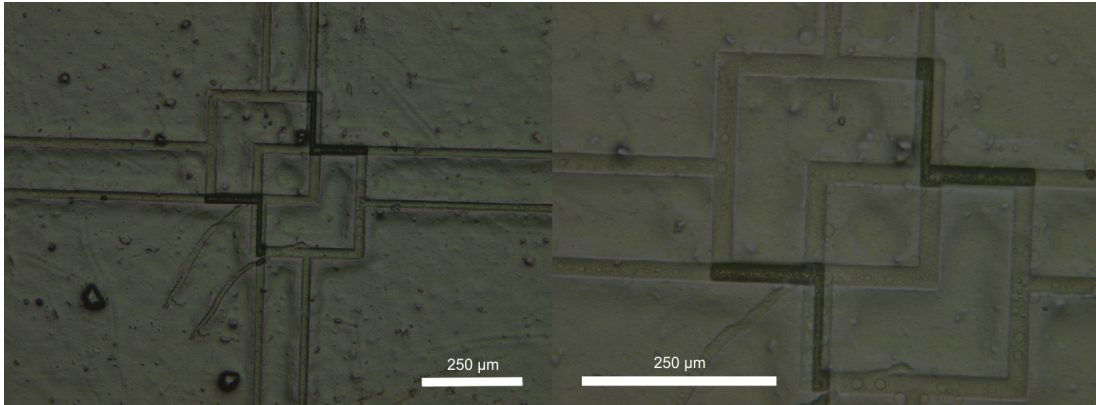


Abbildung 52: FR4–Substrat mit entwickeltem 1,4–Butandithiol–Lack (50x vergrößert links, 100x vergrößert rechts).

Der 1,4–Butandithiol Lack wies ein sehr kurzes Verarbeitungsfenster auf. Innerhalb von Minuten nach der Herstellung erfolgte auch ohne Belichtung und unter Eiskühlung eine Vernetzung, sodass der Lack nicht mehr verwendet werden konnte.

4.5.2. Vernetzung mit 3,4–Dimercaptotoluol

Unter Beibehaltung der erwähnten Versuchsbedingungen wurde ein zweiter Lack mit 3,4–Dimercaptotoluol als Vernetzer hergestellt.

Abbildung 54 zeigt Aufnahmen des belichteten und entwickelten Lacks auf einem FR4–Substrat. Die Strukturbreiten entsprechen jenen im vorhergegangenen Experiment. Die Abbildung der Projektionsmaske erreicht jedoch nicht dieselbe Exaktheit der Abbildung. So weisen die Kanten eine deutliche Flankierung auf. Im Gegensatz zum Lack mit 1,4–Butandithiol–Vernetzer blieb dieser Lack jedoch länger verwendbar.

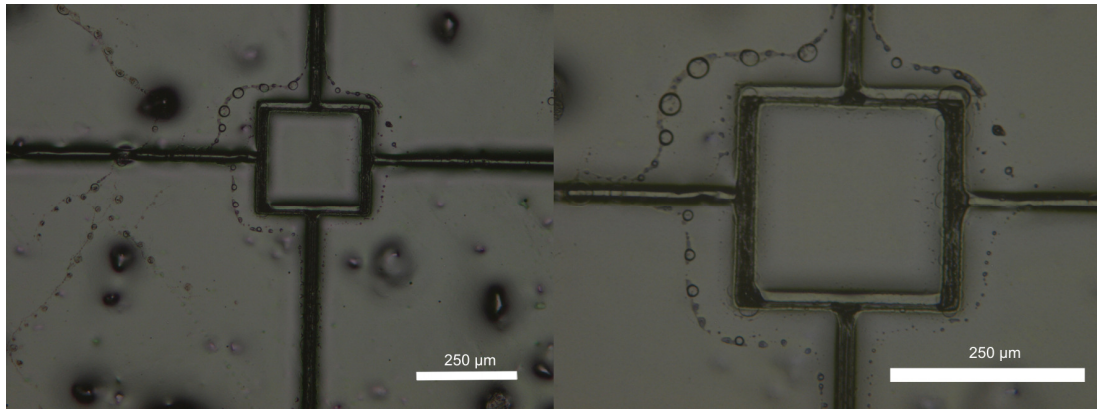


Abbildung 54: FR4-Substrat mit 3,4-Dimercaptotoluol-Lack (50x vergrößert links, 100x vergrößert rechts).

Ein nach ca. 20 Minuten durchgeführter Belichtungsversuch war grundsätzlich erfolgreich, eine detaillierte Auflösung konnte aber nicht mehr erreicht werden. Abbildung 55 zeigt die deutliche Flankierung der Kanten.

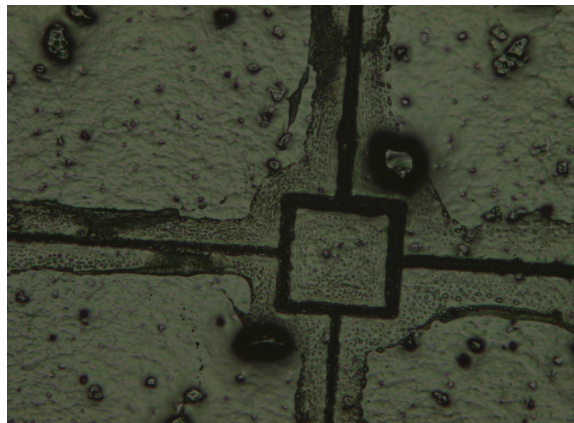


Abbildung 55: Flankierung der Kantenstruktur bei Verwendung eines 20 Minuten alten Lacks auf 3,4-Dimercaptotoluol-Basis.

Grundsätzlich hat sich mit den gezeigten Ergebnissen die Verwendbarkeit von pNbOx als Basis eines Photolacks bestätigt. Die photochemische Vernetzung mittels Dithiolen konnte nachgewiesen werden. Optimierungsbedarf besteht noch hinsichtlich der Reaktionskontrolle, wobei mehrere Optionen dahingehend offen stehen. Eine Unterdrückung der thermischen Initiation wäre wünschenswert, um die Verarbeitungsdauer und Lagerfähigkeit zu verlängern und außerdem, durch eine ausschließlich photochemische Initiation, eine bessere Abbildungsqualität zu realisieren.

Im vorliegenden Fall war die Verwendung eines Photoinitiators nicht nötig, um die Vernetzung des Basispolymers zu erreichen. Letztlich wäre eine verkürzte Herstellungsdauer der photolithographischen Strukturen generell erstrebenswert.

5. Zusammenfassung

Die Photolithographie ist ein wesentlicher Schritt in der Herstellung von Halbleitern und Leiterplatten. Dieses Verfahren ermöglicht die Übertragung von virtuell mittels CAD Software geplanten Schaltplänen und Chipdesigns auf Substrate durch optische Projektion. Eine essentielle Komponente dieser Technik stellen die Photolacke dar. Diese strahlungssensiblen Beschichtungen werden auf Substrate aufgebracht, strukturiert belichtet und anschließend entwickelt. Durch die unterschiedliche Löslichkeit der belichteten und unbelichteten Bereiche kommt es zu einer selektiven Exposition der Substratoberflächen. Als Resultat werden strukturiert bearbeitbare Materialien erhalten.

Die Basis von Photolacken bilden im Allgemeinen Polymere, deren chemische und physikalische Beschaffenheit maßgeblich die Eigenschaften der Photolacke bestimmen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Katalog der verfügbaren „Basispolymere“ zu vergrößern und somit die Möglichkeiten zur Entwicklung maßgeschneiderter Photolacke zu erweitern. Das Augenmerk sollte dabei auf der Synthese neuer Poly(2-Oxazolin)e mit zyklischen, olefinischen Seitenketten liegen mit dem Ziel, die olefinische Funktion zur Vernetzung zu nutzen. Neben olefinischen Seitenketten wurden auch reaktive Aromaten in Betracht gezogen. Im Anschluss sollte die Eignung dieser Polymere als Basis für Photolacke getestet werden. Auf dieser Grundlage konnten drei neue, bisher nicht beschriebene 2-Oxazolin Monomere synthetisiert werden: 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol, 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol und 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol. Die Synthese der entsprechenden Polymere erfolgte mikrowellenunterstützt mit relativ kurzer Reaktionszeit. Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)-hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol} konnte erfolgreich für die Herstellung eines Photolacks (Negativ-Resist) verwendet und mit photoinduzierter Thiol-en-Reaktion vernetzt werden. Für die beiden anderen Polymere mit Thiophenseitenketten wurde der Nachweis der polymeranalogen Modifizierbarkeit mittels Friedel-Crafts-Acylierung erbracht.

6. Abstract

Photolithography is an essential step during the production of semiconductors and printed circuit boards. This technique enables for the transfer of virtually designed (by use of CAD software) electronic circuits and PCB designs to physical substrates by means of optical projection. The most important component of this technique are the photoresists which are light- or radiation sensitive coatings applied to the surface of the selected substrates. After irradiation and development, these coatings allow for a selective exposition of the surfaces to subsequent treatments like etching. As a result, structured surfaces are obtained.

The basic components of photoresists are polymers. The chemical and physical properties of these polymers significantly influence the performance of the photoresists. The present work therefore focused on the development of new polymers to expand the toolbox of materials for tailor-made photoresists. In order to complete the task, new poly(2-oxazoline)s with cyclic olefinic side-chains were synthesized. The olefinic side-chains should act as reaction centers for subsequent crosslinking and modifications. In addition to olefinic functions, reactive aromates were also considered. Finally, the applicability of the polymers as photoresists was tested.

Three novel 2-oxazolines previously unreported in literature were successfully synthesized, namely 2-(bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-yl)-4,5-dihydrooxazol, 2-(thiophene-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol und 2-(thiophene-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol. These monomers were polymerized in a microwave reactor allowing for reasonably short reaction times.

Finally, poly{2-[bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol} could be successfully applied as the basic polymer of a negative resist utilizing photoinduced thiol-ene reactions. The polymers obtained from the other two 2-oxazolines were successfully modified by Friedel-Crafts acylation.

7. Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für chemische Technologie von Materialien an der TU Graz durchgeführt. Für die fachkundige Unterstützung, seine hilfreichen Anregungen und die hervorragende Betreuung während der Erstellung dieser Arbeit danke ich Dipl.–Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock.

Mein weiterer Dank gilt dem Institutsleiter Univ.–Prof. Dipl.–Ing. Dr. techn. Franz Stelzer für die Möglichkeit, diese Arbeit am ICTM zu verfassen.

Mein herzlicher Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen meiner Arbeitsgruppe, Volkan Kumbaraci für seine hilfreichen Anregungen zur Laborpraxis und seine tatkräftige Unterstützung, Verena Schenk, Elisabeth Rossegger, Claudia Loher, Thomas Bodner, Clemens Ebner und Andrew Kelly für die rat- und tatkräftige Unterstützung und das ausgezeichnete, entspannte Arbeitsklima während der vergangenen sechs Monate.

Frau Ing. Josefine Hobisch gilt mein Dank für die rasche und zuverlässige Durchführung der GPC–Analysen ebenso wie Dr. Petra Kaschnitz für die Hilfestellung zur NMR–Spektroskopie.

Weiters möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen des ICTM und PCCL für das angenehme und konstruktive Arbeitsklima danken.

Für die inhaltliche und finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ergeht mein Dank an die PCCL GmbH, insbesondere an den wissenschaftlichen Leiter Prof. Dr. Wolfgang Kern, den Geschäftsführer Mag. Martin Payer sowie die Firmenpartner AT&S AG und Infineon Technologies AG.

8. Experimentalteil

8.1. Analyse– und Synthesemethoden

8.1.1. NMR–Spektroskopie

Die NMR–Spektren wurden auf einem Bruker Advance III 300 MHz Spektrometer aufgenommen. Als Lösemittel kam, sofern nicht anders angegeben, deuteriertes Chloroform (CDCl_3) zum Einsatz. Die Referenzierung der Spektren erfolgte auf das Lösemittelsignal bei 7,26 ppm für ^1H –NMR–Spektren und 77,0 ppm für ^{13}C –NMR–Spektren.

8.1.2. IR–Spektroskopie

Die Messung der Infrarot–Spektren erfolgte mit einem Bruker Alpha Fourier–Transform–Infrarot–Spektrometers mit ATR–Aufsatz (Totalreflexion). Die Spektralbreite reichte dabei von 375 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Die Messungen erfolgten mit 32 Scans pro Probe.

8.1.3. Mikrowellenunterstützte Polymerisation

Zur Polymerisation der 2–Oxazoline wurde ein Biotage Initiator 8 Mikrowellenreaktor verwendet. Die genauen Parameter wurden für die einzelnen Polymere unterschiedlich gewählt (Kapitel 4 und 8). Die Reaktionsgefäße wurden vor Verwendung mehrere Stunden bei 80 °C getrocknet und danach bis zur Verwendung unter Argonatmosphäre gelagert. Die Zugabe von Monomeren zur Lösung des Makroinitiators erfolgte zur Vereinfachung volumetrisch ebenfalls unter Argon–Atmosphäre. Die Dichte der Monomere wurde mittels Probensamplers bestimmt.

8.1.4. Substratbeschichtung

In Anbetracht der kurzzeitigen Verwendbarkeit erfolgte die Beschichtung der FR4-Substrate durch Aufbringen der Lacke mittels Pasteur-Pipette und anschließendem Abdampfen des Lösemittels (CHCl_3).

8.1.5. Belichtung

Die Belichtung erfolgte mittels einer EFOS Novacure UV-Lampe von EXFO. Die Belichtungszeit betrug für alle Proben 5 Minuten bei einer Intensität von 4500 mWcm^{-2} . Der Abstand der Substrate betrug 12 cm vom Ende des Lichtleiters.

8.2. Chemikalien

Die zur Monomersynthese verwendeten Chemikalien wurden bei Sigma-Aldrich beziehungsweise ABCR erworben. Die Verwendung der Nitrile erfolgte ohne vorherige Reinigung. Das für die Synthese des Makroinitiators verwendete 2-Ethyl-2-oxazolin sowie der dazu verwendete Initiator *p*-Toluolsulfonsäuremethylester wurden vor Verwendung destillativ gereinigt und unter Schutzgas im Kühlschrank (+4 °C) gelagert.

Acetylchlorid für die Friedel-Crafts-Acylierungen stammte von FLUKA und wurde ohne Reinigung verwendet. Das Aluminiumchlorid (puriss.) stammte ebenso von FLUKA.

Die Polymerisationen erfolgten ausschließlich in getrockneten Lösemitteln. Chloroform und Acetonitril wurden bei ROTH erstanden.

1,4-Butandithiol und 3,4-Dimercaptotoluol zur Vernetzung der Norbornen-Polymere wurden von Sigma-Aldrich bezogen und wie erhalten, ohne weitere Vorbehandlung, eingesetzt.

Die Substrate für die Vernetzungstests (FR4) wurden vom Projektpartner AT&S zur Verfügung gestellt und ohne weitere Vorbereitung verwendet.

8.3. Monomersynthesen

8.3.1. 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol

In einem 25 mL Zweihalskolben wurden 2-(Thiophen-3-yl)acetonitril (2 g / 16,2 mmol / 1 eq) sowie Cadmium(II)acetat Dihydrat (0,12 g / 0,45 mmol / 0,028 eq) vorgelegt. Die Lösung wurde unter Rückflussbedingungen, ständigem Rühren und Spülung der Apparatur mit Stickstoff auf 130 °C erhitzt. Dann erfolgte die Zugabe von 2-Aminoethanol (1,22 g / 20,0 mmol / 1,23 eq) derart langsam, dass die resultierende Ammoniakentwicklung nicht zu heftig wurde. Die Reaktionslösung wurde für weitere 40 Stunden unter gleichen Bedingungen gerührt. Das erhaltene Produkt wurde mittels einer Vigreux-Kolonne (20 cm) per Vakuumdestillation gereinigt, wobei die Fraktion bei 72 °C Kopftemperatur als Produkt separiert werden konnte. Zur Abtrennung noch vorhandener Reste von 2-Aminoalkohol wurde diese Fraktion auf eine Kieselgelsäule aufgebracht und anschließend mit Chloroform eluiert. Das erhaltene Produkt wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt und anschließend mehrere Stunden am Vakuum getrocknet. Es wurden 0,95 g 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol erhalten, was einer Ausbeute von 35% entspricht.

8.3.2. 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol

In einem 25 mL Zweihalskolben wurden 2-(Thiophen-2-yl)acetonitril (5,020 g / 40,8 mmol / 1 eq) sowie Cadmium(II)acetat Dihydrat (0,289 g / 1,07 mmol / 0,026 eq) vorgelegt. Die Lösung wurde unter Rückflussbedingungen, ständigem Rühren und Spülung der Apparatur mit Stickstoff auf 130 °C erhitzt.

Dann erfolgte die Zugabe von 2-Aminoethanol (2,50 g / 40,9 mmol / 1 eq) derart langsam, dass die resultierende Ammoniakentwicklung nicht zu heftig wurde. Die Reaktionslösung wurde für weitere 24 Stunden unter gleichen Bedingungen gerührt. Das erhaltene Produkt wurde mittels einer Vigreux-Kolonnen (20 cm) per Vakuumdestillation gereinigt, wobei die Fraktion bei 88 °C Kopftemperatur als Produkt separiert werden konnte. Zur Abtrennung noch vorhandener Reste von 2-Aminoethanol wurde diese Fraktion auf eine Kieselgel-Säule aufgebracht und anschließend mit Chloroform eluiert. Das erhaltene Produkt wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt und anschließend mehrere Stunden am Vakuum getrocknet. Es wurden 3,25 g 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol erhalten, was einer Ausbeute von 48% entspricht.

8.3.3. 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol

In einem 25 mL Zweihalskolben wurden Bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene-2-carbonitril (5,98 g / 42 mmol / 1 eq) sowie Cadmium(II)acetat Dihydrat (0,29 g / 1,07 mmol / 0,023 eq) vorgelegt. Die Lösung wurde unter Rückflussbedingungen, ständigem Rühren und Spülung der Apparatur mit Stickstoff auf 130 °C erhitzt. Dann erfolgte die Zugabe von 2-Aminoethanol (2,66 g / 40,9 mmol / 1,03eq) so, dass die resultierende Ammoniakentwicklung nicht zu heftig wurde. Die Reaktionslösung wurde für weitere 24 Stunden unter gleichen Bedingungen gerührt. Das erhaltene Produkt wurde, mittels einer Vigreux-Kolonnen (20 cm) per Vakuumdestillation gereinigt, wobei die Fraktion bei 65 °C Kopftemperatur als Produkt separiert werden konnte. Zur Abtrennung, noch vorhandener Reste, von 2-Aminoethanol wurde diese Fraktion auf eine Kieselgel-Säule aufgebracht und anschließend mit Chloroform eluiert. Das erhaltene Produkt wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt und anschließend mehrere Stunden am Vakuum getrocknet. Es wurden 2,40 g 2-(Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol erhalten, was einer Ausbeute von 35% entspricht.

8.4. Polymersynthesen

8.4.1. Poly[(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]

Zur Herstellung des Makroinitiators wurde in einem Mikrowellengefäß (2–5 mL) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (7,2 mg / 0,039 mmol / 1 eq) in 1,5 mL Acetonitril (trocken) gelöst. Zur Lösung wurde 2-Ethyl-2-oxazolin (12,1 mg / 0,12 mmol / 3,15 eq) zugegeben, die Lösung mit Argon gespült und das Gefäß mit einem Septum dicht verschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde im Mikrowellenreaktor für 30 Minuten auf 145 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgefäß unter Argon-Atmosphäre geöffnet und 2-(Thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (642 mg / 3,84 mmol / 98,4 eq) zugegeben. Das Gefäß wurde erneut verschlossen und im Mikrowellenreaktor für 60 Minuten auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine zähflüssige, braune Suspension erhalten und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt. Der erhaltene gelb-braune, kristalline Feststoff wurde für mehrere Stunden unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,55 g; 84%.

8.4.2. Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]

Zur Herstellung des Makroinitiators wurde in einem Mikrowellengefäß (2–5 mL) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (6,5 mg / 0,035 mmol / 1 eq) in 1 mL Chloroform (trocken) gelöst. Zur Lösung wurde 2-Ethyl-2-oxazolin (10,5 mg / 0,10 mmol / 2,98 eq) zugegeben, die Lösung mit Argon gespült und das Gefäß mit einem Septum dicht verschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde im Mikrowellenreaktor für 30 Minuten auf 145 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgefäß unter Argon-Atmosphäre geöffnet und 2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol (588 mg / 3,33 mmol / 95,5 eq) zugegeben. Das Gefäß wurde erneut verschlossen und im Mikrowellenreaktor für 60 Minuten auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine zähflüssige braune Suspension erhalten und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel

getrennt. Der erhaltene gelb-braune, kristalline Feststoff wurde für mehrere Stunden unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,572 g; 96%.

8.4.3. Poly{2-[Bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-yl]-4,5-dihydrooxazol}

Zur Herstellung des Makroinitiators wurde in einem Mikrowellengefäß (2–5 mL) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (5,0 mg / 0,027 mmol / 1 eq) in 1 mL Chloroform (trocken) gelöst. Zur Lösung wurde 2-Ethyl-2-oxazolin (11,2 mg / 0,113 mmol / 4,2 eq) zugegeben, die Lösung mit Argon gespült und das Gefäß mit einem Septum dicht verschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde im Mikrowellenreaktor für 30 Minuten auf 145 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgefäß unter Argon-Atmosphäre geöffnet und 2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (440 mg / 2,67 mmol / 99,9 eq) zugegeben. Das Gefäß wurde erneut verschlossen und im Mikrowellenreaktor für 60 Minuten auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine zähflüssige hellbraune Lösung erhalten und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt. Der erhaltene weiße, kristalline Feststoff wurde für mehrere Stunden unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,440 g; 97%.

8.5. Polymer-Modifikation

8.5.1. Acylierung von Poly[2-(thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]

In einem 10 mL Schlenk-Kolben wurde unter stetigem Rühren und Stickstoffspülung trockenes Aluminiumchlorid (167 mg / 1,05 eq) in 0,5 mL Dichlormethan (trocken) suspendiert. Die Suspension wurde mit Eis gekühlt und darauf Acetylchlorid (112 mg / 1,2 eq) hinzugegeben. Darauf erfolgte die Zugabe von Poly[2-(thiophen-3-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol] (200 mg / 1 eq), das zuvor in weiteren 1,5 mL Dichlormethan gelöst worden war. Die erhaltene Suspension wurde für 12 Stunden gerührt und dann auf ca. 10 g Eis

gegossen. Die entstandene Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Darauf erfolgte die Extraktion des Produktes mittels Chloroform. Die organische Phase wurde zur Reinigung mehrmals mit viel Wasser ausgeschüttelt. Dabei wurden der wässrigen Phase einige NaOH Pastillen zugesetzt. Nach Erhalt einer klaren, gelben organischen Phase wurde das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt.

8.5.2. Acylierung von Poly[2-(thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol]

In einem 10 mL Schlenk-Kolben wurde unter stetigem Rühren und Stickstoffspülung trockenes Aluminiumchlorid (160 mg / 1,05 eq) in 0,5 mL Dichlormethan (trocken) suspendiert. Die Suspension wurde mit Eis gekühlt und darauf Acetylchlorid (82 mg / 1,2 eq) hinzugegeben. Darauf erfolgte die Zugabe von Poly[2-(Thiophen-2-ylmethyl)-4,5-dihydrooxazol] (167 mg / 1 eq), das zuvor in weiteren 1,2 mL Dichlormethan gelöst worden war. Die erhaltene Suspension wurde für weitere 12 Stunden gerührt und dann auf ca. 10 g Eis gegossen. Die entstehende Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Darauf erfolgte die Extraktion des Produktes mittels Chloroform. Die organische Phase wurde zur Reinigung mehrmals mit viel Wasser ausgeschüttelt. Dabei wurden der wässrigen Phase einige NaOH Pastillen zugesetzt. Nach Erhalt einer klaren, gelben organischen Phase wurde das Produkt am Rotationsverdampfer vom Lösemittel getrennt.

8.6. Herstellung der Photolacke

8.6.1. Vernetzung mit 1,4–Butandithiol

Zur Herstellung des Photolacks wurden 54 mg Poly{2–[Bicyclo(2.2.1)hept–5–en–2–yl]–4,5–dihydrooxazol} (entspricht 0,33 mmol Norbornen–Äquivalenten) in 0,5 mL Chloroform (CHCl_3 , trocken) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Eis gekühlt und vor Licht geschützt. Darauf erfolgte die Zugabe von 17,4 mg 1,4–Butandithiol (1 eq Thiol pro eq Norbornen). Der Lack wurde unmittelbar danach verwendet. Die Entwicklung des belichteten Photolacks erfolgte mit Chloroform.

8.6.2. Vernetzung mit Toluol–3,4–dithiol

Zur Herstellung des Photolacks wurden 55 mg Poly{2–[Bicyclo(2.2.1)hept–5–en–2–yl]–4,5–dihydrooxazol} (entspricht 0,33 mmol Norbornen–Äquivalenten) in 0,5 mL Chloroform (CHCl_3 , trocken) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Eis gekühlt und vor Licht geschützt. Darauf erfolgte die Zugabe von 25,2 mg Toluol–3,4–dithiol (1 eq Thiol pro eq Norbornen). Der Lack wurde unmittelbar danach verwendet. Die Entwicklung des belichteten Photolacks erfolgte mit Chloroform.

9. Literatur

- ¹ Khandpur R. S., *Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, Assembly and Testing*, Tata–McGraw Hill, Noida, **2005**.
- ² Frass W., *Chem. Unserer Zeit* **1983**, 17, 10.
- ³ Chi L., *Nanotechnology Volume 8: Nanostructured Surfaces*, Wiley–VCH, Weinheim, **2010**.
- ⁴ Schenk V., Ellmaier L., Rossegger E., Edler M., Griesser T., Weidinger G., Wiesbrock F., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 396.
- ⁵ Ito H., *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172, 37.
- ⁶ Jones S. W., *Photolithography*, IC Knowledge LLC, **2008**.
- ⁷ Kern W., Vorlesungsunterlagen, *Photochemie an Polymeren* **2008**, TU Graz.
- ⁸ Kahn M., Brunklaus G., Enkelmann V. Spiess H.–W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1741.
- ⁹ Crespy D., Bozonnet M., Meier M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 18, 3322.
- ¹⁰ Reiser A., Shih H., Yeh T., Huang J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2428.
- ¹¹ Witte H., Seeliger W., *Liebigs Ann.* **1974**, 6, 996.
- ¹² Greenhalgh R., Heggie R. M., Weinberger M. A., *J. Can. Chem.* **1963**, 41, 1662.
- ¹³ EP0394854 (1990), Henkel Kommanditgesellschaft für Aktien, invs.: Falbe J., Fristad W., Krause H., Neumann P., *Chem. Abstr.* **1991**:187958.

-
- 14 Tomalia A. D., Sheetz D. P., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1967**, *4*, 2253.
- 15 Seeliger W., Aufderhaar E., Diepers W., Feinauer R., Nehring R., Thier W., Hellmann H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 875.
- 16 Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchio Y., Saegusa T., *Macromolecules* **1986**, *19*, 535.
- 17 Jin R.-H., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 889.
- 18 Jin R. H., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 320.
- 19 Levenfeld B., San Roman J., Bunel C., Vairon J. P., *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 793.
- 20 Percec V., Bera T. K., Butera R. J., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 272.
- 21 Chujo Y., Sada K., Saegusa T., *Macromolecules* **1993**, *26*, 6315.
- 22 De Vos S., Moeller M., Visscher K., Mijnlief P. F., *Polymer* **1994**, *35*, 2644.
- 23 Aoi K., Okada M., *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 151.
- 24 21 CFR 175.105.
- 25 Wiesbrock F., Hoogenboom R., Abeln C.H., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1895.
- 26 Hoogenboom R., Fijten M. W. M., Meier M. A. R., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 237.
- 27 Tieke B., *Makromolekulare Chemie*, Zweite Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 28 Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G., *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.

- 29 Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera, L., Laberge L., Rousell J., *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279.
- 30 Kappe C. O., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 6250.
- 31 Ebner C., Bodner T., Stelzer F., Wiesbrock F., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 254.
- 32 Bogdal D., Penczek P., Pielichowski J., Procial A., *Adv. Polym. Sci* **2003**, 163, 193.
- 33 Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225.
- 34 Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1739.
- 35 Tierney J. P., Lidström P., *Microwave Assisted Organic Synthesis* **2005**, Blackwell Publishing.
- 36 Bodner T., Ellmaier T., Schenk V., Albering J., Wiesbrock F., *Polym Int.* **2011**, 60, 1173.
- 37 Tadelhofer J. W., *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- 38 *Organikum*, Dritte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- 39 Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2004.
- 40 Bowman C. N., Hoyle C. E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 122, 1584.
- 41 Posner T., *Ber. Deutsche Chem. Ges.* **1905**, 38, 646.
- 42 Jacobine A. F., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III*, Elsevier, London, **1993**.

- ⁴³ Hoyle C. E., Lee T. Y., Roper T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301.
- ⁴⁴ Cramer N. B., Sirish R. K., Cole M., Hoyle C., Bowman C. N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5817.
- ⁴⁵ Wiesbrock F., Hoogenboom R., Leenen M. A. M., van Nispen S. F. G. M., van der Loop M., Abeln C. H., van den Berg A. M., Schubert U. S., *Macromolecules* **2005**, *38*, 7957.