

**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie**



**Nitroxid-vermittelte Polymerisation
mittels NMR-Sonden tragender
Initiatoren zur Darstellung von
coil-rod-coil-Blockcopolymeren**

vorgelegt von
Marco Tietz

Bielefeld 2016

Erstgutachterin: Frau Prof. Dr. Adelheid Godt
Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Hellweg

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier DIN EN ISO 9706

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Juli 2010 bis Februar 2016 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe *OC II - Organische und Polymerchemie* unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Adelheid Godt angefertigt. Ihr danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas, die hilfreichen Anregungen und die zahlreichen Diskussionen. Herrn Prof. Dr. Thomas Hellweg danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Des weiteren möchte ich den Herren Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski für die Aufnahme der NMR-Spektren, Frau S. Heitkamp und den Herren Dr. Jens Sproß, Heinz-Werner Patruck für die Aufnahmen der Massenspektren sowie für die vielen anregenden Gespräche zur Massenspektrometrie sowie der Pflege und Wartung von 2-Takt-Motoren danken. Dank gilt auch Beate Neumann und Dr. Hans-Georg Stammler für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe OC II danke ich für das klasse Arbeitsklima und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Es ist schön das aus Kollegen Freunde werden können und auch wurden! Meiner Forschungspraktikantin Vanessa Koch danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihr Durchhaltevermögen wenn die Chemie mal wieder „schwierig“ wurde.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Hannelore und Klaus für den steten Beistand und die Geduld mit mir, meiner Freundin Kerstin für Zuspruch, Trost und Ablenkung im jeweils richtigen Augenblick und meinem ältesten Freund Sven. Ohne euren Beistand wäre mein Studium nicht möglich gewesen.



„Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben. Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.“

(Thomas Alva Edison)

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter eigenständig verfasst habe. Alle Stellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften übernommen habe, habe ich als solche kenntlich gemacht. Ich habe diese Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Bielefeld, den 29.02.2016

Marco Tietz

Inhaltsverzeichnis

1	Coil-rod-coil-Blockcopolymere	12
1.1	Polymere: faszinierende Werkstoffe	12
1.2	Die Herstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren	13
1.3	Selbstorganisation von coil-rod-coil-Blockcopolymeren und Zielsetzung der Arbeit	15
2	Darstellung von NMP-Initiatoren	18
2.1	Nitroxide für die NMP	18
2.1.1	Auswahl und Synthese der Nitroxide	18
2.1.2	Dekomposition von TIPNO	21
2.2	Styrolbaustein-Synthese	33
2.2.1	Styrolerivate mit ^1H -NMR-Sonden	33
2.2.2	Styrol-Derivatisierung	38
2.3	Darstellungsmöglichkeiten von Alkoxyaminen und der gewählte Syntheseweg	40
2.4	Die hergestellten Alkoxyamin-Initiatoren	43
	<i>Exkurs:</i> Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse	50
2.5	Postsynthetische Modifikation und Anbindungsmöglichkeiten an rod-Blöcke	68
2.5.1	Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung	68
2.5.2	Click-Reaktion	77
2.5.3	Alkoxyamin-Derivatisierung mit Lithiumorganyle	82
3	Nitroxid vermittelte Polymerisation	87
3.1	Kontrolle über die radikalische Polymerisation	87
3.2	Der Mechanismus der NMP und der „persistant radical effect“	89
3.3	Homopolymerisationen von Styrol	93
3.3.1	Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren	102
3.4	Copolymerisationen von Styrol und Styrolerivaten	105
3.4.1	Copolymerisation von Styrol mit <i>tert</i> -Butylestermonomer	107

3.4.2	Copolymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid	115
3.4.3	Copolymerisation von Styrol und Vinylpyridin-Monomeren	116
3.4.4	Copolymerisation von Styrol und Benzylalkohol-Monomer	118
3.4.5	Copolymerisation von Styrol und 3-(4-Vinylphenyl)propanol	123
3.4.6	Fazit Copolymerisationen	124
4	Zusammenfassung	125
5	Experimental Section	128
5.1	General	128
5.2	Building block synthesis	130
5.3	Initiator Synthesis	132
5.3.1	Synthesis of nitroxide radicals	132
5.3.2	Styrene derivative synthesis	135
5.3.3	Alkoxyamine Synthesis	142
5.4	Rod-initiator synthesis	172
5.5	Polymerisations	187
5.5.1	General procedures for NMP	187
5.5.2	Polymers with styrene-only segment	188
5.5.3	Copolymerisation of <i>tert</i> -butylester-monomer 86 and styrene	194
5.5.4	Copolymer with 4-Vinylbenzyl chloride and styrene	195
5.5.5	Copolymers with 4-vinylpyridine and styrene	196
5.5.6	(Co)Polymers with 4-vinylbenzyl alcohol as comonomer additional to styrene or as homopolymer	197
5.5.7	Copolymers of 3-(4-vinylphenyl)propanol (90) and styrene	199
5.6	Dimerisation by oxidative alkyne coupling	199
5.6.1	Dimerisation of rod ³ -coil Polymer 83a	199
5.7	Synthesis of model compounds	201
5.8	X-ray crystal data	205
	Literaturverzeichnis	224

Abstract

A systematic synthesis for coil-rod-coil(c-r-c) block copolymers with differing material characteristics should lead to the usage of c-r-c block copolymers as surface probes and for the study of the self assembling behavior of c-r-c block copolymers. Therefore 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (TIPNO) based alkoxyamines with covalently attached NMR probes were synthesized starting from nitroxides and functionalized styrenes. These alkoxyamines were used as initiators for the synthesis of copolymers of styrene with 3-(*tert*-butoxy)-3-oxopropyl-, chloromethyl-, hydroxymethyl- and 3-hydroxypropyl- substituted styrenes as well as vinylpyridine. Additionally to these copolymers the homopolymer poly(4-hydroxymethyl-styrene) was synthesized using nitroxide mediated polymerisation (NMP). For the buildup of the NMR-probe carrying alkoxyamines TIPNO, two TIPNO derivatives, one with an ethoxy and one with a trifluoro-methoxy, and methoxy substituted styrenes were used. In contrast to the GPC analysis, where a polymer standard as reference is necessary to determine the molecular weight of polymers the analysis of polymers via NMR spectroscopy does not need a calibration. The chemical shift of the methoxy protons is located at 3.5-4.0 ppm and the signal can be integrated separately from all other signals of the used alkoxyamines and the synthesized polymers. This allows to determine the degree of polymerization and the degree of co-polymerization, even when the structure of the (co)polymer differs from any purchasable standard. Additionally, TIPNO-based alkoxyamines with bromo and protected alkynyl substituents were synthesized. These functional groups allowing further modification. The bromo derivative was converted into the carbonic acid and the iodo derivative via halogen metal exchange followed by reaction with CO₂ or I₂. The alkoxyamines with halogen and the deprotected alkyne function were used for Sonogashira-Hagihara cross-couplings with oligo(*p*-phenyleneethynylene) (OPPE) rods to obtain rod-shaped NMP initiators. Additionally, the alkyne group was used for copper catalyzed [2+3] cycloadditions with azides. With these alkoxyamines copolymers of styrene and styrene derivatives were synthesized to obtain r-c block copolymers with varying coil segments. Through further reactions of the r-c block copolymers c-r-c block copolymers were synthesized. It was known that the conversion of a copper catalyzed oxidative dimerisation of two r-c block copolymers originated from a TIPS protected r-c block copolymer is not quantitative. The key step of synthesizing c-r-c block copolymers was the use of (3-Cyanopropyl)dimethylsilyl(CPDMS)-group instead of TIPS as protecting group at the used OPPE. By using the CPDMS group the alkyne deprotection and dimerisation led to a nearly quantitative conversion of dimerisation reaction.

1 Coil-rod-coil-Blockcopolymere

Die Chemie als Wissenschaft und als industrielle Branche erfreut sich bei der breiten Bevölkerung keiner sonderlich großen Beliebtheit. Fast alle Menschen mit großen Vorbehalten gegenüber der »Chemie«, profitieren jedoch, auch oft ohne es zu wissen, von den Produkten der chemischen Industrie. Trotzdem sind sie meist davon überzeugt, dass chemische Produkte generell gesundheits- und umweltschädigend seien. Dabei wird bei einer direkten Konversation meist schnell klar, dass die meisten dieser Vorurteile auf unzureichende Information dieser Kritiker beruhen.^[3] Eine wichtige Substanzklasse, der für den Menschen lebenserleichternd wirkenden chemischen Verbindungen, stellen Polymere dar. Mit der Entwicklung von modernen Kunststoffen, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) auch besser bekannt als Plexiglas®, hat die »Chemie« den Alltag der Menschheit nachhaltig geprägt. Somit ist die polymerchemische Industrie ohne Zweifel zu Recht eine der tragenden Säulen der europäischen Wirtschaft und trägt viel zu unserem allgemeinen Wohlstand bei.^[3]

1.1 Polymere: faszinierende Werkstoffe

Ein großer Vorteil von Polymeren gegenüber anderen Werkstoffen ist die Möglichkeit dessen Werkstoffeigenschaften bereits bei der Polymerisation oder durch die Herstellung sogenannter Polymerblends, Mischungen aus Polymeren unterschiedlicher Zusammensetzung, zu beeinflussen. Eine besondere Eigenschaft von Polymeren ist die schlechte Mischbarkeit der Polymere mit anderen Verbindungen. Somit ist nicht verwunderlich, dass bei der Herstellung der eben genannten Polymerblends die zusammengeführten Polymere nur selten miteinander mischbar sind. Eine Möglichkeit die Eigenschaften zweier ineinander nicht mischbarer Polymere in einem Werkstoff zu vereinen, ist die Herstellung so genannter Copolymere. In der Kategorie der binären Copolymere, das sind Copolymere welche aus zwei verschiedenen Monomeren aufgebaut sind, kann ein Copolymer folgenden Klassen angehören (Abb. 1.1): Das alternierende Copolymer. Bei dessen Herstellung wird jeweils abwechselnd Monomer A und Monomer B aufgefüdelt. Das statistische Cop-

olymer. Bei der Herstellung dessen werden die Monomere A und B in zufälliger Reihenfolge in das Copolymer eingebaut. Das graduelle Copolymer. Dieses ist dem statistischem Copolymer ähnlich, jedoch verschiebt sich bei dieser Art Copolymer das Verhältnis der eingebauten Monomere mit wachsender Kettenlänge zu Gunsten eines Monomers. Das Blockcopolymer. Bei dessen Synthese werden Blöcke unterschiedlicher Monomere nacheinander polymerisiert. Und als letzte Klasse, das Pfropfcopolymer. Die Herstellung dessen erfolgt durch das „aufpfropfen“ von Blöcken eines Homopolymers auf das Rückgrat eines anderen Homopolymers.^[4]

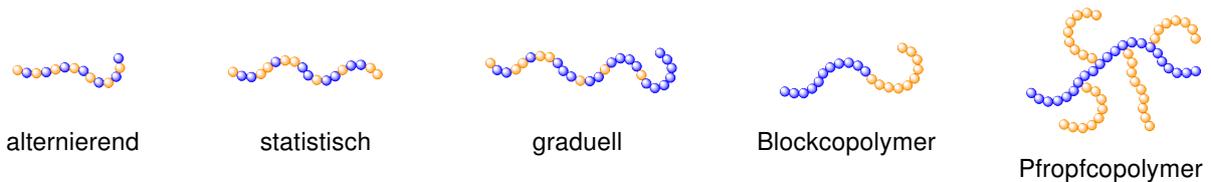


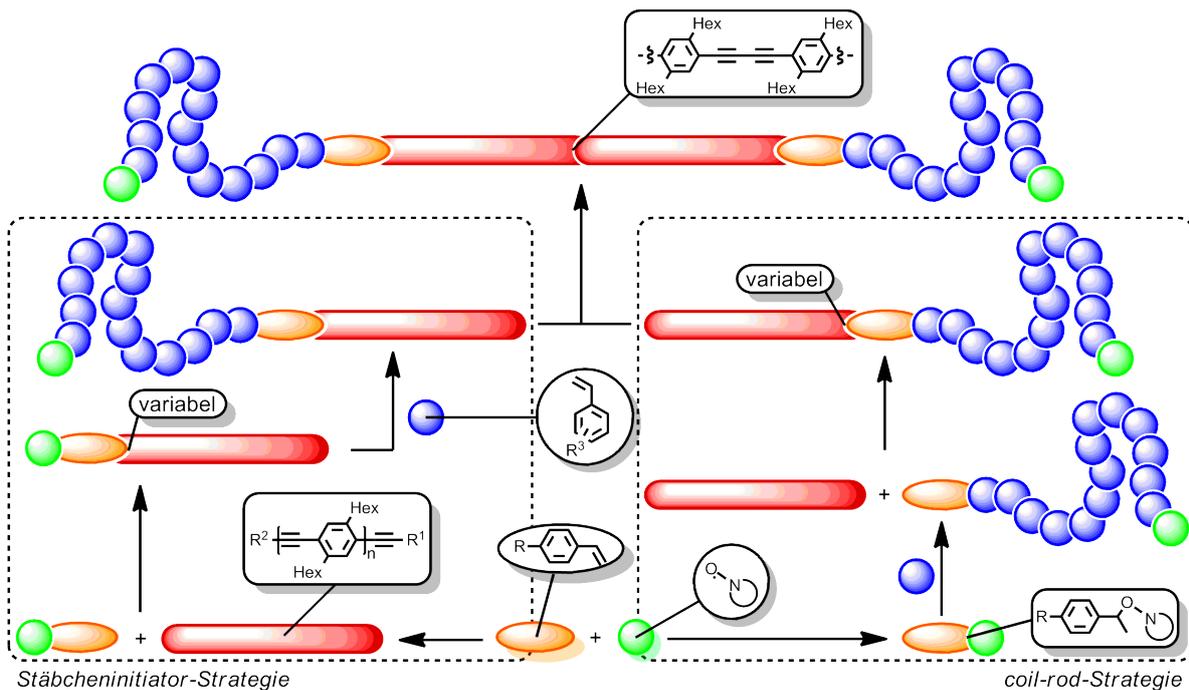
Abbildung 1.1: Copolymerklassen von binären Copolymeren. Monomer A (orange) und Monomer B (blau).

Durch die Herstellung von Copolymeren ist es möglich, eine definierte Anzahl funktionalisierter Monomereinheiten in das Copolymer einzubringen. Bei dem Versuch die Eigenschaften zweier ineinander nicht mischbarer Polymere in einem Werkstoff durch die Darstellung eines Copolymers zu vereinen entstehen auch Polymere mit Werkstoffeigenschaften, welche weder den Eigenschaften des Homopolymers aus Monomer A, den Eigenschaften des Homopolymers aus Monomer B oder den Eigenschaften eines Polymerblends aus beiden Homopolymeren entsprechen. Neben den eben genannten Klassen an Copolymeren rückten Triblockcopolymeren mit steifem stäbchenförmigen Mittelblock (rod-Block) und flexiblen Knäuel-förmigen Außenblöcken (coil-Blöcke) immer weiter in den Fokus aktueller Forschungsarbeiten.^[2,5,6] Durch die bei diesen Verbindungen zusätzliche geometrische Information des Stäbchen-Segments sind weitere physikalische, biologische und mechanische Eigenschaften in das Copolymer implementierbar.

1.2 Die Herstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren

Für den Aufbau von coil-rod-coil-Blockcopolymeren wurden Oligo(*para*-phenylenethinyl)-Derivate (OPPE-Derivate) als rod-Segmente ausgewählt. Die Darstellung der OPPEs ist in der Arbeitsgruppe Godt^[7-9] bereits ausgiebig untersucht worden. Als coil-Segmente dienen Polystyrol sowie Copolymere von Styrol und Styrolderivaten. Bei der Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren wurden hauptsächlich zwei Strategien verfolgt (Schema 1.1). Beide Strategien beinhalten die Herstellung und Verwendung eines

Alkoxyamin-Initiators im ersten Syntheseschritt. Der Alkoxyamin-Initiator besteht aus einem Styrol-Teil und aus einem Nitroxid-Teil. Die Synthese der Alkoxyamine wird ausführlich in Kap. 2.3 besprochen. Außerdem ist bei dem Verfolgen beider Strategien eine Kupfer-katalysierte oxidative Dimerisierung der hergestellten rod-coil-Blockcopolymeren zum coil-rod-coil-Triblockcopolymer als letzter Schritt nötig. Die *Stäbcheninitiator-Strategie* (Schema 1.1, links) beinhaltet den Aufbau eines Stäbcheninitiators durch die Anknüpfung eines Alkoxyamin-Initiators an das rod-Segment. Die Anknüpfung des Alkoxyamin-Initiators kann dabei auf unterschiedlichste Art und Weise geschehen. Das coil-Segment soll dann mit Hilfe des Stäbcheninitiators direkt am rod-Segment synthetisiert werden. Bei der *coil-rod-Strategie* (Schema 1.1, rechts) wird mit dem Alkoxyamin-Initiator zunächst das coil-Segment hergestellt und dieses anschließend an ein separat hergestelltes rod-Segment angebunden. Die Anbindung kann, wie auch bei der Stäbcheninitiator-Strategie, auf variablen Wegen erfolgen. Die auf unterschiedlichen Wegen hergestellten rod-coil-Blockcopolymeren werden dann, wie bereits oben erwähnt, zum coil-rod-coil-Triblockcopolymer dimerisiert.



Schema 1.1: Strategien zum Aufbau eines coil-rod-coil-Triblockcopolymeren. *Stäbcheninitiator-Strategie* (links): Durch Synthese eines Stäbcheninitiators und anschließender Polymerisation wird ein rod-coil-Blockcopolymer hergestellt. *coil-rod-Strategie* (rechts): Das durch Polymerisation mit einem Alkoxyamin-Initiator hergestellte coil-Segment wird mit einem rod-Segment zum rod-coil-Blockcopolymer verknüpft. Abschließend erfolgt bei beiden Strategien eine Kupfer-katalysierte oxidative Dimerisierung zum coil-rod-coil-Triblockcopolymer.

Mögliche Anwendungen der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren sind deren Verwendung als »Oberflächensensoren«,^[2,10] die Nutzung der Triblockcopolymeren als Modellverbindungen bei dem Studium der Selbstorganisation^[11–16] von Makromolekülen sowie die Nutzung der Triblockcopolymeren bei der Herstellung von Nanopartikel-Polymer-Hybriden.^[1]

1.3 Selbstorganisation von coil-rod-coil-Blockcopolymeren und Zielsetzung der Arbeit

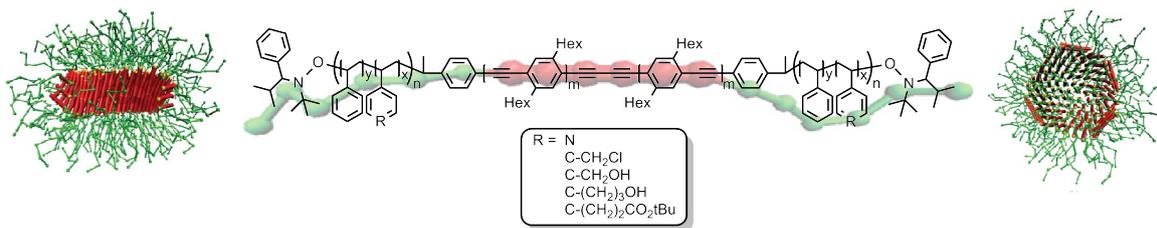


Abbildung 1.2: Ein Triblockcopolymer bestehend aus einem OPPE-rod und Polystyrol-basierten coil-Segmenten (mitte). Abbildung der von *Li et al.*^[12] vorausgesagten mizellar scheibenförmigen Struktur eines $A_6B_6A_6$ coil-rod-coil-Triblockcopolymeren (die Indizes geben die Anzahl der Wiederholungseinheiten der einzelnen Blöcke an), übernommen aus dem Artikel^[12] (rechts und links).

Die Selbstorganisation von Makromolekülen ist ein mächtiges Werkzeug um nanostrukturierte Materialien herzustellen. Dabei führt die Nutzung der in Kap.1.1 genannten starren und flexiblen Segmente in einem Triblockcopolymer höchstwahrscheinlich zu einer Mikrophasenseparation. Dabei lagern sich gleichartige Segmente aneinander an und bilden auf diese Weise Überstrukturen im Nanometer-Maßstab. Um diese Mikrophasenseparation genauer zu untersuchen, erscheinen coil-rod-coil-Blockcopolymeren als interessantes Studienobjekt.^[15] Es werden durch Berechnung von *Li et al.* für coil-rod-coil-Blockcopolymeren fadenförmige und Scheiben-ähnliche Strukturen vorausgesagt.^[15] Das legt den Schluss nahe, dass coil-rod-coil-Blockcopolymeren bestehend aus Polystyrol oder Copolymeren von Styrol und Styrolderivaten als coil-Segmente und OPPE-Derivaten als rod-Segmente bei einer Mikrophasenseparation ähnliche Strukturen ausbilden (Abb. 1.2). Dabei erlaubt die Nutzung von Copolymeren aus Styrol und Styrolderivaten eine Anpassung der Polarität und Löslichkeit der coil-Segmente.

Ein Spezialfall der Selbstorganisation stellt die reversible Anlagerung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren mit polar funktionalisierten coil-Segmenten an zuvor durch z. B. polare Funktionen aktivierte Oberflächen dar. Bei einem solchen Vorgang sollen die coil-Segmente eine chemische und die rod-Segmente, durch den durch ihre Länge festgeleg-

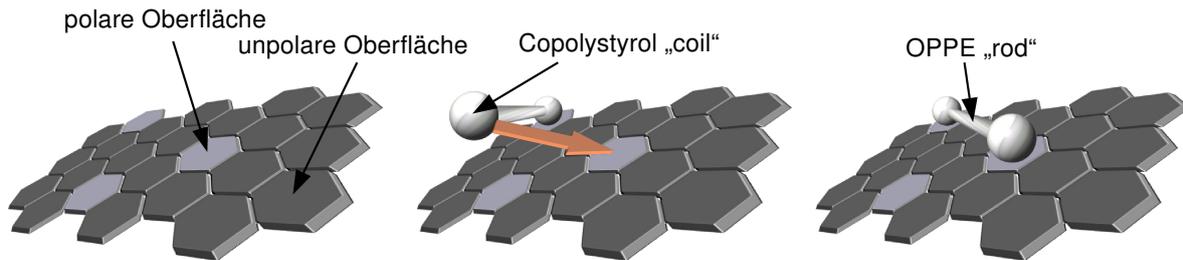


Abbildung 1.3: Oberflächenabastung durch ein coil-rod-coil-Blockcopolymer. Das Polystyrol-basierte coil-Segment ist hierbei für die chemische und das OPPE-basierte rod-Segment für die geometrische Mustererkennung zuständig.

ten Abstand, eine geometrische Mustererkennung ermöglichen. Auf diese Weise könnten die partiell aktivierten Oberflächen durch den »Oberflächensensor«, das coil-rod-coil-Blockcopolymer, abgetastet werden (Abb. 1.3).

Um durch die Anpassung von Polarität und Löslichkeit der coil-Segmente einen Einfluss auf die Selbstorganisation ausüben zu können, ist die Herstellung von coil-Segmenten mit unterschiedlichen Eigenschaften notwendig. Die Synthesemethode der coil-Segmente sollte eine hohe Bandbreite von polymerisierbaren Monomeren mit einem hohen Maß an Kontrolle der Polymerisation bzgl. der Anzahl der Wiederholungseinheiten und der erzielten Molekulargewichtsverteilung vereinen. Das Primärziel dieser Arbeit lag in der Darstellung von Copolystyrolen mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation. In den letzten Jahren wurde die Synthese der coil-Segmente von C. Schmidt^[2] durch „Atom Transfer radikalische Polymerisation“ (ATRP) verfolgt, und einige Grenzen der ATRP-Methode kamen zum Vorschein. Eine weitere kontrolliert radikalische Polymerisationstechnik, die Nitroxidvermittelte Polymerisation (NMP), ermöglicht die Synthese von Blockcopolymeren die bisher nicht oder nur schwer zugänglich sind. Eine Initiation der NMP ist bimolekular durch Erzeugung eines Alkylradikals aus konventionellen Radikalstartern in Gegenwart von Nitroxidradikalen, als auch durch thermische Bindungshomolyse eines unimolekularen Initiators, einem Alkoxyamin, möglich (genauere Erläuterung siehe Kapitel 3.2). In Schema 1.1 wurden zwei unterschiedliche Strategien zum Aufbau von coil-rod-coil-Blockcopolymeren vorgestellt. Durch die Möglichkeit, nach der Anknüpfung des Alkoxyamin-Initiators, den Stäbcheninitiator chromatographisch von Nebenprodukten und den bei der Anknüpfung verwendeten Übergangsmetallen abzutrennen, erschien die *Stäbcheninitiator-Strategie* effektiver. Somit fiel die Wahl auf einen Stäbcheninitiator als Präkursor für die Darstellung von rod-coil-Blockcopolymeren. Die *Stäbcheninitiator-Strategie* setzt die Synthese eines geeigneten Alkoxyamin-Initiators voraus. Die Minimalanforderungen an einen Initiator beinhalten die Fähigkeit des Initiators die Polymerisation einer große Bandbreite von

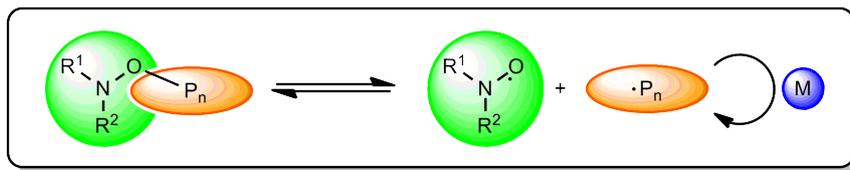
Monomeren zu kontrollieren. Weiterhin sollte am Alkoxyamin-Initiator eine adressierbare funktionelle Gruppe vorhanden sein, welche die Anbindung des Initiators an ein rod-Segment ermöglicht. Dem Schema 1.1 ist weiterhin zu entnehmen, dass der Alkoxyamin-Initiator aus einem Nitroxid-Teil und einem Styrol-Teil besteht. Dabei ist der Nitroxid-Teil für die Kontrolle der NMP sowie für die Zahl der polymerisierbaren Monomere von essentieller Bedeutung. Eine Funktionalisierung des Styrol-Teils ermöglicht die Anbindung des Alkoxyamin-Initiators an das rod-Segment.

Bei der von *C. Schmidt* genutzten ATRP^[17-19] wird die Polymerisation durch ein Initiator-molekül mit einer homolytisch spaltbaren Kohlenstoff-Halogen-Bindung und einen in der Reaktionsmischung vorhandenen Übergangsmetall-Ligand-Katalysatorkomplex gestartet.^[2] Als Katalysatorkomplex kommen zum größten Teil leicht zugängliche und kostengünstige Kupferhalogenide in Kombination mit unterschiedlichen Aminliganden zum Einsatz. Dies ist sogleich ein Vor- und Nachteil dieser Methode. Die als Initiator für die ATRP genutzten Halogen-Verbindungen sind leicht zugänglich und kostengünstig. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sowie der zu verwendende Kupferkomplex müssen jedoch für die Polymerisation von unterschiedlichen Monomeren jeweils neu angepasst werden. Monomere mit Kohlenstoff-Halogen-Bindungen können via ATRP, bedingt durch deren Mechanismus, nicht kontrolliert Polymerisiert werden. Außerdem müssen die bei der Polymerisation verwendeten Übergangsmetalle aus dem Polymer durch eine aufwändige Reinigung wie z.B. Filtration über Al₂O₃ entfernt werden. Diese aufwändige Reinigung ist bei der NMP nicht notwendig. Somit steht bei der Synthese der coil-Segmente der bisherigen Nutzung eines Übergangsmetalls, die etwas aufwändigere Synthese eines geeigneten Alkoxyamins als Initiator für die NMP gegenüber. Ein Ziel ist es, durch die Nutzung der NMP, die Bandbreite der polymerisierbaren Monomere bei der Darstellung der coil-Segmente zu erhöhen und die Durchführung der Polymerisation sowie die Aufarbeitung der hergestellten Polymere zu vereinfachen.

2 Darstellung von NMP-Initiatoren

2.1 Nitroxide für die NMP

Wie bereits in Kap. 1.2 kurz angerissen, besteht ein Alkoxyamin-Initiator aus einem Styrol-Teil und einem Nitroxid-Teil. Es wurde jedoch nicht erwähnt, warum es sich in der verfolgten Strategie um ein Alkoxyamin als Initiator handeln muss. Der Grund liegt in der besonderen Eigenschaft der Alkoxyamine, durch Temperatureinwirkung die C-ON-Bindung homolytisch zu spalten und somit ein Nitroxidradikal und ein Alkylradikal freizusetzen (Schema 2.1). Nitroxide gehören zu der Klasse der persistenten Radikale. Das bedeutet, dass



Schema 2.1: Allgemeiner Mechanismus der Nitroxid-vermittelten Polymerisation.

Nitroxidradikale nicht mit sich selbst jedoch mit Alkylradikalen kombinieren können. Dieser Umstand wird bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (einer kontrolliert radikalischen Polymerisationstechnik) genutzt, um auf kontrollierte Art und Weise, Polymere zu erzeugen. Durch Temperatureinwirkung wird die C-ON-Bindung des Alkoxyamins homolytisch gespalten. An das freigewordene transiente Alkylradikal können Monomere addieren bevor eine Rückreaktion mit dem Nitroxidradikal zum Alkoxyamin erfolgt (Schema 2.1). Eine Rekombination zweier transienter Radikale wird durch die Rückreaktion der Nitroxidradikale mit den transienten Radikalen zum Alkoxyamin sehr stark zurückgedrängt. Eine detailliertere Beschreibung der NMP erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt im Kapitel 3.2.

2.1.1 Auswahl und Synthese der Nitroxide

Bei der NMP nimmt das vermittelnde Nitroxidradikal eine zentrale Rolle ein. Somit muss, um einen geeigneten unimolekularen NMP-Initiator zu synthetisieren, ein passendes Ni-

troxid ausgewählt werden. Dabei ist die C-ON-Bindungsdissoziationsenergie (BDE_{C-ON}), welche aufgebracht werden muss um das Alkoxyamin homolytisch zu spalten von entscheidender Bedeutung. Ebenso sollte das Nitroxidradikal ein hohes Maß an Kontrolle während der Polymerisation durch eine schnelle Rückreaktion des Nitroxidradikals mit dem propagierenden Radikal ausüben. Bei der Untersuchung des Einflusses von struk-

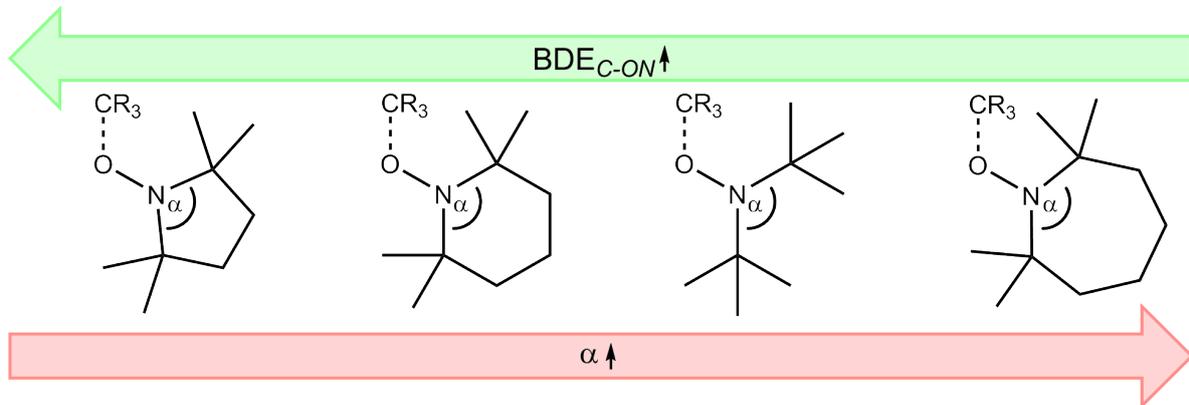
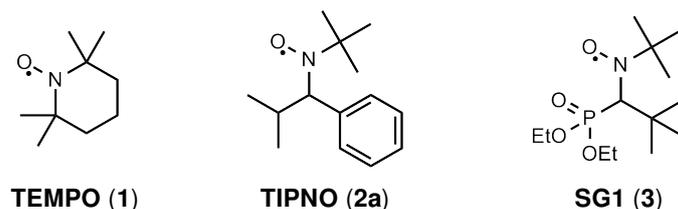


Abbildung 2.1: Mit größer werdendem C-N-C-Bindungswinkel α im Alkoxyamin verringert sich die C-ON-Bindungsdissoziationsenergie BDE_{C-ON} .

turellen Faktoren des persistenten Radikals auf die BDE_{C-ON} fand der Arbeitskreis um *Rizzardo* durch DFT-Rechnungen heraus, dass eine qualitative Abschätzung der thermischen Stabilität des Alkoxyamins über einen Zusammenhang zwischen dem C-N-C-Bindungswinkel und der BDE_{C-ON} möglich ist. Für Alkoxyamine mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy(TEMPO)-ähnlicher Struktur verringert sich die BDE_{C-ON} mit größer werdendem C-N-C-Bindungswinkel. Dabei kann die Ursache für einen größeren Bindungswinkel zum Beispiel in einem größeren Ring oder in der Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten am Stickstoffatom liegen (Abb. 2.1).^[20,21] Bei der zur C-ON-Bindungshomolyse benötigten Energie spielen neben sterischem Anspruch auch polare Effekte^[22–25] und Lösungsmittel-Effekte,^[26,27] wie z.B. die Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden, eine wichtige Rolle. Der Einfluss von an die Alkoxyamine angebrachten Substituenten, welche ebenfalls einen Einfluss auf die BDE_{C-ON} haben, wird im *Exkurs*: „Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse“ im Kapitel 2.4 weiter ausgeführt. Die Höhe der BDE_{C-ON} im Alkoxyamin, die Halbwertszeit des freien Nitroxidradikals sowie die Fähigkeit des Nitroxidradikals die Polymerisation unterschiedlicher Monomere zu kontrollieren erfordert eine sorgfältige Auswahl des Nitroxid-Segments. Radikale mit TEMPO-ähnlicher Struktur sind meist nur in der Lage die Polymerisation von Styrol oder Styrolderivaten zu kontrollieren. Auch die bei der Nutzung von TEMPO nötigen Temperaturen von ca. 130 °C, lassen eine Nutzung von TEMPO als Nitroxid-Segment unat-

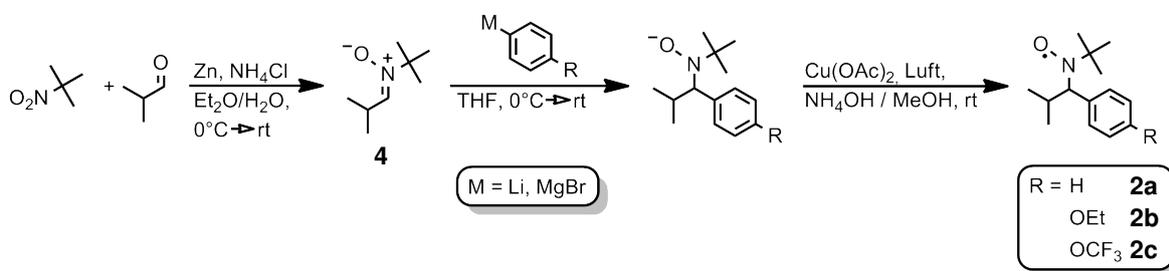
traktiv erscheinen. Eine vielversprechende Alternative sind Nitroxidradikale mit H-Atom an einem α -Kohlenstoffatom des Stickstoffs. Diese Strukturklasse zeichnet sich vor al-



Schema 2.2: Die für die NMP wichtigsten drei Vertreter der Familie der Nitroxidradikale.

lem durch eine größere Vielfalt an polymerisierbaren Monomeren sowie einer geringeren BDE_{C-ON} der resultierenden Alkoxyamine aus. Mit Nitroxidradikalen dieser Strukturklasse sind somit geringere Temperatur für die Polymerisation nötig.^[28] Dabei sind zum einen die von *Hawker et al.*^[29] entwickelten 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid-Systeme (TIPNO-Systeme) und die von *Tordo* und *Gnanou*^[30] entwickelten β -phosphonylierten Nitroxid-Systeme (SG1-Systeme) von großer Bedeutung (Schema 2.2).

Die von *Tordo* und *Gnanou* entwickelten SG1-Systeme sind durch die polare Phosphonsäureester-Gruppe vor allem für eine Verwendung in polaren oder wässrigen Systemen prädestiniert. Aufgrund des unpolaren Charakters der in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Oligo-(*para*-phenylenethinylene) (OPPEs)^[7-9] als rod-Segmente wurde das von *Hawker* entwickelte TIPNO als persistentes Radikal ausgewählt.



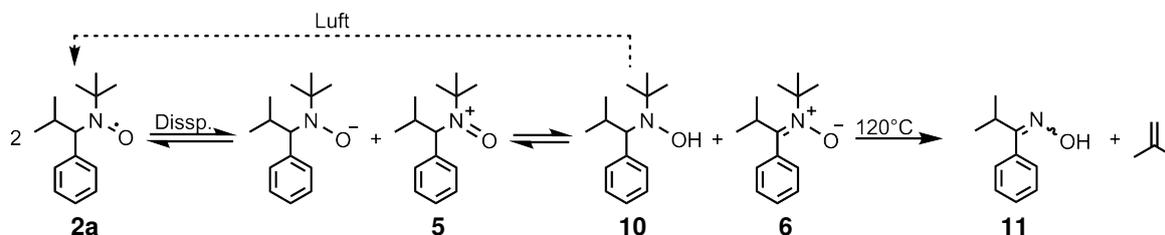
Schema 2.3: Darstellung der TIPNO-Derivate **2a**, **2b** und **2c** durch nucleophile Addition eines Metallorganyls an Nitron **4**, wässriger Aufarbeitung und anschließender kupferkatalysierter Oxidation mit Luftsauerstoff. Die vorangehende Nitronsynthese erfolgte durch Reduktion des 2-Methyl-2-nitropropane mit Zink zum entsprechenden Hydroxylamin und anschließende Kondensation mit Isobutyraldehyd zum N-*tert*-Butyl- α -isopropylnitron (**4**).^[10,29]

Als Vorschrift für die Synthese des TIPNO-Radikals diente eine von mir leicht abgewandelte^[10] Syntheseroute von *Hawker* aus dessen Artikel zur Synthese eines universell einsetzbaren NMP-Initiators.^[29] So stellt das auf dieser Route als Zwischenprodukt hergestellte Nitron **4** die Ausgangssubstanz für die Synthese einer Reihe von TIPNO-Derivaten

dar. Neben TIPNO (**2a**) wurde Ethoxyphenyl-TIPNO **2b** und, im Rahmen eines von mir betreuten Forschungspraktikums^[31] von *Vanessa Koch*, Trifluormethoxy-TIPNO **2c** hergestellt (Schema 2.3). Die Nitroxidradikale wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt und konnten in moderaten Ausbeuten von 53-83% erhalten werden. Die Identifizierung erfolgte jeweils durch Massenspektrometrie sowie durch die Charakterisierung der entsprechenden Alkoxyamin-Derivate.

2.1.2 Dekomposition von TIPNO

Ein Punkt von großer Bedeutung ist die Lagerbarkeit der Nitroxidradikale. *Braslau et al.* veröffentlichten einen Artikel^[32] über die Dekomposition von Nitroxidradikalen an Luft und bei Raumtemperatur. Als Ausgangspunkt für die thermische Dekomposition des TIPNO vermuteten sie ein Kopf-Schwanz-Dimer zweier TIPNO-Moleküle, welches bereits von *Martinie-Hombrouck* und *Rassat*^[33] für die Dekomposition von *N*-Methyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butyl-phenyl)nitroxid vorgeschlagen wurde. Untermuert wurde diese These durch Arbeiten von *Mendenhall* und *Ingold*,^[34] welche die reversible Dimerisierung von bicyclischen Nitroxiden aufzeigten. *Braslau et al.* postulierten eine thermische Disproportionierungsreaktion zweier TIPNO-Moleküle zum Hydroxylamin-Anion und dem Oxammonium **5** (Schema 2.4). Durch Keto-Enol-Tautomerie des Oxammoniums **5** und Protonentransfer auf das Hydroxylamin-Anion entsteht das Hydroxylamin **10** und das Nitron **6**. Während das Nitron **6** beim Erhitzen auf 120 °C durch α -Spaltung zum Oxim **11** abreagiert,^[32] wird angenommen, dass das Hydroxylamin an Luft wieder zu TIPNO oxidiert wird. *Braslau et al.*

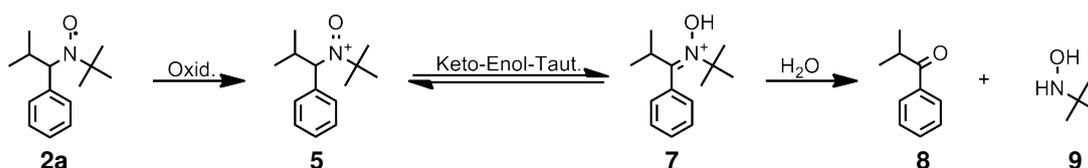


Schema 2.4: Von *Braslau et al.*^[32] vorgeschlagener Mechanismus für die thermische Dekomposition von TIPNO (**2a**). Ein Kopf-Schwanz-Dimer zweier TIPNO-Moleküle unterliegt einer Disproportionierung (Dissp.), welches das Ionenpaar bestehend aus dem Hydroxylamin-Anion und dem Oxammonium **5** bildet. Durch Keto-Enol-Tautomerie und Protonen-Transfer entsteht das Nitron **6** und das Hydroxylamin **10**. Das Nitron **6** unterliegt weiterer thermischer Dekomposition. Weiterhin wird vermutet, dass das Hydroxylamin **10** an Luftsauerstoff zu TIPNO (**2a**) oxidiert wird.

begründen ihren vorgeschlagenen Mechanismus zum Einen mit literaturbekannten Oxammonium-Zwischenprodukten^[35] bei Nitrondarstellungen, zum Anderen durch ein Experiment,^[32,36] in welchem TIPNO gezielt durch H_2O_2 und Na_2WO_4 als Katalysator zum

Nitron **6** oxidiert wurde und auch durch ein Experiment,^[32] in welchem TIPNO einer Thermolyse unterzogen wurde und dabei das Oxim **11** in 39% Ausbeute isoliert wurde.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde bemerkt, dass TIPNO bei Raumtemperatur und unter Labor-Atmosphäre zu 2-Methyl-1-phenylpropanon (**8**) weiterreagiert (Schema 2.5).^[10] Dabei wurde die Entstehung von *N-tert*-Butylhydroxylamin (**9**) als zusätzliches Nebenprodukt angenommen. Als wahrscheinlichster Mechanismus wurde eine Oxidation des TIPNO (**2a**) zum Oxammonium **5** angenommen. Durch Keto-Enol-Tautomerie und anschließende saure Hydrolyse entsteht das ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene Keton **8**. Als Nebenprodukt wird das Hydroxylamin **9** vermutet, welches in den erhaltenen Spektren der Produktmischungen nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte.^[10] Ein markantes Merkmal dieser Dekomposition war eine Änderung der Farbe des Materials von leuchtend orange zu gelb-grün. Frisch hergestelltes TIPNO hat einen schwachen leicht süßlichen Duft. Zusätzlich zu einer Farbänderung bei Lagerung von TIPNO an Luft und bei Raumtemperatur war ein stechender Geruch der nun gelb-grünen Substanz wahrzunehmen.



Schema 2.5: Vermuteter Mechanismus für die Abreaktion von TIPNO (**2a**) bei Lagerung an Luft bei Raumtemperatur.^[10]

Um die Synthese einer großen Vielfalt an TIPNO-basierten Alkoxyaminen zu erleichtern, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, TIPNO (**2a**) über einen längeren Zeitraum zu lagern. Zum Finden der optimalen Lagerbedingung von TIPNO (**2a**) und um die wahrscheinlichste Ursache für das Ablaufen der Dekompositionsreaktionen zu klären, wurde TIPNO (**2a**) auf unterschiedliche Weise für den Zeitraum von 6 Monaten gelagert. Zum einen wurde eine Probe in eine Ampulle eingeschmolzen und bei -24 °C (Probe **D**) gelagert. Bei -24 °C befindet sich TIPNO in einem festen Aggregatzustand. Zum Ausheizen der Ampullen wurde eine Glasapparatur bestehend aus einer Hülse der Größe NS29, einer Olive mit Hahn und einer zweiten Hülse der Größe NS14 hergestellt. Die Hülse der Größe NS29 wurde mit einem Septum versehen, während die Hülse der Größe NS14 mit einem Stopfen verschlossen wurde. Der Hals der Ampulle wurde durch das Septum gesteckt. Auf diese Weise konnte die Ampulle unter Nutzung der Schlenk-Technik ausgeheizt und mit Argon gefüllt werden. Unter Ar-Gegenstrom wurde zuvor entgastetes TIPNO mittels einer Kanüle in die Ampulle gefüllt. Die Ampulle mit dem TIPNO wurde in flüssigen

Stickstoff getaucht, mit Hilfe einer Ölpumpe evakuiert und an der Einfüllöffnung zugeschmolzen. Zum anderen wurde jeweils eine Probe des entgastem TIPNOs (**2a**) unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur (Probe **A**), an Luft bei Raumtemperatur (Probe **B**) und an Luft bei -24 °C (Probe **C**) gelagert. Nach sechs Monaten Lagerung (Abb. 2.2) hatte Probe **A** eine gelbe Farbe. Die Probe **B** zeigte nach der Lagerzeit ebenfalls eine gelbe Farbe jedoch mit einem zusätzlichen leichten Grünstich. Diese Farbe konnte auch beim bei Raumtemperatur gelagerten TIPNO während der Diplomarbeit beobachtet werden.^[10] Probe **C** zeigte keine sichtbare Veränderung der Farbe oder des Geruchs und das Aussehen war identisch mit frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) und dem des TIPNOs, welches in Ampullen eingeschmolzen und bei -24 °C gelagert wurde (Probe **D**).

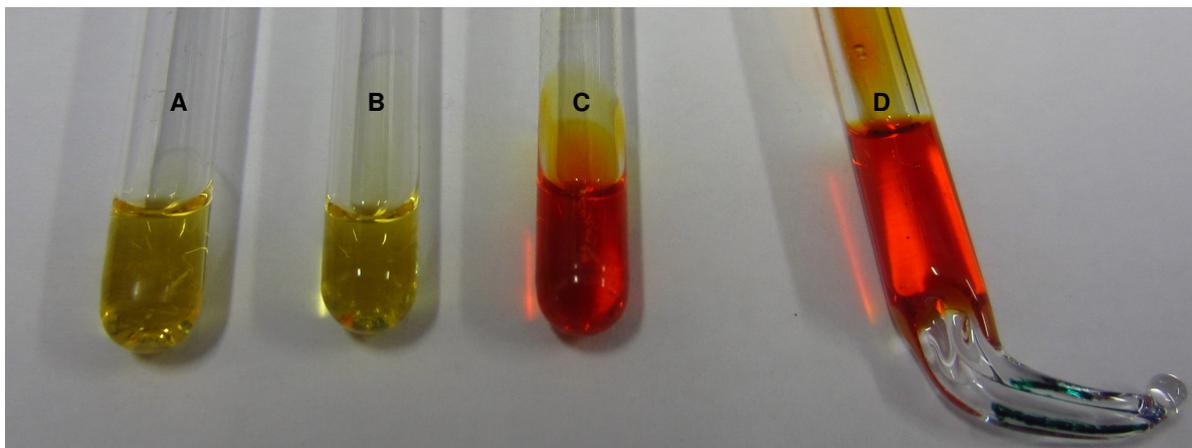


Abbildung 2.2: Lichtbildaufnahmen von über 6 Monate gelagertem TIPNO (**2a**): unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur (Probe **A**), an Luft bei Raumtemperatur (Probe **B**), an Luft bei -24 °C (Probe **C**) und unter Vakuum in einer Ampulle eingeschmolzen bei -24 °C (Probe **D**).

Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Proben **A-D** wurde nach sechsmo-
natiger Lagerung durchgeführt. Bei der Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ - Spektren der Proben
fällt auf, dass die Spektren der Proben **A** und **B** (Abb. 2.3) keine, für eine paramagnetische
Substanz typische, Verbreiterung der Signale aufweisen. Demnach ist die Konzentration
an TIPNO in diesen Proben als null bzw. sehr klein einzuschätzen. Die Spektren der Pro-
ben **C** und **D** (Abb. 2.4) zeigen verbreiterte Signale, was auf das Vorhandensein einer
paramagnetischen Substanz in den Proben hinweist.

Unter der Annahme, dass die Isopropylgruppe bei der Dekomposition des TIPNOs in
den Zersetzungsprodukten erhalten bleibt, kann das tertiäre Proton der Isopropylgruppe,
Proton **f** (Abb. 2.3 und 2.4), zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probenmischun-
gen genutzt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe **A** identifiziert das Hydroxylamin
10 mit 46 Mol% als hauptsächlich enthaltene Verbindung in Probe **A** (Abb. 2.3). Ermittelt

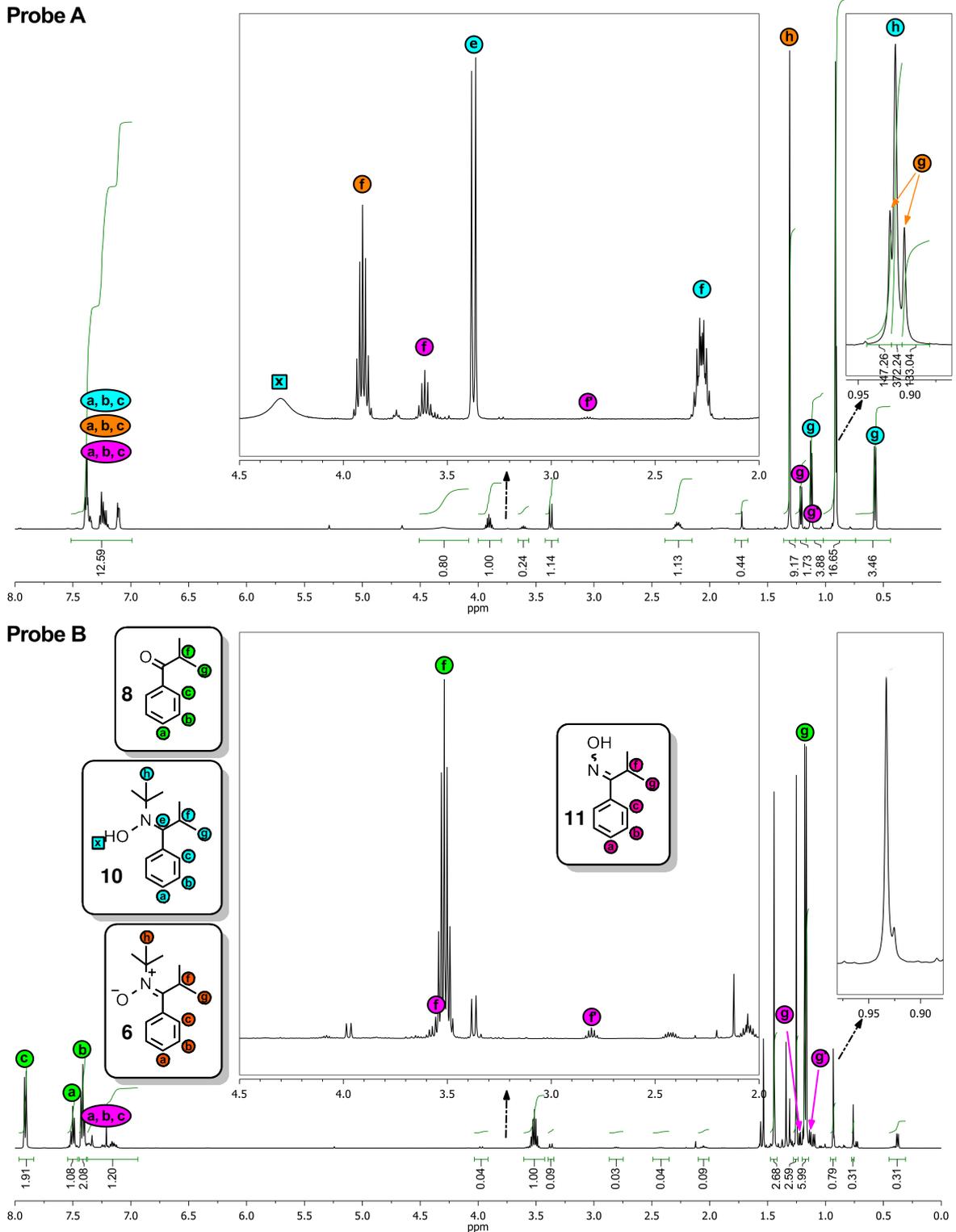
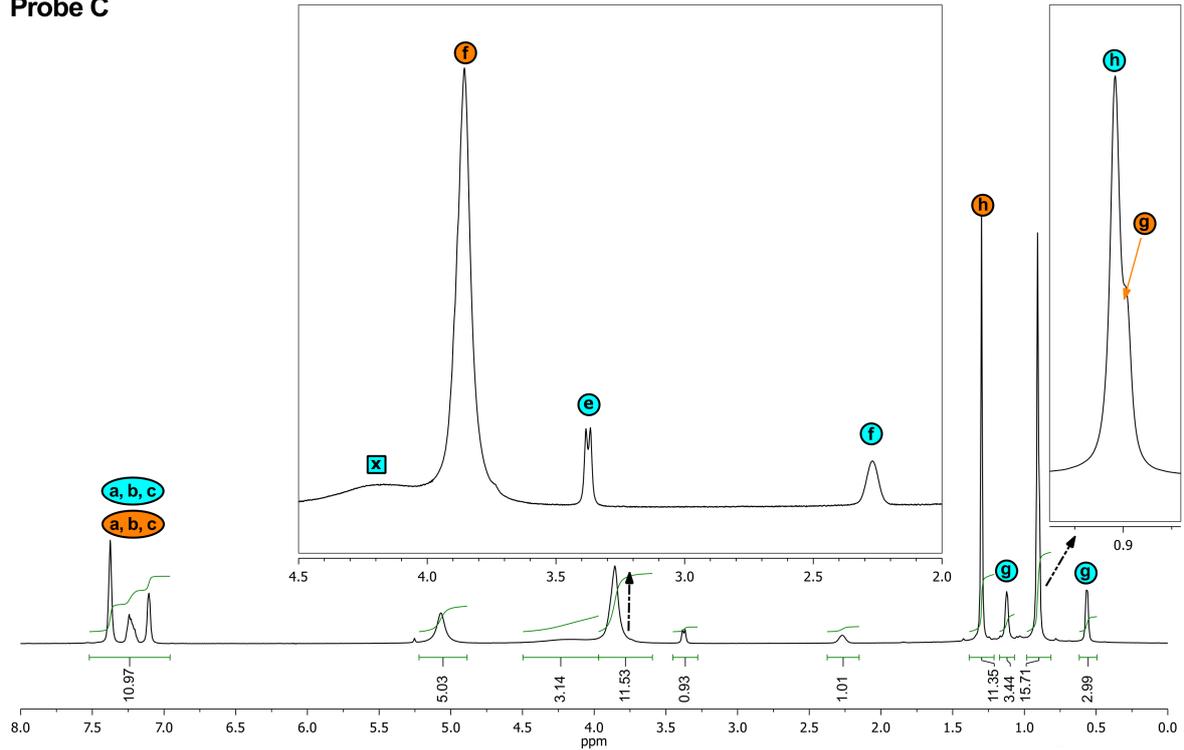


Abbildung 2.3: ^1H -NMR-Spektren der über 6 Monate gelagertem TIPNO-Proben: unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur gelagert (Probe A) und an Luft bei Raumtemperatur gelagert (Probe B). Die Spektren wurden in CDCl_3 bei 298 K und 500 MHz und mit 16 Scans aufgenommen.

wurde dies durch einen Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums der Probe **A** mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Hydroxylamins **10**, welches im Zuge der TIPNO-Synthese vor der Oxidation zum Radikal (Schema 2.3) aufgenommen werden konnte. Signifikante Signale für das Hydroxylamin **10** sind das Singulett bei 4.3 ppm für das Proton der Hydroxygruppe **x**, das Dublett bei 3.37 ppm für das benzyliche Proton **e**, das Multipllett bei 2.28 ppm für das tertiäre Proton **f** der Isopropylgruppe, das Singulett bei 0.91 ppm für die Protonen **h** der *tert*-Butylgruppe und die beiden Dubletts bei 1.12 ppm und 0.57 ppm für die Methylprotonen **g** der Isopropylgruppe. Zusätzlich zum Hydroxylamin **10** ist, laut ^1H -NMR-Spektrum, in der Probe zu 12 Mol% das von *Braslau et al.* postulierte Oxim **11** enthalten. Ein Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von Probe **A** mit den aus der Literatur bekannten NMR-Daten der 1:1 Mischung der E/Z-Isomere vom Oxim **11**^[37] zeigt das Vorliegen eines der beiden Isomere des Oxims in Probe **A** in großem Überschuss. Die Entstehung des Oxims ist zum Beispiel über den von *Braslau et al.* postulierten Weg, einer α -Spaltung mit anschließendem H-Transfer als auch durch Aminoxidpyrolyse des Nitrons **6**, denkbar. Weiterhin ist zu 41 Mol% eine weitere Verbindung mit einer Isopropylgruppe in Probe **A** enthalten. Die Multiplizität des Signals des tertiären Protons **f** der Isopropylgruppe bei 3.91 ppm, welches dieser Verbindung zugeordnet wird, entspricht einem Septett. Wenn man das Integral dieses Septetts auf 1 setzt, kann dieser Verbindung zusätzlich ein Singulett für die Protonen **h** der *tert*-Butylgruppe bei 1.31 ppm mit dem Integral 9 und ein Dublett bei 0.91 ppm für die Methylprotonen **g** der Isopropylgruppe mit dem Integral 6 zugeordnet werden. Somit lässt das Signalmuster der zu 41 Mol% in Probe **A** enthaltenen Verbindung das Nitron **6** vermuten.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Probe **B** ist das Signalmuster des Ketons **8** dominant (Abb. 2.3). In dem Spektrum kann das Dublett bei 1.17 ppm den Methylprotonen **g** der Isopropylgruppe, das Septett bei 3.51 ppm dem tertiären Proton **f** der Isopropylgruppe, das Triplet bei 7.41 ppm den *meta*-Protonen **b** des Benzolrings, das Triplet bei 7.50 ppm den *ortho*-Protonen **a** des Benzolrings und das Dublett bei 7.91 ppm den *para*-ständigen Protonen des Benzolrings zugeordnet werden. Interessanterweise beinhaltet das Spektrum der Probe **B** noch weitere Signale. Das vom Signal des tertiären Protons **f** der Isopropylgruppe des Ketons **8** überlagerte Septett bei 3.58 ppm kann dem Signal des tertiären Protons **f** der Isopropylgruppe eines der Isomere des Oxims **11** zugeordnet werden. Das Septett bei 2.81 ppm entspricht der Resonanz des tertiären Protons **f'** der Isopropylgruppe des zweiten Isomers des Oxims **11**. Interessant ist, dass es sich in der Probe **B** um ein nahezu 1:1 Gemisch der E/Z-Isomere des Oxims **11** handelt, während in Probe **A** eines der beiden Isomere in sehr großem Überschuss vorliegt. Mögliche Erklärungen da-

Probe C



Probe D

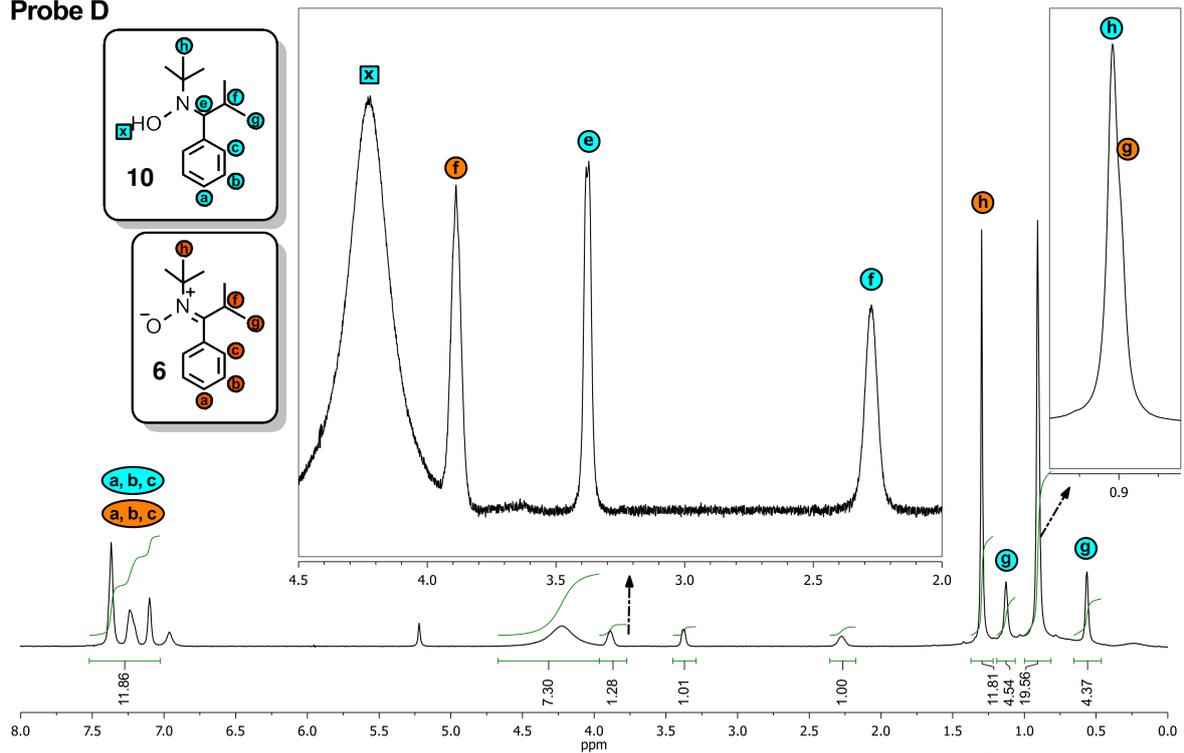


Abbildung 2.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der über 6 Monate gelagertem TIPNO-Proben: unter Luft bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert (Probe C) und unter Vakuum in Ampullen eingeschmolzen bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert (Probe D). Die Spektren wurden in CDCl_3 bei 298 K und 500 MHz und mit 16 Scans aufgenommen.

für sind eine säurekatalysierte (Laboratmosphäre) Umlagerung der beiden Isomere des Oxims **11** ineinander, die selektive Hydrolyse nur eines der beiden Isomere des Oxims **11** zum Keton **8** oder unterschiedliche Entstehungswege der beiden Isomere des Oxims **11**. Dadurch würde das zweite Isomer des Oxims **11** angereichert und das 1:1 Verhältnis der Integrale der Signale der tertiären Protonen **f** und **f'** der Isopropylgruppen des Oxims **11** kann erklärt werden. Der Vergleich der Integrale der Protonenresonanzen des Isomerengemischs vom Oxim **11** mit den Integralen der Protonenresonanzen des Ketons **8** ermöglicht die Bestimmung des Anteils an Oxim in Probe **B** mit 6 Mol%. Zusätzlich zu den eben diskutierten Signalen sind noch weitere Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Probe **B**, wie zum Beispiel ein Dublett bei 3.37 ppm sowie mehrere Multipletts bei z.B. 2.42 ppm und 2.05 ppm, vorhanden. Eine Zuordnung dieser Signale war nicht möglich. Ein Vergleich des Spektrums mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Hydroxylamins **10** und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Probe **A** schließt das Hydroxylamin **10** (z.B. Abhandensein eines Dubletts bei 0.57 ppm) als auch das Nitron **6** (z.B. Abhandensein des Septetts bei 3.91 ppm) als durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar enthaltene Verunreinigung aus.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben **C** und **D** (Abb. 2.4) weisen, wie bereits oben erwähnt, eine Verbreiterung der Signale auf. Diese Verbreiterung ist auf die Anwesenheit des paramagnetischen TIPNOs (**2a**) zurückzuführen. Als Ursache für die vorhandenen Resonanzen können durch einen Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben **C** und **D** mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe **A** das Hydroxylamin **10** als auch das Nitron **6** identifiziert werden. Da alle NMR-Proben mit der Selben Menge TIPNO sowie der Selben Menge CDCl_3 angesetzt wurden, kann aus dem schlechteren S/N-Verhältnis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe **D** auf eine geringere Konzentration der enthaltenen Verbindungen **10** und **6** im Vergleich zu Probe **C** geschlossen werden. Auffällig in den Spektren sind zusätzliche breite Signale bei 5.07 ppm und 3.86 ppm im Spektrum von Probe **C** sowie bei 6.96 ppm und 4.22 ppm im Spektrum von Probe **D**, welche sich zum Teil mit den anderen vorhandenen Signalen überlagern und keiner Verbindung zugeordnet werden können. Das Singulett bei jeweils 5.23 ppm stammt vom Lösungsmittel CH_2Cl_2 , welches zum Spülen der Deckel der NMR-Rohre benutzt wurde.

Eine genauere Analyse der vier TIPNO-Proben durch UV-Spektroskopie unterstützt die bereits durch die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben erhaltenen Ergebnisse. Da TIPNO (**2a**) eine leuchtend orange Farbe aufweist, sollten Proben die TIPNO enthalten, eine Absorption im sichtbaren Bereich des Farbspektrums zeigen. Das UV-Spektrum von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) und die Spektren von drei der vier untersuchten gelagerten Proben weisen eine solche Absorption bei 439 nm auf (Abb. 2.5). Ein Vergleich der

Intensitäten der Absorptionen bei 439 nm in den Spektren der gelagerten TIPNO-Proben (Abb. 2.5; rechts) lässt darauf schließen, dass die in der Ampulle gelagerte Probe **D** die höchste Konzentration von TIPNO (**2a**) aufweist. Die bei -24 °C gelagerte Probe **C** weist den zweitgrößten Anteil an TIPNO (**2a**) auf. Die unter Argon bei Raumtemperatur gelagerte Probe **A** zeigt nur noch eine sehr schwache Absorption bei 439 nm und lässt somit auf eine vernachlässigbar kleine Konzentration an TIPNO in der Probe schließen. Die an Luft und bei Raumtemperatur gelagerte Probe **B** zeigt keine Absorption in diesem Bereich. Damit kann das Vorhandensein von TIPNO (**2a**) in dieser Probe ausgeschlossen werden. Weiter lässt sich durch die Auswertung der UV-Spektren von frisch hergestelltem TIPNO

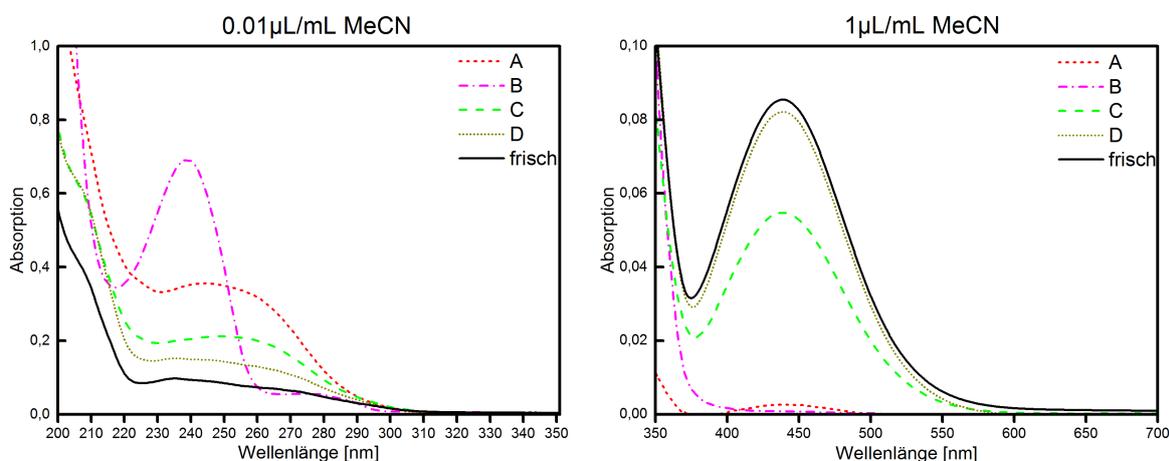


Abbildung 2.5: Ausschnitte aus den UV-Vis-Spektren der über sechs Monate unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur gelagerten TIPNO-Proben (**A**), an Luft bei Raumtemperatur (**B**), an Luft bei -24 °C (**C**) und in Ampullen eingeschmolzen bei -24 °C. rechts (Lsg. I): UV-Vis Aufnahmen von 10 µL Probe in 10 mL MeCN. links (Lsg. II): UV-Vis Aufnahmen von 10 µL TIPNO-Probekonzentration in 1 mL MeCN. Die Aufnahme der Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen war notwendig, da bei einer Konzentration von 1 µL/mL die Signale bei 250 und 239 nm die Sättigungsgrenze des Detektors überschreiten und die Signale bei 439 nm bei einer geringeren Konzentration unterhalb der Detektionsgrenze liegen.

(**2a**) und der Proben **A** bis **D** feststellen, dass bei einer geringer werdenden Intensität der Absorption bei 439 nm der gelagerten Proben von **D** über **C** nach **A** die Intensität einer Absorption bei 250 nm größer wird. Da das Hydroxylamin **10** lediglich einen Benzolring als konjugiertes π -System aufweist, wird eine Absorption eines erlaubten Übergangs dieser Verbindung im Bereich um 200-220 nm liegen. Das Nitron **6** weist durch die zum Benzolring benachbarte Nitronfunktion ein erweitertes konjugiertes π -System auf. Das legt die Vermutung nahe, dass die Absorption bei 250 nm auf das Nitron **6** zurückzuführen ist. Somit lässt sich analog zu den aus der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse erhaltenen Daten feststellen, dass die in einer Ampulle gelagerten Probe **D** nur eine geringe Menge Nitron **6** aufweist. Das

UV-Spektrum von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) zeigt ebenfalls eine schwache Absorption bei 250 nm, was auf eine enthaltene geringe Menge des Nitrons **6** bereits nach der chromatographischen Reinigung des TIPNOs (**2a**) schließen lässt. Die bei -24 °C gelagerte Probe **C** beinhaltet eine größere Menge Nitron **6** verglichen mit Probe **D** und weniger Nitron verglichen mit der unter Argon bei Raumtemperatur gelagerte Probe **A**. Die an Luft und bei Raumtemperatur gelagerte Probe **B** zeigt anstelle der Absorption bei 250 nm eine Absorption mit einem Maximum bei 239 nm. Ein Vergleich des UV-Spektrums von Probe **B** mit den Absorptionsspektren von zu **8** ähnlichen Phenylketonen wie z.B. Cyclobutylphenylketon in alkoholischer Lösung^[38] lässt als Ursache für die Absorptionsbande bei 239 nm das bei der Hydrolyse des Nitrons **6** (Schema 2.4) oder des Oxims **7** (Schema 2.5) entstehende Keton **8** vermuten. Interessanterweise berichtet *Braslau et al.* das Nitron **6**, nach Oxidation von TIPNO mit H₂O₂ und Na₂WO₄ als Katalysator, säulenchromatographisch isoliert zu haben.^[32] Das steht im Widerspruch zu den von mir gemachten Beobachtungen.^[10] Nach denen das Nitron **7** bereits bei dem Versuch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung, durch das enthaltene Wasser, an dem schwach sauren Kieselgel zum Keton **8** hydrolysiert wird.

Zusätzlich zu der UV- und ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse wurden EI-Massenspektren von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) und der gelagerten Proben **A** - **D** angefertigt. Signale mit einem $m/z < 105$ sind bei der Auswertung von geringer analytischer Bedeutung. So stammen z.B. Peaks mit $m/z = 57.1$ von *tert*-butyl-Radikalen, $m/z = 77.0$ von Phenylradikalen und $m/z = 91.0$ von Benzylradikalen aus den entsprechenden α -Spaltungen. Das Signal des Benzylradikals bei $m/z = 91.0$ stellt, mit Ausnahme des Spektrums der an Luft gelagerten TIPNO-Probe **B**, in allem Spektren den Peak größter Intensität dar. Peaks mit $m/z = 104.0$ können von Imin-Fragmenten durch α -Spaltung stammen und Peaks mit $m/z = 105.0$ von z.B. Benzaldehydradikalen aus α -Spaltung des Ketons **8** oder Imin-Fragmenten mit Wasserstoffatom am Stickstoff aus α -Spaltung. Analytisch sehr interessant sind in allen EI-Massenspektren vor allem die Peaks mit einem $m/z > 170$. In diesem Bereich ist, mit Ausnahme der Proben von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) und der an Luft gelagerten TIPNO-Probe **B**, jeweils ein Peak bei $m/z = 178.1$ dominant (Abb. 2.6). Diese Masse kann zum Beispiel durch α -Spaltung des Hydroxylamins **10** [M-^{*i*}Pr]^{•+} oder durch eine McLafferty-Fragmentierung des TIPNOs (**2a**) [M-Propen]⁺ erklärt werden. Weitere in diesem Bereich sehr interessante Peaks sind $m/z = 219.1$, 220.1 und 221.2. Im folgenden wird davon ausgegangen, dass der Peak bei $m/z = 219.1$ vom Moleküllion [6]^{•+} der oxidierten TIPNO-Spezies, dem Nitron **6**, stammt. Der Peak bei $m/z = 220.1$ stammt vom Moleküllion des TIPNOs [2a]⁺ und stellt im EI-Massenspektrum der Probe des frisch

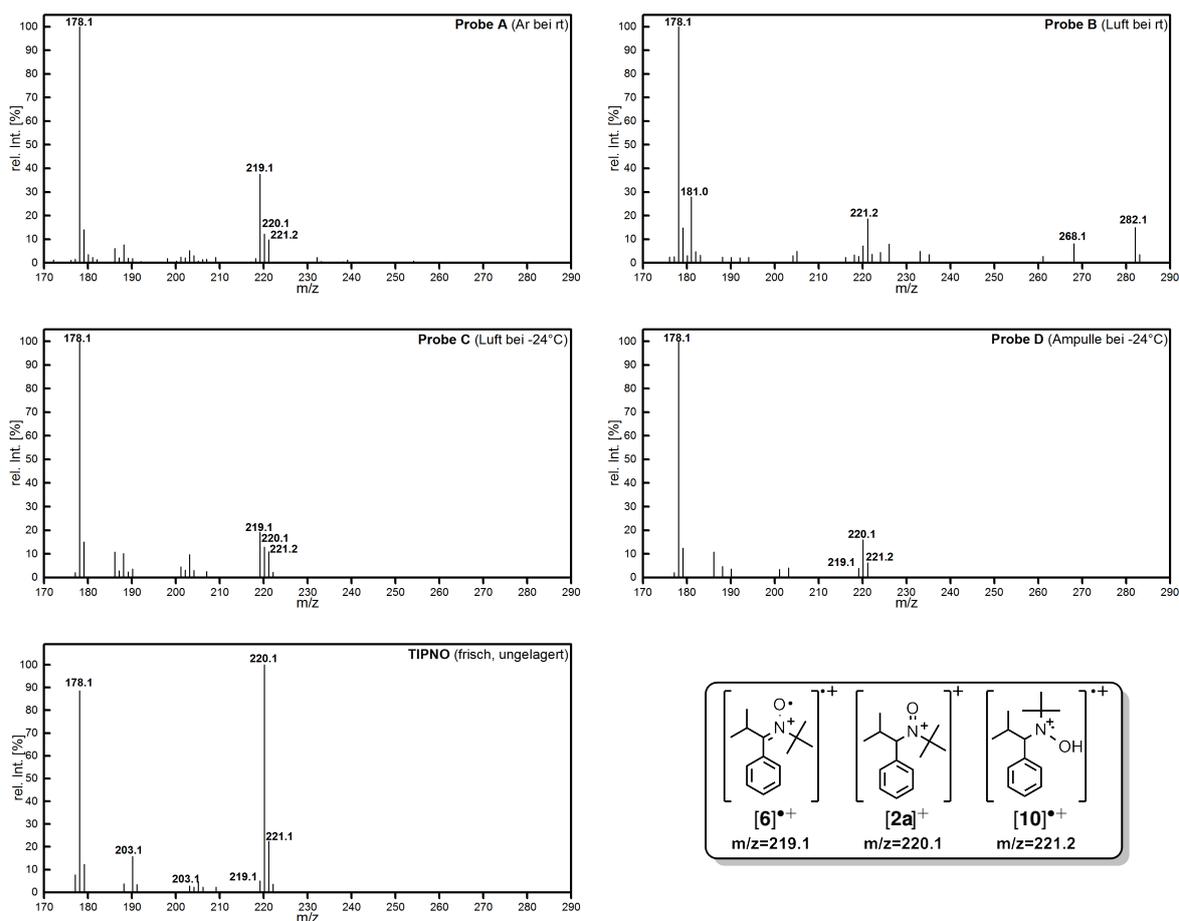


Abbildung 2.6: Ausschnitte aus den EI-Massenspektren der über 6 Monate gelagerten Proben **A** (links oben), **B** (rechts oben), **C** (links mitte) und **D** (rechts mitte) und frisches, ungelagertes TIPNO (links unten).

hergestellten TIPNOs (**2a**) den dominanten Peak im Bereich $m/z > 170$ dar. Der Peak bei $m/z=221.2$ stammt vom Molekülion **[10] $^{\bullet+}$** des Hydroxylamins **10**. Auf Grundlage dessen ist in der Probe des frisch hergestellten TIPNOs (**2a**) als auch in den Probe **A**, **C** und **D** sowohl TIPNO (**2a**), das Hydroxylamin **10** und das Nitron **6** enthalten (Abb. 2.6). Da es sich bei den Massenspektren um Mischspektren mehrerer Verbindungen handelt kann, aufgrund unterschiedlicher Ionisierungswahrscheinlichkeit und der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Verbindungen, kein Verhältnis der einzelnen Verbindungen aus den Spektren bestimmt werden. Ein Vergleich der Spektren untereinander ist jedoch qualitativ möglich. In den EI-Massenspektren der unter Ar bei Raumtemperatur gelagerten Probe **A** und der an Luft bei -24°C gelagerten Probe **C** sind die drei Peaks bei $m/z=219.1$, 220.1 und 221.2 vorhanden und der Peak bei $m/z=219.1$ weist jeweils die größte Intensität auf. In den EI-Massenspektren der in der Ampulle bei -24°C gelagerten Probe **D** und in der Probe von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) sind die drei Peaks bei $m/z=219.1$, 220.1 und 221.2 eben-

falls vorhanden. In diesen Spektren weisen jedoch die Peaks bei $m/z=220.1$ die höchste Intensität auf. Das EI-Massenspektrum der an Luft und bei Raumtemperatur gelagerten Probe **B** weist, im Vergleich zu den Massenspektren der anderen drei Proben, wesentlich mehr Peaks auf. Im Bereich $m/z=219.1-221.2$ weist der Peak bei $m/z=221.2$ die größte Intensität auf. Die zahlreichen weiteren Peaks wie z.B. $m/z=181.0$, $m/z=268.1$ und $m/z=282.1$ können nicht zugeordnet werden. Bei kleineren m/z sind im Massenspektrum von Probe **B** Peaks bei $m/z=148.1$ für das Molekülion $[8]^{\bullet+}$ des Ketons **8**, bei $m/z=133.1$ für das Fragmention $[8\text{-Me}]^{\bullet+}$ und bei $m/z=105.0$ für das Fragmention $[8\text{-}^i\text{Pr}]^{\bullet+}$ vorhanden. Der Peak bei $m/z=105.0$ stellt den Peak mit der größten Intensität des gesamten Spektrums von Probe **B** dar, während der Peak bei $m/z=105.0$ in den Spektren der anderen Proben mit deutlich geringerer Intensität ausfällt und ein Peak bei $m/z=91.0$ für das Fragmention eines Benzylradikals in den Massenspektren der Proben von frischem TIPNO (**2a**), **A**, **C** und **D** den Peak größter Intensität bildet.

Somit kann bei einem Vergleich der Peakintensitätsverhältnisse der Proben untereinander festgestellt werden, dass TIPNO (**2a**) lediglich in der Probe von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) und in den Proben **A**, **C** und **D** enthalten ist. Weiterhin weist die in einer Ampulle bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagerte Probe **D**, nach der Probe von frisch hergestelltem TIPNO (**2a**), die größte Menge TIPNO (**2a**) auf. Das Hydroxylamin **10** ist in allen Proben enthalten und das Vorhandensein des Nitrons **6** kann ebenfalls in keiner Probe ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der gelagerten TIPNO-Proben zeigt, dass bei der bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ an Luft gelagerten Probe **C** der Anteil an Hydroxylamin **10** und Nitron **6** im Vergleich mit Probe **D** größer ist. Die unter Argon bei Raumtemperatur gelagerte Probe **A** zeigt den höchsten Anteil Nitron **6** von allen Proben. Die an Luft bei Raumtemperatur gelagerte Probe **B** scheint einer nahezu vollständigen Dekomposition unterlegen zu haben, was die zahlreichen zusätzlichen Peaks, der im Vergleich mit den anderen Proben höchste Anteil Hydroxylamin **10** und die oben erwähnten Peaks des Ketons **8** und seiner Fragmentionen nahelegen.

Bei Verknüpfung aller zur Verfügung stehenden Daten lässt sich zusammenfassen, dass in der bei Raumtemperatur unter Argon gelagerten Probe **A** TIPNO (**2a**) nahezu vollständig zum Nitron **6** oxidiert wurde. Eine Hydrolyse des Nitrons **6** fand jedoch nicht in signifikantem Maßstab statt. Zusätzlich ist in Probe **A** zu 12 Mol% das von *Braslau et al.* postulierte Oxim **11** enthalten. Das Oxim **11** liegt dabei nicht als 1:1 Gemisch der E/Z-Isomere vor, sondern zeigt einen großen Überschuss eines Isomers. Nach der Lagerung von TIPNO (**2a**) an Luft und bei Raumtemperatur (Probe **B**), ist weder TIPNO noch das Nitron **6** in der Probe enthalten. TIPNO (**2a**) wurde anscheinend vollständig zum Nitron **6** umgesetzt und dieses aufgrund der Lagerung an Luft vollständig zum Keton **8**

hydrolysiert. Das Signal bei $m/z=221.2$ im Massenspektrum von Probe **B** kann nur durch in Spuren enthaltenem Hydroxylamin **10** erklärt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Probe **B** wurde das Hydroxylamin jedoch nicht nachgewiesen. Zusätzlich ist in Probe **B** zu 6 Mol% das von *Braslau et al.* postulierte Oxim **11** enthalten. Das Oxim **11** liegt in dieser Probe als 1:1 Gemisch der E/Z-Isomere vor. Die bei -24 °C gelagerten Proben **C** und **D** weisen jeweils große Mengen noch enthaltenes TIPNO (**2a**) auf. Die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen eine, bei Anwesenheit einer paramagnetischen Substanz typische, Signalverbreiterung auf. Als enthaltene Verunreinigungen konnten in beiden Proben sowohl das Hydroxylamin **10** als auch das Nitron **6** nachgewiesen werden. Die in der Ampulle gelagerte Probe **D** zeigt bei einem Vergleich mit Probe **C** den geringsten Anteil an enthaltenen Verunreinigungen und somit auch die höchste Konzentration TIPNO (**2a**) im Vergleich aller gelagerten Proben. Selbst in frisch hergestelltem TIPNO (**2a**) sind, laut UV- und Massenspektren, das Hydroxylamin **10** und das Nitron **6** nachweisbar.

Insgesamt erscheint für Zeiträume von größer gleich 6 Monaten die Lagerung in Ampullen bei tiefer Temperatur die geeignetste Lagermethode. Weiter lassen die erhaltenen Daten den von *Braslau et al.* publizierten Weg durch eine Disproportionierungsreaktion^[32] als am wahrscheinlichsten erscheinen. Abweichend zu dem von *Braslau et al.* postulierten Mechanismus in dem das Oxim **11** als Endpunkt der Dekomposition auftritt, sprechen die von mir erhaltenen Daten für das hauptsächliche Entstehen des Nitrons **6**. Unter Anwesenheit von Wasser und evtl. Spuren von Säure, durch z.B. der Lagerung an Laborluft, wird das Nitron **6** vollständig zum Keton **8** hydrolysiert. Die Entstehung des Oxims **11** spielt nur eine untergeordnete Rolle und konnte in den von mir untersuchten Proben nur in der unter Ar und bei Raumtemperatur gelagerten Probe **A** mit 12 Mol% und in der an Luft und bei Raumtemperatur gelagerten Probe **B** mit 6 Mol% NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da das Oxim **11** in dem Artikel von *Braslau et al.* jedoch nach 12 Stunden Heizen des TIPNOs auf 120 °C ^[32] erhalten wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die α -Spaltung nur bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur in signifikantem Maßstab abläuft. Weder der von *Braslau et al.* postulierte Mechanismus (Schema 2.4) noch der von mir vorgeschlagene Mechanismus (Schema 2.5) können, auf Grundlage der von mir erzeugten Daten, als alleiniger Weg der Dekomposition angesehen werden.

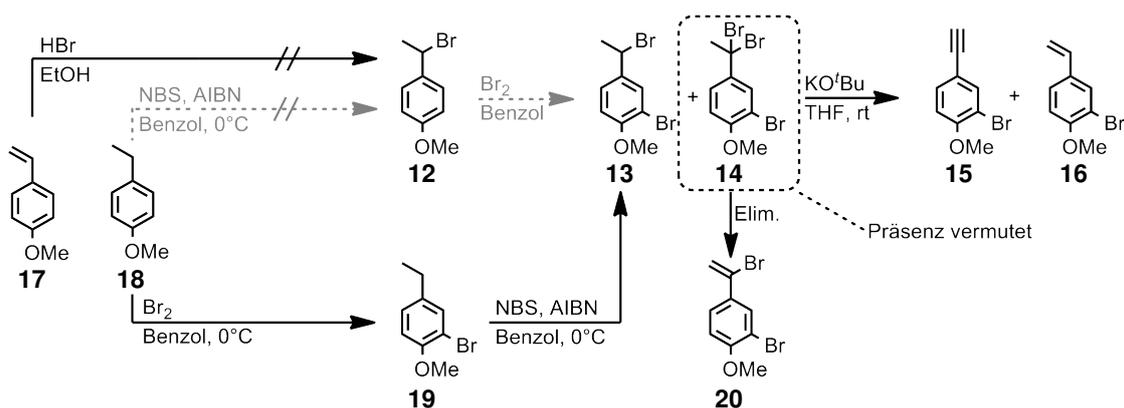
2.2 Styrolbaustein-Synthese

Neben den im Kapitel 2.1 beschriebenen Nitroxidradikalen, sind für die von mir ausgesuchte Strategie der Alkoxyaminsynthese Styrol-derivate als Grundbausteine von Bedeutung. Neben der Anwendung in der Alkoxyaminsynthese ist auch der Einsatz der Styrol-Verbindungen als Comonomere denkbar.

2.2.1 Styrol-derivate mit $^1\text{H-NMR}$ -Sonden

Wie in Kap. 1.2 angerissen sollen Alkoxyamine als Initiatoren für die NMP verwendet werden. Die Alkoxyamine sollen zur einfachen Bestimmung des Polymerisationsgrads sowie der Menge an eingebautem Comonomer im späteren Copolymer, mindestens eine $^1\text{H-NMR}$ -Sonde tragen. Zusätzlich ist eine Bestimmung des Umsatzes bei der Polymerisation mit Hilfe der Sonde möglich. Durch Integration der Resonanzen der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde und Vergleich des Integrals mit den Integralen Protonenresonanzen des Polymerrückgrats sowie den Resonanzen von eventuell eingebautem Comonomer können der Polymerisationsgrad sowie die Menge an eingebautem Comonomer mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des aufgereinigten Polymers bestimmt werden. Die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymerreaktionsmischung vor und nach der Polymerisation und Vergleich der Integrale der Resonanzen der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde mit den Integralen der Resonanzen der Vinylfunktion der Monomere erlaubt die Bestimmung des Monomerumsatzes. Da Styrol-derivate als Grundbaustein für die Alkoxyaminsynthese dienen, entschied ich mich für das Anbringen der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde schon während der Styrol-derivatsynthese.

Ein Methoxy-Substituent an einem aromatischen Ring erfüllt die Anforderungen einer solchen $^1\text{H-NMR}$ -Sonde. Diese funktionelle Gruppe ist inert gegenüber einer großen Bandbreite an Reaktionsbedingungen und zeigt, wenn sie an einem Benzolring gebunden ist, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Resonanz in Form eines Singulets in einem Bereich von 3.5-4 ppm. In diesem Bereich befinden sich keine Signale von Protonen des Styrols oder Polystyrols. Weiterhin sind in diesem Bereich keine Resonanzen anderer, bei der Synthese des Styrol-derivats oder des Alkoxyamins verwendeter, funktioneller Gruppen zu erwarten. Ein weiterer Vorteil dieser Funktionalisierung der Initiatoren wäre eine Erhöhung der Polarität des Initiators, was eine säulenchromatographische Isolierung erleichtert. Im Rahmen der Dissertation sind drei wichtige Vertreter $^1\text{H-NMR}$ -Sonden tragender Styrol-derivate synthetisiert worden. Zusätzlich zu der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde soll eine zweite Funktionalität am Styrol-derivat der späteren Anbindung des Alkoxyamins an das rod-Segment dienen.

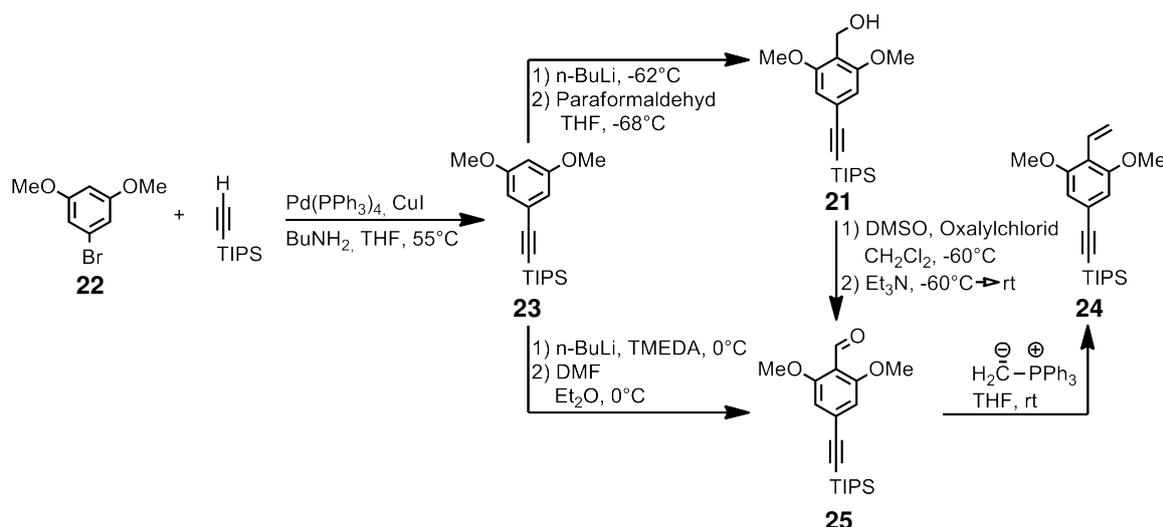


Schema 2.6: Gescheiterte und erfolgreiche Syntheserouten zur Darstellung des Benzylbromids **13** durch kaskadische Bromierung in benzylicher Position mit NBS und AIBN sowie durch Bromierung am aromatischen Kern durch elementares Brom. Eliminierung mittels KO^tBu lieferte das Brommethoxy-Styrolerivat **16** verunreinigt mit 8 Mol% Acetylderivat **15**.

Ein erster Versuch ein Styrolerivat mit Methoxy- und Bromfunktion herzustellen war die Darstellung von 2-Brom-1-methoxy-4-vinylbenzol (**16**) aus 4-Vinylanisol (**17**) (Schema 2.6). Die Darstellung des Brommethoxy-Styrols **16** sollte durch eine Addition von HBr an die Doppelbindung des Vinylanisols **17** und anschließende Bromierung von **12** am aromatischen Ring zu 2-Brom-4-(1-bromomethyl)-1-methoxybenzol (**13**) erfolgen. Eine anschließende Eliminierung sollte das Brom-Methoxy-Styrol **16** liefern. Diese Syntheseroute scheiterte bereits im 1. Schritt, der Addition von HBr an die Doppelbindung von **17**. Beim Zutropfen des Styrols **17** zu HBr_{aq} fiel ein polymerartiger Feststoff aus, was auf das Ablaufen einer ionisch gestarteten Polymerisation hindeutet. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (DC-Untersuchung) des organischen Extrakts wies mehrere Spots in nahezu äquidistanten Abständen zueinander auf, was die Vermutung der Polymerisation des Styrolerivats weiter bekräftigt. Die Verwendung von EtOH als Lösungsmittel und das Zutropfen einer verdünnten Lösung von **17** führte zum gleichen Ergebnis. Daraufhin wurde der Versuch das Brom-Methoxy-Styrol **16** über diese Route herzustellen eingestellt und 4-Ethylanisol (**18**) wurde als Ausgangsverbindung eingesetzt. Die Strategie, zuerst in benzylicher Position mittels N-Bromsuccinimid (NBS) und Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) zu bromieren, wurde verworfen. Wie im Folgenden erläutert wird, ist eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel nicht möglich. Als erster Reaktionsschritt wurde eine Bromierung des aromatischen Rings von **18** mit elementarem Brom durchgeführt. Das nach säulenchromatographischer Trennung erhaltene Bromanisol **19** wurde mittels NBS und AIBN in benzylicher Position bromiert. Auf eine säulenchromatographische Reinigung wurde verzichtet, da aus Vorversuchen zu erwarten war, dass das ent-

standene Benzylbromid **13** nicht durch Säulenchromatographie über Kieselgel zu reinigen ist. Bei dem Auftragen des Benzylbromids **13** auf das Kieselgel war eine Farbreaktion auf dem Kieselgel zu beobachten. Ein Elutionsversuch mit Pentan:Et₂O (10:1) ergab in dem ¹H-NMR-Spektrum der zuerst eluierenden Fraktion das gewünschte Benzylbromid **13** in Mischung mit dem Styrolderivat **16**. Somit erfolgte bei dem Versuch das Benzylbromid **13** durch Säulenchromatographie zu reinigen, bereits eine teilweise Eliminierung zum Styrolderivat **16**. Bei den Vorversuchen war im ¹H-NMR-Spektrum der als zweites eluierenden Fraktion, neben anderen nicht zuzuordnenden Signalen, ein Signalset besonders auffällig. Dieses Signalset kann einer einzelnen Verbindung **X** zugeordnet werden und besteht aus einem Singulett bei 3.91 ppm, zwei Dubletts mit sehr kleinen Kopplungskonstanten von 2.2 Hz bei 5.70 ppm und 6.02 ppm, einem Dublett bei 6.85 ppm, einem Dublett von Dubletts bei 7.51 ppm und einem Dublett mit sehr kleiner Kopplungskonstante von 2.3 Hz bei 7.78 ppm. Die Zugabe des in THF gelösten Rohprodukts des Benzylbromids **13** zu einer Mischung von KO^tBu und THF lieferte eine Mischung aus dem gewünschten Styrolderivat **16** und 2-Brom-4-ethinyl-1-methoxybenzol (**15**) nach säulenchromatographischer Trennung über Kieselgel. Die Gesamtausbeute für NBS-Bromierung und Eliminierung beträgt für das gewünschte Styrolderivat **16** 70% und für das Nebenprodukt 2-Brom-4-ethinyl-1-methoxybenzol (**15**) insgesamt 6%. Die Produktmischung mit dem Styrolderivat **16** enthält zu 8 Mol% das Alkin **15**. Dieses entstand wahrscheinlich durch eine Überbromierung^[39] des Bromids **13** zum Dibromid **14** (Schema 2.6) und anschließende doppelte Eliminierung. Bei lediglich einfacher Eliminierung würde das Bromvinyl **20** entstehen, welches ein wie oben bei Verbindung **X** beschriebenes Signalmuster im ¹H-NMR-Spektrum zeigen würde. Demnach handelt es sich bei der oben beschriebenen Begleitverbindung **X** um das Bromvinyl **20**. Das Entstehen des Alkins **15** führt später bei der Alkoxyamindarstellung aus dem Gemisch aus Styrolderivat **16** und Alkin **15** zu einem überraschenden Nebenprodukt (Kap. 2.4).

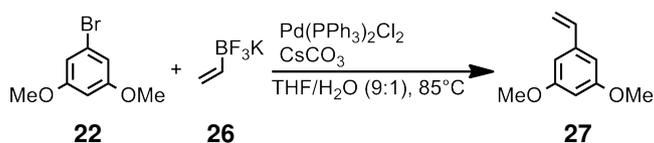
Der zweite Vertreter dieser Klasse von NMR-Sonden tragenden Styrolen basiert auf der Verwendung von zwei chemisch und magnetisch äquivalenten Methoxyfunktionen am aromatischen Kern des Styrolderivats. In den ¹H-NMR-Spektren des aus diesem Styrolderivat dargestellten Alkoxyamins ist das Integral der ¹H-NMR-Sonde, im Vergleich mit nur eine Methoxyfunktion tragenden Alkoxyaminen, größer. Dadurch soll, aufgrund des größeren Integrals der am Initiator angebrachten NMR-Sonde, eine präzisere Bestimmung des Comonomeranteils sowie des Polymerisationsgrads des mit dem Alkoxyamin hergestellten Polymers möglich sein. Wie oben erwähnt, wird neben der Methoxy- und der Vinylfunktionalität noch eine weitere adressierbare funktionelle Gruppe am Styrolderivat zur spä-



Schema 2.7: Darstellung des Dimethoxy-Styrolderivats **24** ausgehend vom Brombenzol **22** durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit TIPS-Acetylen zum Dimethoxy-Derivat **23**. Anschließende *ortho*-Lithiierung liefert entweder in einem zweistufigen Prozess durch Abfangen der lithiierten Spezies mit Paraformaldehyd und anschließender Swern-Oxidation den Aldehyd **25**. Wahlweise gelingt die Darstellung des Aldehyds **25** auch in einem einstufigen Prozess durch Reaktion der lithiierten Spezies mit DMF. Eine Wittig-Reaktion mit zuvor frisch hergestelltem Phosphor-Ylid liefert das Dimethoxy-Styrolderivat **24**.

teren Anbindung an das rod-Segment benötigt. Ausgehend vom Dimethoxy-Baustein **22** wurde durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit TIPS-Acetylen eine Alkinfunktion eingeführt (**23**, Schema 2.7). Diese geschützte Alkinfunktion kann nach dem Entschützen durch eine Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung zur Anbindung an ein Iod- oder Bromfunktionalisiertes rod-Segment genutzt werden. Eine *ortho*-Lithiierung des Alkinbausteins **23** mittels $n\text{-BuLi}$ und Abfangen der lithiierten Spezies mit Paraformaldehyd lieferte den Benzylalkohol **21**. Eine anschließende Swern-Oxidation führte zum Aldehyd **25** in einem, ausgehend vom Alkinbaustein **23**, zweistufigen Syntheseprozess. Die Gesamtausbeute aus Benzylalkoholherstellung und Swern-Oxidation zum Aldehyd **25** betrug lediglich 32%. Arbeiten von *Trost et al.* haben gezeigt, dass beim Zusatz des starken σ -Donors Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bei der *ortho*-Lithiierung die resultierende lithiierte Spezies mit DMF abgefangen werden kann.^[40] Eine Adaption der von *Trost et al.* verwendeten Bedingungen mit DMF als Elektrophil auf den Alkinbaustein **23** lieferte, nach anschließender wässriger Aufarbeitung, den Aldehyd **25** mit einem Syntheseschritt weniger in einer Ausbeute von 80%. Eine anschließende Wittig-Reaktion mit frisch aus Methyltriphenylphosphoniumbromid hergestelltem Methyltriphenylphosphoran lieferte das Dimethoxy-Styrolderivat **24** in 98% Ausbeute. Die Vorschrift^[40] für diese Wittig-Reaktion wurde ebenfalls von *Trost et al.* publiziert.

Ein dritter Vertreter der Methoxy-Funktion tragenden Styrolerivate, das Dimethoxy-



Schema 2.8: Darstellung von Dimethoxy-Styrol **27** durch Suzuki-Kreuzkupplung des Bromids **22** mit dem Trifluorborat **26**.

Styrol **27**, wurde ebenfalls vom Dimethoxy-Baustein **22** ausgehend, synthetisiert. Dabei wird die Doppelbindung durch eine Suzuki-Kupplung mit einem Vinyl-funktionalisierten Bororganyl eingeführt. Der interessante Punkt dabei ist, dass die Handhabung der für die Kupplung benötigten nicht aromatischen α, β -ungesättigten Bororganyle sehr schwierig ist und viele Vertreter dieser Verbindungsklasse zur spontanen Polymerisation neigen.^[41,42] Zusätzlich dazu ist die Protodeborylierung der Boronsäure bei den genutzten Reaktionsbedingungen (THF/H₂O, Rückfluss) als Nebenreaktion zu nennen.^[43] Ein eleganter Weg, die schwierige Handhabung der Vinylboronsäure zu umgehen, ist das „Schützen“ der Boronsäure. Bei der Verfolgung dieser Synthesestrategie sind drei Varianten geschützter Boronsäuren besonders erwähnenswert. Zum einen kann die Neigung von Boronsäuren Boroxine zu bilden genutzt werden. So stellte die Arbeitsgruppe um O’Shea gezielt einen 2,4,6-Trivinylcyclotriboroxan-Pyridin Komplex her, welcher durch die *in-situ*-Generierung von Vinylboronsäure als Vinyl-Spender fungieren kann.^[44] Die zweite Variante ist die Nutzung so genannter MIDA-Boronate.^[45] Durch die Zugabe von milder wässriger Base wie NaHCO₃-Lsg. kann *in-situ* die Boronsäure über einen steuerbaren Zeitraum freigesetzt werden.^[45] Die dritte Variante, geschützte Boronsäuren einzusetzen, beschreibt Molander mit der Nutzung von Trifluorboraten.^[46–49] Durch das Lösen der Kalium-Organotrifluorborate in Wasser wird durch Hydrolyse die Boronsäure *in-situ* freigesetzt.^[46] Alle drei Bororganyle, das Trivinylcyclotriboroxan, das Vinyl-MIDA-Boronat und das Kaliumvinyltrifluorborat sind kommerziell erhältlich. Aufgrund der geringen Kosten des Kaliumvinyltrifluorborats (33€/g)^[50] im Vergleich mit dem Boroxin (37€/g)^[50] und dem entsprechenden MIDA-Boronat (76€/g)^[50] habe ich mich für die Verwendung des Kaliumvinyltrifluorborats **26** entschieden. Erste Versuche bei der Verwendung vom Trifluorborat **26** zur Darstellung von Styrolderivaten führte Vanessa Koch im Rahmen eines von mir betreuten Forschungspraktikums erfolgreich durch.^[31] Ziel war die Darstellung des fluorierten Styrolbausteins 1-Brom-2,3,5,6-tetrafluor-4-vinylstyrol. Die von ihr verwendeten Reaktionsbedingungen konnten für die Synthese des *meta*-Dimethoxyderivats **27** übernommen werden (Schema 2.8). Die Reaktion lieferte das *meta*-Dimethoxyderivat **27** in guten Ausbeuten um 76%. Die Aufarbeitung ist, wenn eine weitere Umsetzung mit säu-

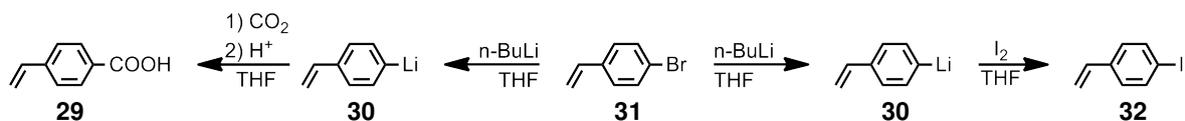
lenchromatographischer Auftrennung anschließt, vergleichsweise simpel und kann durch eine Filtration über Kieselgel erfolgen. Neben dem gewünschten Produkt, dem *meta*-Dimethoxyderivat **27**, entsteht ein weiteres Vinylderivat. Ersichtlich wird dies durch zusätzliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dabei ist zum einen das Dublett von Dubletts bei 6.72 ppm und zum anderen die beiden Dubletts bei 5.76 ppm und 5.25 ppm zu nennen. Zusätzlich dazu sind mehrere Multipletts bei 7.41 ppm, 7.34 ppm und 7.26 ppm vorhanden. Ob diese Signale zu der Vinylverbindung gehören oder von einer weiteren Verbindung, wie z.B. von dehalogeniertem Edukt **22** stammen, kann mit den erhaltenen Daten nicht geklärt werden. Um das Styrolderivat **27** in höchster Reinheit zu erhalten, ist eine säulenchromatographische Trennung mit *n*-Pentan/ Et_2O (10:1) nötig. Dabei werden die nicht identifizierten Begleitverbindungen abgetrennt. Belegt wird dies durch Dünnschichtchromatographie und das Abhandensein der Signale der Begleitverbindungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten *meta*-Dimethoxyderivats **27**. Eine Derivatisierung des aus dem *meta*-Dimethoxyderivat **27** hergestellten Alkoxyamins sollte, wie Experimente von Struktur-verwandten Verbindungen zeigten, durch *ortho*-Lithiierung zwischen den Methoxyfunktionen möglich sein.

Es wurden insgesamt drei $^1\text{H-NMR}$ -Sonden tragende Styrolderivate dargestellt. Das Brom-Methoxyderivat **13** trägt eine Methoxyfunktion als Sonde und bietet durch die Bromfunktion die Möglichkeit einer weiteren Derivatisierung. Das Dimethoxy-Styrolderivat **24** ist durch zwei chemisch und magnetisch äquivalente Methoxygruppen und eine TIPS-Acetylengruppe funktionalisiert. Die zwei Methoxyfunktionen vergrößern das Integral der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde im Vergleich mit dem Integral der Sonde am Brom-Methoxyderivat **13** um den Faktor zwei. Durch die Acetylenfunktion ist nach Desilylierung eine Weiterreaktion durch z.B. Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung oder [2+3]-Cycloaddition möglich. Das *meta*-Dimethoxyderivat **27** verknüpft den Vorteil zweier chemisch und magnetisch äquivalenter Methoxyfunktionen mit einer einfachen Darstellung der Verbindung in nur einem Reaktionsschritt. Eine Derivatisierung sollte durch *ortho*-Lithiierung zwischen den Methoxyfunktionen möglich sein.

2.2.2 Styrol-Derivatisierung

Zusätzlich zu der im Unterkap. 2.2.1 auf Seite 33 beschriebenen Möglichkeit des Aufbaus eines Styrolderivats mit dem Einführen einer Vinyl-Funktion als letzter Schritt, wird hier die Derivatisierung von Styrolverbindungen beschrieben. Als eine einfache und effiziente, jedoch in der Literatur^[51–55] sehr selten vertretene Methode, erwies sich die Lithiierung

eines halogenierten Styrolderivats und das Abfangen der lithiierten Spezies mit einem Elektrophil. Eine anfängliche Sorge, dass bei der Zugabe von *n*-BuLi zu einer Bromsty-



Schema 2.9: Derivatisierung von 4-Bromstyrol (**31**) durch Reaktion mit BuLi und anschließender Weiterreaktion mit einem Elektrophil wie elementarem Iod oder CO₂ zum entsprechenden Iodstyrol **32** und Styrolcarbonsäure **29**.

rollösung eine anionische Polymerisation ausgelöst wird, konnte nach sondierenden Experimenten ausgeschlossen werden. Weder bei der Zugabe des Bromstyrols zu einer Lösung von *n*-BuLi in THF bei -70 °C, noch bei der Zugabe des *n*-BuLi zur Bromstyrol-Lösung in THF bei -70 °C wurde eine Polymerisation beobachtet. So kann zum Beispiel 4-Vinylbenzoesäure auf diesem Weg dargestellt werden (Schema 2.9). Auf diese Weise können die Kosten für die Anschaffung (4-Bromstyrol 25 g ⇒ 136 €; 4-Vinylbenzoesäure 25g⇒765€)^[56] unter Berücksichtigung der eingesetzten Chemikalien *n*-BuLi, THF und CO₂^[56] um über 50% gesenkt werden. Als schwierigster Teil bei dem Verfolgen dieser Syntheseroute hat sich der experimentelle Aufbau erwiesen.

Trockeneis hat aufgrund der Lagerung und des Transports an der Luft einen beträchtlichen Anteil ankondensiertes Wasser. Der Großteil des Wassers sollte in Form von Eis auf der Oberfläche des Trockeneises „haften“ bleiben. Dennoch wird ein signifikanter Teil Wasser durch den Gasstrom in den Reaktionskolben getragen und führt dort zur teilweisen Protonierung der lithiierten Spezies. Dies ließ eine Trocknung des CO₂-Gases als nötig erscheinen. Bewerkstelligt wurde die Trocknung durch das Durchleiten des CO₂-Gases durch CaCl₂. So ergab die Durchführung unter der Nutzung des in Abb. 2.7 dargestellten Syntheseapparatur eine Ausbeute an 4-Vinylbenzoesäure von 76%, während die Durchführung ohne CaCl₂-Trockenrohr eine Ausbeute von lediglich 42% zur Folge hatte. Die Regulation des Gasflusses erfolgt über ein Absaugstück mit Hahn, während der Ballon der Druckanzeige vor dem CaCl₂-Trockenrohr dient. Zusätzlich schützt der Ballon bei einer eventuellen Verstopfung der CaCl₂-Trockenrohrs vor dem Bersten der Apparatur. Erwähnenswert ist, dass das Auftauen des Reaktionskolbens sehr langsam geschehen muss, da ein Teil des CO₂-Gases in dem Reaktionskolben fest wird und beim Auftauen schäumend ausgast.

Die Isolation der 4-Vinylbenzoesäure (**29**) gestaltete sich einfach. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser, Et₂O und NH₄Cl_{aq} aufgenommen und das klare Zweiphasensystem mit Et₂O extrahiert. Aus der wässrigen Phase wurde durch Ansäuern mit HCl_{aq}

die Säure **29** ausgefällt und durch Filtration isoliert. Neben 4-Vinylbenzoesäure (**29**) wurde auch 4-Iodstyrol (**32**) durch Lithieren und Abfangen der lithiierten Spezies dargestellt (Schema 2.9). Dazu wurde das als Elektrophil benötigte Iod in einem gebogenen Glasfinger mit Schliff auf einer als Rückflusskühler verwendeten Destillationsbrücke mit Claisen-Aufsatz montiert. Mit Ausnahme des Glasfingers wurde die Apparatur ausgeheizt. Durch drehen des Glasfingers konnte das Iod ohne die Apparatur zu öffnen durch den Kühler zur metallierten Spezies gegeben werden. Die Aufarbeitung erfolgte, nachdem überschüssiges Iod durch die Zugabe von wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. entfernt worden war, durch Extraktion mit Et_2O . Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde 4-Iodstyrol (**32**) durch Sublimation bei 0.6 mbar und 40 °C gewonnen.

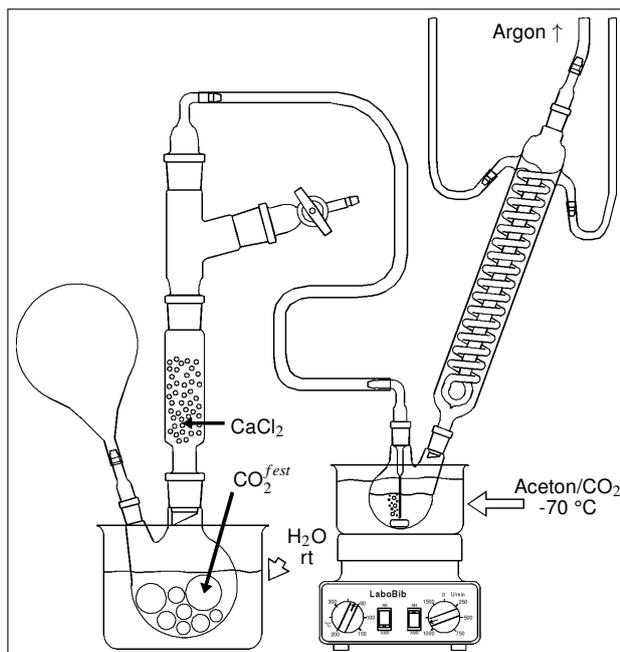
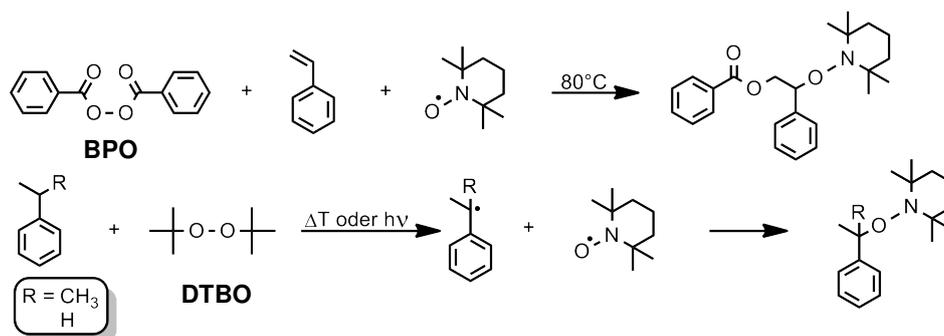


Abbildung 2.7: Syntheseapparatur mit CO_2 -Generator und CaCl_2 -Trockenrohr zur Darstellung von 4-Vinylbenzoesäure (**29**).

Insgesamt zeigen die obigen Experimente zum Halogen-Metall-Austausch mit anschließender Weiterreaktion der lithiierten Spezies mit elementarem Iod und festem CO_2 die Möglichkeit auf, durch die Wahl des Elektrophils die Anwendungsbreite dieser Reaktion zur Darstellung von Styrolderivaten erweitern.

2.3 Darstellungsmöglichkeiten von Alkoxyaminen und der gewählte Syntheseweg

Wie im Kapitel 3 genauer ausgeführt, ist ein unimolekularer Initiator wie ein funktionalisiertes Alkoxyamin für eine reproduzierbare Polymerisation sowie für die Analyse der damit hergestellten Polymere notwendig. Für die Darstellung von Alkoxyaminen kommen eine ganze Reihe unterschiedlicher Syntheserouten in Betracht. Den meisten Routen gemein ist die Erzeugung eines Kohlenstoff-Radikals, welches dann durch das in der Reaktions-

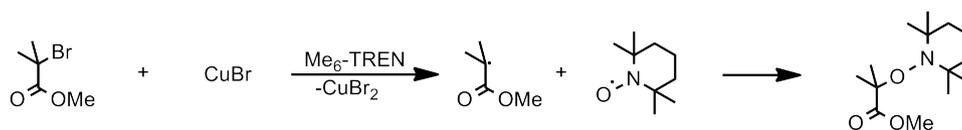


Schema 2.10: Erzeugung von C-Radikalen durch konventionelle Radikalstarter wie Dibenzoylperoxid (BPO) aus Styrol (oben) und aus Di-*tert*-butylperoxid (DTBO) mit Ethylbenzol bzw. Cumol (unten) und das anschließende Abfangen der entstandenen C-Radikale mit TEMPO.

mischung anwesende Nitroxidradikal abgefangen wird. Die populärsten Wege verlaufen über die Generierung eines Kohlenstoff-Radikals aus Styrolen durch Radikalstarter wie z.B. Dibenzoylperoxid (BPO).^[57] Diese Route resultiert meist in relativ geringen Ausbeuten des Alkoxyamins von 30-40% und unter dem Auftreten von zahlreichen Nebenprodukten.^[28] Ein weiterer Weg ist die Generierung des Radikals aus Ethylbenzolderivaten mit Di-*tert*-butylperoxid^[58,59] (DTBO), was in höheren Ausbeuten von 80-90% zu den entsprechenden Alkoxyaminen führt (Schema 2.10). Zusätzlich zur thermischen Generierung von Radikalen wurde die photochemische Generierung von Kohlenstoff-Radikalen mittels DTBO bei 300 nm genutzt, um auch thermisch instabile Alkoxyamine herzustellen. So kann z.B. das in Schema 2.10 gezeigte Cumylderivat in hohen Ausbeuten (>90%) photochemisch hergestellt werden.^[60]

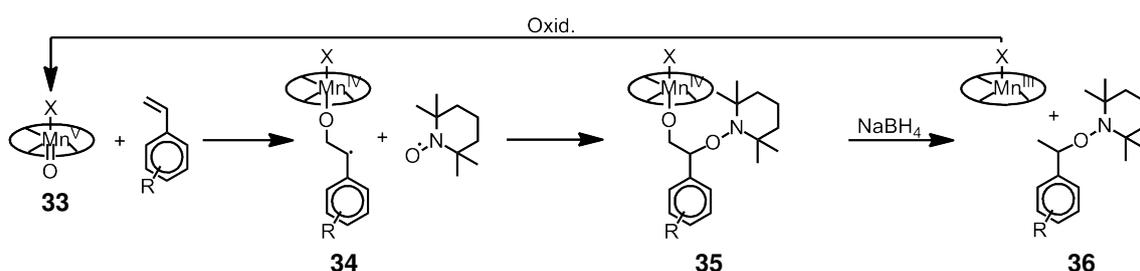
Die Nutzung einer von *Matyjaszewski et al.* entwickelten Atom-Transfer-Radikal-Additionsreaktion (ATRA-Reaktion) ist ebenfalls zu nennen.^[17] Diese milde Methode wird für die Generierung von Kohlenstoff-Radikalen in aktivierten Positionen wie Benzyl-, Allyl- oder α -Position einer Carbonylverbindung aus Alkyljodiden -bromiden und -chloriden genutzt.^[29,61-63] Dazu wird ein Cu(I)-Salz mithilfe eines Liganden wie N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) oder Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me₆-TREN) in Lösung gebracht. Über einen SET-Prozess entsteht eine Cu(II)-Spezies und ein Kohlenstoff-Radikal, welches durch in der Lösung vorhandenes Nitroxidradikal abgefangen wird (Schema 2.11). Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit von stöchiometrischen Mengen an Kupfersalzen, was diese Methode insbesondere für die industrielle Darstellung uninteressant macht.^[64]

Eine weitere sehr milde Methode Alkoxyamine darzustellen ist die Reaktion von Styrol-Derivaten mit einem Mn(III)-Komplex bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels in Gegen-



Schema 2.11: ATRA-Reaktion zur Darstellung von Alkoxyaminen: Erzeugung eines C-Radikals durch SET auf eine Cu(I)-Spezies in einer aktivierten α -Carbonyl-Position und Abfangen des entstehenden C-Radikals mit TEMPO.

wart eines Nitroxidradikals (Abb. 2.12).^[65–67] Als reaktive Spezies bei dieser Reaktion wurde ein Mangan(V)-Komplex identifiziert.^[68] Der Mechanismus wird kontrovers diskutiert.^[66,68,69] Offensichtlich spielen bei der Mn(Salen)-Katalyse die jeweils verwendeten Reaktionsbedingungen eine wesentliche Rolle.^[68] Die Reaktion des Mn(Salen)-Komplexes mit dem Styrolderivat in Gegenwart eines Nitroxidradikals unter der Bildung der Alkoxyamin-Mangan-Verbindung **35** spricht für die Ausbildung des Kohlenstoff-Radikals **34** (Schema 2.12). Die durch Reaktion von **34** mit dem Nitroxidradikal entstehende Mn-Oxo-Verbindung **35** wird mit NaBH₄ reduziert und setzt das Alkoxyamin und den Mn(III)-Komplex frei. Die Reoxidation des Mn(III)-Komplexes zum aktiven Mn(V)-Komplex **33** findet durch Luft-sauerstoff oder mit Unterstützung eines milden Oxidationsmittels wie DTBO statt. Neben Mn(Salen)-Komplexen wurde auch Mn(OAc)₃, wenn auch in stöchiometrischen Mengen, erfolgreich für die Darstellung von Alkoxyaminen genutzt.^[70] Diese Methode wurde von *Thiessen und Wolff*^[71] weiterentwickelt und so ein Verfahren erschlossen, welches mit katalytischen Mengen Mn(OAc)₃ durch die Nutzung des kostengünstigen Oxidationsmittels KMnO₄ auskommt. Für die Darstellung von Alkoxyaminen habe ich mich für die Mn(Salen)-Katalyse entschieden. Der Grund ist die einfache Zugänglichkeit der Katalysatoren, die einfache Durchführung der Reaktion und die hohe Toleranz der Reaktion gegenüber einer großen Anzahl funktioneller Gruppen. Aufgrund des recht ho-



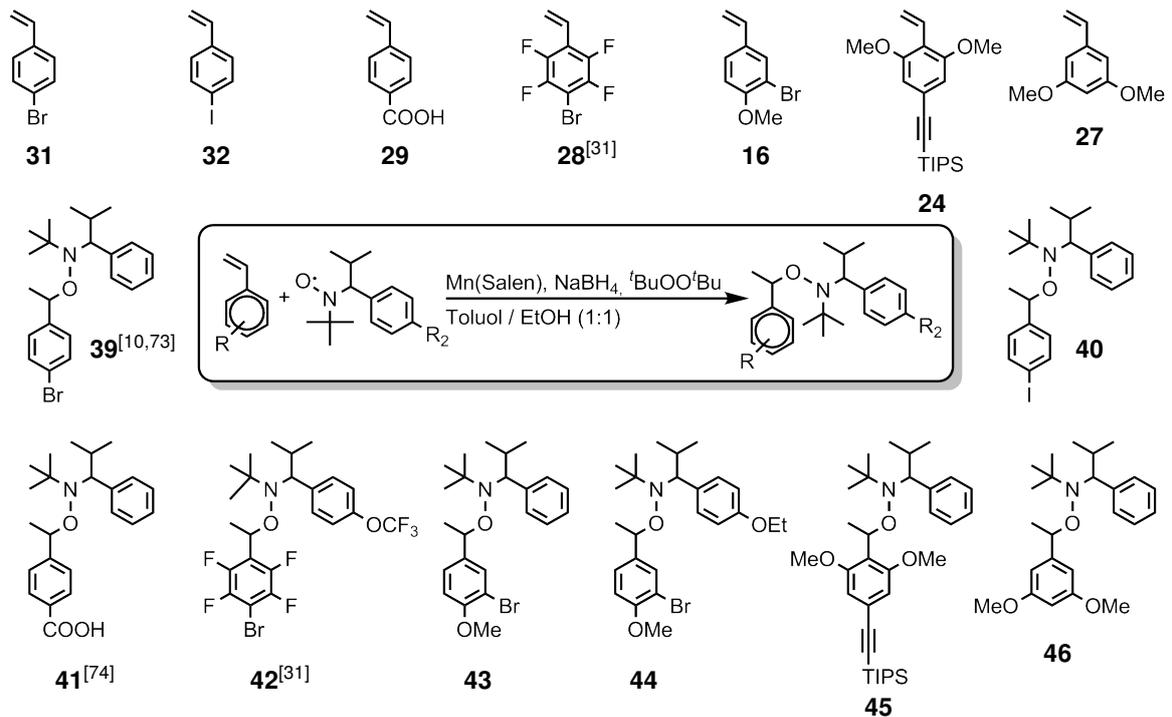
Schema 2.12: Mn(Salen)-vermittelte Darstellung von Alkoxyaminen durch Reaktion mit einem Styrolderivat und einem Nitroxidradikal. Anschließende Reduktion setzt das Alkoxyamin frei.

hen Preises des Jacobsen-Katalysators (**37**, 38 €/g)^[50] habe ich mich für die Verwendung des kostengünstigeren Mangan-Salen-Komplexes **38** (≤ 10 €/g) entschieden. N,N'-

Bis(salicyliden)ethylendiamin (Salen) wurde durch Kondensation von 2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und Ethylendiamin in guten Ausbeuten von $\geq 95\%$ hergestellt. Die Synthese vom Mn(Salen)Cl-Komplex **38** ist literaturbekannt^[66,72] und die von mir erzielte Ausbeute lag bei 65%. Bei der Alkoxyaminsynthese unter Verwendung des Mn(Salen)-Katalysators **38** in Toluol/EtOH wurden Ausbeuten von bis zu 86% erreicht.

2.4 Die hergestellten Alkoxyamin-Initiatoren

Mit der Darstellung der im Kapitel 2.2.1 beschriebenen funktionalisierten Styrole wurde der Grundstein für die Alkoxyamindarstellung gelegt. Bereits während meiner Diplomarbeit^[10] wurde erkannt, dass die Derivatisierung der Initiatoren mit Protonen-tragenden Substituenten für die Polymeranalytik von großem Vorteil ist. Ein solcher Substituent sollte Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung erzeugen, welche für eine basislinienseparierte Integration der Signale dieses Substituenten und den Signalen der restlichen Protonen des Alkoxyamins und den Signalen der für Polystyrol typischen Protonen herangezogen werden können. Um eine solche Funktionalisierung der Alkoxyamine zu erreichen wurden zwei Vorgehensweisen (Strategien) verfolgt. Zum einen die Nutzung substituierter Styrole für die Mn(Salen)-katalysierten Darstellung der Alkoxyamine (Strategie I) und zum anderen die nachträgliche Funktionalisierung von bereits hergestellten Alkoxyaminen (Strategie II). Unter Einsatz der hergestellten Styrolderivate, wurden durch Mn(Salen)-Katalyse die in Schema 2.13 abgebildeten Initiatoren hergestellt. Die Identifikation der Alkoxyamine erfolgte vorwiegend durch NMR-Spektroskopie. Die Auswertung der NMR-Spektren ist nicht trivial. Alle in Schema 2.13 gezeigten Initiatoren haben ein TIPNO-Segment. Dadurch unterscheiden sich die Resonanzen der entsprechenden Protonen des TIPNO-Segments in den jeweiligen Alkoxyaminen, vorausgesetzt es handelt sich nicht um ein am Phenylring substituiertes TIPNO-Segment, lediglich geringfügig in der chemischen Verschiebung. Des Weiteren besitzen alle von mir hergestellten Initiatoren wegen des TIPNO-Segmentes zwei Chiralitätszentren. Das führt jeweils zu einem Gemisch aus zwei Diastereomeren, was zu zwei Signalsätzen im NMR-Spektrum führt. Aufgrund des Chiralitätszentrums im TIPNO-Segment sind die Methylgruppen der Isopropylgruppe diastereotop. Das führt zu zwei Resonanzen für die Methylprotonen der Isopropylgruppe für jedes Diastereomer.^[75] Am Beispiel des *meta*-Dimethoxy-Initiators **46** soll die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale verdeutlicht werden (Abb. 2.8). Das Diastereomer mit dem größeren Stoffmengenanteil im Diastereomergemisch wird im Folgenden als Haupt-Diastereomer und das mit dem geringeren Stoffmengenanteil im Diastereomergemisch als Minder-



Schema 2.13: Darstellung der Alkoxyamin-Initiatoren aus funktionalisierten Styrolderivaten mittels Mn(Salen)-Katalyse (Strategie I).

Diastereomer bezeichnet. Die Resonanzen des Minder-Diastereomers sind mit einem „ ‘ “ an dem entsprechenden Buchstaben oder der entsprechenden Ziffer gekennzeichnet. Die Zuordnung der Resonanzen zu dem entsprechenden Diastereomer erfolgte mit Hilfe eines H,H-COSY Experiments.

Die Signale der Methylprotonen **g** der Isopropylgruppe des Haupt-Diastereomers erscheinen als zwei Dubletts und haben eine chemische Verschiebung von 0.24 ppm und 0.98 ppm. Den Methylprotonen **g**’ der Isopropylgruppe des Minder-Diastereomers (Abb. 2.8) sind die beiden Dubletts bei 0.53 ppm und 1.28 ppm zuzuordnen. Das Singulett bei 1.03 ppm wird den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe des Haupt-Diastereomers, den Protonen **h**, und das zweite Singulett bei 0.81 ppm den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe des Minder-Diastereomers, den Protonen **h**’, zugeordnet. Die Resonanzen für das an das tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe gebundene Proton erscheinen für das Haupt-Diastereomer (Proton **f**) bei 1.49 ppm und für das Minder-Diastereomer (Proton **f**’) bei 2.31 ppm jeweils in Form eines Dubletts von Septetts. Das Proton α -ständig zum Stickstoffatom erzeugt das Dublett bei 3.31 ppm für das Haupt-Diastereomer (Proton **e**) und das Dublett bei 3.40 ppm für das Minder-Diastereomer (Proton **e**’). Das Proton α -ständig zum Sauerstoffatom erzeugt zwei Quartetts (Protonen **j** und **j**’), welche sich bei

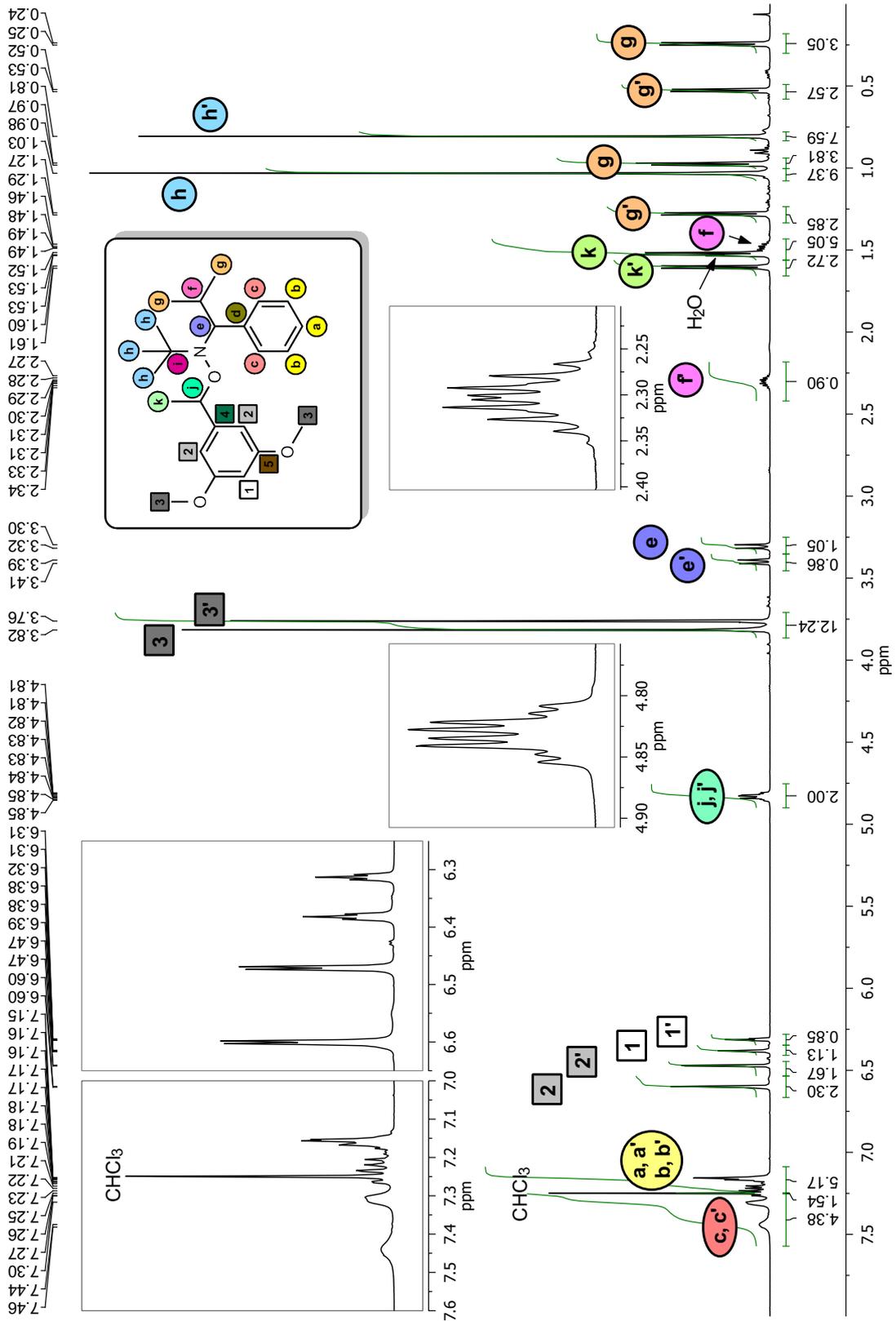


Abbildung 2.8: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale vom *meta*-Dimethoxy-Initiator 46. $^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 500 MHz, rt, „'“ = Minder-Diastereomer.

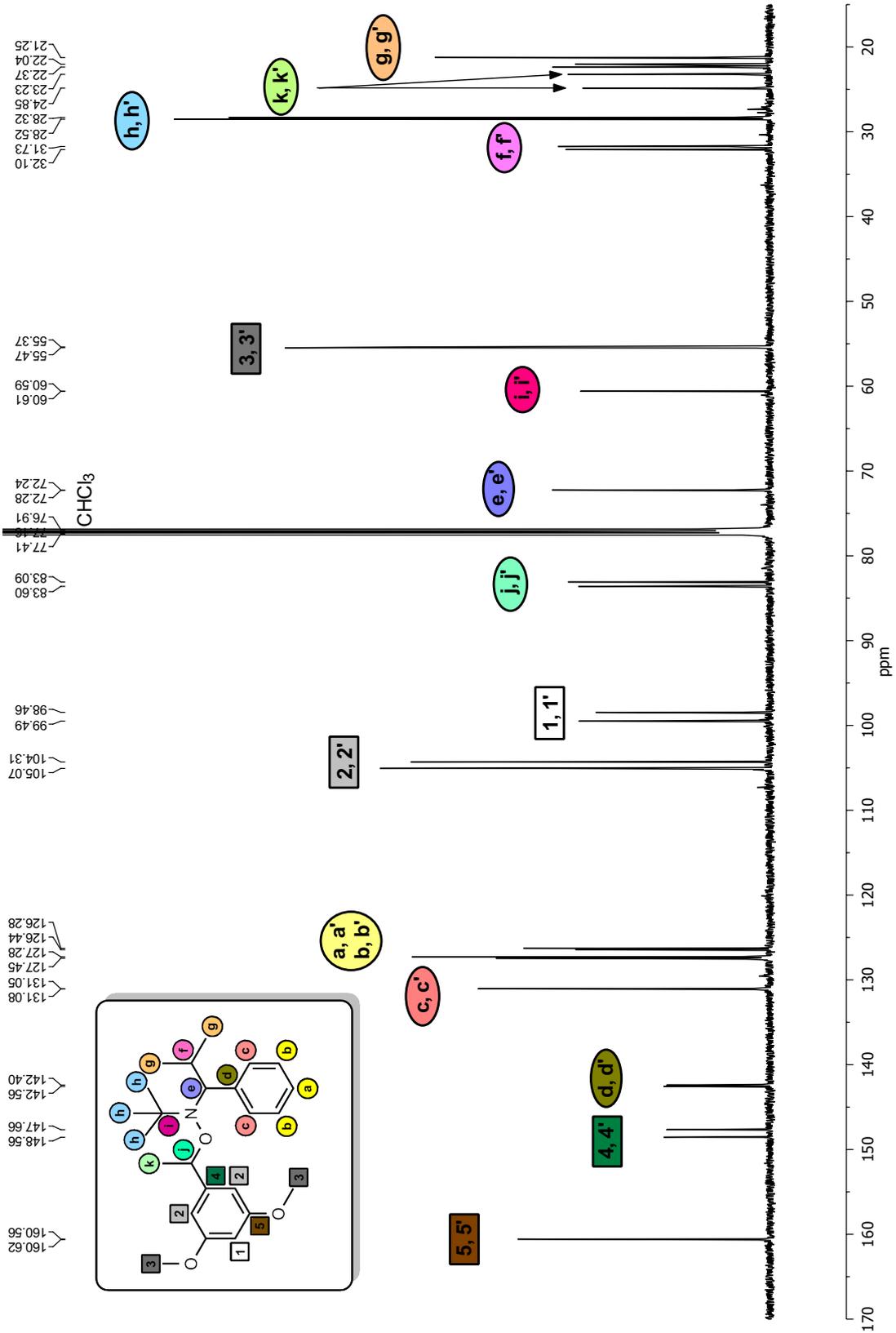


Abbildung 2.9: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale vom *meta*-Dimethoxy-Initiator 46. ^{13}C -NMR: CDCl_3 , 126 MHz, rt, „, '“ = Minder-Diastereomer.

einer chemischen Verschiebung von 4.83 ppm überlagern. Die Methylprotonen des Styrol-Segments des Haupt-Diastereomers **k** erzeugen das Dublett bei 1.60 ppm und die Methylprotonen des Styrol-Segments des Minder-Diastereomers **k'** das Dublett bei 1.52 ppm. Die Resonanzen der Aryl-Protonen **a**, **a'**, **b**, **b'**, **c** und **c'** des Benzolrings des TIPNO-Segments erzeugen Signale im Bereich von 7.15-7.46 ppm. Auffallend bei diesen Resonanzen ist die starke Verbreiterung der Signale der *ortho*-ständigen Aryl-Protonen **c** und **c'** bei 7.46 ppm und 7.44 ppm. Die Verbleibenden Signale des Styrol-Segments sind vergleichsweise leicht zuzuordnen. Die Resonanz des Ar-H zwischen den beiden Methoxygruppen bei 6.38 ppm für das Haupt-Diastereomer (**1**) und 6.31 ppm für das Minder-Diastereomer (**1'**) zeigt für jedes Diastereomer ein Triplet mit sehr kleinen Kopplungskonstanten einer 4J -Kopplung. Das Dublett bei 6.47 ppm wird dem Signal des Ar-H *ortho* zu beiden Methoxygruppen des Minder-Diastereomers (**2'**) und das Dublett bei 6.60 ppm dem Signal des Ar-H *ortho* zu beiden Methoxygruppen des Haupt-Diastereomers (**2**) zugeordnet. Die Aufspaltung der Signale von **2** und **2'** resultiert aus der 4J -Kopplung zum Ar-H zwischen den Methoxygruppen **1** und **1'**. Als letztes ist noch das Singulett bei 3.76 ppm den Methoxy-Protonen **3'** des Minder-Diastereomers und das Singulett bei 3.82 ppm den Methoxy-Protonen **3** des Haupt-Diastereomers zuzuordnen. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen (Abb. 2.9) wurde unter Zuhilfenahme der HMQC- und HMBC-Spektren durchgeführt. Wie bereits bei der ^1H -NMR-Zuordnung beschrieben, erzeugt das Gemisch der beiden Diastereomere im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Überlagerung zweier Signalsets. Eine Zuordnung der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums zu den einzelnen Diastereomeren ist aufgrund der geringen Auflösung des HMQC-Experiments nicht zweifelsfrei möglich. Wie oben bei der Diskussion der ^1H -NMR-Zuordnung beschrieben, sind die Methylgruppen der Isopropylgruppe diastereotop. Dadurch wird erwartet, dass sie pro Diastereomer für die Signale der Protonen **g** und **g'** der Methylgruppen der Isopropylgruppe jeweils zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, also insgesamt vier Signale für das Gemisch der Diastereomere erzeugen. Tatsächlich sind nur drei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen. Da das Signal bei 21.3 ppm eine deutlich höhere Intensität als die beiden anderen Signale bei 22.0 ppm und 22.4 ppm aufweist sowie eine Verbreiterung zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um zwei sich überlagernde Signale handelt.

Das Signalmuster sowie die chemische Verschiebung der TIPNO-Segmente der Initiatoren **39** - **46** unterscheidet sich im allgemeinen nur geringfügig, weshalb die für den *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** getroffene Signalzuordnung (Abb. 2.8 und 2.9) als allgemeingültig für TIPNO-Alkoxyamine angesehen wird. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden le-

diglich auffallende Abweichungen der chemischen Verschiebung der Signale des TIPNO-Segments und die für den jeweiligen Initiator typischen Resonanzen des Styrol-Segments diskutiert.

Der Brom-Initiator **39** wurde bereits während meiner Diplomarbeit hergestellt und vollständig charakterisiert.^[10] Auch wurde die Darstellung des Brom-Initiators **39** von *Kaul et al.*^[73] publiziert. Der stark viskos flüssige Aggregatzustand dieses Initiators stellte sich als unvorteilhaft beim Abwiegen heraus. Um einen Initiator in einem festen Aggregatzustand zu erhalten, wurde der Versuch unternommen den Initiator mit einer Iod- anstelle einer Bromfunktion herzustellen. Zusätzlich zur Verbesserung der Einwaage bei Polymerisationen, sollte der Initiator im festen Aggregatzustand vorliegen, würde die Iodfunktion auch eine bessere Eignung des Initiators als Kupplungspartner in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung nach sich ziehen. Der Iod-Initiator **40** ist in der Literatur nicht beschrieben.^[76] Die Synthese erfolgte nach Strategie I unter Standardbedingungen (Schema 2.13) und der Initiator wurde in einer Ausbeute von 64% isoliert. Die Identifikation erfolgte durch ¹H-, ¹³C- und 2D-NMR-Spektroskopie sowie durch ESI-Massenspektrometrie. Leider ist der Aggregatzustand des Iod-Initiators **40** nicht, wie erhofft, fest sondern ebenfalls stark viskos flüssig. Da bereits Bedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Brom-Initiators **39** ermittelt wurden (siehe Kapitel 2.5 auf S. 68) ist kein großer Mehrwert für die Nutzung des Iod-Initiators **40** gegenüber dem Brom-Initiator **39** zu erkennen. Deshalb wurde eine Optimierung der Darstellung des Iod-Initiators **40** nicht verfolgt.

Eine weitere Möglichkeit, einen Initiator im festen Aggregatzustand zu erhalten, bietet die Darstellung des Carbonsäure-Initiators **41**. Die Synthese erfolgte aus 4-Vinylbenzoesäure (**29**), welche aus 4-Bromstyrol (**31**) durch Halogen-Metallaustausch mit *n*-Butyllithium und Abfangen der lithiierten Spezies mit CO₂ hergestellt wurde (Kap. 2.2.2). In der Literatur ist der Carbonsäure-Initiator **41** nur in einer Publikation von *Thiessen et al.*^[74] vertreten und wurde aus 4-(1-Bromethyl)benzoesäure hergestellt. Die Identifikation erfolgte in der Literaturvorschrift durch ¹H-NMR-Spektroskopie jedoch ohne eine Angabe zur Zuordnung der Signale. Der Aggregatzustand wird in der Vorschrift als „ölig“ beschrieben. Der erste von mir durchgeführte Versuch den Carbonsäure-Initiator **41** darzustellen, erfolgte mittels Mn(Salen)-Katalyse mit Reaktionsbedingungen analog zu der Synthese des Brom-Initiators **39** in Toluol und EtOH als Lösungsmittel. Die Isolation des Carbonsäure-Initiators **41** gestaltete sich schwierig. Es wurde versucht das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Et₂O als Eluent mit einem Gradienten 10:1→1:1 aufzutrennen, und den Carbonsäure-Initiator **41** als zweite eluierende Verbindung zu isolieren. Die Ausbeute betrug lediglich 29% und die Verbindung war

durch 6 Mol% 4-Vinylbenzoesäure (**29**) und weitere nicht identifizierte Verbindungen verunreinigt. Erfreulich an diesem ersten Versuch war, dass **41** als schwach orangefarbenes Pulver anfiel und somit das Ziel eines festen Initiators erreicht war. Es fiel auf, dass sich der Carbonsäure-Initiator **41** nicht in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeCN und nur sehr schwer in MeOH und $i\text{PrOH}$ löst. Sehr gut löst sich der Carbonsäure-Initiator **41** in etherischen Lösungsmitteln wie THF, Et_2O und Methyl-*tert*-butylether (MTBE). Mit diesem Wissen wurde ein weiterer Versuch der Darstellung in MTBE/EtOH unternommen. Bei diesem Versuch erfolgte die Zugabe von Lösungen bei der Aufarbeitung unter Wasserkühlung und Eiseinsatz. Die Ausbeute an Carbonsäure-Initiator **41** betrug $\sim 61\%$. Auch hierbei wurde lediglich verunreinigter Carbonsäure-Initiator **41** erhalten, was ein Vergleich der Dünnschichtchromatogramme mit denen aus dem vorherigen Versuch zeigte. Um **41** in Reinform zu erhalten, wurde der verunreinigte Initiator in Et_2O gelöst und mit K_2CO_3 -Lösung gewaschen. Der an der Phasengrenze gebildete Feststoff wurde, nachdem die wässrige Phase abdekantiert worden war, abfiltriert und in einer Mischung aus Et_2O und 4M-HCl_{aq} aufgenommen. Phasentrennung und Entfernen des Et_2O ließ eine Mischung aus Carbonsäure-Initiator **41**, Styrol **29** und einem Dimer aus den durch Bindungshomolyse entstehenden Alkylradikalen durch Radikal-Radikal-Rekombination im Verhältnis von 2:6:23 zurück. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass trotz Kühlen der Lösungen in einem Wasserbad und unter Eiseinsatz bei den pH-Änderungen Bindungshomolyse in signifikantem Maße statt fand. Erfreulicherweise kristallisierte aus der abdekantierten wässrigen Phase nach vier Tagen der Carbonsäure-Initiator **41** in Reinform aus. Nach Filtration, Waschen des farblosen Feststoffs mit Wasser und Trocknen im Hochvakuum betrug die Ausbeute des Carbonsäure-Initiators **41** 8%. Die Identifikation erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie. Interessanterweise ist es *Thiessen et al.*^[74] gelungen den Carbonsäure-Initiator **41** in deuteriertem Chloroform zu lösen und ^1H -NMR-spektroskopisch zu vermessen. Mir gelang die Aufnahme eines NMR-Spektrums, aufgrund der schlechten Löslichkeit des Carbonsäure-Initiators **41** in nicht etherischen Lösungsmitteln (siehe oben), nur in deuteriertem THF. Um den hohen Anteil an Radikal-Radikal-Rekombinationsprodukt im Rückstand der Etherphase und die damit offensichtliche Temperatursensibilität zu erklären, muss man den Einfluss von Änderungen am Alkoxyamin-Grundgerüst auf die C-ON-Bindungshomolyse verstehen (*Exkurs* „Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse“).

Exkurs:**Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse**

In den letzten 20 Jahren wurde intensiv an dem Einfluss verschiedener Effekte auf die Bindungshomolyse von Alkoxyaminen geforscht. *Fischer*^[23] und *Marque*^[63,77] zeigten, dass es sich, aufgrund der C-ON-Bindungsverlängerung und der Abflachung der Anordnung der Substituenten um das C- und N-Atom, bei der Bindungshomolyse von Alkoxyaminen um eine Reaktion mit mindestens einem Übergangszustand handelt. In Anlehnung an das Hammond-Postulat handelt es sich somit bei der Bindungshomolyse von Alkoxyaminen, einer endothermen Reaktion, um eine Reaktion mit einem späten Übergangszustand. Für die exotherme Rückreaktion, die Rekombination des Alkyl- und des Nitroxidradikals zum Alkoxyamin, gilt im Umkehrschluss ein früher Übergangszustand.

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (2.1)$$

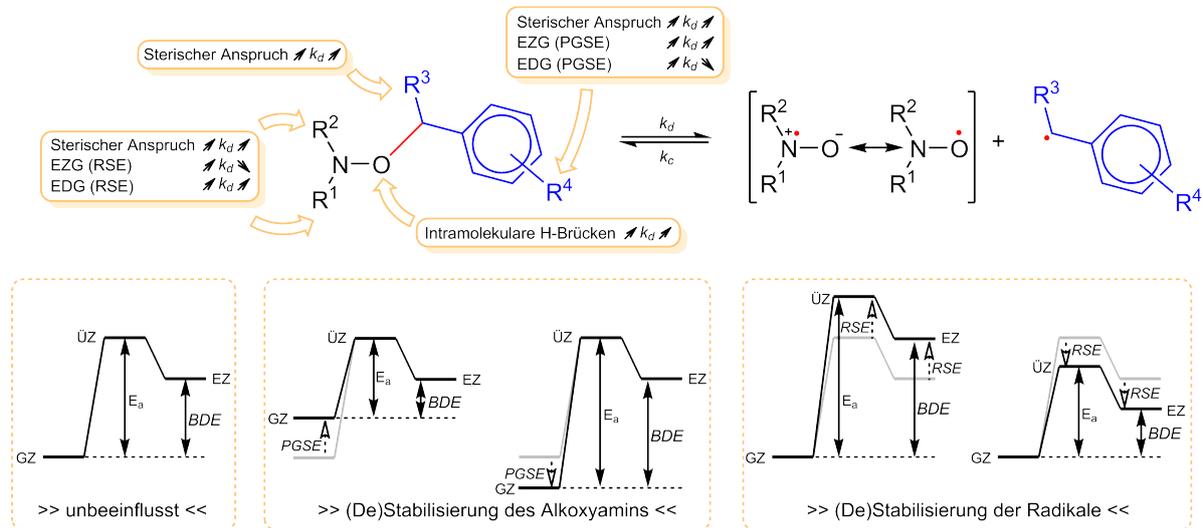
Da die Energiebarriere, welche überwunden werden muss um den oben erwähnten Übergangszustand zu durchlaufen, jedoch sehr klein ausfällt^[23,77] kann im Fall einer Bindungshomolysereaktion die Bindungsdissoziationsenergie \approx Aktivierungsenergie gesetzt werden. Damit ergibt sich für ein Alkoxyamin, unter Zuhilfenahme der Arrhenius-Gleichung (2.1), beim Absenken der BDE_{C-ON} eine erhöhte Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation k_d . Eine Stabilisierung des späten Übergangszustands bei der Bindungshomolyse führt zu einer Absenkung der BDE_{C-ON} . Um den Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Bindungsdissoziationsenergie (BDE_{C-ON}) detaillierter zu erklären, muss man sich verständlich machen, dass sich die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) bei einer homolytischen Bindungsspaltung aus der Radikal-Stabilisierungsenergie (RSE) und der Grundzustand-Stabilisierungsenergie (GSE) zusammensetzt.^[78]

$$GSE = SGSE + PGSE \quad (2.2)$$

$$\Delta BDE = RSE - PGSE \quad \text{für} \quad SGSE \approx 0 \quad (2.3)$$

Somit geht mit dem Anbringen von Substituenten an die homolytisch zu spaltende Verbindung die Änderung der Bindungsdissoziationsenergie (ΔBDE) aus der Kombination von RSE und GSE hervor. Die, insbesondere bei Benzylderivaten häufig gemachte Annahme, dass der Einfluss von am aromatischen Teil angebrachten Substituenten auf die

GSE sehr viel kleiner ist als auf die RSE und somit vernachlässigt werden kann, wurde von *Nau et al.* in Frage gestellt.^[78] Laut *Nau et al.* setzt sich die GSE aus der sterischen Grundzustands-Stabilisierungsenergie (SGSE) und der polaren Grundzustands-Stabilisierungsenergie (PGSE) zusammen [Gleichung (2.2)]. Lediglich der sterische Einfluss der am Aromaten angebrachten Substituenten ist nach *Nau et al.* vernachlässigbar klein.^[78] Insgesamt spielt der PGSE bei der Betrachtung von ΔBDE unterschiedlicher ho-



Schema 2.14: Einflüsse durch Elektronen-ziehende Gruppen (EZG) und Elektronen-donierende Gruppen (EDG) auf die C-ON-Bindungshomolyse von Alkoxyaminen (Oben links) sowie auf die Radikal-Rekombination (Oben rechts). Unten: Einflüsse durch die polare Grundzustands-Stabilisierungsenergie (PGSE) auf den Grundzustand (GZ), durch die Radikal-Stabilisierungsenergie (RSE) auf den Übergangszustand (ÜZ) und den Endzustand (EZ). Abbildungen angelehnt an die Artikel von *Bertin et al.*,^[79,80] *Nau et al.*^[78] und *Marque et al.*^[81]

molytisch zu spaltenden Verbindungen, bei denen durch Bindungshomolyse Radikale in benzylicher Position entstehen, eine wichtige Rolle [Gleichung (2.3)].^[26,78,79,81] Damit lassen sich die Stabilisation der freiwerdenden Radikale, die Polarität der Substituenten am Alkyl-Segment und der sterische Anspruch um die C-ON-Funktion als Haupteinflussnehmer auf die BDE_{C-ON} identifizieren.^[77] Die wichtigsten Einflüsse unterschiedlicher Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation k_d ^[80] und somit der Einfluss der PGSE und RSE auf die BDE_{C-ON} sind in Schema 2.14 zusammengefasst. Erläuternd zu Abb. 2.14 ergeben sich folgende Faustregeln:

- Eine Stabilisierung des Alkyl- oder Nitroxidradikals bewirkt eine Stabilisation des Übergangszustands und somit eine Erhöhung von k_d (via RSE) während eine Stabilisation des Alkoxyamins zu einer Stabilisation des Grundzustands und somit zu einer Erniedrigung von k_d (via PGSE) führt.^[22,26,77,79,82]

- Elektronenziehende Gruppen am Alkyl-Segment destabilisieren das Alkoxyamin und führen so zu einer Erhöhung von k_d (EZG; via PGSE).^[24,79,82]
- Elektronendonierende Gruppen am Alkyl-Segment haben einen leicht stabilisierenden Einfluss auf das Alkoxyamin und führen so zu einer Erniedrigung von k_d (EDG; via PGSE).^[77,79,82]
- Elektronenziehende Gruppen am Nitroxid-Segment destabilisieren den Übergangszustand und führen so zu einer Erniedrigung von k_d (EZG; via RSE).^[24,79]
- Elektronendonierende Gruppen am Nitroxid-Segment stabilisieren das Nitroxidradikal und führen somit zu einer Erhöhung von k_d (EDG; via RSE).^[24,26,77,79,82]
- Erhöhter sterischer Anspruch am Alkyl- oder Nitroxid-Segment destabilisiert das Alkoxyamin, stabilisiert das entstehende Alkyl- oder Nitroxidradikal und führt somit zu einer Erhöhung von k_d (sterischer Einfluss).^[79,82]
- Das Vorhandensein von Substituenten an einem zyklischen Nitroxid, als auch die im Kapitel 2.1 auf Seite 18 beschriebene Änderung der Ringgröße, beeinflussen k_d auffallend stark durch ihren Einfluss auf die BDE_{C-ON} im Alkoxyamin (via RSE).^[20,21,77,82]
- Intramolekulare H-Brücken, welche die Nitroxyl-Funktion mit einbeziehen, stabilisieren das Nitroxidradikal und somit auch den Übergangszustand.^[82,83] Das führt zu einer Erhöhung von k_d .

Neben den eben beschriebenen gibt es noch weitere Faktoren,^[80] welche einen Einfluss auf die Bindungsdissoziationsenergie haben. Alle aufzuzählen würde den Rahmen dieses Exkurses sprengen und die hier nicht erwähnten Faktoren spielen im Kontext dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle.

Wie im *Exkurs* „Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse“ beschrieben, wirkt sich die Carbonsäurefunktion am Alkyl-Segment des Initiators **41** förderlich auf die C-ON-Bindungshomolyse aus. Zusätzlich kann man die Hypothese aufstellen, dass bei Neutralisationsprozessen am Carbonsäure-Initiator **41** die Wärme sehr nah an der C-ON-Bindung frei wird und so durch gesteigerte Bindungshomolyse das Entstehen von Alkylradikalen und somit auch das Entstehen des Radikal-Radikal-Rekombinationsprodukts gefördert wird. Eine Kristallzucht für die Röntgenkristallstrukturanalyse war

aufgrund der Temperatursensibilität des Initiators nicht möglich. Während der Kristallisationsexperimente, um einen Einkristall zu erhalten, fand Bindungshomolyse und Radikal-Radikal-Dimerisierung statt. Bei dem Versuch eine Röntgenkristallstrukturanalyse mit den erhaltenen Kristallen durchzuführen konnte, mit großer Ungenauigkeit der Atompositionen, lediglich die Struktur des Radikal-Radikal-Rekombinationsprodukts aus den erhaltenen Strukturdaten errechnet werden.^[84] Die Erkenntnis, dass der Carbonsäure-Initiator **41** äußerst Temperatursensitiv ist, sowie dessen schlechte Löslichkeit in nicht etherischen Lösungsmitteln machen eine Verwendung von **41** unattraktiv.

Neben der Erkenntnis, dass ein Initiator, welcher bei Raumtemperatur in einem festen Aggregatzustand vorliegt, das Abwiegen erleichtert, wurde die Notwendigkeit einer kovalent an den Initiator gebundenen NMR-Sonde deutlich. Wie bereits im Kapitel 2.2.1 kurz erläutert, kommt als geeignete Gruppe für eine NMR-Sonde eine Methoxygruppe in Betracht. Ein erster Versuch einen Initiator mit kovalent gebundener ¹H-NMR-Sonde herzustellen (Abb. 2.6), wurde ausgehend vom Brommethoxy-Styrol **16**, welches 8% **15** enthielt, gemacht. Der Brommethoxy-Initiator **43** wurde durch Mn(Salen)-Katalyse nach Strategie I (Schema 2.13) unter Standardbedingungen hergestellt. Das Isolieren des Initiators mittels Säulenchromatographie gestaltete sich äußerst schwierig, da das Abtrennen einer enthaltenen Verunreinigung ($R_f=0.43$) von dem Brommethoxy-Initiator **43** ($R_f=0.47$), aufgrund der nahe beieinanderliegenden R_f -Werte, nur mit Verlusten an Brommethoxy-Initiator **43** gelang. So konnte der Brommethoxy-Initiator **43** in lediglich 51% Ausbeute gewonnen werden. Die Zusammensetzung der Verunreinigung wurde nicht vollständig ermittelt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verunreinigung enthält Signalmuster, welche für ein TIPNO-Segment typisch sind sowie Signale im Aromatenbereich die zu dem *para*-Methoxy- und *meta*-Brom-Substitutionsmuster passen. Zusätzlich sind zwei Dubletts bei 4.71 ppm und 5.09 ppm mit sehr kleinen Kopplungskonstanten von jeweils 1.3 Hz vorhanden. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die kleine Kopplungskonstante, welche typisch für die geminale Kopplung zweier Protonen einer terminalen Doppelbindung ist, lassen auf eine terminale Doppelbindung schließen. Eine Betrachtung der Integralverhältnisse lässt den Schluss zu, dass es sich als Hauptkomponente bei der schwer abtrennbaren Verunreinigung um das Alkoxyaminderivat **49** handelt. Bei genauerer Betrachtung des Signalmusters des Alkoxyaminderivats **49** ist auffällig, dass es kein zweites Set an Signalen gibt. Es handelt sich bei Verbindung **49** nicht mehr um ein Gemisch von Diastereomeren, da am zum Sauerstoffatom α -ständigen Kohlenstoffatom kein Chiralitätszentrum vorhanden ist. Dieser Umstand bekräftigt den Schluss, dass es sich um das Alkoxyaminderivat **49** handelt. Ursache für das Entstehen vom Alkoxyaminderivat **49** ist

das Vorhandensein von Anisolderivat **15** (Schema 2.6) in dem als Edukt eingesetzten Styrolerivat **16**. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die Mn(Salen)-Katalyse anscheinend auch für die Alkoxyamindarstellung aus Ethylanisolen einsetzbar ist, jedoch weder mit TIPNO noch mit TEMPO in der Literatur beschrieben ist.^[76]

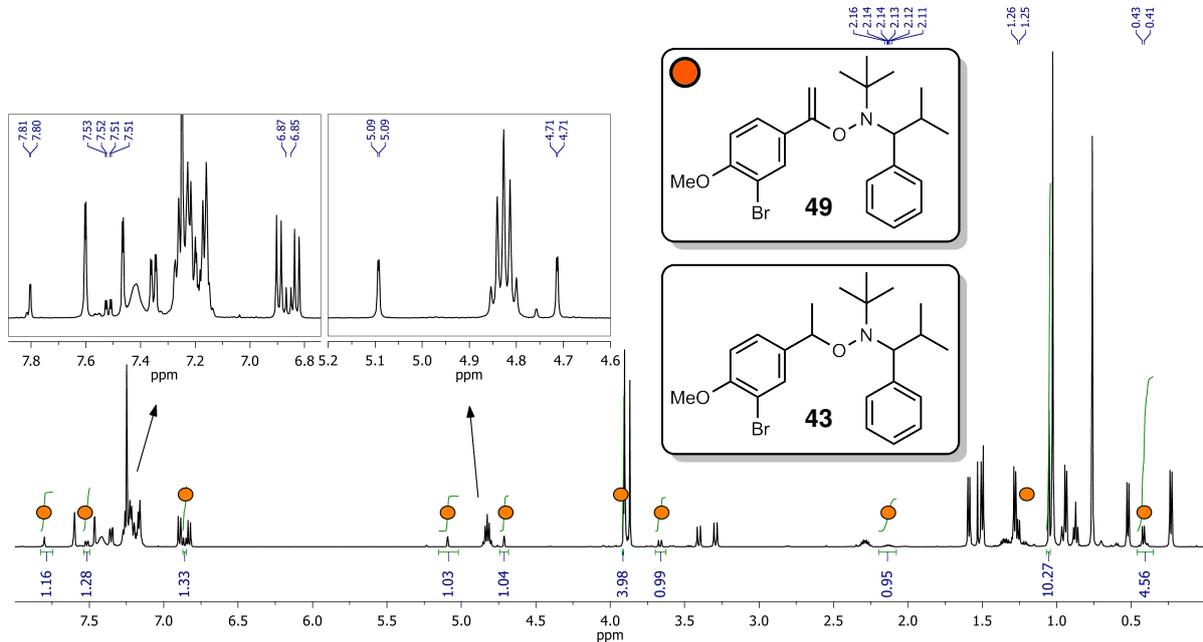


Abbildung 2.10: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, rt) der isolierten Nebenfraktion des Brommethoxy-Initiators **43**. Neben den Signalen des Brommethoxy-Initiators **43** sind deutlich die Resonanzen des als Verunreinigung enthaltenen Alkoxyaminderivats **49** (mit ● hervorgehoben) erkennbar.

Die Identifikation des Brommethoxy-Initiators **43** erfolgte durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Das Vorhandensein der beiden Singulets bei 3.89 und 3.86 ppm im ¹H-NMR-Spektrum mit den zugehörigen beiden Singulets bei 155.71 und 155.22 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum, das für einen *para*- und *meta*-disubstituierten Phenylring typische Signalmuster im ¹H-NMR-Spektrum sowie das für eine Bromfunktion typische Isotopenmuster im Massenspektrum belegen das Vorliegen vom Brommethoxy-Initiator **43** zweifelsfrei. Die chemische Verschiebung der Resonanzen der Methoxyfunktion im ¹H-NMR-Spektrum vom Brommethoxy-Initiator **43** erlaubt eine basislinienseparierte Integration der Signale der Methoxyfunktion (3.9 ppm) und der Signalen des Polymerrückgrats (Bsp. Polystyrol: 1.8, 1.4 ppm) sowie der vinylischen Resonanzen von verbleibendem Monomer (Styrol: 5.2, 5.8, 6.7 ppm). Mit den erhaltenen Daten kann der Polymerisationsgrad P_n , der Anteil an eingebautem Comonomer und die Menge an restlichem Monomer bestimmt werden.

Da der Fehler bei der Integration mit steigendem Polymerisationsgrad wächst, ist die Intensitätserhöhung des Sondensignals durch z.B. symmetrische zweifache Funktionalisierung der Initiatoren wünschenswert. Erreicht wurde dies durch die Verwendung der Styrol-derivate **24** (Schema 2.7) und **27** (Schema 2.8) zur Mn(Salen)-katalysierten Darstellung der entsprechenden Alkoxyamine. Der aus dem Styrol **24** dargestellte *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** verfügt über die erwähnten zwei, symmetrisch angebrachten Methoxyfunktionen und bietet mit der TIPS-geschützten Acetylenfunktion eine Möglichkeit den Initiator oder das Polymer an die Stäbchen anzubringen. Wie im *Exkurs* „Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse“ erwähnt ist zu erwarten, dass sich zum einen durch die Elektronendichte-donierenden Methoxyfunktionen die Geschwindigkeitskonstante k_d verringert und zum anderen durch den erhöhten sterischen Anspruch durch die Methoxyfunktionen k_d vergrößert wird. Der *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** erwies sich als äußerst temperatursensitiv, was auf einen stärkeren Einfluss des sterischen Anspruchs im Vergleich zum Elektronendichte-donierenden Effekt der Methoxyfunktionen hinweist. Die Handhabung des Initiators bei der Aufarbeitung muss unter ständiger Eis- oder Wasserkühlung erfolgen. Um thermischen Stress zu vermeiden, wurden beim Arbeiten mit dem *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** die Lösungsmittel stets mittels Kühlfalle und Temperaturzufuhr durch ein Wasserbad bei rt unter vermindertem Druck entfernt. Bei der Verwendung eines Rotationsverdampfers und einer Wasserbadtemperatur von 40 °C wurden, im Gegensatz zur Verwendung einer Kühlfalle und einem Wasserbad bei rt, in einem Versuch das Radikal-Radikal-Dimer **47** in 67% Ausbeute isoliert. Bei der Betrachtung der NMR-Spektren des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** fallen einige Besonderheiten ins Auge. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2.11) erscheint das Signal der Methoxyprotonen **3** stark verbreitert, während das Signal der Methoxyprotonen **3'** ein scharfes Singulett zeigt. Die Ar-Protonen **2** und **2'** des Styrol-Segments erscheinen ebenfalls leicht verbreitert. Die bereits während der ^1H -NMR-Signalszuordnung vom *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** (Abb. 2.8) erwähnte Verbreiterung der *ortho*-ständigen Ar-H **a** und **a'** des TIPNO-Segments ist hier noch stärker ausgeprägt. Auffällig ist auch, dass der Unterschied der chemischen Verschiebung der Protonen des Styrol-Segments **j** und **j'** (Vgl. Abb. 2.8 und Abb. 2.11) der beiden Diastereomere, im Vergleich mit anderen von mir hergestellten Initiatoren, größer ist. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung kann ein Effekt des erhöhten sterischen Anspruchs der Methoxyfunktionen sein. Insgesamt kann sowohl der größere Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale der Protonen **j** und **j'** als auch die Signalverbreiterungen der Signale der Protonen **a**, **a'**, **2**, **2'** und **3** als Hinweis auf eine eingeschränkte Rotation um die Bindungen O-N, C-ON und C_{Ar} -CON, ausgelöst

durch die angebrachten Methoxyfunktionen, gewertet werden. Weiterhin auffällig ist die Ausbildung einer Schulter im Signal des Ar-Protons **2** bei 6.68 ppm sowie ein zusätzliches Singulett bei 3.84 ppm. Beide Signale können nicht dem *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** zugeordnet werden. Ein Vergleich der genannten Signale des Spektrums mit den Signalen eines Spektrums vom Radikal-Radikal-Dimers **47** identifiziert das Dimer als enthaltene Verunreinigung. Eine Vermeidung der Dimer-Bildung ist durch die bereits erwähnte Temperatursensibilität des *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** und die nötige Handhabung bei Raumtemperatur während der Aufarbeitung nicht möglich. Bei der Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums fällt eine weitere Besonderheit auf. Während Signale für die Methoxygruppen vorhanden sind und die Zuordnung durch ein HMQC-Experiment bestätigt wird, fehlen Signale für die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OMe}$, welche laut Vergleich mit anderen Methoxyfunktion-tragenden Initiatoren (Abb. 2.9) bei ca. 160 ppm zu erwarten sind. Signale von quarternären Kohlenstoffatomen zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum typischerweise Signale geringer Intensität. Es wird vermutet, dass es sich um eine Signalverbreiterung der entsprechenden Signale handelt und die Resonanz dadurch in der Basislinie untergeht. ESI-MS Spektren zeigen Peaks bei $m/z = 566.2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 462.2 ($[\text{2TIPNO}+\text{Na}]^+$), 439.1 ($[\text{2TIPNO}]^+$), 220.1 ($[\text{TIPNO}]^+$) was die Annahme des Vorhandenseins des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** stützt.

Kristallisation des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** aus *i*PrOH durch langsames abdampfen Lassen des Lösungsmittels bei rt über einen Zeitraum von 27 Tagen führte zu nadelförmigen farblosen Kristallen, welche sich zur Anfertigung einer Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten. Der *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** kristallisierte als *RR*-Diastereomer zusammen mit seinem Enantiomer im monoklinen Bravais-Gitter^[85] in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 2.12). Bei der in Abb. 2.12 links abgebildeten Verbindung handelt es sich um das *RR*-Diastereomer des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**. In dem ^1H -NMR-Spektrum des Diastereomerenmischs des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** bestand nach der chromatographischen Isolation ein Diastereomerenverhältnis von Minder- zu Haupt-Diastereomer von 47:53. Das ^1H -NMR-Spektrum des kristallisierten *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** zeigt ein Diastereomerenverhältnis von Minder- zu Haupt-Diastereomer von 10:90. Die Probe für die NMR-spektroskopische Analyse des kristallisierten *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** entstammt dem selben Material, welches auch für die Röntgenkristallstrukturanalyse genutzt wurde. Somit handelt es sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um das *RR*-Diastereomer und sein Enantiomer als Haupt- und das *RS*-Diastereomer und sein Enantiomer als Minder-Diastereomer. Die Kristallisation des Modell-Initiators **54**, dessen Synthese in Kapitel 2.5 auf Seite 68 beschrieben wird, gelang aus MeCN durch langsames abdampfen Lassen des Lösungsmittels bei rt über einen Zeitraum von 14 Tagen und führ-

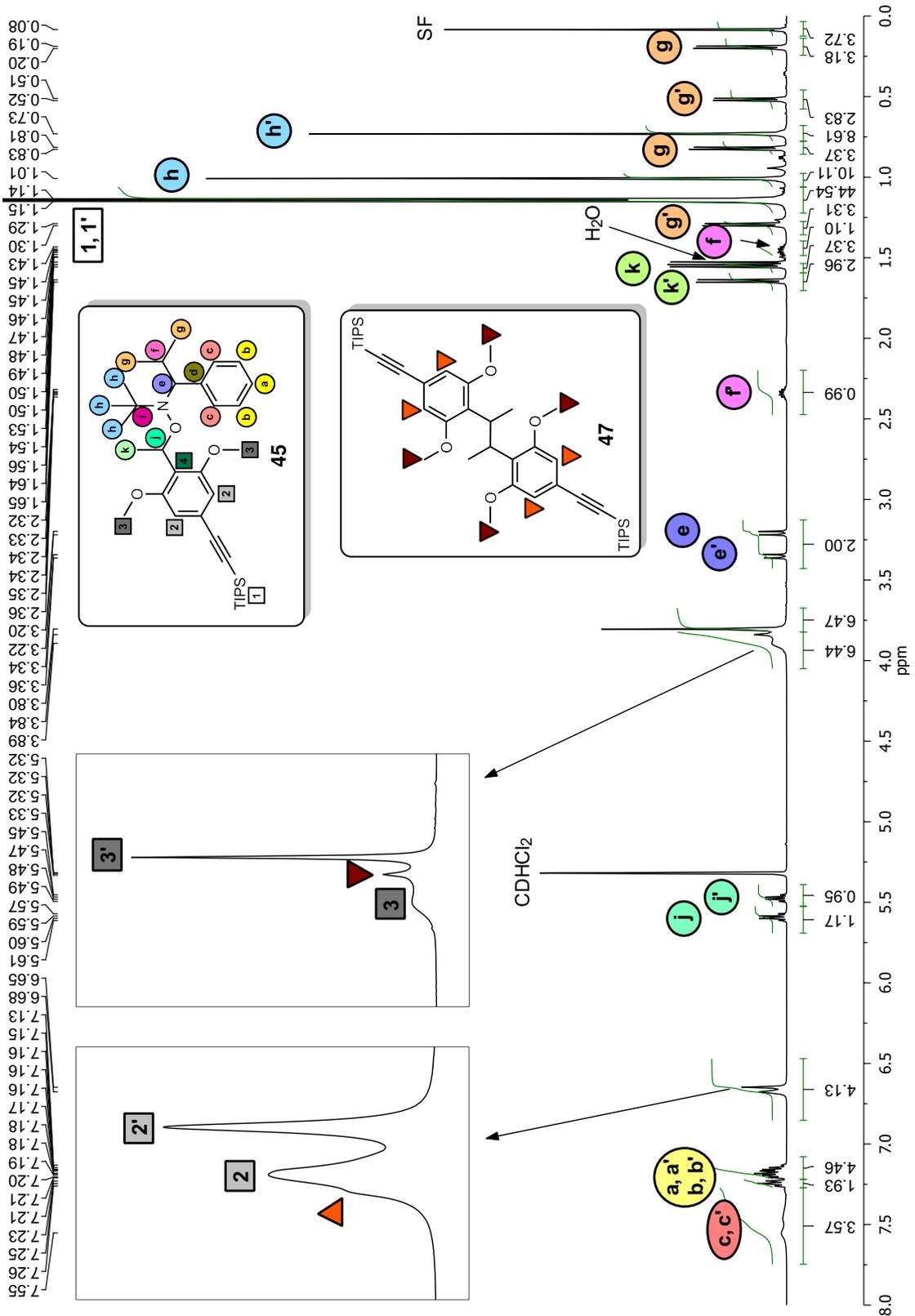


Abbildung 2.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** mit den Resonanzen des als Verunreinigung enthaltenen Radikal-Radikal-Dimers **47**. $^1\text{H-NMR}$: CD_2Cl_2 , 500 MHz, rt, „ \prime “ = Minder-Diastereomer, SF = Schliffwert.

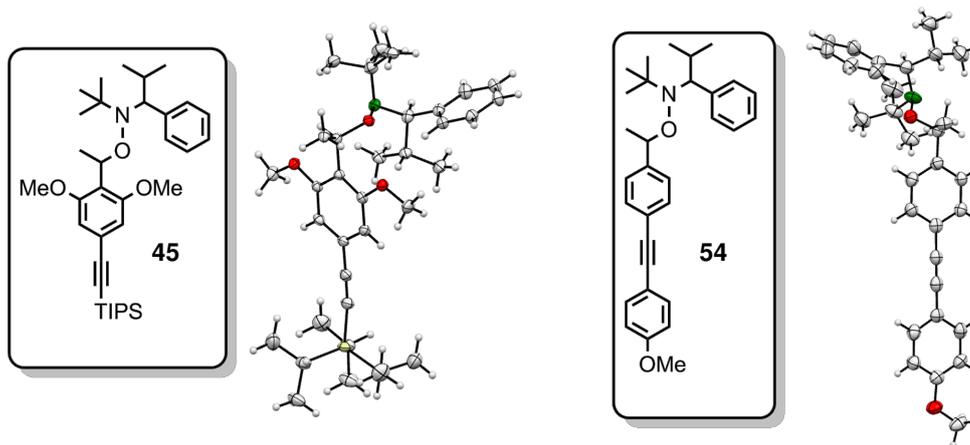


Abbildung 2.12: Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und des Modell-Initiators **54**. Die Kristallisation erfolgte beim *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** aus t PrOH und im Fall des Modell-Initiators **54** aus MeCN. Abgebildet sind links: das *RR*-Isomer des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und rechts: *SR*-Isomer des Modell-Initiators **54**. Die Kristalle enthielten auch die jeweiligen Enantiomere.

te zu farblosen Plättchen. Der Modell-Initiator **54** kristallisierte als *RS*-Diastereomer mit seinem Enantiomer im monoklinen Bravais-Gitter^[85] in der Raumgruppe $P2_1$ (Abb. 2.12). Bei der Kristallisation des Modell-Initiators **54** kam es bei dem *RS*-Isomer zu Fehlordnungen im Kristallgitter. Somit ist eine absolut verlässliche Aussage über die Struktur nicht möglich und die erhaltenen Daten sind nicht belastbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diastereomerenmischs des Modell-Initiators **54** bestand nach der chromatographischen Isolation ein Diastereomerenverhältnis von Minder-Diastereomer zu Haupt-Diastereomer von 49:52. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des kristallisierten Modell-Initiator **54** zeigt ein Diastereomerenverhältnis von Minder-Diastereomer zu Haupt-Diastereomer von 26:73. Die Probe für die NMR-spektroskopische Analyse des kristallisierten Modell-Initiators **54** entstammt dem selben Material, welches auch für die Röntgenkristallstrukturanalyse genutzt wurde. Jedoch wurden die Kristalle erst nach 22-monatiger Lagerung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und nicht wie im Fall der Kristalle des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**, die unmittelbar nach der Röntgenkristallstrukturanalyse $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurden. Dementsprechend kann keine Aussage über Folgereaktionen während des Lagerzeitraums, wie z.B. Bindungshomolyse und erneute Rekombination was zu einem veränderten Verhältnis von Haupt- zu Minder-Diastereomer geführt haben kann, gemacht werden.

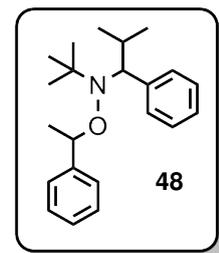


Abbildung 2.13: Das Alkoxyamin TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** mit Styrol als Alkyl- und TIPNO als Nitroxid-Segment.

Braslau et al. sagten für ein Alkoxyamin, bestehend aus Styrol als Alkyl-Segment und TIPNO als Nitroxid-Segment und im folgenden als TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** (Abb. 2.13) bezeichnet, ein RS/SR-Racemat als Hauptkomponente des Diastereomerenmischs voraus und wiesen dieses auch nach.^[86] Sie stellten nach der chromatographischen Isolation des TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** ein Diastereomerenverhältnis des Minder-Diastereomer zum Haupt-Diastereomer von 43:57 fest. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass in den ¹H-NMR-Spektren ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen **e** des TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** mit den Signalen der Protonen **e** des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** sowie des Modell-Initiators **54** einen „vertauschten“ Diastereomerenüberschuss zeigt. Im Klartext bedeutet dies, im ¹H-NMR-Spektrum des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** erzeugen die Protonen **e** ein Signal bei 3.29 ppm (RR/SS) und die Protonen **e'** ein Signal bei 3.41 ppm (RS/SR). Im ¹H-NMR-Spektrum des Modell-Initiators **54** erzeugen die Protonen **e** ein Signal bei 3.21 ppm (RS/SR) und die Protonen **e'** ein Signal bei 3.35 ppm (RR/SS). Im ¹H-NMR-Spektrum des TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** erzeugen die Protonen **e** ein Signal bei 3.41 ppm (RS/SR) und die Protonen **e'** ein Signal bei 3.29 ppm (RR/SS). Somit entspricht in den ¹H-NMR-Spektren das Signal der Protonen **e** des TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** dem Signal der Protonen **e'** der Initiatoren **45** und **54**. Nach chromatographischer Anreicherung des Haupt-Diastereomers des TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** erfolgte die Kristallisation als RS/SR-Racemat. Eine Anreicherung des Minder-Diastereomers wurde in der Mutterlauge ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[86] Eine weitere Kristallstruktur eines Alkoxyamins mit TIPNO als Nitroxid-Segment konnte von *Butcher et al.* erhalten werden. Ihnen gelang es, den Brom-Initiator **39** zu Kristallisieren und eine Röntgenkristallstrukturanalyse des Initiators, mit Fehlordnungen des Brom-Atoms über zwei Positionen, anzufertigen.^[87] Die Herstellung des Brom-Initiators **39** erfolgte nach einer Vorschrift von *Kaul et al.* und die Kristallisation des Initiators erfolgte ohne Lösungsmittel im Gefrierschrank.^[73,87] Das Diastereomerenverhältnis wird von *Butcher et al.* im Supplement Material^[87] als „nahezu gleich“ beschrieben.^[87]

Interessant, bei einem Vergleich der Alkoxyamine untereinander, sind vor allem die Bindungslängen um die Alkoxyaminfunktion, da diese ein Maß für die Bindungsstärken sind. Der Bindungswinkel $\angle\text{CNC}$ beeinflusst, wie bereits in Kap. 2.1 und im *Exkurs* „Einflüsse des Alkoxyamingerüsts auf die C-ON-Bindungshomolyse“ beschrieben, die $\text{BDE}_{\text{C-ON}}$ auffallend stark. Eine Ausweitung des Bindungswinkels $\angle\text{CON}$ kann auf einen zu hohen sterischen Anspruch des Alkyl- oder Nitroxid-Segments hindeuten. Die $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CO-}$, C-ON- und O-N-Bindungslängen sowie die Größe der Winkel $\angle\text{CON}$ und $\angle\text{CNC}$ sind in den untersuchten Initiatoren **39**, **45**, **48** und **54** vergleichbar (Tab. 2.1). In TEMPO-basierten Alkoxya-

minen^[1,88] haben die Bindungslängen der Bindungen C_{Ar} -CO, C-ON und CO-N sowie die Winkel \sphericalangle CON und \sphericalangle CNC ebenfalls vergleichbare Werte. Der HCNO-Torsionswinkel sollte, um eine Disproportionierung des durch Bindungshomolyse entstehende Nitroxid in das entsprechende Nitron und das Hydroxylamin zu vermeiden, einen Wert möglichst um 180° annehmen. Grund dafür ist die benötigte cisoidale Stellung des Protons **e** zum Sauerstoffatom der Alkoxyaminfunktion, welche für eine Disproportionierung des resultierenden Nitroxids benötigt wird.^[89] Wie eine Betrachtung der HCNO-Torsionswinkel der Initiatoren **45**, **54**, **39** und **48** (Tab. 2.1) ergibt, weisen die Initiatoren eine annähernd transoidale Orientierung der Protonen **e** zu den Sauerstoffatomen der Alkoxyaminfunktionen auf. Bei den

Tabelle 2.1: Vergleich relevanter Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel der Strukturen des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**, des Modell-Initiators **54** und TIPNO-CH(CH₃)Ph **48**^[86] im Kristall.

	45 ^{RR}	45 ^{SS}	54 ^{SR}	54 ^{RS}	39 ^{SR}	39 ^{RS}	48 ^{SR}	48 ^{RS}
<u>Bindungslängen</u>								
C_{Ar} -CO	1,52 Å	1,52 Å	1,50 Å	n.a. ^{a)}	1,52 Å	1,52 Å	1,51 Å	1,54 Å
C-ON	1,45 Å	1,45 Å	1,44 Å	n.a. ^{a)}	1,44 Å	1,44 Å	1,44 Å	1,45 Å
CO-N	1,46 Å	1,46 Å	1,47 Å	n.a. ^{a)}	1,45 Å	1,45 Å	1,47 Å	1,46 Å
<u>Bindungs \sphericalangle</u>								
\sphericalangle CNC	115,3°	115,3°	118,5°	n.a. ^{a)}	116,4°	116,4°	116,0°	117,9°
\sphericalangle CON	113,8°	113,8°	113,4°	n.a. ^{a)}	111,9°	111,9°	111,6°	112,9°
<u>Torsions \sphericalangle</u>								
\sphericalangle HC-NO	-173,7°	173,7°	-166,5°	n.a. ^{a)}	-175,4°	175,4°	-162,5°	162,3°
\sphericalangle C _{Ar} -C _{Ar} -CO	53,5°	-53,5°	-43,9°	n.a. ^{a)}	-21,3°	21,1°	-0,7°	0,1°

^{a)}Aufgrund der erwähnten Fehlordnung (siehe Text) ist eine Messung der Werte nicht möglich.

Untersuchten Alkoxyaminen **39**, **45**, **48** und **54** unterscheiden sich lediglich die $C_{Ar}C_{Ar}CO$ -Torsionswinkel in signifikantem Maße (Tab. 2.1). Dabei weist das unsubstituierte Alkoxyamin TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** den kleinsten $C_{Ar}C_{Ar}CO$ -Torsionswinkel auf. Mit zunehmenden räumlichen Anspruch des Alkyl-Segments wird der $C_{Ar}C_{Ar}CO$ -Torsionswinkel in der Reihe TIPNO-CH(CH₃)Ph **48** < Brom-Initiator **39** < Modell-Initiator **54** < *ortho*-Dimethoxy-

Initiator **45** größer. Diese Zunahme des $C_{Ar}C_{Ar}CO$ -Torsionswinkels kann zur Erklärung der erhöhten Temperatursensibilität des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** beitragen. Wenn man sich in Erinnerung ruft, dass eine Stabilisierung des Alkylradikals die BDE_{C-ON} absenkt (siehe *Exkurs*, Seite 50), kann die folgende Hypothese aufgestellt werden: Bei der Bindungshomolyse entsteht ein Elektron in einem p-Orbital. Dieses steht nahezu senkrecht auf der Ebene des Aromaten-Rings. Dadurch wird das entstehende Elektron durch delokalisation im π -Elektronensystem stabilisiert. Bei einem kleineren $C_{Ar}C_{Ar}CO$ -Torsionswinkel ist diese Stabilisierung aufgrund der geometrischen Ausrichtung der C-ON-Bindung und somit des entstehenden Radikal-Elektrons kleiner bzw. nicht gegeben.

Der eben erwähnte größere sterische Anspruch des Alkyl-Segments des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** kann eine Rotationsinhibierung um die $CONC-C_{Ar}$ -Bindung zur Folge haben. Eine solche Rotationsinhibierung würde die verbreiterten Signale der Protonen **c**, **2** und **3** im 1H -NMR-Spektrum des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** erklären. Die Verbreiterung des Signals der Methoxyfunktion **3** verursacht bei der Anwendung des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** als Initiator mit NMR-Sonde (Kap. 2.2.1) einen Fehler bei der Integration der Methoxy-Singulett im 1H -NMR-Spektrum. Um eine womöglich durch Rotationsinhibierung verursachte Signalverbreiterung der Resonanzen der Methoxyfunktionen **3** im 1H -NMR-Spektrum des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** zu umgehen, wurde der *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** hergestellt. Wie auch der *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** besitzt der *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** zwei symmetrisch angebrachte Methoxyfunktionen. Die Funktionalisierung in *meta*-Stellung soll den sterischen Anspruch um die C-ON-Bindung mindern. Ausgangspunkt für die Synthese war das Styrolderivat **27**. Die Mn(Salen)-katalysierte Darstellung gelang nach Strategie I unter Standardbedingungen (Schema. 2.13, Seite 44) und die Auftrennung des Rohproduktes erfolgte durch ein Chromatotron. Der *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** wurde in einer Ausbeute von 54% erhalten. Die Identifikation erfolgte durch NMR-Spektroskopie (Abb. 2.8 und 2.9) und ESI-Massenspektrometrie. Wie erwartet sind die Resonanzen der Methoxyfunktionen **3** und **3'** als zwei scharfe Singulett im 1H -NMR-Spektrum vertreten, und die Resonanzen der C_{Ar} -OMe sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 160.62 und 160.56 ppm vorhanden. Die Protonen **c** und **c'** des TIPNO-Segments erscheinen weiterhin verbreitert, wenn auch die Verbreiterung nicht ganz so stark ausgeprägt ist wie im Spektrum des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**. Im Vergleich mit dem *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** weist der *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** eine geringere Temperatursensibilität auf und weist keinen Unterschied bei der Handhabung zum Brom-Initiator **39**, Iod-Initiator **40**, dem Modell-Initiator **54**, dem Brommethoxy-Initiator **43** oder dem Zweisonden-Initiator **44** (siehe unten) auf. Ein erheblicher Nachteil des verwendeten

Substitutionsmusters ist, dass eine Funktionalisierung zwischen zwei Methoxyfunktionen zwar leicht möglich ist, eine Folgereaktion der eingeführten funktionellen Gruppe jedoch durch den hohen sterischen Anspruch der Methoxyfunktionen erschwert wird.

Neben den bereits beschriebenen, wurden noch Initiatoren hergestellt, welche sowohl am Styrol-Segment als auch am TIPNO-Segment eine NMR-Sonde tragen. Mit Hilfe dieser Initiatoren sollte es möglich sein, die aktiven Endgruppen am Polymer zu bestimmen. Dabei wurden zwei Vorgehensweisen verfolgt. Zum einen können Protonen-Sonden genutzt werden, um die Endgruppenaktivität am Polymer zu bestimmen. Protonen-Sonden können zur Bestimmung der Endgruppenaktivität genutzt werden, ohne den Nutzen der Sonden zur Bestimmung des Polymerisationsgrads und Copolymerisationsgrads durch ^1H -NMR-Spektroskopie aufzugeben. Als funktionelle Gruppen wurden hierbei eine Methoxyfunktion und eine Ethoxyfunktion ausgewählt. Durch Inkrement-Rechnungen^[90,91] war zu erwarten, dass die von diesen Gruppen erzeugten Signale basisliniensepariert vorliegen. Die Darstellung des Zweisonden-Initiators **44** erfolgte Mn(Salen)-katalysiert unter Standardbedingungen. Die Darstellung des benötigten Methoxy-funktionalisierten Styrols **16** wurde bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben und das Methoxy-funktionalisierte Styrol **16** bei der Synthese des Brommethoxy-Initiators **43** eingesetzt. Die Darstellung des Nitroxidradikals mit Ethoxy-Substituent wurde im Kapitel 2.1, Abb. 2.3 auf Seite 20 beschrieben. Die Identifizierung des Zweisonden-Initiators **44** erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (inkl. DEPT135-Experiment) und ESI-Massenspektrometrie. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Techniken (H,H-COSY; HMQC). Das ESI-MS Spektrum bestätigt das Vorliegen des Zweisonden-Initiators **44** durch zwei Peaks bei $m/z=478.1$ und 480.0 was dem Molekülion mit dem für Brom typischen Isotopenmuster entspricht. Obwohl im ^1H -NMR-Spektrum vom Zweisonden-Initiator **44** die Signale der Methoxy-Protonen und die Resonanzen der Methylen-Protonen der Ethoxyfunktion basisliniensepariert vorliegen, liegen die chemischen Verschiebungen der Signale nicht weit genug voneinander entfernt, um diese nach einer Polymerisation basisliniensepariert integrieren zu können. Ein interessanter Aspekt des ^1H -NMR-Spektrums vom Zweisonden-Initiator **44** ist wiederum eine signifikante Verbreiterung der Signale der aromatischen *ortho*-Protonen **c** und **c'** (Abb. 2.14) des Benzolrings im Ethoxyphenyl-TIPNO-Fragment. Diese bereits oben bei der Diskussion des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und des *meta*-Dimethoxy-Initiators **46** erwähnte Verbreiterung kann womöglich auf eine gehinderte Rotation um die CONC-C_{Ar} Bindung des Initiators zurückgeführt werden. Bei der Betrachtung der entsprechenden ^1H -NMR-Spektrenausschnitte (Signale der Protonen **c** und **c'**) des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**, des *meta*-Dimethoxy-Initiators **46**, des

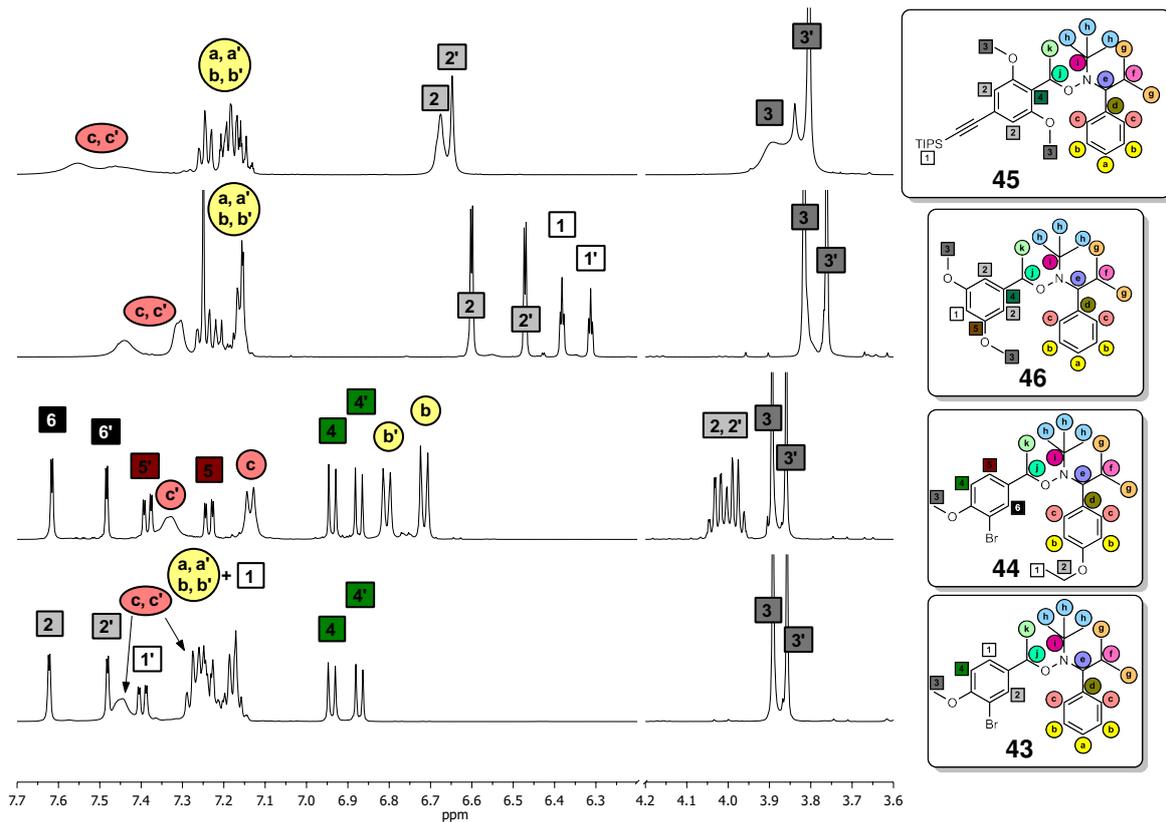


Abbildung 2.14: ^1H -NMR-Spektrenauschnitte des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45**, des *meta*-Dimethoxy-Initiators **46**, des Zweisonden-Initiators **44** und des Brommethoxy-Initiators **43** (von oben). Die Signale des Minder-Diastereomers sind mit „'“ gekennzeichnet. Auffällig ist die mit zunehmendem sterischen Anspruch des Alkyl-Segments größere Verbreiterung der Signale der Protonen **c** und **c'** sowie im Extremfall des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** die zusätzlichen Verbreiterungen der der Signale der Protonen **3**, **2'** und **2**.

Zweisonden-Initiators **44** und des Brommethoxy-Initiators **43** fällt eine Abhängigkeit auf. Mit größer werdendem sterischen Anspruch der Substituenten im Styrol-Segment in der Initiatorreihe **45**, **46**, **44** = **43**, wird die Verbreiterung der Signale der Protonen **c** und **c'** größer (Abb. 2.14). Um die Rotationsinhibierung als Ursache der Verbreiterung zu identifizieren, wurden ^1H -NMR-Spektren des Zweisonden-Initiators **44** bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen (Abb. 2.15). Um einen ausreichenden Temperaturbereich von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $50\text{ }^\circ\text{C}$ zu durchlaufen, wurde Aceton- d_6 als Lösungsmittel gewählt. Eine noch höhere Temperatur ist aufgrund möglicher C-ON-Bindungshomolyse nicht möglich. Um einen Vergleich der Spektren untereinander zu ermöglichen, wurden die Spektren auf das Signal des Acetons kalibriert und die Signalintensität auf die Signale der Protonen **j** und **j'** normalisiert. Bei der Erhöhung der Temperatur sollte das Signal der Protonen **c** und **c'** schmaler werden. Im Gegenzug sollte bei Erniedrigung der Temperatur eine Aufspaltung

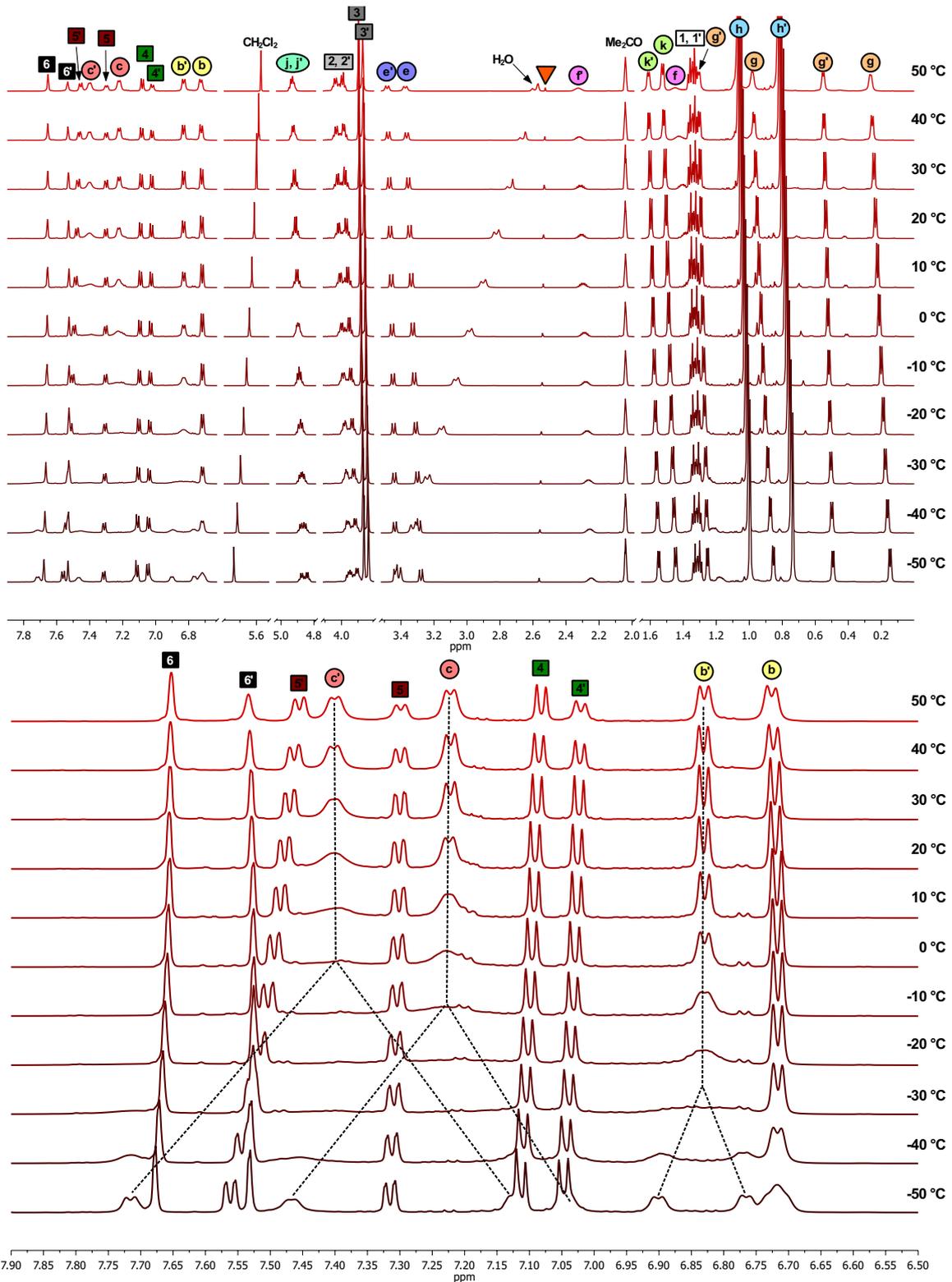


Abbildung 2.15: ^1H -NMR-Spektren des Zweisonden-Initiators **44** aufgenommen bei Temperaturen von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $50\text{ }^\circ\text{C}$ in Aceton- d_6 . Abgebildet sind Signale im Bereich von 0-7.9 ppm (oben) und Ausschnitt des Aromatenbereichs 7.9-6.5 ppm (unten). Die Signale des Minder-Diastereomers sind mit „'“ gekennzeichnet. Die Resonanzen der Protonen **b'** und **c** können als Einzelsignale bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ eindeutig zugeordnet werden, die Zuordnung der aufgespaltenen Signale ist jedoch nicht zweifelsfrei möglich. Die gestrichelten Linien stellen nur eine Vermutung dar. Das mit \blacktriangledown markierte Signal kann dem Zweisonden-Initiator **44** nicht zugeordnet werden.

der verbreiterten Signale für die Protonen **c** und **c'** in jeweils zwei Signale, der nun anisochronen Protonen, beobachtbar sein. Ein Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Spektren (Abb. 2.15) zeigt für die Protonen **c** und **c'** den erwarteten Verlauf. Bei 50 °C zeigen beide Diastereomere ein scharfes Signal für das Proton **c** bzw. **c'**, welches bei niedrigeren Temperaturen verbreitert vorliegt. Bei -50 °C spalten die Signale der Protonen **c** und **c'** in zwei neue Signale der entsprechenden diastereotopen Protonen auf. Das Signal des Protons **b'** spaltet bei Temperaturen um -50 °C ebenfalls in zwei Signale auf. Das Signal des Protons **b** zeigt bei -50 °C lediglich eine Signalverbreiterung und somit bei den untersuchten Temperaturen keine Aufspaltung. Die Signale der restlichen Protonen des Zweisonden-Initiators **44** zeigen, wie erwartet, lediglich eine temperaturabhängige Änderung in der chemischen Verschiebung der entsprechenden Signale. Unter Zuhilfenahme der Eyring-Gleichung (2.4) kann die Geschwindigkeitskonstante der Rotation k_r berechnet werden.^[92–94]

$$k_r = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, h das Plancksches Wirkungsquantum, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Beim langsamen Austausch der diastereotopen Protonen untereinander (Rotationsinhibierung) sind, wie oben erwähnt, zwei Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu beobachten (Tiefemperaturbereich). Ein Signal für jedes diastereotope Proton eines jeden Diastereomers **c** bzw. **c'**. Bei einem schnellen Austausch der diastereotopen Protonen untereinander ist nur ein gemittelttes Signal der austauschenden Kerne im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu beobachten (Hochtemperaturbereich). Zwischen dem Bereich des schnellen Austauschs und dem langsamen Austausch der diastereotopen Protonen der entsprechenden Diastereomere **c** bzw. **c'** treten breite Signale auf (Koaleszenz). Die Temperatur, bei der das eine Signal aus dem Hochtemperaturbereich in zwei Signale aus dem Tiefemperaturbereich übergeht, nennt man Koaleszenztemperatur. Näherungsweise gilt für die Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt:^[92]

$$k_{T_c} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot |v_A - v_B| \quad (2.5)$$

Wobei v_A die Frequenz des Signals des einen und v_B die Frequenz des Signals des anderen diastereotopen Protons ist. Setzt man nun Gleichung (2.5) in Gleichung (2.4) ein, ergibt sich zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger Gleichung (2.6):

$$\Delta G^\ddagger = 19,1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c(9,97 + \log T_c - \log |v_A - v_B|) \quad (2.6)$$

Damit ergibt sich bei der Nutzung der Resonanzfrequenzen der Protonen **c'** bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c=273,15$ K (0 °C) und einem Abstand der Protonen-Resonanzen der diastereotopen Protonen von $|v_A - v_B|=355$ Hz eine $\Delta G_c^\ddagger=51$ kJ. Bei der Nutzung der Resonanzfrequenzen der Protonen **b'** bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c=248,15$ K (-25 °C) und einem Abstand der Protonen-Resonanzen der diastereotopen Protonen von $|v_A - v_B|=81$ Hz eine $\Delta G_{b'}^\ddagger=50$ kJ. Für das andere Diastereomer ergibt sich bei der Nutzung der Resonanzfrequenzen der Protonen **c** bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c=263,15$ K und einem Abstand der Protonen-Resonanzen der diastereotopen Protonen von $|v_A - v_B|=254$ Hz eine $\Delta G_c^\ddagger=50$ kJ. Es handelt sich aufgrund der wenigen gemessenen Temperaturen, der damit verbundenen ungenauen Bestimmung von T_c , der Überlagerung der Protonen-Resonanzen der diastereotopen Protonen mit den Resonanzen der Protonen **4** und **4'** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und der damit verbundenen ungenauen Bestimmung von v_A und v_B lediglich um eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Rotation um die CONC- C_{Ar} Bindung. Die erhaltenen Werte für das Minder-Diastereomer aus den Resonanzen der Protonen **c'** und **b'** mit $\Delta G_{c'}^\ddagger=51$ kJ und $\Delta G_{b'}^\ddagger=50$ kJ stimmen gut überein. Der erhaltene Wert für das Haupt-Diastereomer aus den Resonanzen der Protonen **c** mit $\Delta G_c^\ddagger=50$ kJ fügt sich ebenfalls in diese Größenordnung ein. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass es sich als Ursache für die Verbreiterung der Signale der Protonen **c**, **c'** und **b'** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren um eine Rotationsinhibierung um die CONC- C_{Ar} Bindung handelt.

Der zweite zwei NMR-Sonden tragende Initiator, der Fluor-Initiator **42** wurde unter meiner Anleitung von Vanessa Koch im Rahmen eines Forschungspraktikums hergestellt.^[31] Anders als der oben beschriebene Zweisonden-Initiator **44** sollte dieser Initiator Fluor-Substituenten als NMR-Sonden tragen. Durch $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie sollte auf diese Weise eine Bestimmung der aktiven Endgruppen möglich sein, ohne durch Überlagerung mit Signalen vom Polymer gestört zu werden. Der Fluor-Initiator **42** konnte hergestellt werden, enthält jedoch Verunreinigungen (auf 4 F-Kerne des Fluor-Initiators **42** kommt 1 F-Kern der Verunreinigungen), welche weder identifiziert noch abgetrennt werden konnten. Ersichtlich wird das Vorhandensein der Verunreinigung durch mehrere Signale im ^{19}F - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.^[31] Da die Signale der Verunreinigungen in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren mit den Signalen der Trifluormethoxyfunktion und des fluorierten Styrol-Segments überlagern, ist eine zuverlässige Bestimmung der aktiven Endgruppen mit diesem Initiator nicht möglich.

Insgesamt konnten durch Mn(Salen)-Katalyse alle in Schema 2.13 abgebildeten Initiatoren dargestellt werden. Überraschenderweise wurde bei der Darstellung des Bromme-

thoxy-Initiators **43** unter Mn(Salen)-Katalyse die Bildung des Vinyl-Alkoxyamins **49** aus dem Ethinylanisol **15** und TIPNO festgestellt. Bei einem erhöhten sterischen Anspruch in der Nähe der CON-Bindung, als auch bei der Nutzung von Elektronen-ziehenden Substituenten am Styrol-Teil, erwiesen sich die Initiatoren als sehr temperaturlabil. Mit Ausnahme des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und des Carbonsäure-Initiators **41**, welche gesonderte Kühlung bei allen Arbeitsschritten benötigen, sind alle hergestellten Initiatoren bei Temperaturen bis 40 °C handhabbar. Am Beispiel vom *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** wurde die Auswertung der NMR-Spektren gezeigt. Des weiteren wurde die Verbreiterung der Signale der *ortho*-ständigen Protonen am TIPNO-Segment auf die eingeschränkte Rotation um die CON-C_{Ar} Bindung zurückgeführt.

2.5 Postsynthetische Modifikation und Anbindungsmöglichkeiten an rod-Blöcke

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, kann die Anbindung der Alkoxyamine an die rod-Segment auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Die im Kapitel 2.4 beschriebenen, für den Aufbau von rod-coil-Blockcopolymeren interessantesten Alkoxyamine, tragen Halogenfunktionen oder eine geschützte Acetylen-Einheit. Dadurch erscheinen die folgenden Reaktionen für die Anbindung der Alkoxyamine an die rod-Blöcke als sehr vielversprechend.

2.5.1 Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung

Die Sonogashira-Hagihara Kupplung^[95] nimmt im Rahmen dieser Arbeit eine wichtige Rolle ein und ist als Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen sp^2 -Hybridisierten Organohalogeniden und endständigen Alkinen zu beschreiben. Die dabei entstehenden konjugierten Acetylene haben eine nahezu starre Geometrie und erklären so deren Nutzung als rod-Blöcke in Form der verwendeten Oligo(*para*-phenylenethinylen)-Stäbchen^[7–9] (OPPE-Stäbchen). Die verwendeten OPPE-Stäbchen haben eine unterschiedliche Anzahl von *para*-Phenylenethinylen-Wiederholungseinheiten. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten wird im folgenden mit einer hochgestellten Ziffer hinter dem Wort OPPE angegeben. Für ein OPPE mit zwei *para*-Phenylenethinylen-Wiederholungseinheiten ergibt sich somit eine Bezeichnung von OPPE². Der Mechanismus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist noch nicht zur Gänze geklärt.^[96] Es wird vermutet, dass die Reaktion über den Mechanismus der oxidativen Addition und anschließenden reduktiven Eliminierung, wie bei anderen Palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, abläuft. Häufig bei der Kupplung von Aryl- und Alkenyliodiden eingesetzte Basen sind hierbei Et₃N, Et₂NH, Piperidin und ⁱPr₂NH. Die Kupplung läuft jeweils bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten $\geq 90\%$ ab. Eine Kupplung von Arylbromiden ist in der Regel nur bei höheren Temperaturen möglich. Das kann zu einem Problem bei der Kupplung von den von mir genutzten Alkoxyaminen werden, da die Alkoxyamine eine thermisch labile C-ON-Bindung tragen. Um herauszufinden, ab welcher Temperatur die C-ON-Bindungshomolyse in signifikantem Maße abläuft, wurden Homolyse-Experimente durchgeführt. Dazu wurden jeweils 20 mg Modell-Initiator **54** (Abb. 2.15) in vier separaten Schlenk-Röhrchen mit je 200 μ mol Styrol vorgelegt und entgast. Nach dem Entgasen wurden jeweils 10 μ L der Reaktionsmischung entnommen und ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt. Die Reaktionsmischungen wurden in temperierte Ölbäder mit 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C eingetaucht, bei der jeweiligen Temperatur

für 20 h gerührt, erneut jeweils 10 μL entnommen und ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt (Abb. 2.16). Eine Verbreiterung des Signals der Methoxyfunktion in den ^1H -NMR-Spektren deutet hierbei auf eine Reaktion mit Monomereinheiten und somit im Rückschluss auf C-ON-Bindungshomolyse hin. In den Spektren ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur

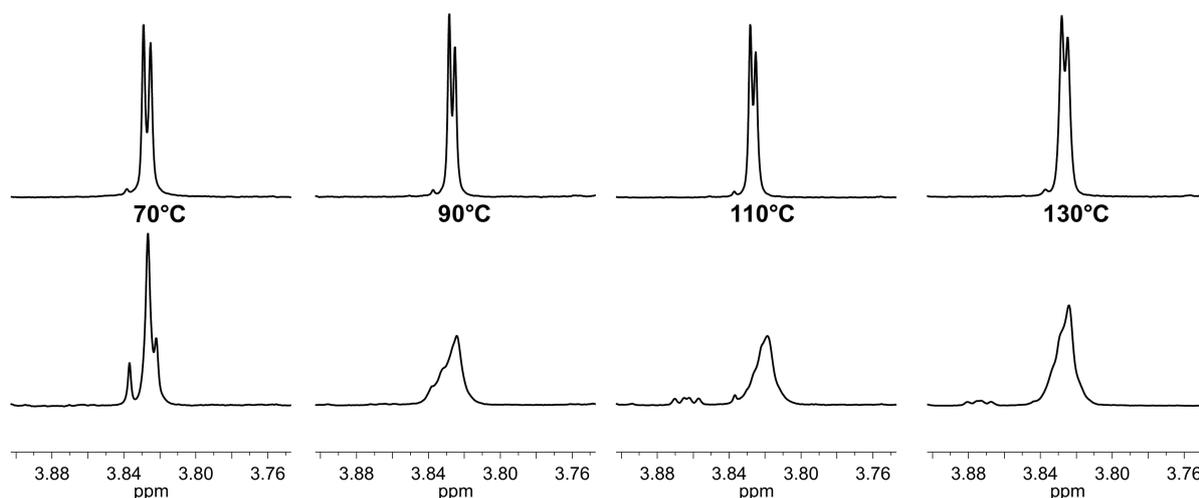
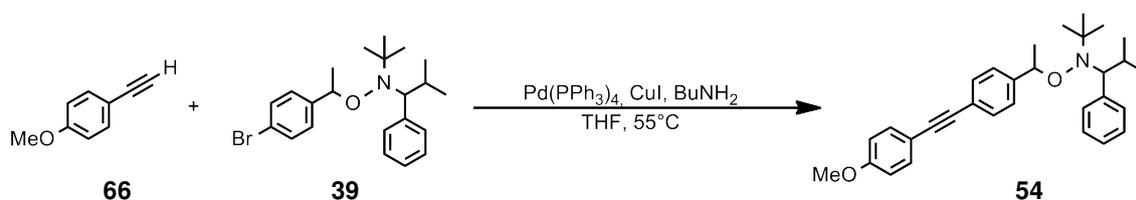


Abbildung 2.16: ^1H -NMR-Spektren (500MHz, CDCl_3): Gezeigt sind die Signale der Methoxy-Protonen vor der Polymerisation (oben) und nach 20 h rühren bei der jeweils angegebenen Temperatur (unten).

von 70 $^\circ\text{C}$ das Signal der Methoxyfunktion im ^1H -NMR-Spektrum schmal bleibt, während bei 90 $^\circ\text{C}$, 110 $^\circ\text{C}$ und 130 $^\circ\text{C}$ die Signale der Methoxyfunktion eine, für Polystyrole typische, Verbreiterung erfahren haben (Kapitel 3.3). Da nach Rühren bei 70 $^\circ\text{C}$ trotz schmalen Signal keine zwei Singulets nahezu gleicher Intensität mehr zu beobachten sind, legt dies den Schluss nahe, dass trotzdem Bindungshomolyse und somit vereinzelte Monomeraddition stattgefunden hat. Im ^1H -NMR-Spektrum der 70 $^\circ\text{C}$ -Probe sind keine für Polystyrol typischen Signale zu erkennen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass Monomereinheiten in größerem Maßstab addiert wurden. Das Singulett mit sehr niedriger Intensität bei 3.84 ppm, welches bei allen vier Reaktionsmischungen vor der Polymerisation zu beobachten ist, kann nicht identifiziert werden. Das Signal ist in den Spektren des Modell-Initiators **54** auch nach Lagerung über einen Zeitraum von 2,5 Jahren nicht vorhanden und lässt als Ursache eine Verunreinigung im eingesetzten Styrol oder eine bei der Probenentnahme eingeschleppte Verbindung vermuten. Die Dubletts von Dubletts bei 3.86 und 3.87 ppm, welche in den Spektren nach Rühren bei 110 $^\circ\text{C}$ und 130 $^\circ\text{C}$ zu erkennen sind, können nicht erklärt werden. Den bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführten Experimenten kann insgesamt entnommen werden, dass bei Tempera-

turen ≥ 70 °C eine Bindungshomolyse des Modell-Initiators **54** in signifikantem Maßstab stattfindet. Somit sollten bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung eines zu Modell-Initiator **54** Struktur-verwandten Alkoxyamins Temperaturen ≥ 70 °C vermieden werden.

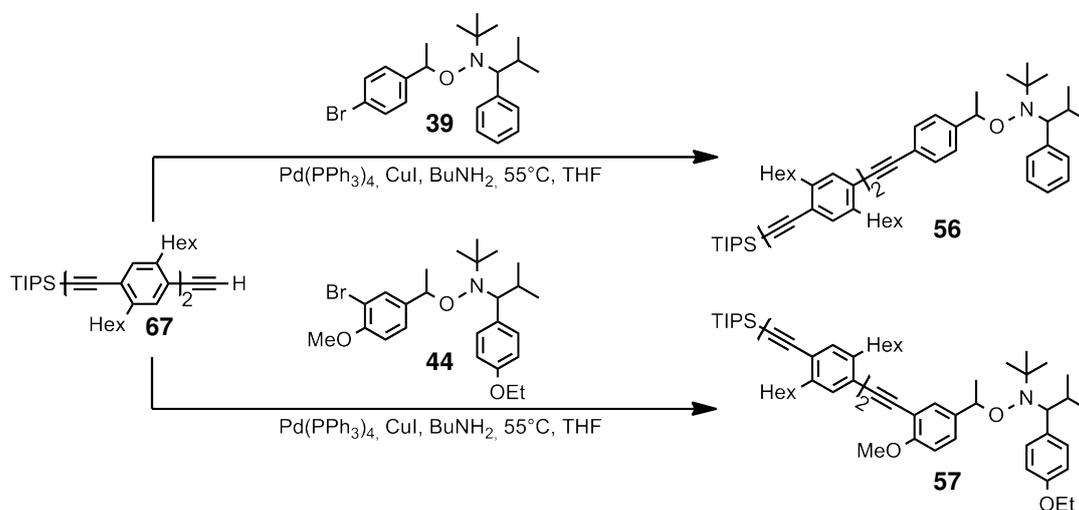
Bereits während der Diplomarbeit wurden erste Versuche unternommen den Brom-Initiator **39** (Schema 2.13) bei einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung einzusetzen. Als Alkin wurde dabei *para*-Ethinyltoluol eingesetzt. Das gewünschte Kupplungsprodukt wurde dabei in einer nicht trennbaren Mischung mit dem Brom-Initiator **39** erhalten.^[10] Die Kupplungsversuche mit dem Brom-Initiator **39** wurden im Rahmen der Doktorarbeit fortgesetzt. Das Problem der schlechten chromatographischen Trennbarkeit konnte durch die Wahl eines Methoxy-funktionalisierten anstelle des Methyl-funktionalisierten Alkins gelöst werden. Als ein geeignetes Katalysatorsystem wurde, neben dem in der Diplomarbeit zur Darstellung von **65** genutzten Katalysator-Systems Pd₂dba₃, CuI, NEt₃, THF, das System Pd(PPh₃)₄, CuI, BuNH₂, THF vermutet.^[10] Dieses Katalysator-System stellte sich während der Promotionsarbeit als am besten geeignetes System für die Kupplung von Brom-funktionalisierten Aromaten bei relativ milden Temperaturen von 55 °C heraus. Die



Schema 2.15: Darstellung des Modell-Initiators **54** durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Brom-Initiator **39** mit 4-Ethinylanisol (**66**).

Darstellung des Modell-Initiators **54** (Schema. 2.15) gelang so, nach Säulenchromatographie und anschließender Gefriertrocknung aus Benzol, in 76% Ausbeute. Der erhaltene Modell-Initiator **54** in Form eines farblosen Feststoffs konnte aus MeCN kristallisiert werden. Röntgenkristallographische Untersuchungen (Abb. 2.12, S.58) der erhaltenen farblosen Nadeln identifizierten, in Kombination mit den NMR-Spektren und den Massenspektren, zweifelsfrei den Modell-Initiator **54**. Durch die kovalent an den Initiator gebundene ¹H-NMR-Sonde in Form der Methoxy-Gruppe ist die Bestimmung des P_n möglich. Im Falle einer Copolymerisation ist durch die ¹H-NMR-Sonde zusätzlich nach der Isolation des Copolymers der Anteil an im Copolymer eingebautem Comonomer ¹H-NMR-Spektroskopisch möglich. Das bei der Kupplung vom Brom-Initiator **39** entstehende konjugierte Acetylen im Modell-Initiator **54** stellt dabei das wichtigste Strukturelement der OPPE-Stäbchen dar. Somit ist der Modell-Initiator **54** ein gut geeignetes Modell, um ohne den Einsatz der wertvollen OPPE-Stäbchen die (Co-)Polymerisation von Styrol und seinen Derivaten mit TIPNO-

basierten Initiatoren zu untersuchen (Kapitel 3). Mit der Erarbeitung der oben erwähnten Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist eine Möglichkeit eröffnet worden Brom-funktionalisierte Initiatoren an OPPE-Stäbchen anzubringen. Unter Zuhilfenahme der Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurde aus dem Zweisonden-Initiator **44** und Ethynylanisol **66** das Kupplungsprodukt **55** hergestellt. Trotz des erhöhten sterischen Anspruchs der Methoxyfunktion in *ortho*-Stellung zum Brom-Substituent des Zweisonden-Initiators **44** verlief die Reaktion in einer guten Ausbeute von 77%. Identifiziert wurde das Kupplungsprodukt **55** durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Bei einem Vergleich der Produkt- mit den Edukt-Spektren sind die beiden neu entstanden Singulets bei 3.82 ppm den Methoxy-Protonen des Anisol-Teils der beiden Diastereomere zuzuordnen. Sie weisen so, kombiniert mit dem Abhandensein eines Signals für das terminale Alkin-Proton des Ethynylanisol **66** bei 3.01 ppm, auf eine erfolgreiche Kupplung hin. Gestützt wird dies durch das Abhandensein eines Peaks mit einem für Brom typischen Isotopenmusters bei $m/z = 478.4$ und das Vorhandensein des Molekülionenpeaks des Kupplungsprodukts **55** bei $m/z = 530.1$ im ESI-Massenspektrum. Mit diesem Wissen wurden erste Versuche unternommen die Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit einem OPPE²-Stäbchen mit zwei Dihexylbenzolacetylen-Wiederholungseinheiten (Schema 2.16) durchzuführen. Die Darstellung der OPPE-Stäbchen wurde nach in unserer Arbeitsgruppe bekannter Synthesevorschrift durchgeführt.^[7-9] Die Sonogashira-Hagihara-



Schema 2.16: Sonogashira-Hagihara-Kupplung des OPPE²-Stäbchens **67** mit dem Brom-Initiator **39** (oben) und dem Zweisonden-Initiator **44** (unten).

Kupplung des Brom-Initiators **39** zum OPPE²-Initiator **56** gelang. Eine Trennung des OPPE²-Initiators **56** vom als Edukt eingesetzten Brom-Initiator **39** war jedoch nicht möglich. Dieser

Versuch zeigt die Notwendigkeit einer polaren Funktionalisierung des Stäbchen-Segments bzw. der Erhöhung der Polarität des Initiators auf. Dadurch soll eine säulenchromatographische Trennung des Kupplungsprodukts vom Halogen-funktionalisierten Initiator ermöglicht werden. Um dies zu bestätigen wurde die Sonogashira-Hagihara-Kupplung des OPPE²-Stäbchens mit dem Zweisonden-Initiator **44** durchgeführt. Wie erhofft, war eine säulenchromatographische Trennung des Zweisonden-Kupplungsprodukts **57** möglich. Die Ausbeute lag, bedingt durch die trotz dessen schwierige säulenchromatographische Trennbarkeit, nach dreifacher Säulenchromatographie bei 55%. Die Identifikation erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Dabei zeigt ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit dem des Edukts (Abb. 2.17) durch das Verschwinden der Signale der Protonen **1** und **1'** des Zweisonden-Initiators **44** und das Entstehen der neuen Signale der Protonen **1** und **1'** des Kupplungsprodukts **57** an, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um das Kupplungsprodukt **57** handelt und nicht etwa um eine Mischung aus OPPE²-Stäbchen **67** und dem Zweisonden-Initiator **44**. Somit wurde die Möglichkeit aufgezeigt, durch stär-

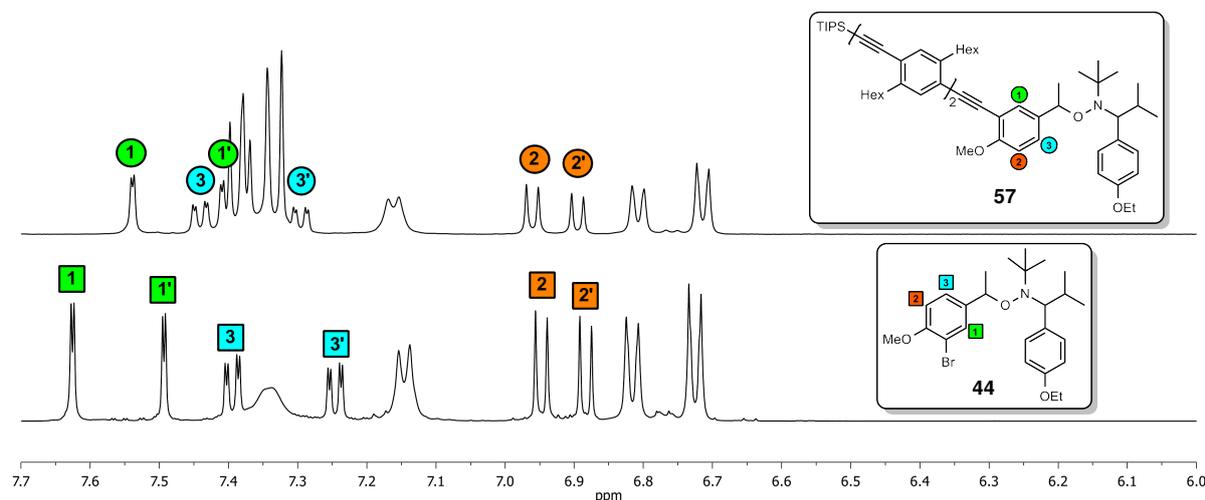
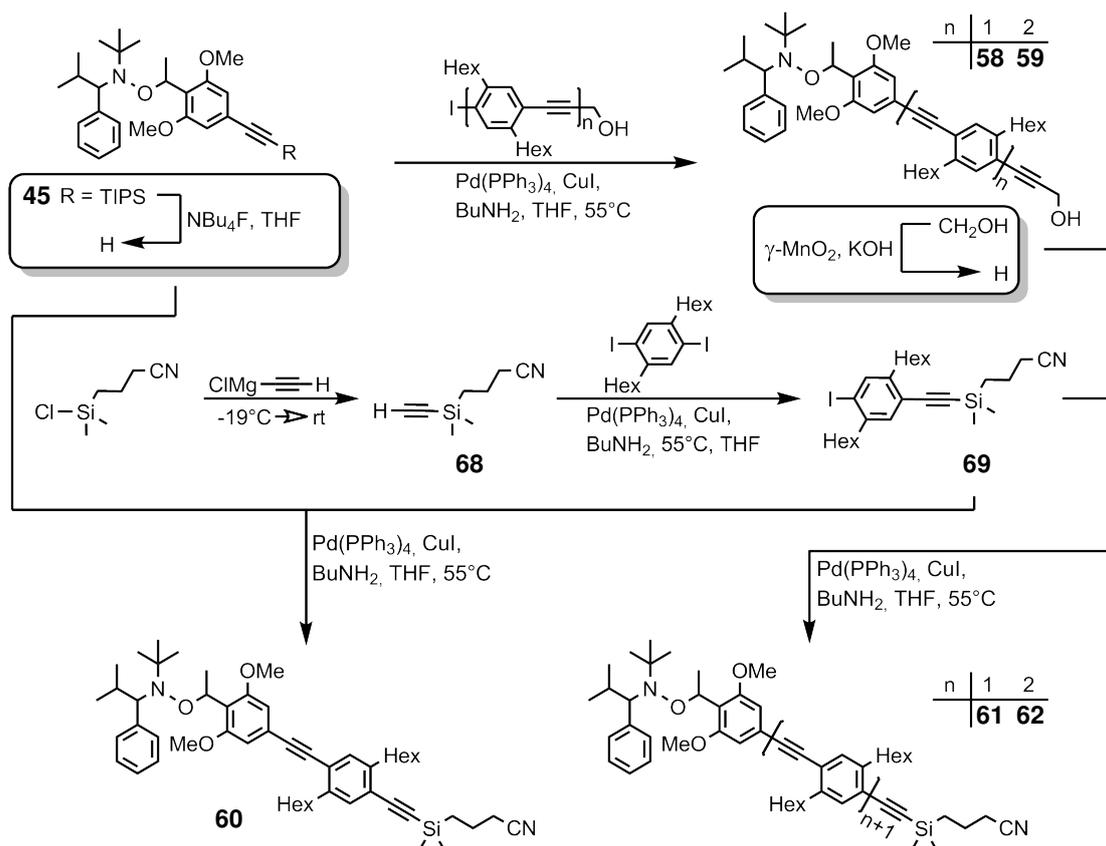


Abbildung 2.17: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektren (500MHz, CD₂Cl₂) des Zweisonden-Initiators **44** (unten) und des Stäbchen-Initiators **57** (oben).

kere polare Funktionalisierung am Initiator, eine säulenchromatographische Trennbarkeit des Stäbchen-Initiators von dem als Edukt eingesetzten Initiator zu erreichen. Wie oben erwähnt ist weitere Möglichkeit, diese säulenchromatographische Trennbarkeit zu erreichen, eine polare Funktionalisierung am OPPE-Stäbchen. Um die Polarität des Stäbchen-Initiators zu erhöhen, ist das Kuppeln mit einem OPPE-Stäbchen mit Hydroxymethyl-Schutzgruppe (HOM-Schutzgruppe) anstelle der TIPS-Schutzgruppe denkbar. Die hohe Polarität der Hydroxymethylfunktion sollte eine einfache Trennung des Edukt-Initiators

vom Kupplungsprodukt via Säulenchromatographie erlauben. Die Synthese von OPPE-Bausteinen mit HOM-geschützten terminalen Alkinen und Iodfunktion ist in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls bekannt.^[7-9] Als Kupplungspartner wurde der *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** ausgewählt, da er bereits eine TIPS-geschützte Acetylen-Einheit trägt. Das Entschützen der terminalen Acetylenfunktion des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** wurde durch Zugabe einer 1M Lösung Bu₄NF in THF, unter Eisbadkühlung, durchgeführt (Schema 2.17). Um häufige Temperaturwechsel zu vermeiden, wurde vor der Durchführung der Sonogashira-Hagihara-Kupplung nicht aufgearbeitet. Die Reaktionspartner, der entschützte *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und das Iod- und Hydroxymethyl-funktionalisierte OPPE, wurden zur Reaktionsmischung gegeben, die Lösung entgast und die Katalysatoren wurden hinzugefügt. Säulenchromatographische Trennung des jeweils erhaltenen Rohprodukts lieferte den HOM-OPPE¹-Initiator **58** und den HOM-OPPE²-Initiator **59**. Die Identifikation der beiden HOM-OPPE-Initiatoren erfolgte durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Die ¹H-NMR-Spektren der beiden HOM-OPPE-Initiatoren weisen zusätzlich zu den vom jeweiligen HOM-OPPE-Initiator erzeugten Signalen ein Singulett bei 1.05 ppm auf. In den ¹³C-NMR-Spektren sind jeweils zwei zusätzliche Signale bei 17.83 und 12.41 ppm vorhanden. Ein Blindversuch, bei dem Bu₄NF-Lösung zu einer Lösung von TIPS-Acetylen in CDCl₃ getropft wurde, identifiziert nach einem Vergleich der NMR-Spektren, den abgespaltenen TIPS-Baustein als Ursache für diese zusätzlichen Signale. Als bei der Entschützung abgespaltener TIPS-Baustein kommt TIPS-OH und TIPS-F in Betracht.^[97] Da eine Si-O-Bindung mit $112 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ^[98] deutlich schwächer ist als eine Si-F-Bindung mit $142 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ und bei dem Entschützen mit einem Überschuss an Bu₄NF gearbeitet wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem TIPS-Baustein um TIPS-F handelt. In keinem der ¹H-NMR-Spektren ist außerdem ein Signal für ein Si-OH Proton auszumachen, welches als bestätigendes Indiz für die Annahme des TIPS-F als abgespaltenen TIPS-Baustein gewertet wird. Integration der TIPS-F Singulett in den ¹H-NMR-Spektren der HOM-OPPE-Initiatoren und Vergleich der Integrale mit den Integralen der Signale der benzylichen Protonen j (Alphabetische Bezeichnung analog zu *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** in Abb.2.8), ergibt für den HOM-OPPE¹-Initiator **58** 33 Mol% TIPS-F und für den HOM-OPPE²-Initiator **59** 17 Mol% TIPS-F als Verunreinigung. Da der Stäbchen-Initiator im weiteren Syntheseverlauf durch jeweils stark polare Substituenten modifiziert wird, welche eine säulenchromatographische Trennung erleichtern, wurde auf ein Abtrennen des TIPS-F an dieser Stelle verzichtet. Die Bedingungen zum Abspalten der HOM-Schutzgruppe mit γ -MnO₂ und KOH sind harsch und inkompatibel mit vielen funktionellen Gruppen wie aktivierten Alkohol-Funktionen oder Ester-Funktionalitäten.



Schema 2.17: Darstellung der CPDMS geschützten Stäbchen-Initiatoren **60**, **61** und **62** aus den HOM geschützten Stäbchen-Initiatoren **58** und **59** und dem Dihexyl-CPDMS-Baustein **69**.

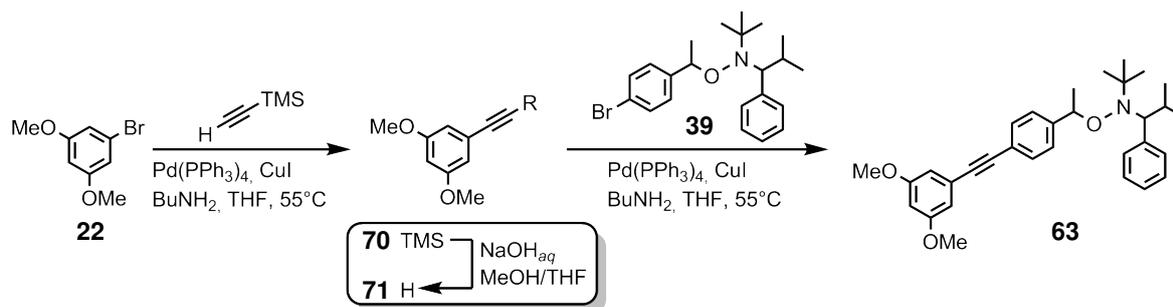
Dieser Umstand macht das Abspalten der HOM-Funktion vor einer Copolymerisation von Styrol und den entsprechenden Styrol-Derivaten mit den Stäbchen-Initiatoren nötig. Die häufig genutzten Silylschutzgruppen TIPS und TMS haben zwar den Vorteil relativ milder Spaltbedingungen, machen jedoch eine säulenchromatographische Trennung der OPPE Stäbchen, durch den zu geringen Polaritätsunterschied des Produkts verglichen mit dem Edukt, kompliziert bis unmöglich. Die Nutzung von polaren Silylschutzgruppen scheint ein vielversprechender Lösungsansatz zu sein, wie Arbeiten von *P. Roy* zeigten.^[99] Eine auch in der Dissertation von *P. Roy* erwähnte Schutzgruppe, welche milde Spaltbedingungen und erhöhte Polarität zur besseren chromatographischen Trennung vereint, ist die von *Höger et al.*^[100] entwickelte (3-Cyanopropyl)dimethylsily-Schutzgruppe (CPDMS-Schutzgruppe). Die Darstellung des CPDMS-Acetylenbausteins **68** erfolgte anhand einer Literaturvorschrift.^[100] Unter Verwendung von Diioddihexylbenzol, dessen Darstellung literaturbekannt^[7,9] ist, kann durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung der Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** hergestellt werden. Säulenchromatographische Reinigung ergibt das ge-

wünschte Monokupplungsprodukt **69** in einer guten Ausbeute von 45%. Die Identifikation des Bausteins erfolgte durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung des entschützten *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** mit dem Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** kann der CPDMS-OPPE¹-Initiator **60** hergestellt werden (Schema 2.17). Wie durch das Einführen der CPDMS-Schutzgruppe gewünscht, ist durch deren polaren Charakter eine chromatographische Reinigung des CPDMS-OPPE¹-Initiators **60** von den bei der Kupplung entstehenden Begleitverbindungen nun besser möglich. Durch ein Entschützen der Alkin-Funktion der HOM-OPPE-Initiatoren **58** und **59** sowie durch eine folgende Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit dem Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** können die entsprechend längeren CPDMS-OPPE-Stäbcheninitiatoren **61** und **62** hergestellt werden. Während der CPDMS-OPPE¹-Initiator **60** nach der Reinigung via Chromatotron als Reinsubstanz vorlag, wurden nach dem chromatographischen Auftrennen der Rohprodukte der CPDMS-OPPE-Initiatoren **61** und **62** die Initiatoren als Produktmischungen mit dem jeweils als Edukt eingesetzten Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** erhalten. Angezeigt wird das Vorliegen des Dihexyl-CPDMS-Bausteins **69** im Gemisch durch ein Singulett bei 0.25 ppm für die Protonen der Methylprotonen am Silicium des Dihexyl-CPDMS-Bausteins **69** im ¹H-NMR-Spektrum. Ein zweiter Spot bei $R_f=0.23$ bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle der Reaktion erleichtert die Detektion des Dihexyl-CPDMS-Bausteins **69**. Durch die mit dem Eluenten *n*-Pentan/Et₂O 10:1 sehr eng beieinanderliegenden R_f -Werte von z.B. 0.23 für den Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** und 0.18 für den CPDMS-OPPE²-Initiator **61**, gestaltet sich eine Trennung trotz des vorhandenen Polaritätsunterschieds der beiden Verbindungen als sehr schwierig. Um den CPDMS-OPPE²-Initiator **61** in Reinform zu erhalten, wurde die Produktmischung in einer erneuten Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Propinol als Kupplungspartner umgesetzt. Dadurch sollte in der Mischung verbleibender Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** umgesetzt werden. Dies sollte die säulenchromatographische Isolation vom CPDMS-OPPE²-Initiator **61** in Reinform ermöglichen. Eine Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie zeigt dabei den Fortschritt der Reaktion an. Durch diese Vorgehensweise ist die Isolation des CPDMS-OPPE²-Initiators **61** in Reinform geglückt. Die Ausbeute von 13% ist jedoch sehr gering was der, in diesem speziellen Fall, dreifachen Reaktionsführung geschuldet ist. Diese Besteht zum Einen durch die Kupplung mit dem *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** und dem Dihexyl-CPDMS-Baustein **69**. Und zum Zweiten die zweifache Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Produktgemischs mit Propinol, um nach der ersten Kupplung nicht vollständig abreagierten Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** polar zu markieren und diesen so chromatographisch entfernen zu können. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der

einzelnen Chromatographie-Fractionen vom CPDMS-OPPE²-Initiator **61** vor der Kupplung mit Propinol, waren in dem Spektrum einer Fraktion mit dem R_f -Wert von 0.16 drei Dubletts von Dubletts bei 6.82, 5.98 und 5.33 ppm vorhanden. Das deutet auf eine Disproportionierungsreaktion des Initiators zum Styrolderivat und dem entsprechenden Hydroxylamin hin. Dieser Befund weist noch einmal auf die hohe Temperaturempfindlichkeit und die somit schwierige Handhabung des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** hin. Da der temperaturlabile Alkoxyamin-Teil des Initiators bei der Darstellung des CPDMS-OPPE²-Initiators **61** nicht modifiziert wird, ist anzunehmen, dass jeder CPDMS-OPPE-Initiator eine ähnliche Temperatursensitivität aufweist. Die wiederholten pH-Wechsel durch die Zugabe der Amin-Basen und die folgenden Aufarbeitungen verringern die Ausbeute des CPDMS-OPPE²-Initiators **61** durch Radikal-Radikal-Rekombination und Disproportionierungsreaktion bei jedem Schritt. Bei einer erneuten Darstellung von CPDMS-OPPE-Initiatoren wie **60** und **61** sollte Propinol zum Ende der Kupplung direkt zur Reaktionsmischung in großem Überschuss zugegeben werden, um eine mehrfache Reaktionsführung zu vermeiden und somit die Gesamtausbeute zu erhöhen. Der CPDMS-OPPE³-Initiator **62** konnte lediglich als 3:1 Mischung mit dem Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** erhalten werden und wurde bei den folgenden Polymerisationsversuchen als Mischung eingesetzt. Der noch enthaltene Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** stört die Polymerisation und die ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Parameter durch die ¹H-NMR-Sonde nicht. Auch ist der Dihexyl-CPDMS-Baustein **69** nach der erfolgten Polymerisation durch ¹H-NMR-Spektroskopie nicht mehr nachweisbar.

Neben der bereits beschriebenen direkten Darstellung eines NMR-Sonden-tragenden Initiators aus dem entsprechendem Styrol-Derivat, ist die Nachträgliche Anbringung zweier NMR-Sonden an einen Halogen-funktionalisierten Initiator wie z.B. den Brom-Initiator **39** möglich. Erreicht wird das durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung vom Brom-Initiator **39** und dem Alkin **71**. Das Alkin **71** kann Wahlweise aus dem Dimethoxy-TIPSacteylen-Baustein **23** (Kapitel 2.2.1, Schema 2.7, S. 36) oder, wie in Schema 2.18 gezeigt, aus dem Dimethoxy-TMS-Baustein **70** hergestellt werden. Eine weitergehende Funktionalisierung erscheint zwischen den Methoxygruppen durch *ortho*-Lithiierung und Abfangen mittels einem Elektrophil vielversprechend. Erste Versuche hierzu wurden durch das Abfangen der lithiierten Spezies mit Brom angestellt. Die Versuche ergaben laut ¹H-NMR-Spektren eine 7:5 Mischung aus eingesetztem Edukt **63** und der bromierten Spezies. Dieses Ergebnis zeigt so die prinzipielle Möglichkeit dieses Verfahren anzuwenden.

Zusammenfassend erweist sich die Sonogashira-Hagihara-Kupplung als eine geeignete Reaktion, um die Alkoxyamin-Initiatoren an die OPPEs anzubinden. Mit dem CPDMS-



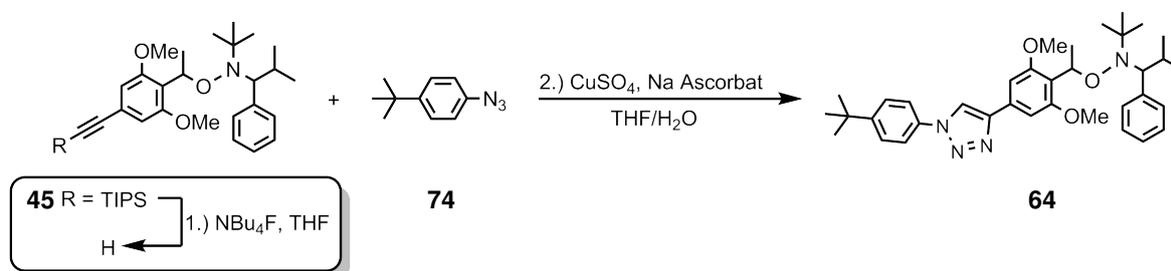
Schema 2.18: Alternative Darstellung eines NMR-Sonden tragenden Initiators ausgehend vom Brom-Initiator **39**, durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung von entschütztem Dimethoxy-TMS-Baustein **70** und dem Alkin **71**. Die Herstellung des Dimethoxy-TMS-Bausteins **70** erfolgte durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung vom Brombenzol **22** mit TMS-Acetylen. Das Alkin **71** wurde durch Reaktion mit NaOH_{aq} freigesetzt.

OPPE **69** wurde ein polarer Endbaustein in der OPPE-Synthese eingeführt. Dieser ermöglicht eine einfachere chromatographische Reinigung der OPPEs kombiniert mit, im Vergleich zur TIPS-Schutzgruppe, milden Spaltbedingungen ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$). Auf diesem Weg wurden die Stäbchen-Initiatoren **60**, **61** und **62** mit ihren unterschiedlich langen OPPE-Segmenten synthetisiert.

2.5.2 Click-Reaktion

Neben der Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist auch eine kupferkatalysierte [2+3]-Cycloaddition von terminalen Alkinen an Aziden, oft als Click-Reaktion^[101,102] bezeichnet, eine potentielle Anbindungsmöglichkeit der Initiatoren bzw. coil-Segmente an die OPPE-Segmente. Um die Click-Reaktion für die Verknüpfung von rod- und coil-Segment zu verwenden, ist neben der bereits vorhandenen Möglichkeit am rod- oder Initiator-Molekül terminale Alkinfunktionen anzubringen, ein Syntheseweg von Nöten der die OPPE's oder Initiatoren mit einer Azidfunktion versehen kann. Zu diesem Zweck verwendete *Luisa Brokmann* eine nucleophile Substitutionsreaktion mit NaN_3 von Benzylchlorid-funktionalisierten Alkoxyaminen um Azid-funktionalisierte Initiatoren herzustellen.^[103] Ein entscheidender Nachteil dieser Methode ist die Verwendung von Benzylhalogeniden. So ist z.B. die Sonogashira-Hagihara Kupplung, welche zur Darstellung und Funktionalisierung der OPPE's genutzt wird, nicht kompatibel mit der Chlormethylfunktion und die Synthese eines OPPE's mit Chlormethyl-Endfunktion muss somit zweistufig verlaufen. Ein weiterer Nachteil ist, dass benzyliche Protonen zur Radikalbildung befähigt sind und vermutlich eine nicht vernachlässigbar größere Kettenübertragungskonstante im Vergleich mit Derivaten welche keine benzylichen Protonen besitzen, haben. Somit wären zum

Einen bei der Anwesenheit von Chlormethyl-Endfunktionen während der kontrollierten radikalischen Polymerisation ein großer Anteil an Radikaltransfer wahrscheinlich und zum Anderen bei Anwesenheit von benzylicchen Protonen ein Radikaltransfer auf die Benzylposition möglich. So lässt ein Vergleich der Radikaltransfer-Konstanten bei 60 °C in Acrylnitril auf Benzo^[104] mit $2.46 \cdot 10^4$, Iodobenzo^[104] mit $5.19 \cdot 10^4$ und Ethylbenzo^[104] mit $35.73 \cdot 10^4$ eine ähnliche Tendenz der Radikaltransfer-Konstanten für andere Benzyl-derivate als Ethylbenzol vermuten. Zusätzlich lassen die Radikaltransfer-Konstanten bei 60 °C in Acrylnitril auf Tetrachlormethan^[104] mit $0.85 \cdot 10^4$, auf Chloroform^[104] mit $5.64 \cdot 10^4$ und auf Dichlormethan^[104] mit $3.06 \cdot 10^4$ ein erheblichen Radikaltransfer bei der Anwesenheit von Benzylchlorid-Funktionen vermuten. Besser geeignet für die Click-Reaktion wäre somit die Nutzung eines Arylazids. Die dabei entstehenden Triazole sind, wie alle 1,2,3-Triazole, beständig gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen und Reaktionsbedingungen.^[105] Zusätzlich entfällt die Gefahr der ungewollten Initiierung durch Kettenübertrag auf die benzylicche Position. Da Initiatoren mit einer Alkin-Funktion bereits synthetisiert wurden, bot sich die Nutzung des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** in Verbindung mit einem Azid-funktionalisierten OPPE an. Um die Möglichkeit zu testen, den *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** in einer Click-Reaktion umzusetzen, wurde der Initiator, nach der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe, in Gegenwart von CuSO₄ und Natriumascorbat in einer Mischung aus THF und Wasser mit dem Arylazid **74** zu Reaktion gebracht (Schema 2.19). Nach chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung konn-



Schema 2.19: Modellreaktion zur Darstellung eines Triazol-Initiator **64** aus dem Arylazid **74** und dem Acetylen-funktionalisierten *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** mit CuSO₄ und Natriumascorbat als Reduktionsmittel in einer Mischung aus THF und Wasser.

te der Triazol-Initiator **64** mit Verunreinigungen bestehend aus nicht umgesetztem Azid **74**, im eingesetzten Azid-Edukt enthaltenem 4-Iod-*tert*-butylbenzol und einem TEMPO-basierenden Triazol-Alkoxyamin mit OPPE⁵-Segment isoliert werden. Das zweite Triazol-Alkoxyamin wurde durch das zur Auftrennung genutzte Chromatotron eingeschleppt. Da es sich lediglich um einen Anwendungstest der Click-Reaktion handelt, wurde auf eine Wiederholung des Experiments und eine Auftrennung der Verbindungen verzichtet. Den

¹H-NMR-Spektren ist durch das Vorhandensein der zwei Singulets bei 8.16 und 8.13 ppm für die Protonen der entstandenen Triazol-Ringe der beiden Diastereomere sowie durch das Vorhandensein der beiden sehr eng beieinanderliegenden Singulets bei 1.37 ppm für die durch die Reaktion eingeführten *tert*-Butylfunktionen beider Diastereomere mit einem Integralverhältnis von Triazol-Resonanz zu *tert*-Butyl-Resonanz 1:9 zu entnehmen, dass die Darstellung des Triazol-Initiators **64** geglückt ist. Damit ist die prinzipielle Möglichkeit der Nutzung der Click-Reaktion zur Anbindung des hergestellten *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** an funktionalisierte Arylazide gezeigt worden.

Um diese Möglichkeit zur Darstellung von rod-coil-Blockcopolymeren mit Alkoxyamin- und OPPE-Segment zu nutzen, ist ein einfacher Zugang zu Azid-funktionalisierten OPPE's notwendig. In der Literatur wird die Darstellung von Arylaziden hauptsächlich durch Diazotransfer von Trifluormethansulfonsäureazid (TfN₃) auf Anilinderivate realisiert.^[106,107] Der Nachteil dieser Methode liegt in der fehlenden Möglichkeit die Diazotransfer-Agenzien bei der chromatographischen Trennung des Rohproduktes auf einer Dünnschichtchromatographie-Platte sichtbar zu machen. Ein weiterer Nachteil ist die Nutzung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei der Darstellung des Diazotransfer-Agenz TfN₃. In einigen Veröffentlichungen ist von der Bildung von Azidochlormethan und Diazidomethan durch nucleophile Substitution am CH₂Cl₂ durch Azid-Ionen berichtet und die Nutzung von Toluol anstelle von CH₂Cl₂ vorgeschlagen worden.^[108] Somit wurde die ursprüngliche Idee die Azidfunktion durch Diazotransfer auf ein Anilin-Derivat einzuführen, aufgrund nicht abschätzbarer Risiken bezüglich der Stabilität der zu verwendenden Diazotransfer-Reagenzien, verworfen.

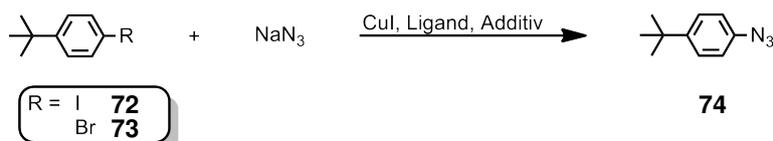
Zusammenfassend stellt die Nutzung der Kupfer-katalysierten [2+3]-Cycloaddition ein vielversprechendes Mittel zur Anbindung der Initiatoren an rod-Blöcke dar, was ein sonderlicher Versuch mit dem *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** und dem Arylazid **74** zeigte. Ein Problem stellen die unkalkulierbaren Risiken bei der Herstellung der, für den Diazotransfer benötigten, Azide dar.

Azid-Darstellung durch kupferkatalysierte Ullmann-Reaktion

Als vielversprechende Methode zur Azid-Darstellung erschien die Verwendung einer kupferkatalysierten Variante der Ullmann-Reaktion.^[109] Die von *Zhu et al.* beschriebene Verwendung von *L*-Prolin als Ligand war für die Darstellung von Arylaziden aus Arylbromiden und Aryliodiden gut geeignet.^[109] Sowohl die Darstellung aus Aryliodiden als auch aus Arylbromiden wurde im Modellversuch mit 4-Brom-*tert*-butylbenzol (**73**) bzw. aus 4-Iod-*tert*-butylbenzol (**72**) versucht. Dabei war festzustellen, dass bei der Nutzung von *L*-Prolin

als Ligand, nur chromatographisch untrennbare Gemische aus eingesetztem Halogenid und Arylazid erhalten wurden. Bei der Nutzung des Iodids lag das Verhältnis von Edukt zu Produkt in der erhaltenen Produktmischung mit 12:88 stärker auf Seiten des Produkts als bei der Nutzung des Bromids, bei welchem ein Gemisch mit einem Verhältnis von Edukt zu Produkt von 56:44 erhalten wurde. Das deckt sich mit der von *Zhu et al.* gemachten Beobachtung, dass der Umsatz bei der Nutzung des Bromids deutlich geringer ausfällt.^[109] Eine Arbeit von *Andersen et al.* zeigte, dass durch die Nutzung von N,N'-Dimethylethylendiamin (DMEDA) als Ligand eine Synthese von Arylaziden aus Arylbromiden mit höheren Umsätzen und kurzer Reaktionsdauer möglich ist.^[110] Außerdem wird in dem Artikel erwähnt, dass sich der Zusatz von Na(ascorbat) zum Katalysatorsystem positiv auf die Ausbeute auswirkt. Des weiteren wird die Reaktionsdurchführung durch diesen Zusatz vereinfacht, da ein Entgasen der Reaktionsmischung durch die Zugabe von Na(Ascorbat) als Reduktionsmittel, entfallen kann. Gezeigt wird das durch die Experimente iii und iv in Tabelle 2.2. Dabei wurde die Reaktionsmischung des Experimentes iii entgast und die von Exp. iv lediglich mit Ar als Schutzgas überströmt. Trotz verkürzter Reaktionszeit von Exp. iv bzgl. der Reaktionszeit von Exp. iii, konnte das Arylazid in nahezu identischen Ausbeuten isoliert werden (Exp. iii: 73%; Exp. iv: 74%).

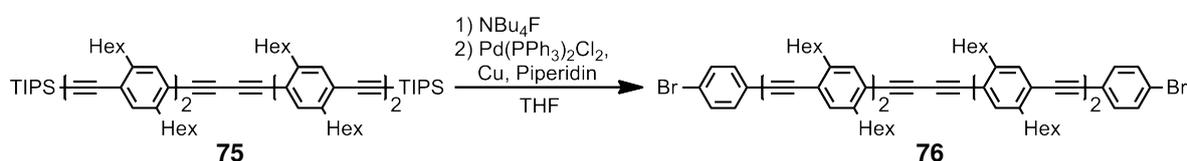
Tabelle 2.2: Darstellung von 4-Azido-*tert*-butylbenzol (**74**) aus den Halogeniden **73** und **72** durch Kupferkatalysierte Ullmann-Reaktion mit NaN₃ als Nucleophil und die Zusammenfassung der Ergebnisse. In jedem Versuch wurden die angegebenen Konditionen genutzt und die Mischung auf 95 °C erhitzt. Im Fall der Nutzung des Liganden *L*-Prolin wurde NaOH als Additiv genutzt um den Liganden zu deprotonieren. Im Fall der Nutzung von DMEDA als Ligand wurde Na(Ascorbat), als Reduktionsmittel für die Kupferspezies, zugegeben. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgte durch Extraktion mit Et₂O, entfernen des Lösungsmittels und anschließender Chromatographie an Kieselgel mit a) Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) oder b) Pentan/Et₂O (10:1) als mobile Phase.



Nr.	Edukt	Konditionen	Ligand	Rkt.-Zeit	Edukt:Produkt [Mol%]
i	72	CuI, NaOH, DMSO	<i>L</i> -Prolin	20h	12 : 88 ^{b)}
ii	73	CuI, NaOH, H ₂ O/PrOH (3:7)	<i>L</i> -Prolin	22h	56 : 44 ^{a)}
iii	73	CuI, Na(Ascorbat), H ₂ O/EtOH (3:7)	DMEDA	17h	0 : 100 ^{a)}
iv	73	CuI, Na(Ascorbat), H ₂ O/EtOH (3:7)	DMEDA	1h	0 : 100 ^{a)}

In allen Experimenten erfolgte die Identifikation des Arylazids **74** durch ¹H-NMR-Spektroskopie mittels Vergleich des erhaltenen Produktspektrums mit dem Spektrum des jeweiligen Edukts. Dabei konnte ein Verschwinden der Signale des Eduktes (AA'XX'-Spinsystem

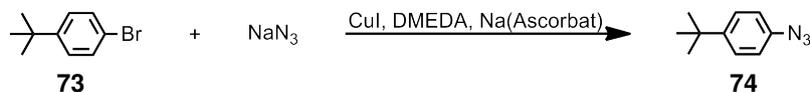
sowie ein Singulett für die Protonen der *tert*-Butylgruppe) und das Entstehen eines Signals (AA'XX'-Spinsystem sowie ein Singulett für die Protonen der *tert*-Butylgruppe) für das Arylazid bei anderer chemischer Verschiebung festgestellt werden. Die Mischungsverhältnisse wurden durch Vergleich der Integrale der Singulett der Protonen der *tert*-Butylgruppe in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Zusätzlich zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde in einem Versuch, bei der Darstellung von **74** aus dem Iodid **72**, ein IR-Spektrum aufgenommen. Das Vorhandensein eines Signals bei 2150 cm^{-1} für die asymmetrische Streckschwingung der Azidfunktion unterstützt das Ergebnis der erfolgreichen Umsetzung des Halogenids zum Arylazid. So konnte bei allen folgenden Darstellungen vom Azid **74** die chemische Verschiebung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur eindeutigen Identifikation herangezogen werden. Nach der erfolgreichen Anwendung der Kupferkatalysierten Ullmann-Reaktion auf das Modell-Bromid **73** sollte die Reaktion auf ein Bromfunktionalisiertes OPPE-Stäbchen übertragen werden. Um einen Testversuch zur Ullmann-



Schema 2.20: Darstellung des BrC₆H₄-OPPE⁴-Dimers **76** aus dem OPPE⁴-Dimer **75** durch Entschützen dieses mit Bu₄NF und anschließender Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1-Brom-4-Iodobenzol.

Reaktion durchzuführen, wurde das OPPE⁴-Dimer **75**, welches in unserer Arbeitsgruppe verfügbar war, mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1-Brom-4-Iodobenzol in das BrC₆H₄-OPPE⁴-Dimer **76** überführt (Schema 2.20). Die Identifikation erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektrometrie. Der Übertrag der Reaktion scheiterte aufgrund der schlechten Löslichkeit des BrC₆H₄-OPPE⁴-Dimer **76** in polarprotischen Lösungsmitteln. Somit musste zur Suche nach einem für die Reaktion geeigneten Lösungsmittel zurückgekehrt werden. Auch Versuche die Ullmann-Reaktion in nicht polarprotischen Lösungsmittelsystemen wie z.B. Toluol durchzuführen blieben ohne Erfolg (Tab. 2.3). In den Lösungsmittel-Testversuchen lag der Umsatz zum Arylazid **74** unter Zumischen von THF zum Lösungsmittelsystem (Experiment v) bei 66%. Die Substitution von EtOH durch *i*PrOH zeigte keine signifikante Änderung des erreichten Umsatzes (Experiment vi) während die Nutzung von *t*BuOH im Lösungsmittelsystem (Experiment vii) zu einem drastisch gesenkten Umsatz führte. Der Versuch Hexan in das Lösungsmittelsystem einzubringen (Experiment viii) brachte wie auch im Falle von Toluol (Experiment ix) nicht den gewünschten Erfolg und wurde von einer Verringerung des Umsatzes begleitet. Ein Versuch Natriumazid in Toluol mittels Kronenether zu lösen (Experiment x) und

Tabelle 2.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Lösungsmittel-Tests bei der Ullmann-Reaktion zur Darstellung von Arylaziden. Alle Reaktionen wurden bei den angegebenen Bedingungen in einer Mikrowelle der Firma CEM bei einer maximalen Leistung von 40 W und einer Reaktionsdauer von 30 min durchgeführt. Ein Vergleich mit den in Tabelle 2.2 dargestellten Lösungsmittelsystem ist aufgrund der geänderten Reaktionsführung (Mikrowelle anstelle eines Ölbad) nicht ohne weiteres möglich.

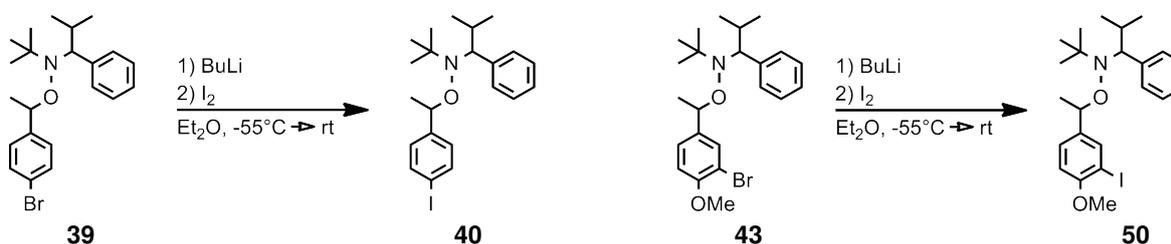


Nr.	Lösungsmittelsystem	Lösungsmittel-Verhältniss	Temperatur	Umsatz
v	THF/EtOH/H ₂ O	(5 : 3 : 3)	100 °C	66%
vi	THF/ ⁱ PrOH/H ₂ O	(5 : 5 : 1)	100 °C	68%
vii	THF/ ^t BuOH/H ₂ O	(5 : 3 : 3)	100 °C	14%
viii	Hexan/ ⁱ PrOH/H ₂ O	(8 : 5 : 1)	100 °C	44%
ix	Toluol/EtOH/H ₂ O	(5 : 4 : 2)	100 °C	28%
x	Toluol-d ₈ + 15-Krone-5		120 °C	0%

so die Reaktion in einem nicht-protischen Lösungsmittel durchzuführen lieferte gar keinen Umsatz zum Arylazid **74**. Dementsprechend ist ein polar protisches Lösungsmittel für das erfolgreiche Ablaufen der kupferkatalysierten Ullmann-Reaktion unabdingbar und die Reaktion für die verwendeten unpolaren OPPE's nicht geeignet.

2.5.3 Alkoxyamin-Derivatisierung mit Lithiumorganylen

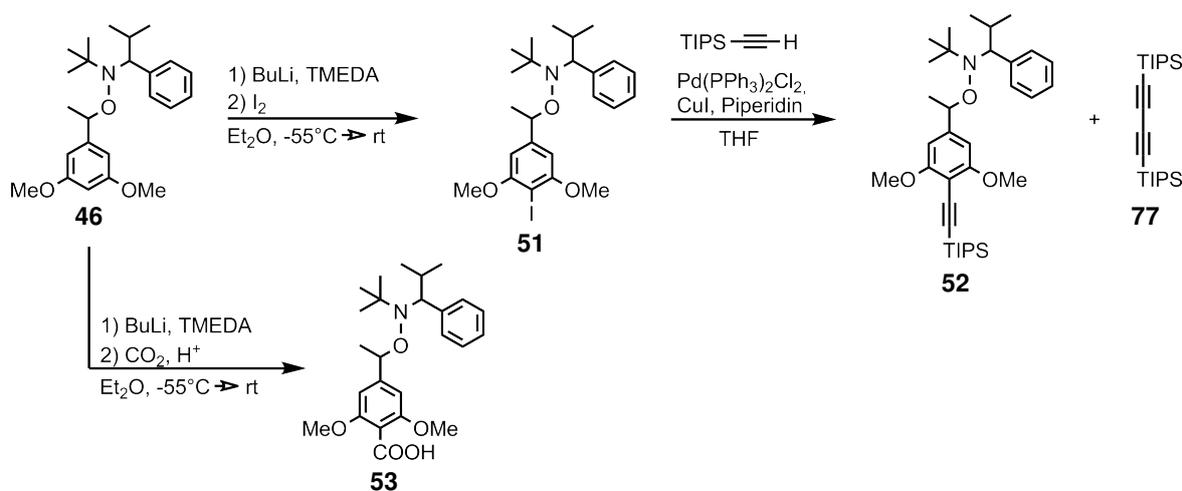
Als vielversprechende Möglichkeit, eine große Vielfalt an funktionellen Gruppen an die Initiatoren anzuknüpfen, ist der bereits bei der Derivatisierung von Styrolderivaten angewandte Halogen-Metall-Austausch von Halogenverbindungen mit Lithiumorganylen und die anschließende Weiterreaktion des entstandenen Lithiumorganyls mit einem Elektrophil zu nennen. Unter Zuhilfenahme dieser Methode ist das Überführen der in Sonogashira-Hagihara-Reaktionen weniger reaktiven Brom-funktionalisierten Initiatoren **39** und **43** in die Iod-funktionalisierten, leichter kuppelbaren, Initiatoren **40** und **50** möglich. Ein Nachteil



Schema 2.21: Darstellung der Iod-funktionalisierten Initiatoren **40** und **50** aus den Brom-funktionalisierten Initiatoren **39** und **43** mittels Halogen-Metall-Austausch und anschließender Reaktion der lithiierten Spezies mit elementarem Iod.

dieser Strategie ist die Notwendigkeit strikt wasserfrei zu arbeiten. Anderenfalls entsteht jeweils das protonierte Derivat, welches, aufgrund des sehr geringen Unterschieds in der Polarität vgl. mit den eingesetzten Edukten, chromatographisch nicht abtrennbar ist. Wenn an die Darstellung des Halogenids eine Kreuzkupplung anschließt, sollte das Vorhandensein der protonierten Spezies kein Problem darstellen, da lediglich die halogenierte Spezies zu einer oxidativen Addition an einen Palladium-Komplex befähigt ist. Vorausgesetzt die Polarität des Kupplungsprodukts und die der protonierten Spezies unterscheiden sich in genügendem Maße, dann ist eine chromatographische Abtrennung der protonierten Spezies nach einer Weiterreaktion der halogenierten Spezies möglich. Die Identifikation der Iod-funktionalisierten Initiatoren **40** und **50** erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Der Anteil an protonierter Spezies betrug nach chromatographischer Reinigung beim Initiator **40** 20 Mol% und beim Initiator **50** 10 Mol%.

Zusätzlich zum eben genannten Halogen-Metall-Austausch, ist die Lithiierung zwischen zwei *ortho*-dirigierenden Gruppen zu nennen. Adaptiert wurden zur Darstellung der *meta*-Dimethoxy Initiatoren **51** und **53** die Reaktionsbedingungen von *Trost et al.*^[40] (Schema 2.22). Durch den Zusatz von Tetramethylethyldiamin(TMEDA) als Komplexbildner soll nach *Ludt* und *Butte et al.*^[111,112] die Lithiierung erleichtert werden. Bei der Darstellung



Schema 2.22: Darstellung des Iod-funktionalisierten *meta*-Dimethoxy Initiators **51** und des Carbonsäurefunktionalisierten *meta*-Dimethoxy Initiators **53** aus dem *meta*-Dimethoxy-Initiator **46** mittels *ortho*-Lithiierung und anschließender Reaktion der lithiierten Spezies mit elementarem Iod bzw. mit CO_2 . Durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung kann der Iod-funktionalisierte *meta*-Dimethoxy Initiator **51** in den Acetylenfunktionalisierten *meta*-Dimethoxy Initiator **52** überführt werden.

des Iod-funktionalisierten *meta*-Dimethoxy Initiators **51** erfährt man eine analoge Problematik wie bei der Darstellung der Iod-funktionalisierten Initiatoren **40** und **50**. Man erhält, aufgrund des geringen Polaritätsunterschieds zwischen eingesetztem *meta*-Dimethoxy In-

itiator **46** und Iodid **51**, ein chromatographisch nicht trennbares Gemisch aus Produkt **51** und Edukt **46** in einem durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Verhältnis von 7:1. Eine Abtrennung des *meta*-Dimethoxy Initiators **46** ist nach einer Weiterreaktion des Iodids **51** in einer C-C-Kreuzkupplung möglich. Die geringe Verringerung der Polarität durch das Anbringen der TIPS-geschützten Acetyleneinheit ermöglicht die chromatographische Isolierung des Acetylen-funktionalisierten *meta*-Dimethoxy Initiators **52**. Die Identifikation erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Der stark unpolare Charakter des Initiators verhindert jedoch eine chromatographische Abtrennung von bei der Kupplung nicht verbrauchtem TIPS-Acetylen und des bei der Reaktion und der Aufarbeitung entstehendem Glaser-Produkt des TIPS-Acetyls **77**. Die Auswertung der Integrale der Signale der Protonen-Resonanzen der Silylgruppen des *meta*-Dimethoxy Initiators **46** mit den Integralen der Signale der Protonen der Silylgruppen des TIPS-Acetyls und des Glaser-Produkts **77** in den Formen zweier Singulets bei jeweils 1.08 ppm, ergibt einen Gesamtanteil von Acetylen-funktionalisiertem *meta*-Dimethoxy Initiator **52** von 65 %. Dem entsprechend ergibt sich für die Verunreinigung, bestehend aus nicht umgesetztem TIPS-Acetylen und dem Glaser-Produkt **77**, ein prozentualer Anteil von 35 %. Ein Vergleich der Integrale der Resonanzen der Silyl-Protonen der Verunreinigung mit dem Integral des Signals des Acetylen-Protons vom TIPS-Acetylen bei 2.35 ppm (Singulett) ergibt eine Zusammensetzung der Verunreinigung aus 81 Mol% TIPS-Acetylen und 19 Mol% Glaser-Produkt **77**. Bei der Darstellung des Carbonsäure-Dimethoxy Initiators **53** ergibt sich keine solche Nebenproduktproblematik. Durch die Carbonsäurefunktion ist die Polarität des Carbonsäure-Dimethoxy Initiators **53** im Vergleich zum als Edukt eingesetzten *meta*-Dimethoxy Initiator **46** so stark erhöht, dass auf eine aufwändige chromatographische Reinigung verzichtet werden kann. Durch Filtration der Reaktionsmischung kann das Rohprodukt isoliert werden. Die weitere Aufarbeitung beinhaltet das Waschen des Rohprodukts mit Et_2O und anschließendes Aufnehmen in Wasser. Durch das Ansäuern der wässrigen Lösung unter Eisbadkühlung mit HCl_{aq} konnte der Carbonsäure-Dimethoxy Initiator **53** als farbloser amorpher Feststoff isoliert werden. Eine Identifikation des Carbonsäure-Dimethoxy Initiators **53** erfolgte durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgte unter Zuhilfenahme der entsprechenden Spektren der 2D-NMR-Experimente. Das Abhandensein der Triplets bei 6.38 und 6.31 ppm belegt, dass eine Substitution des Protons in *ortho*-Position zu beiden Methoxyfunktionen stattgefunden hat. Eine Protonenresonanz für die Carbonsäurefunktion ist nicht im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar. Es kann angenommen werden dass die Resonanz aufgrund von H/D-Austausch nicht sichtbar ist. Zwei Singulets bei 169.3 und 169.1 ppm im ^{13}C -NMR-

Spektrum können den Kohlenstoffatomen der Carbonsäure-Funktion der beiden Diastereomere zugeordnet werden. Interessant ist, dass im Vergleich zum Spektrum des eingesetzten Edukts (Vgl. Abb. 2.8, S. 45), die Resonanzen der Protonen des gesamten TIPNO-Segments verbreitert vorliegen (Abb. 2.18). Das kann ein Effekt einer noch stärkeren eingeschränkten Rotation um die Bindungen C_{Ar}-CON, C-ON, CO-N und ON-C sein. Wie auch bei den beiden Diastereomeren des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** ist die Verbreiterung der Signale bei einem der Diastereomere stärker ausgeprägt als bei dem Anderen. Da keine Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten wurden, ist eine Bestimmung der Konfiguration der einzelnen Diastereomere, nicht möglich.

In der Zusammenfassung ist durch das Nutzen des Halogen-Metall-Austauschs sowie der *ortho*-Lithiierung eine vielfältige Funktionalisierung der Alkoxyamin-Initiatoren möglich. So können auf diese Weise Carbonsäuregruppen durch Reaktion der metallierten Spezies mit CO₂ und Iodfunktionen durch Reaktion mit elementarem Iod eingeführt werden.

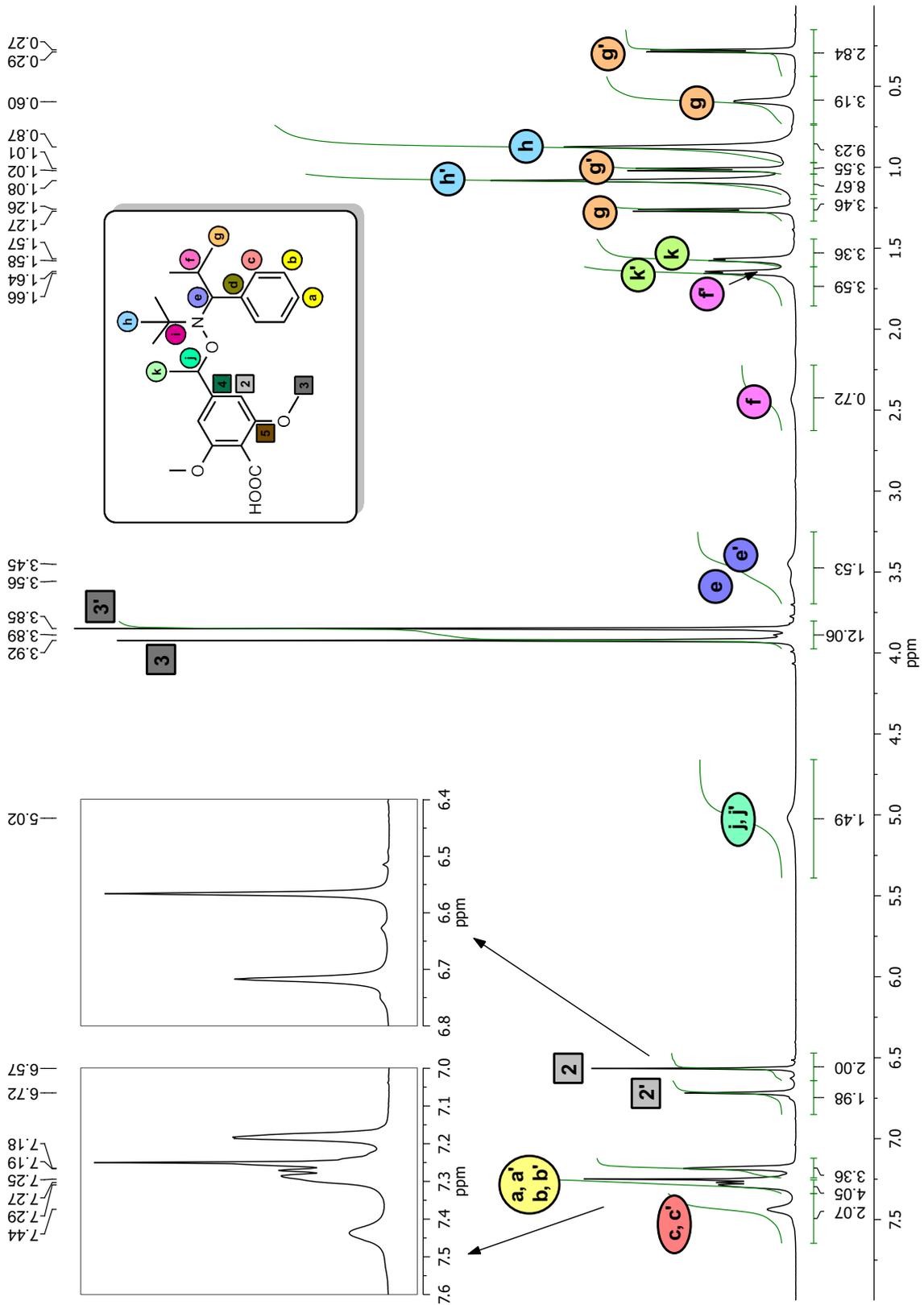


Abbildung 2.18: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen des Carbonsäure *meta*-Dimethoxy-Initiators **53**. $^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 500 MHz, rt, „‘“ = Minder-Diastereomer.

3 Nitroxid vermittelte Polymerisation

3.1 Kontrolle über die radikalische Polymerisation

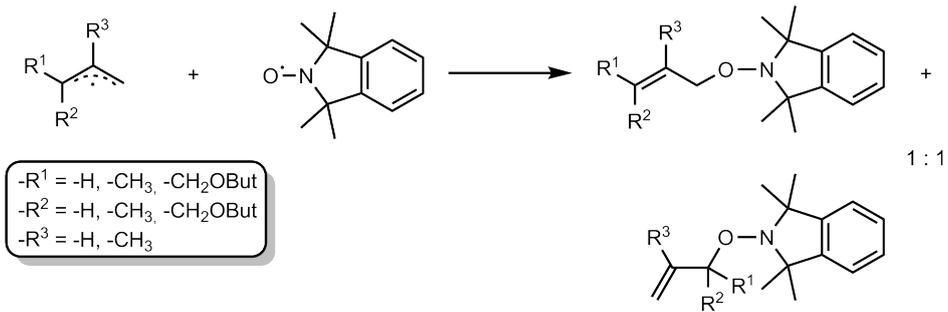
Für die anionische Polymerisation von Styrol wurde 1956 von *Szwarc* der Begriff „lebende“ Polymerisation geprägt.^[113–115] Er definierte den Begriff „lebende“ Polymerisation mit dem Abhandensein eines Terminations-Schritts an der wachsenden Polymerkette. Das schließt die Kettenübertragung mit ein, da diese die Termination der wachsenden Kette bei gleichzeitigem Start einer neuen wachsenden Kette darstellt. Diese „lebende“ Polymerkette wächst jedoch nicht undefiniert. Für jegliches Wachstum der „lebenden“ Polymerkette wird „Futter“ in Form von Monomeren benötigt. Wenn sämtliches Monomer verbraucht ist, ist das Wachstum zwar unterbrochen, setzt jedoch bei erneuter Zugabe von Monomer an den „lebenden“ Kettenenden wieder ein.^[115] Die Nachteile der kontrollierten anionischen Polymerisation, wie die begrenzte Anzahl polymerisierbarer Monomere (protische oder elektrophile Monomere sind nicht oder nur schwer polymerisierbar) und die hohe Empfindlichkeit der aktiven Kettenenden gegenüber Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff, erzeugte einen Bedarf an robusten kontrollierbaren Polymerisationstechniken. Dies führte zur Entwicklung der kontrolliert radikalischen Polymerisation (CRP)^[116] in den Formen der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP), der radikalische Atom-Transfer Polymerisation (ATRP) und der reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer(RAFT)-Polymerisation. Diese erfüllen zwar nicht, aufgrund des Vorhandenseins von Abbruchreaktionen, die Bedingungen einer lebenden Polymerisation werden in der Literatur jedoch oft mit dem Begriff „lebende“ Polymerisation beschrieben. Mittlerweile hat sich jedoch eher die Bezeichnung kontrollierte Polymerisation durchgesetzt. Basierend auf den von *Szwarc*^[113–115] definierten Bedingungen für eine „lebende“ anionische Polymerisation, muss eine kontrollierte Polymerisation folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Das Kettenwachstum erfolgt unter Abwesenheit von irreversiblen Übertragungs- oder Abbruchreaktionen und führt zu Polymeren mit enger Molmassenverteilung.
2. Nach vollständigem Umsatz des Monomers liegen die Kettenenden in einem aktiven

Zustand vor.

3. Die Geschwindigkeit der Initiierung muss größer oder gleich der Geschwindigkeit des Kettenwachstums sein.
4. Die Anzahl der aktiven Kettenenden muss während der Polymerisation konstant sein.
5. Die Kinetik des Kettenwachstums muss einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bzgl. der Abnahme der Monomerkonzentration folgen.

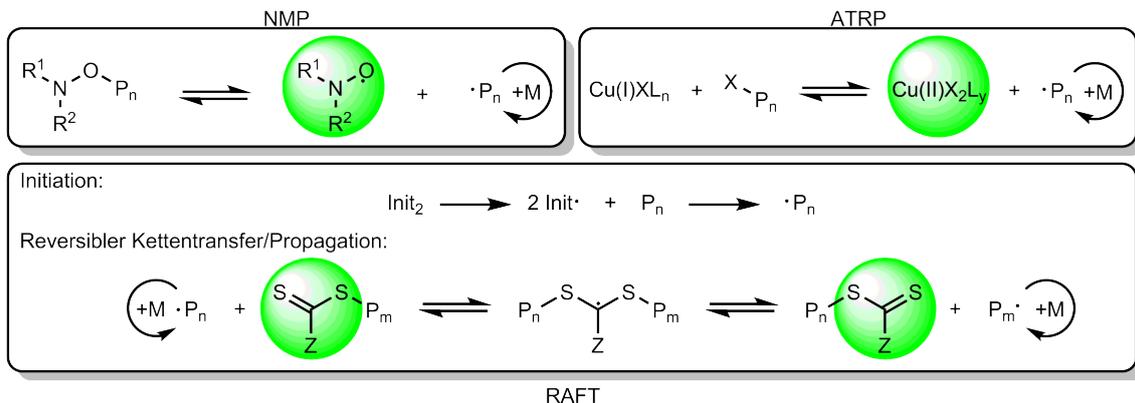
Der Anfang der Entwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisation begann mit der Untersuchung der Initiation der radikalischen Polymerisation. Bei der Untersuchung der Ringschlusspolymerisation von 1,6-Dienen wie N-Alkyldiallylaminen zeigte die Arbeitsgruppe um *Solomon*,^[117,118] dass der kinetisch präferierte fünfgliedrige Ring anstelle des thermodynamisch günstigeren sechsgliedrigen Rings während der Reaktion gebildet wird. Das legte den Schluss nahe, dass kinetische Faktoren während der Polymerisation von größerer Bedeutung sind, als die thermodynamische Stabilität der entstehenden Radikale.^[119] Dies gab den Anstoß für die genaue Untersuchung des initiierenden Schritts durch die Nutzung von Radikalfängern. Nitroxid-Radikale stellten sich aufgrund ihrer nahezu diffusionskontrollierten Kombinationsgeschwindigkeit mit Kohlenstoff-Radikalen und ihrer Eigenschaft nicht mit Sauerstoff-Radikalen zu kombinieren als optimale Radikalfänger heraus.^[117] Ein weiterer Vorteil bei der Nutzung von Nitroxid-Radikalen ist, dass die entstehenden Alkoxyamine mit gängigen Methoden der organischen Chemie isolier- und identifizierbar sind. Während der Arbeit mit verschiedenen Nitroxiden als Radikalfänger, wurden von *Solomon* entscheidende Entdeckungen gemacht. Während der Aufarbeitung der Alkoxyamine wurde eine rot-violett Färbung analog der Farbe der Nitroxide beobachtet. Die rot-violett Färbung während der Aufarbeitung konnte durch Arbeiten bei tiefer Temperatur vermieden werden.^[119] Das legte den Schluss nahe, dass die C-ON-Bindungen in den Alkoxyaminen temperaturlabil sind.^[20,120] Bei Versuchen mit allylischen Alkoxyaminen (Schema 3.1) kam es bei dem Erhitzen der Alkoxyamine zu einer Umlagerung in eine 1:1-Mischung der beiden allylischen Alkoxyamine. Aufbauend auf diesen Beobachtungen erkannten *Solomon* und *Rizzardo*,^[119] dass eine durch Erhitzen ausgelöste C-ON-Bindungshomolyse der Alkoxyamine die Möglichkeit eröffnet, radikalischen Polymerisation zu kontrollieren. Die erste erfolgreiche Darstellung eines Polystyrols mit einer engen Molmassenverteilung unter Beteiligung von Nitroxid-Radikalen gelang *Georges et al.*^[122] Sie erhitzen eine Mischung aus Benzoylperoxid als Radikalstarter, Styrol und dem stabilen freien Radikal TEMPO unter Ar-Atmosphäre und stellten so ein Polystyrol mit einer



Schema 3.1: Die von Rizzardo und Solomon beobachtete Umlagerung von allylischen Alkoxyaminen in eine 1:1-Mischung von allylischen Alkoxyaminen mit terminaler und interner Doppelbindung.^[121]

Polydispersität (PDI) von 1.26 dar. Damit waren die Grundlagen der Nitroxid-vermittelten Polymerisation und somit auch der Grundstein für alle anderen kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken entwickelt.

3.2 Der Mechanismus der NMP und der „persistant radical effect“



Schema 3.2: Die CRP-Techniken im Überblick: NMP (oben links), ATRP (oben rechts) und RAFT (unten). Dargestellt als vereinfachte Mechanismen, bei welchen das jeweilige persistente Radikal bzw. im Fall der RAFT das RAFT Agens grün hervorgehoben ist.

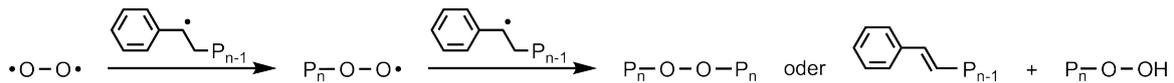
Der prinzipielle Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation (CRP) ist allen kontrolliert radikalischen Techniken gemein (Schema 3.2). Dabei wird beim Start der Polymerisation ein aktives Kettenende erzeugt, welches im aktiven Zustand Monomere addieren kann. Das jeweilige aktive Kettenende wird durch die Reaktion mit einem persistenten Radikal bzw. mit dem RAFT-Agens inaktiviert. Die inaktiven Kettenenden können

erneut aktiviert werden und das jeweilige aktive Kettenende kann wieder Monomere addieren. Eine häufige Wiederholung der Aktivierungs- und Deaktivierungsprozesse führt zu einem kontrollierten Kettenwachstum des Polymers. Die einzelnen Polymerisationstechniken unterscheiden sich dabei lediglich in der Art und dem strukturellen Aufbau der inaktivierenden Verbindung. Daraus ergeben sich spezifische Vor- und Nachteile der einzelnen CRP-Techniken, wie die Anzahl möglicher polymerisierbarer unterschiedlicher Monomere, die Zugänglichkeit der Initiatoren und die „Einfachheit“ der Reaktionsdurchführungen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der unimolekular initiierten NMP. Deshalb erfolgt die weitere Erläuterung des Mechanismus, der möglichen Abbruchreaktionen und des „persistent radical effect“ (PRE) am Beispiel dieser Technik. Zum Start der Reaktion wird ein Alkyl-Radikal, auch propagierendes oder transientes Radikal genannt, erzeugt, welches durch ein persistentes Radikal (z.B. TEMPO) reversibel deaktiviert wird. Das transiente Radikal kann hierbei bimolekular oder unimolekular erzeugt werden. Bimolekulare Erzeugung bedeutet, dass unter Zuhilfenahme konventioneller Radikalstarter wie Benzoylperoxid oder Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Gegenwart von Monomer und persistentem Radikal ein Alkyl-Radikal (transientes Radikal) erzeugt wird, welches mit dem persistenten Radikal kombiniert. Das dabei entstehende Alkoxyamin kann dann durch thermische C-ON-Bindungshomolyse reversibel in das aktive Kettenende (propagierendes Radikal) und ein persistentes Radikal überführt werden. Bei der Nutzung eines unimolekularen Initiators werden das transiente und das persistente Radikal durch z.B. thermisch induzierte C-ON-Bindungshomolyse aus einem Initiatormolekül erzeugt. An das propagierende Radikal kann nun Monomer addiert werden bevor das Kettenende durch die Rückreaktion mit dem persistenten Radikal wieder deaktiviert wird. Wichtig für ein hohes Maß an Kontrolle ist, dass die benötigte Zeit (typischerweise 1-100 ms^[123]) für die Generierung der transienten Radikale viel geringer sein muss, als die Zeit, welche benötigt wird, um Monomere zu addieren. Wenn dies nicht der Fall ist, erhält man eine Polymerisation, welche zwar nach den oben genannten Punkten einen stark „lebenden“ Charakter (aktive Kettenenden) aufweist, jedoch wenig kontrolliert (Ketten wachsen quasi gleichzeitig und im zeitlichen Mittel gleichmäßig) verläuft. Auf diese Weise werden dann Polymere mit breiter Molmassenverteilung generiert.^[124]

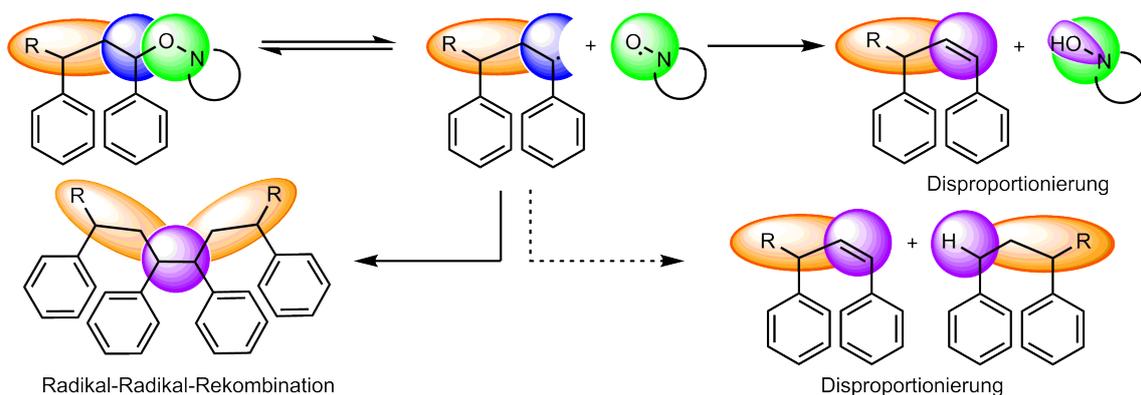
Neben den internen Einflüssen, wie z.B. die Wahl der entsprechenden inaktivierenden Spezies, können auch äußere Einflüsse den Ablauf der Aktivierungs- und Deaktivierungsprozesse einer CRP stören. Als der wichtigste äußere Einfluss ist hier die Reaktion der propagierenden Radikale mit Sauerstoff zu nennen (*Russel-Abbau*^[125]). Sauerstoff ist ein starker Inhibitor^[126] bei radikalischen Reaktionen und wird aufgrund dessen auch als

Radikalfänger bei der Bestimmung von Bindungsdissoziationskonstanten genutzt.^[22] Bei dem *Russel-Abbau*^[125] reagiert der Sauerstoff mit dem propagierenden Radikal unter Bildung eines relativ unreaktiven Peroxyradikals (Schema 3.3). Es ist bekannt, dass Peroxy-Radikale in der Lage sind sehr langsam an Monomere zu addieren.^[126] Dies würde zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilungen führen. Auch kann das Peroxy-Radikal mit einem propagierenden Radikal irreversibel zu dem entsprechenden Peroxid bzw. unter H-Abstraktion zum Hydroperoxid weiterreagieren.^[126] Dies führt zu einer Terminierung der propagierenden Kettenenden.



Schema 3.3: Inhibition durch Ausbildung von Peroxy-Radikalen und Peroxiden durch Sauerstoffeintrag bei der NMP von Polystyrol.

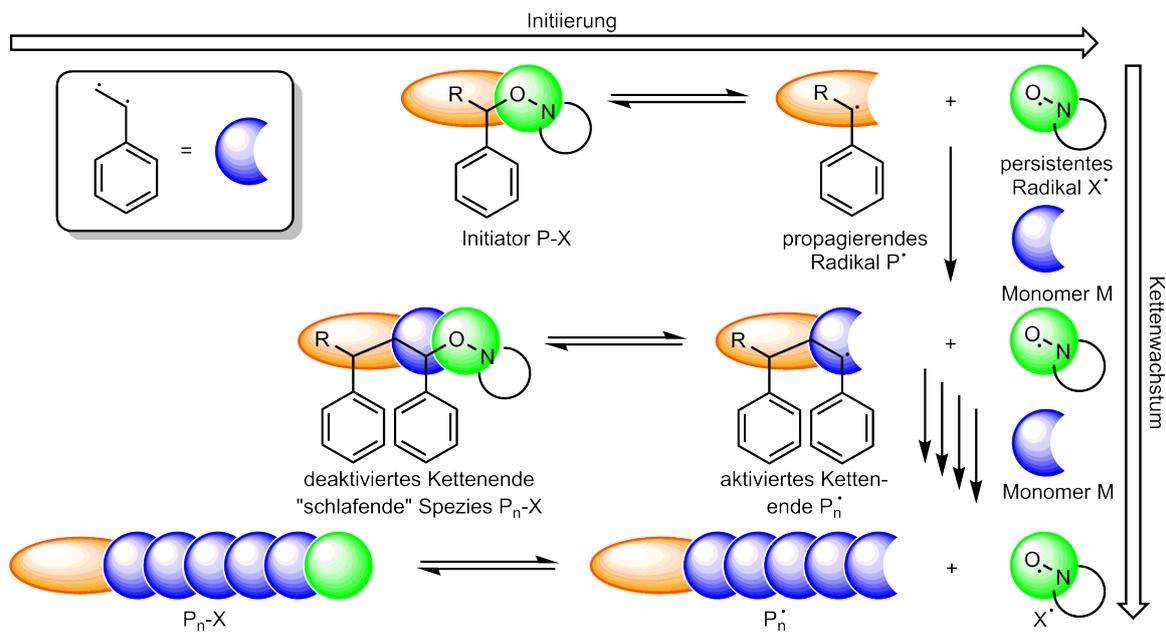
Terminierungsreaktionen, welche den internen Einflüssen zuzuordnen und hier zu nennen sind, sind die Disproportionierung der wachsenden Kette und die Radikal-Radikal-Rekombination (Schema 3.4).^[80] Eine Disproportionierungsreaktion kann zum einen durch die Reaktion zweier propagierender Radikale zu einem H-terminierten Kettenende und einem Kettenende mit Doppelbindung führen und zum anderen durch die Reaktion des persistenten Radikals mit dem propagierenden Radikal zu einem Hydroxylamin und einem Kettenende mit Doppelbindung. In beiden Fällen ist das Kettenwachstum irreversibel beendet (Schema 3.4). Das Ablaufen der wichtigsten Terminierungsreaktion, der Radikal-Radikal-Rekombination, resultiert aus der Tatsache, dass das persistente Radikal nicht, das transiente Radikal jedoch sehr wohl mit sich selbst kombinieren kann (Schema 3.4). Mit zunehmendem Anteil an Radikal-Radikal-Rekombination steigt die Menge an persis-



Schema 3.4: Die wichtigsten Abbruchreaktionen bei der NMP. Die Bindungen der Abbruchprodukte, welche aus einem irreversiblen Abbruch hervorgehen, sind violett Markiert.

temem Radikal in der Reaktionsmischung. Dieser steigende Anteil an persistentem Radikal inhibiert zunehmend die Radikal-Radikal-Rekombinationsreaktion und macht mit fortschreitender Reaktionszeit die Bedeutung dieser Terminierungsreaktion vernachlässigbar.

Der Ablauf der NMP (Schema 3.5) basiert auf dem „persistent radical effect“ (PRE) dessen Name von *Fischer* und *Finke* geprägt wurde.^[127–129] Bei der C-ON-Bindungs-homolysereaktion liegt das Gleichgewicht auf der Seite der schlafenden Spezies, dem Alkoxyamin. Bei der Initiierung werden das persistente Nitroxid-Radikal und das propagierende Alkyl-Radikal in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 gebildet (Schema 3.5). Da die Lage des Gleichgewichts zwischen aktivierter und deaktivierter, „schlafender“ Spe-



Schema 3.5: Der allgemeine Mechanismus der NMP.

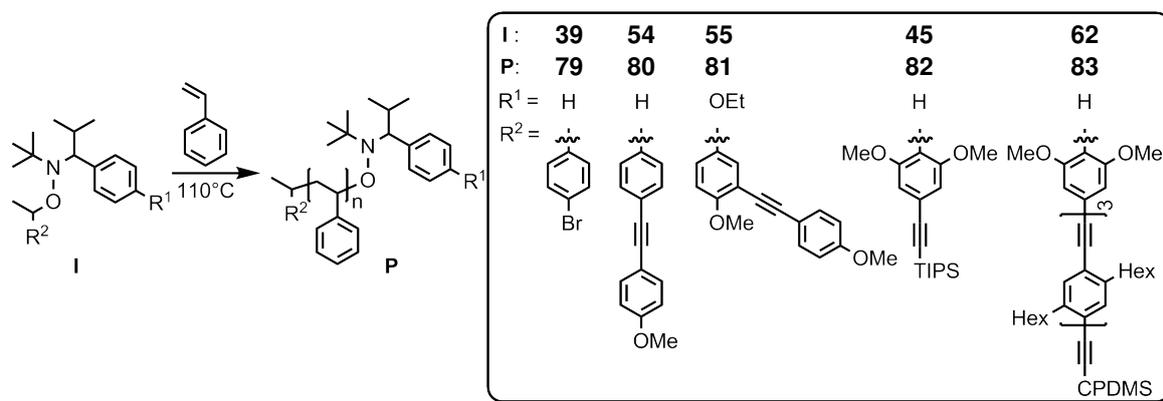
zies deutlich auf der Seite der deaktivierten Spezies liegt, ist die Konzentration wachsender Ketten mit aktiven Radikalen im Vergleich zur Gesamtkonzentration der Ketten gering. Bei der C-ON-Bindungs-homolyse wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante der C-ON-Bindungsdissoziation der wachsenden Kette unabhängig von der Kettenlänge ist.^[128,130] An das transiente Radikal können nun entweder Monomere addieren, oder es kommt zu Abbruchreaktionen. Ein Kettenabbruch kann durch Kombination oder Disproportionierung zweier Radikale (Schema 3.4) auftreten. Am Anfang der Reaktion, bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts (<1 s, typischerweise 1-100 ms^[123]), unterliegt ein geringer Prozentsatz von bis zu 5% der propagierenden Ketten^[127,131] einer irreversiblen bimolekularen Terminierung. Jede irreversible Terminierungsreaktion trägt dabei

zur Bildung des Überschusses vom persistentem Radikal im Vergleich zur Konzentration der propagierenden Ketten bei. Wie bereits oben erwähnt, schreitet mit laufender Zeit die Akkumulation des persistenten Radikals voran und verschiebt das Gleichgewicht insgesamt in Richtung deaktivierte „schlafende“ Spezies. Insgesamt wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Aktivierung und Deaktivierung dann erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Deaktivierung gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Aktivierung ist. Wenn dieses eben beschriebene dynamische Gleichgewicht im Vergleich zum Beginn der Addition von Monomeren schneller erreicht ist, dann startet das Kettenwachstum an allen transienten Radikalen im zeitlichen Mittel zur gleichen Zeit und die Polymerisation verläuft unter einem hohen Maß an Kontrolle. Somit ist eine Voraussetzung für das kontrollierte Ablaufen der Polymerisation, dass die Generierung des transienten Radikals, als auch das die Reaktion dessen mit dem persistenten Radikal schneller ist, als der Umsatz des transienten Radikals mit dem Monomer.^[124] Durch die ständige Erhöhung der Konzentration des persistenten Radikals wird die Polymerisationsgeschwindigkeit mit fortschreitender Zeit immer langsamer bei gleichzeitig wachsendem Grad an Kontrolle über die Polymerisation. All diese beschriebenen Prozesse führen insgesamt zu einem gleichmäßigen Wachstum linearer Polymerketten mit sehr ähnlichen Kettenlängen. Unter realen Bedingungen wird auch persistentes Radikal in geringem Umfang durch irreversible Reaktion des Nitroxid-Radikals verbraucht (Siehe Kapitel 2.1, Seite 22), was einer Akkumulation des Nitroxid-Radikals entgegen wirkt.^[128] Wenn man die Erniedrigung der Konzentration des persistenten Radikals durch Weiterreaktion dieser vernachlässigt, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit $R_p = k_p[P^\bullet][M]$ nahezu unabhängig von der Alkoxyaminkonzentration.^[132–134] Damit ergibt das stark auf der Seite der „schlafenden“ Spezies liegende Gleichgewicht der CO-Bindungshomolyse verknüpft mit der Akkumulation des persistenten Radikals während der Initiierungs-Phase, hypothetisch eine quasi-stationär niedrige Konzentration für das propagierende Radikal und somit eine Kinetik pseudo erster Ordnung. Neuere Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nitroxid vermittelten Polymerisation zeigen, dass eine solch vereinfachte Betrachtung einen großen Fehler beinhaltet und die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation nicht allein durch das Verfolgen der Abnahme der Monomerkonzentration berechnet werden kann.^[124,129,130,134]

3.3 Homopolymerisationen von Styrol

Um zu überprüfen, ob die von mir hergestellten Initiatoren eine NMP zu starten können, wurden Polymerisationen von Styrol mit den Initiatoren durchgeführt. Für eine typische

NMP wird der NMP-Initiator in Monomer oder in einer Mischung aus Lösungsmittel und Monomer gelöst, die Lösung entgast und unter Argon bei 120 °C gerührt. Dazu wur-



Schema 3.6: Polymerisation von Styrol mit einigen ausgewählten Vertretern unterschiedlicher Strukturklassen der hergestellten Initiatoren. **I** gibt den verwendeten Initiator und **P** das entstehende Polymer an.

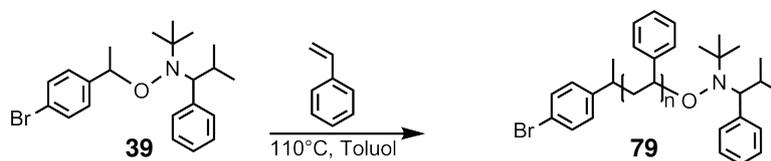
den der Brom-Initiator **39**, dessen Sonogashira-Hagihara-Kupplungsprodukt **54**, das *meta*-Kupplungsprodukt **55**, der *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** und der Stäbchen-Initiator **62** ausgewählt (Schema 3.6). In allen Fällen wurden Polymere erhalten, und somit die Fähigkeit der Initiatoren, Polymerisationen zu starten, gezeigt. Zusammengefasst, zeigen die Darstellungen des Polystyrolderivats **79** die Toleranz der Polymerisation gegenüber einer aromatischen Bromfunktion und die Darstellungen des Polystyrolderivats **80** die Toleranz gegenüber internen C-C-Dreifachbindungen.^[135] Die Darstellung des Polystyrolderivats **81** zeigt die Möglichkeit die Polymerisation mit Initiatoren mit leicht erhöhtem sterischen Anspruch durchzuführen. Mit der Darstellung des Polystyrolderivats **82** wurde die Möglichkeit gezeigt die Polymerisation mit Initiatoren mit höherem sterischen Anspruch am Styrol-Segment des Initiators zu starten. Die Darstellung des Polystyrols **83** zeigt letztendlich die Möglichkeit rod-coil-Blockcopolymere ausgehend von Stäbchen-Initiatoren herzustellen sowie in Verbindung mit der Darstellung von **82**, die Toleranz der Polymerisationstechnik gegenüber den Silylschutzgruppen TIPS und CPDMS. Diese Experimente bestätigen die erwartete hohe Toleranz der NMP gegenüber vielen funktionellen Gruppen. Weitere tolerierte funktionelle Gruppen sind laut Literatur^[136] Fluor-, Chlor-, Ether-, Ester-, Phosphorsäureester-, Sulfonsäureester-, Alkohol- und Amin-Funktionalitäten.

Bei der Polymerisation von Styrol steigt die Viskosität der Reaktionsmischung mit fortschreitender Reaktionsdauer schnell an. Um eine Abschwächung dieses Effekts zu erreichen, und eine Reaktionsmischung mit geringerer Viskosität zu erhalten, wurden die Polymerisationen in dem Lösungsmittel Toluol durchgeführt. Wenn alle Polymerisationen mit der gleichen Menge Initiator und Monomer durchgeführt werden, wird bei der Nut-

zung von mehr Lösungsmittel eine verringerte Polymerisationsgeschwindigkeit und somit ein geringerer Styrolumsatz bei gleicher Reaktionszeit erwartet. Zusätzlich dazu wird eine geringer ansteigende Viskosität bei steigendem Anteil Lösungsmittel erwartet. Bei der Durchführung der Polymerisation unter Anwesenheit des Lösungsmittels Toluol, wurden jeweils 44 μmol Brom-Initiator **39**, 200 äq. Styrol und 2 äq. Anisol als NMR-Standard in unterschiedlichen Mengen Toluol gerührt. Vor dem Start und während der ersten 5 h der Polymerisation wurden der Reaktionsmischung im 90 min Takt Proben (50 μL) entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine letzte ^1H -NMR-Probe wurde nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung entnommen. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 mL CH_2Cl_2 verdünnt und die Polymere wurden durch Einbringen der Lösung in 90 mL MeOH ausgefällt. Das Lösen der Polymere in CH_2Cl_2 und das Ausfällen der Polymere durch das Einbringen der Lösung in MeOH wurde jeweils drei mal wiederholt. Zusätzlich zur ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung erfolgte an den Polymeren Analytik durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Elugramme der untersuchten Polymere hergestellt durch Polymerisation im bulk (Polymer **79a**), hergestellt durch Polymerisation in 400 μL Toluol (Polymer **79b**) und hergestellt durch Polymerisation in 800 μL (Polymer **79c**) zeigen dabei jeweils monomodale Molmassenverteilungen. Mithilfe der kovalent an den Initiatoren **54**, **55**, **45** und **62** gebundenen NMR-Sonden wurden die Polymere **80-83** hergestellt und mit Hilfe der Sonden konnte, wie erhofft, der jeweilige Polymerisationsgrad und damit die Molmassen bestimmt werden. Eine GPC-Analyse der ergab für alle vier Polymere eine monomodale Molmassenverteilung mit engem PDI. Um die Molmasse zu bestimmen erfolgte in den ^1H -NMR-Spektren eine Integration der Signale der vinyllischen Protonen des Styrols bei 5.71 und 5.20 ppm und ein Vergleich des Integrals relativ zum Integral des Signals der Methoxyfunktion des Anisols bei 3.75 ppm. Ein Vergleich der Integralverhältnisse erlaubt die Berechnung von noch in der Mischung verbliebenem Styrol und durch das bekannte Integralverhältnis vor der Polymerisation, die Berechnung des Monomerumsatzes. Unter der Annahme, dass sämtliches verbrauchtes Styrol in das Polymer eingebaut wurde, ist die Berechnung des mittleren Polymerisationsgrads \overline{P}_n möglich. Bei den Polymerisationen zeigte sich mit stärkerer Verdünnung der Reaktionsmischung, wie erwartet, dass bei gleicher Reaktionsdauer von jeweils 15 h, ein sinkender Monomerumsatz bei sinkenden Molmassen der resultierenden Polymere vorliegt (Tabelle 3.1).

Der Zusatz des Anisol zu der Reaktionsmischung erzeugt bei der NMR-spektroskopischen Bestimmung der Molmasse einen nicht vernachlässigbaren Fehler. Dieser entsteht durch die praktische Notwendigkeit das Anisol abzumessen und zu der Mischung

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol in Toluol als Lösungsmittel zur Klärung der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Menge des eingesetzten Lösungsmittels. Die GPC-Analyse wurde in THF bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch Brechungsindex (RI) und UV-Licht-Detektoren (UV, 254 nm). Kalibriert wurde auf Polystyrolstandards. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden in CDCl_3 bei 500 MHz (128 Scans) durchgeführt und die Werte aus Integration und Vergleich der Integrale der Vinyl-Einheiten mit den Methoxy-Signalen von vor der Polymerisation beigemengten Anisol als Standard berechnet ($^1\text{H-NMR}$).



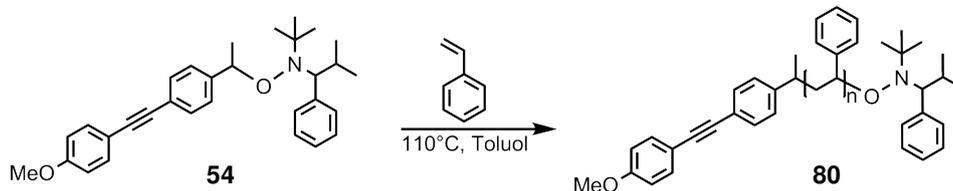
Polymer	Reaktionszeit	Toluol	Umsatz	Analyse	\overline{P}_n	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>PDI</i>
79a	15 h	0 μL	40%	GPC-UV	66	7259	7953	1.10
				GPC-RI	66	7255	7988	1.10
				$^1\text{H-NMR}$	79	8632		
79b	15 h	400 μL	32%	GPC-UV	58	6479	7104	1.10
				GPC-RI	59	6518	7145	1.10
				$^1\text{H-NMR}$	58	6445		
79c	15 h	800 μL	23%	GPC-UV	38	4352	4922	1.13
				GPC-RI	39	4430	4976	1.13
				$^1\text{H-NMR}$	46	5195		

zuzugeben. Das macht, aufgrund der Wägefehler des Anisols als auch des Initiators, einen Vergleich der Integrale der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Methoxygruppe mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats ungenau. Die NMR-spektroskopische Bestimmung von \overline{P}_n ist nur unter der Annahme möglich, das sämtliches verbrauchtes Styrol in das entstehende Polymer eingebaut wurde.

Die Methoxygruppen des Anisols erfüllen den Zweck einer $^1\text{H-NMR}$ -Sonde. Wie oben erwähnt, führt die Zugabe von Anisol zu einem Fehler bei der NMR-spektroskopischen Bestimmung der Molmasse. Dieser Fehler kann durch das Vorhandensein eines als $^1\text{H-NMR}$ -Sonde fungierenden Substituenten am Initiator ausgeschaltet werden. Ein Beispiel für eine solche $^1\text{H-NMR}$ -Sonde ist die Methoxygruppe am Modell-Initiator **54**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Sonde liegt in diesem Fall äquimolar zur Initiatoreinheit vor und eine Berechnung von \overline{P}_n und \overline{M}_n kann, da die Sonde kovalent am Initiator gebunden ist, aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgearbeiteten Polymers erfolgen. Mit dem Ziel die Genauigkeit der erhaltenen Molmassen aus der GPC- und NMR-Analytik zu vergleichen, wurden mit dem Methoxy-Initiator **54** Polymerisationen von Styrol in Toluol bei 110 °C durchgeführt (Tabelle 3.2).

Zur Berechnung des \overline{P}_n aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde jeweils das Signal der Methoxy-

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zum Vergleich der ermittelten Molmassen durch GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die GPC-Analyse wurde in THF bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden in CDCl_3 bei 500 MHz (128 Scans) durchgeführt und die Werte aus Integration und Vergleich der Integrale des Polymerrückgrats mit den Methoxy-Signalen des Initiators berechnet ($^1\text{H-NMR}$). Die Berechnung des Monomerumsatzes erfolgte bei den Polymeren **80a** und **80b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der Signale der vinylichen Protonen des Styrols vor und nach der Polymerisation. Bei den Polymeren **80c** und **80d** wurde der Umsatz behelfsmäßig aus \bar{P}_n berechnet.



Polymer	Rkt.-Zeit	Toluol	Styrol Umsatz	Analyse	\bar{P}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	<i>PDI</i>	GPC $_{\bar{M}_n}$ \leftrightarrow NMR $_{\bar{M}_n}$
80a	22.5 h	400 μL		GPC-UV	73	8029	8910	1.11	2% Abw.
				GPC-RI	76	8348	9243	1.11	2% Abw.
				37% $^1\text{H-NMR}$	71	8163			
80b	22.5 h	400 μL		GPC-UV	52	5919	6827	1.15	10% Abw.
				GPC-RI	57	6376	7236	1.13	3% Abw.
				30% $^1\text{H-NMR}$	59	6600			
80c	22 h	1000 μL		GPC-UV	81	8876	9505	1.07	7% Abw.
				GPC-RI	83	9104	9734	1.07	4% Abw.
				44% $^1\text{H-NMR}$	87	9517			
80d	22 h	1000 μL		GPC-UV	79	8674	9503	1.10	13% Abw.
				GPC-RI	82	9000	9755	1.08	10% Abw.
				46% $^1\text{H-NMR}$	92	9985			

Funktion integriert und das Integral auf 3 kalibriert. Integration des Signals der CH-Gruppe des Polymer-Rückgrates bei ca. 1.84 ppm und ein Vergleich des Integrals mit dem der Methoxygruppe gibt den Polymerisationsgrad (Bebildertes Beispiel siehe 3.4.1 auf Seite 110). Prinzipiell ist auch eine Integration über die aromatischen Protonen oder die CH_2 -Gruppe des Polymer-Rückgrates und ein Vergleich dieser Integrale mit dem Integral des Signals der Methoxyfunktion möglich. Bei der Integration der Signale der CH_2 -Gruppe werden jedoch das Signal von enthaltenem Wasser, noch evtl. enthaltenem Lösungsmittel wie Pentan sowie Signale des Initiator-Gerüsts mit integriert. Bei der Untersuchung von Polystyrolen hat sich die Nutzung des Signals der benzylichen CH-Gruppe als zuverlässiger herausgestellt, verglichen mit der Nutzung des Signals der zum Rückgrat *meta*-ständigen Ar-Protonen. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass das Signal der zum Rückgrat *meta*-ständigen Ar-Protonen an das Signal der restlichen Ar-Protonen angrenzt und diese Grenze schlechter auszumachen ist, als die Grenze zwischen dem Signal der CH_2 - und

der benzylichen CH-Gruppe (Abb. 3.1).

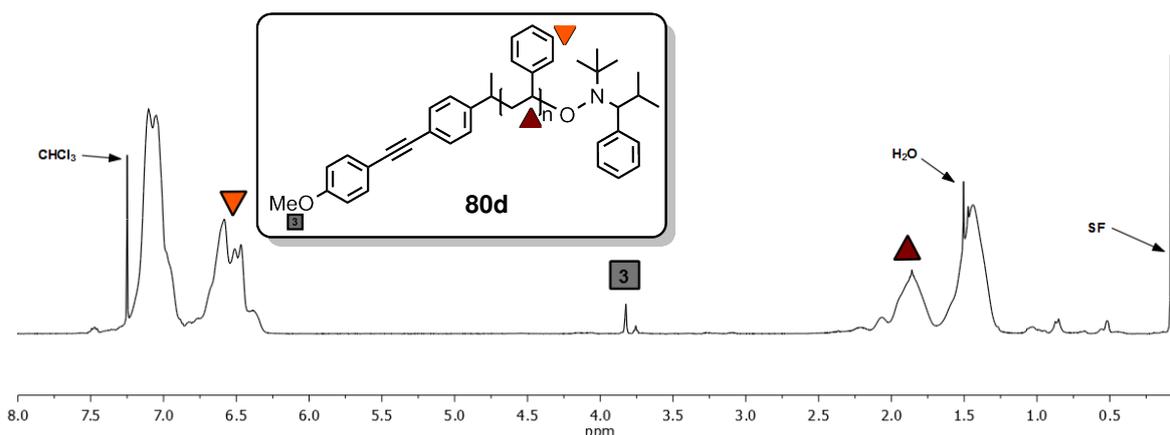


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500MHz, CDCl_3) des Polystyrols **80d**.

Wie die Abweichungen der via NMR und via GPC erhaltenen Molmassen in Tabelle 3.2 zeigen, gibt es keinen systematischen Zusammenhang zwischen den Abweichungen der ermittelten Molmassen. Wie bereits erwähnt, sollte mit den in Tabelle 3.2 dargestellten Experimenten, die Genauigkeit der aus GPC- und NMR-Analytik erhaltenen Molmassen untersucht werden. Wenn man die Molmassen der mit dem Methoxy-Initiator **54** hergestellten Polystyrole vergleicht (Tab. 3.2), beträgt die Abweichung der durch GPC ermittelten Molmassen von den durch ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Molmassen zwischen 2 und 13%. Diese Abweichung ist etwas größer als die, bei optimalen Voraussetzungen der ^1H -NMR- und GPC-Analysen, maximal erwartete Abweichung von insgesamt 11%. Im Allgemeinen weisen die durch GPC (UV-, RI-Detektor) erhaltene Molmassen einen Fehler von 5-10% auf.^[137] Der Fehler bei der Integration und dem Vergleich der Integrale zweier ^1H -Kerne liegt bei idealen Bedingungen unter 1%.^[138,139] Somit ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die Bestimmung der Molmassen von Polymeren durch ^1H -NMR-Spektroskopie, vorausgesetzt eine Basislinien-separierte Integration des ^1H -NMR-Standards von den zu vergleichenden Signalen der ^1H -Kerne ist möglich, mit größerer Genauigkeit, verglichen mit den UV-Detektor oder RI-Detektor basierten GPC-Methoden, möglich. Damit würde das Anbringen einer Protonen-Sonde am Initiator einen analytischen Gewinn darstellen. Die Abweichungen zwischen den aus der GPC-Analytik und den aus ^1H -NMR-Analytik erhaltenen Daten können zum einen durch die Prozedur der ^1H -NMR-Spektren und damit durch entstehende Fehler bei der Festlegung des Integrationsbereichs, oder zum Anderen mit einem größeren Fehler als die angenommenen 5-10% in der Berechnung der GPC-Daten erklärt werden. Ein weiterer Ansatzpunkt einer Erklärung für die Abweichung der via GPC-Analytik erhaltenen Molmassen gegenüber der via

NMR-Analytik erhaltenen Molmassen basiert auf dem Stattfinden von Autopolymerisation. Während Polystyrol, welches durch Autopolymerisation entsteht, bei der NMR-Analytik nicht von den kontrolliert hergestellten Polymeren unterschieden werden kann und somit in die Berechnung der Molmasse mit einfließt, gehen die durch Autopolymerisation entstandenen Polymere bei der GPC-Analytik nicht in die Berechnung der Molmasse mit ein (Molmassen-Bestimmung durch Messen des hydrodynamischen Volumens). Nach dieser Hypothese sollten die durch NMR-Analytik erhaltenen Molmassen generell größer im Vergleich zu den durch GPC-Analytik erhaltenen Molmassen sein. Auf Basis der erhaltenen Daten ist ein Belegen dieser Hypothese jedoch nicht möglich, da, wie weiter unten erläutert, der Ausschluss von Luftsauerstoff bei der Herstellung der Polymere **80a** und **80b** nicht gänzlich garantiert werden kann.

Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des \overline{P}_n vergleicht man ein Signal mit einer Intensität von drei bzw. im Fall von den Dimethoxy-Initiatoren wie z.B. **45** und **46** von sechs Protonen mit den Signalen der Protonen des Styrol-Rückgrates, einem Signal mit ungleich höherer Intensität. Dieser Umstand verursacht einen größeren Beitrag des Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) zur Ungenauigkeit der ermittelten Molmassen bei geringen Polymerkonzentrationen. Eine Möglichkeit das SNR zu verbessern ist die Akkumulation mehrerer aufgenommener Spektren,^[75,92] wie es bei der im analytischen Departement der Universität Bielefeld standardmäßig genutzten FT-NMR-Spektroskopie der Fall ist. Aus diesem Grund wurden alle ^1H -NMR-Spektren von Polymeren, welche zu einer Bestimmung von Molmassen herangezogen wurden, über 128 Scans statt der in Bielefeld für ^1H -NMR-Spektren standardmäßig verwendeten Anzahl von 16 Scans gemittelt. Weiter kann das SNR verbessert werden, wenn eine höher konzentrierte Probe vermessen wird und somit mehr ^1H -Kerne in der gemessenen Probe vorhanden sind. Jedoch ist einer Verbesserung des SNR mit der Sättigung der Probenlösung durch zu viel Polymer eine Grenze gesetzt. Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymeren mit einer recht geringen $\overline{P}_n \leq 1000$ scheint die Nutzung einer kovalent am Initiator gebundenen ^1H -NMR-Sonde zur Berechnung der Molmassen der erhaltenen Polymere gut geeignet.

Wenn man die erhalten Daten der Polymere **80a** - **80d** in Tabelle 3.2 vergleicht, fällt bei gleicher Reaktionszeit eine stark unterschiedliche Molmasse der Polymere **80a** und **80b** verglichen mit den Molmassen der Polymere **80c** und **80d** auf. Bei den Polymerisationen wurden die Reaktionsmischungen der Polymere **80a** und **80b** im Vakuum einer Membranpumpe entgast, während die Reaktionsmischungen der Polymere **80c** und **80d** mittels Nutzung des Vakuums einer Ölpumpe entgast wurden. Den Daten aus Tabelle 3.2 kann entnommen werden, dass trotz der kürzeren Reaktionsdauer und der größeren

Menge an Lösungsmittel, der Monomerumsatz, wie auch die ermittelten Molmassen der Polymere **80c** und **80d** deutlich höher ausfallen als bei den Polymeren, deren Reaktionsmischungen lediglich mit einer Membranpumpe entgast wurden. Erklärt werden kann das durch noch in der Reaktionslösung enthaltenen Luftsauerstoff und die durch Sauerstoff inhibierte Polymerisation (*Russel-Abbau*,^[125] Schema 3.3). Es lässt sich feststellen, dass das Entgasen der Reaktionsmischungen im Membranpumpenvakuum nicht ausreichend ist und somit ein sorgfältiges Entgasen im Hochvakuum von Nöten ist, um störende Einflüsse durch den Eintrag von Sauerstoff auszuschalten.

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der GPC- und ¹H-NMR-Analyseergebnisse der Polymere **81- 83**. Die GPC-Analyse wurde in THF bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Die ¹H-NMR-Messungen wurden in CDCl₃ bei 500 MHz (128 Scans) durchgeführt und die Werte aus Integration und Vergleich der Integrale des Polymerrückgrats mit den Methoxy-Signalen des Initiators berechnet (¹H-NMR). Die Berechnung des Monomerumsatzes erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Signale der vinylischen Protonen des Styrols vor und nach der Polymerisation. *) Da im Falle des Polymers **81a** kein Spektrum vor dem Start der Polymerisation aufgenommen wurde, wurde für die Berechnung des Umsatzes ein Integral von 200 für die Signale eines jeden terminalen Vinyl-Protons angenommen. **) Es wurde kein Spektrum nach erfolgter Polymerisation aufgenommen. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte behelfsmäßig aus \overline{P}_n .

Polymer	Reaktionszeit	Styrol-Umsatz	Analyse	\overline{P}_n	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
81a	15 h		GPC-UV	79	8750	10044	1.15
			GPC-RI	84	9240	10452	1.13
82a	118 h	25%*)	¹ H-NMR	84	9278		
			GPC-UV	841	88171	106690	1.21
			GPC-RI	847	88776	107270	1.21
82b	22 h	60%	¹ H-NMR	935	97945		
			GPC-UV	79	9777	10740	1.10
83a	22 h	50%**)	GPC-RI	82	10067	11022	1.09
			¹ H-NMR	100	10981		
			GPC-UV	79	4763	5259	1.10
		27%	GPC-RI	82	4907	5444	1.11
			¹ H-NMR	87	10401		

Die Analyseergebnisse der nachfolgend beschriebenen Polymere sind zur besseren Übersicht in Tabelle 3.3 dargestellt.

Die Darstellungen der Polystyrole **81a - 82b** aus den Initiatoren **55** und **45** zeigen, dass auch bei gesteigertem sterischen Anspruch des Styrol-Segments am Initiator, der Start einer kontrollierten radikalischen Polymerisation möglich ist. Die Polymerisation wurde im Fall des 2-Sonden-Initiators **55** mit 22 μ mol Initiator, 200 äq Styrol in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und *tert*-Butanol (1:1) bei 110 °C durchgeführt. Der Wechsel zu diesem Lösungsmittelgemisch erfolgte aufgrund der besseren Löslichkeit des 2-Sonden-Initiators **55** in dem Gemisch im Vergleich zu reinem Toluol. Nach 15 h Reaktionszeit wur-

de das Polymer drei Mal durch Aufnehmen in 0.5 mL CH₂Cl₂ und Einbringen der Lösung in 80 mL MeOH ausgefällt. Das bei der GPC-Untersuchung aufgenommene Elugramm zeigt einen monomodalen Verlauf der Molmassenverteilung und ein $\overline{P}_n(\text{RI-Detektor})=84$ wurde festgestellt. Das Zahlenmittel der Molmasse wurde mit 9240 g/mol⁻¹ bei einer Polydispersität von 1.13 bestimmt. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Analyse ergab eine ähnliche Molmasse von 9278 g/mol⁻¹ was ebenfalls einem $\overline{P}_n=84$ entspricht.

Auch ein sehr hoher sterischer Anspruch des Styrol-Segments am Initiator ermöglicht der Start einer kontrollierten radikalischen Polymerisation. Das Polystyrol **82b** wurde mit 50 μmol *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45**, 200 äq Styrol in 1.06 mL Toluol bei 110 °C und einer Reaktionszeit von 22 h hergestellt. Das bei der GPC-Untersuchung aufgenommene Elugramm zeigt einen monomodalen Verlauf der Molmassenverteilung und ein $\overline{P}_n(\text{RI-Detektor})=91$ wurde festgestellt. Das Zahlenmittel der Molmasse wurde mit 10067 g/mol⁻¹ bei einer Polydispersität von 1.09 bestimmt. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Analyse ergab eine Molmasse von 10981 g/mol⁻¹ was einem von $\overline{P}_n=100$ entspricht. Die erhaltenen Molmassen durch die Auswertung mittels GPC weichen von den Molmassen durch ¹H-NMR-Auswertung um 9% ab und liegen somit im erwarteten Fehlerbereich.

Wie oben beschriebenen, sind Darstellungen von Polystyrol durch NMP mittels der von mir hergestellten Initiatoren möglich. Mit dem Ziel der Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren wurde das erste rod-coil-Blockcopolymer das OPPE³-Polystyrol **83a** hergestellt. Die Polymerisation erfolgte unter Einsatz von 25 μmol Dimethoxy-OPPE³-Initiator **62**, 200 äq. Styrol in Toluol bei 110 °C und einer Reaktionsdauer von 22 h. Die Aufarbeitung erfolgte durch 3-maliges Lösen des Polymers in jeweils 1 mL CH₂Cl₂ und Ausfällen durch Einbringen in 80 mL MeOH. Das bei der GPC-Untersuchung aufgenommene Elugramm zeigt einen monomodalen Verlauf der Molmassenverteilung und ergab einen $\overline{P}_n(\text{RI-Detektor})=34$. Das Zahlenmittel der Molmasse wurde mit 4907 g/mol⁻¹ bei einer Polydispersität von 1.11 bestimmt. Eine ¹H-NMR-Spektroskopische Analyse ergab eine Molmasse von 10401 g/mol⁻¹ was einem $\overline{P}_n=87$ entspricht. Mit einer Abweichung von 53% der GPC-Daten von den NMR-Daten liegt die Abweichung weit außerhalb des erwarteten Fehlers von 11%. Durch die Kalibration auf Polystyrol ist die Bestimmung der genauen Molmasse von rod-coil-Blockcopolymeren mittels GPC durch UV- oder RI-Detektor nicht möglich. Eine korrekte Bestimmung der Molmassen durch GPC im Fall von rod-coil-Blockcopolymeren ist nur möglich, wenn zuvor eine Kalibration der GPC mit gleichen rod-coil-Blockcopolymeren durchgeführt wurde.^[137] Die Herstellung der benötigten möglichst monodispersen Blockcopolymeren steht jedoch, in einem Forschungslabor, in keinem Verhältnis mit dem Nutzen der erhaltenen Daten. Aufgrund der Referenzierung auf

den gleichen Standard ist jedoch der Vergleich der Elugramme von Polymeren ähnlicher Zusammensetzung untereinander weiterhin möglich. Bei einer Betrachtung aller oben gemachten Auswertungen wird deutlich, dass das Anbringen der $^1\text{H-NMR}$ -Sonde an den NMP-Initiator im Fall von rod-coil-Blockcopolymeren einen analytischen Gewinn mit sich bringt. Die Berechnung des \overline{P}_n aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten und die dadurch errechneten Molmassen sind somit eine einfache und verlässliche Methode zur Bestimmung des \overline{P}_n und der Molmasse in Polymeren. Im Fall von rod-coil-Blockcopolymeren ist sie, aufgrund der fehlenden passenden Kalibration für die GPC, die einzige verlässlich nutzbare Methode um schnell und einfach die Molmasse und damit den Polymerisationsgrad \overline{P}_n zu bestimmen.

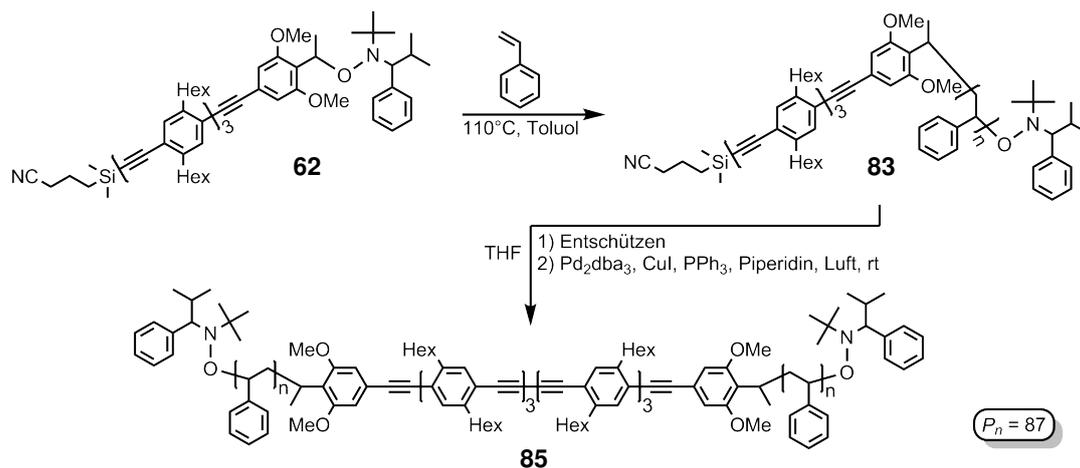
3.3.1 Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren

Die Wahl der Alkin-Schutzgruppe

Im Kapitel 2.5.1 wurde die Darstellung der Stäbchen-Initiatoren **60**, **61** und **62** beschrieben und als Argument für die Wahl der Schutzgruppe die erhöhte Polarität der CPDMS-Gruppe gegenüber der TIPS-Gruppe und die damit verbundene bessere chromatographische Trennbarkeit von den bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung verwendeten Edukten angeführt. Es gab einen weiteren Grund für die Wahl der CPDMS-Schutzgruppe. *I. Heesemann* führte Experimente durch, um die optimalen Reaktionsbedingungen für eine Dimerisierung von Acetylen-Endgruppen-tragender rod-coil-Blockcopolymeren herauszufinden.^[1] Dabei stellte er fest, dass bei allen durchgeführten Experimente die Dimerisierung unvollständig oder nicht reproduzierbar war. Da die zu dimerisierenden rod-coil-Blockcopolymeren alle eine TIPS-Schutzgruppe gemein hatten, wurde eine Alternative zur verwendeten Schutzgruppe gesucht. Dabei war neben milden Spaltbedingungen die oben erwähnte erhöhte Polarität wünschenswert, da diese die chromatographische Trennung nach der Kreuzkupplung erleichtert. Die Wahl fiel auf die CPDMS-Schutzgruppe^[100] dessen Synthese und Anbringung an die OPPEs im Kapitel 2.5.1 dieser Arbeit beschrieben wurde.

Kupferkatalysierte oxidative Dimerisierung

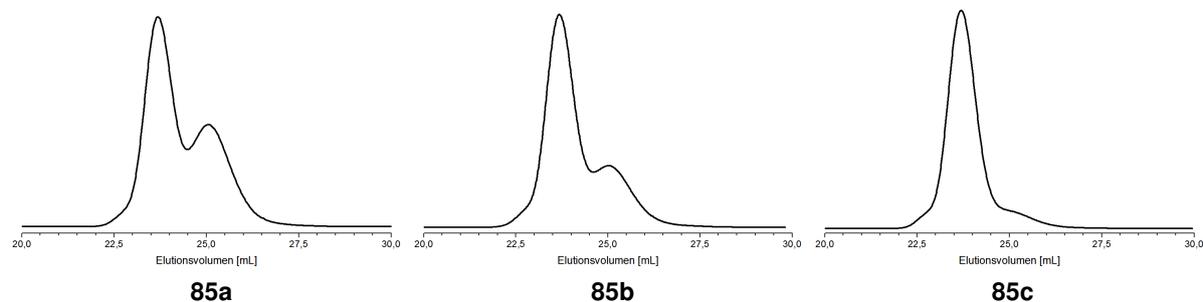
Bei der oxidativen Dimerisierung des OPPE³-rod-coil-Blockcopolymeren **83** zum Dimer **85** (Schema 3.7) wurden unterschiedliche Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der Versuche **85a-85e** sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Bei allen getesteten Bedingungen wurde als erster Schritt die Silylschutzgruppe abgespalten. Bei den Versuchen, bei denen



Schema 3.7: Darstellung eines rod-coil-Blockcopolymers **83** aus dem Stäbchen-Initiator **62** und Styrol sowie anschließende kupferkatalysierte oxidative Dimerisierung des rod-coil-Blockcopolymers **83** zum coil-rod-coil-Blockcopolymer **85**. Die entsprechenden Bedingungen zum Entschützen der Alkynyl-Funktion sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zur oxidativen Dimerisierung des OPPE³-rod-coil-Blockcopolymers **83**. Die Daten der GPC-Analyse entstammen einem Agilent 1200 Series Gerät. Kalibriert wurde auf Polystyrolstandards der Firma PSS. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte durch Integration der entsprechenden Flächen des durch RI-Detektion erhaltenen Elugramms. Im Fall des Entschützens mit Bu₄NF wurden 5 Äq. und im Fall des Entschützens mit K₂CO₃ 11 Äq. der Agenzien eingesetzt. Zusätzlich sind zur Veranschaulichung der Dimerisierungs-Strategien die Elugramme (RI-Detektion) der Verbindungen **85a**, **85b** und **85c** abgebildet.

Nr.	Agenz	Lösungsmittel	Kat A / Äq.	Kat B / Äq.	Lig. / Äq.	Umsatz
85a	Bu ₄ NF	THF, Piperidin	CuI / 0.2	Pd ₂ dba ₃ / 0.1	PPh ₃ / 1.5	62%
85b	Bu ₄ NF	1.) THF 2.) Pyridin, 1,2-Dichlorbenzol	CuCl / 2.5	CuCl ₂ / 4.0	— / —	75%
85c	K ₂ CO ₃	MeOH, Piperidin, THF	CuI / 0.5	Pd ₂ dba ₃ / 0.2	PPh ₃ / 3.4	91%
85d	K ₂ CO ₃	MeOH, Piperidin, THF	CuI / 1.5	Pd ₂ dba ₃ / 0.2	PPh ₃ / 3.5	91%
85e	K ₂ CO ₃	MeOH, Piperidin, THF	CuI / 0.6	Pd ₂ dba ₃ / 0.2	PPh ₃ / 4.0	87%



Bu₄NF als Entschützungs-Reagenz verwendet wurde, erfolgte das Abspalten der Silylschutzgruppe durch das Rühren des OPPE-Derivats für 75 min in einer Lösung von Bu₄NF in THF. Anschließend wurden, ohne vorherige Aufarbeitung, die Katalysatoren für die folgende Dimerisierung hinzugegeben. Wenn K₂CO₃/MeOH zum Abspalten genutzt wurde, erfolgte das Entschützen *in situ*. D.h. die Katalysatoren für die Dimerisierung waren in der Reaktionsmischung bereits enthalten.

Bei der Darstellung von **85a** (Tab. 3.4) wurden zu der Reaktionsmischung Piperidin, CuI, Pd₂dba₃ und PPh₃ als Katalysatorsystem für die oxidative Dimerisierung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 22 Stunden an Luft gerührt.

Bei der Darstellung von **85b** wurde das THF von der Entschützung entfernt und der Rückstand in 1,2-Dichlorbenzol aufgenommen. In einem separaten Gefäß wurden unter Eisbadkühlung CuCl und CuCl₂ in Pyridin suspendiert und die Suspension wurde zu der Polymer-Lösung gegeben.^[140] Die Reaktionsmischung wurde 22 Stunden gerührt.

Bei der Darstellung von **85c**, **85d** und **85e** wurde das OPPE³-rod-coil-Blockcopolymer **83** in einer Mischung aus THF, MeOH und Piperidin gelöst. Zu der Lösung wurden K₂CO₃, Pd₂dba₃, CuI und PPh₃ zugegeben, die Reaktionsmischung wurde durch Alufolie vor Licht geschützt und die Mischung wurde für 19-20 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung war bei allen Versuchen identisch. Unter Wasserbadkühlung wurde die Reaktionsmischung mit 2M HCl_{aq} angesäuert und CH₂Cl₂ wurde zugegeben. Die resultierenden Phasen wurden separiert, die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde mittels GPC untersucht.

Die GPC-Daten der Dimerisierungen zeigten sowohl bei der Nutzung von Pd₂dba₃/CuI/PPh₃/Piperidin in THF (**85a**, Tab. 3.4) als auch bei der Nutzung von CuCl/CuCl₂/Pyridin in Dichlorbenzol als Katalysator-System (**85b**, Tab. 3.4) einen nicht vollständigen Umsatz zum Dimer **85**. Da auch die von *I. Heesemann*^[1] durchgeführten Dimerisierungsversuche unvollständig waren, wurde, um den Einfluss des Agenz zum Entschützen der Alkynyl-Funktion zu untersuchen, die Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppe mit K₂CO₃/MeOH durchgeführt (**85c**, Tab. 3.4). Die Dimerisierung erfolgte *in-situ* durch in der Reaktionsmischung vorhandenes Pd₂dba₃, CuI, PPh₃, Piperidin in THF/MeOH. Überraschenderweise war die Dimerisierung nach der Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppe mit K₂CO₃/MeOH nahezu vollständig (**85c**, Tab. 3.4). Um auszuschließen, dass es sich hierbei um einen nicht reproduzierbaren Zufall handelte, wurde die Dimerisierung mit dem Abspalten der CPDMS-Schutzgruppe durch K₂CO₃/MeOH mehrfach durchgeführt (**85d** und **85e**, Tab. 3.4). Die hierbei erzielten Ergebnisse decken sich. Demzufolge ist die Ursache der unvoll-

ständigen Dimerisierung der rod-coil-Blockcopolymeren höchstwahrscheinlich in der Abspaltung der Silylschutzgruppe mit Bu_4NF oder bei dem, im Fall der nahezu vollständigen Dimerisierung, zusätzlich genutzten Lösungsmittel MeOH zu suchen. Eine weitere Ursache kann in der Tatsache liegen, dass im Fall der Nutzung von Bu_4NF der Vorgang des Entschützens vor der eigentlichen Dimerisierung stattfand. Bei der Nutzung von $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ fand das Entschützen *in situ* durch das gleichzeitige Vorhandensein der Katalysatoren in der Reaktionsmischung statt. Demzufolge kann die unvollständige Dimerisierung auch in einer Nebenreaktion des freien Alkins bei zu langer Zeitperiode zwischen dem Entschützen und der Dimerisierung begründet sein. Eine genauere Untersuchung dieser Umstände und eine Optimierung der Dimerisierungs-Bedingungen wurde nicht durchgeführt. I. Heesemann führte Experimente zum *in situ* Entschützen von Silylschutzgruppen mittels Bu_4NF zur Kupfer-katalysierten Dimerisierung von Alkinen durch.^[1] Er konnte jedoch keinen Zusammenhang zwischen dem *in situ* Entschützen und den dadurch erhaltenen Ausbeuten im Vergleich zu den Ausbeuten beim Entschützen in einem separaten Schritt feststellen. Bei dem Versuch **85e** wurde als zusätzliche Aufarbeitung das erhaltene Dimer durch Lösen in CH_2Cl_2 und Ausfällen durch Einbringen in MeOH aufgereinigt. Durch dieses Vorgehen sollte überprüft werden, ob die Verbindung, welche das Signal bei 25 mL im Elugramm verursacht, dadurch abgetrennt werden kann. Das Abtrennen gelang durch dieses Vorgehen nicht. Auch konnte nicht geklärt werden, ob es sich bei der Verbindung um nicht umgesetztes entschütztes OPPE³-rod-coil-Blockcopolymer **83** oder eine andere Verbindung handelt.

Den obigen Ergebnissen zu Folge bringt die CPDMS-Schutzgruppe durch ihre Polarität den Vorteil einer einfachen chromatographischen Reinigung der damit funktionalisierten Stäbchen-Initiatoren sowie milde Spaltbedingungen mit sich. Des Weiteren konnte die Problematik der niedrigen Umsätze bei der Dimerisierung gelöst werden.

3.4 Copolymerisationen von Styrol und Styrolderivaten

Das Ziel vor Augen coil-rod-coil-Blockcopolymeren als Oberflächensonde einzusetzen oder durch Selbstassemblierung der coil-rod-coil-Blockcopolymeren den Weg zu neuen nanostrukturierten Materialien zu eröffnen, ist die Erweiterung der Bandbreite der herstellbaren coil-rod-coil-Blockcopolymeren durch Copolymerisation von Styrol mit Styrolderivaten von Nöten. Der Übersicht halber, unterliegen in dieser Arbeit die Dargestellten Copolymeren einer gesonderten Nummerierung. Copolymeren, welche mittels Brom-Initiator **39** (Abb. 3.2) dargestellt wurden, bekommen die Verbindungsnummer(VN) **91**. Für Copo-

lymere aus dem Methoxy-Initiator **54** gilt die VN **92** und dem *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45** die VN **93**. Untersucht wurden Copolymere aus Styrol und *tert*-Butylester **86** (Polymer-

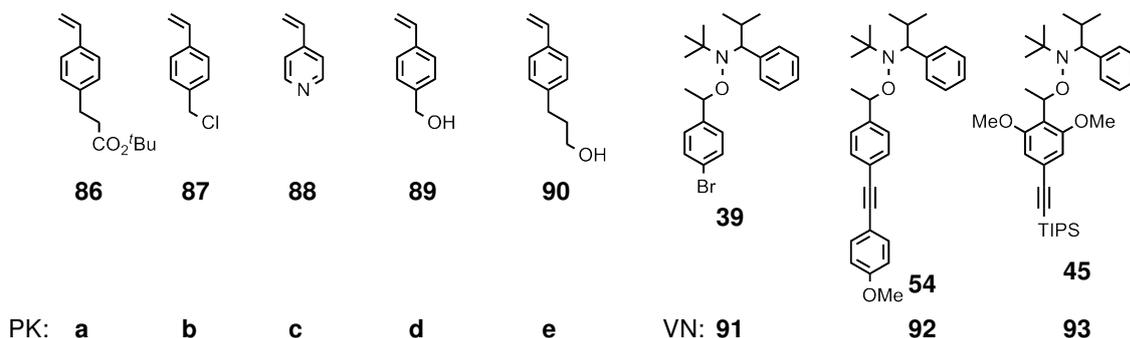


Abbildung 3.2: Die zur Darstellung von Copolymeren genutzten Styrolderivate und Initiatoren sowie deren korrespondierenden Polymerkennzeichen(PK) und Verbindungsnummern(VN).

kennzeichen(PK): **a**), Vinylbenzylchlorid **87** (PK: **b**), Vinylpyridin **88** (PK: **c**), Vinylbenzylalkohol **89** (PK: **d**) und 3-(4-Vinylphenyl)propanol (**90**) (PK: **e**). Der Comonomeranteil vor der Polymerisation ist bei der Namensgebung der durch den Initiator vorgegebenen VN und dem durch das verwendeten Comonomer vorgegebenen PK nachgestellt. Somit ergibt sich für ein Copolymer aus Styrol und 20% *tert*-Butylester **86**, welches ausgehend vom Brom-Initiator **39** synthetisiert wurde, die Bezifferung **91a(20%)**.

Die zur Copolymerisation verwendeten Styrolderivate (Abb. 3.2) wurden im Fall von **87** und **88** käuflich erworben und vor der Nutzung destilliert. Die Darstellung der Styrolderivate **86**, **89** und **90** wurde bereits durch *C. Schmidt*^[2] beschrieben, und die Verbindungen waren in größeren Mengen verfügbar. Alle Polymerisationen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei 110 °C in Toluol (91 $\mu\text{L}/\text{mmol}_{\text{Monomer}}$) bei einer Reaktionszeit von 22 h durchgeführt. Die Auswertung erfolgte in allen Fällen mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Da die NMR-Spektren sich meist nur in dem zur Berechnung genutzten Signal der Methoxy-Sonde und den Signalen der Substituenten an den Comonomeren unterscheiden, wird die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Auswertung später am Beispiel des Copolymers **93a(40%)** erläutert (Kap. 3.4.1, Abb. 3.4). Die Berechnung des Umsatzes erfolgte Standardmäßig durch den Vergleich der Integrale der Signale der *cis*-ständigen terminalen vinyllischen Protonen der Monomere. Für Styrol ist dies immer ein Dublett im Bereich 5.25-5.28 ppm. Die Lage der Dubletts der Comonomere ist an der entsprechenden Stelle im nachfolgendem Text angegeben.

Um im Copolymer eine gleichmäßige Verteilung der eingebauten Comonomere in den Wiederholungseinheiten (WHE) zu erhalten, müssen die Wahrscheinlichkeiten für den Einbau beider Comonomere M_1 und M_2 in die propagierende Kette gleich sein. Ein Maß

für die Einbauwahrscheinlichkeit eines bestimmten Monomers in die propagierende Kette sind die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 .^[104,141] Mit diesen Copolymerisationsparametern kann die Zusammensetzung des Copolymers abgeschätzt werden. Ist der Copolymerisationsparameter $r_1 > 1$, so reagiert ein M_1 -terminiertes propagierendes Radikal bevorzugt mit dem Monomer M_1 . Ist der Copolymerisationsparameter $r_1 < 1$, so reagiert ein M_1 -terminiertes propagierendes Radikal bevorzugt mit dem Comonomer M_2 . Das selbe gilt analog für r_2 bei M_2 -terminierten propagierenden Radikalen. Somit ergibt sich für die Copolymerisationsparameter $r_1 = 1$ und $r_2 = 1$ ein ideal statistischer Einbau d.h. beide Monomere werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in die propagierende Kette eingebaut und die Zusammensetzung des Copolymers entspricht der Zusammensetzung der eingesetzten Monomermischung statistisch im gesamten Comonomer verteilt. Für die Copolymerisationsparameter $r_1 = 0$ und $r_2 = 0$ ergibt sich ein alternierendes Copolymer. Für die Copolymerisationsparameter $0 < r_1 < 1$ und $0 < r_2 < 1$ ergibt sich ein statistischer Einbau der Monomere, wobei das Copolymerisationsdiagramm einen azeotropen Punkt aufweist. D.h. nur bei einer bestimmten Zusammensetzung der eingesetzten Monomermischung kann ein Copolymer entstehen, welches die selbe Zusammensetzung der Monomere M_1 und M_2 aufweist wie die Ausgangsmischung. Bei allen anderen Mischungsverhältnissen verarmt die Monomermischung an einem der beiden Monomere.^[104,141]

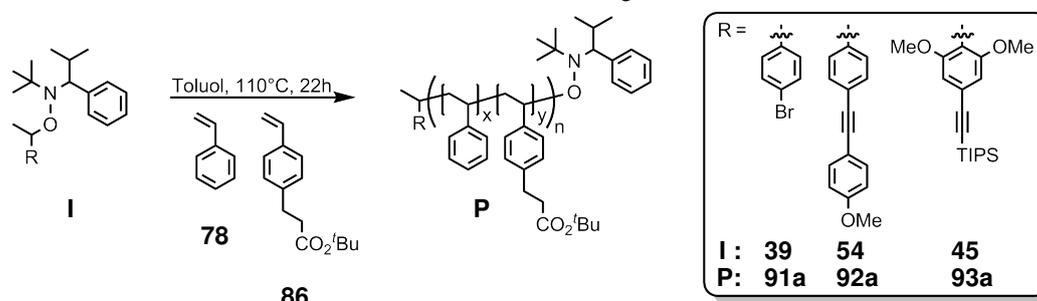
3.4.1 Copolymerisation von Styrol mit *tert*-Butylestermonomer

Um die Copolymerisierbarkeit des *tert*-Butylesters **86** mit Styrol durch NMP auszuloten, wurden Copolymerisationen mit 20 Mol%, 40 Mol%, 60 Mol% und 80 Mol% *tert*-Butylester **86** mit den Initiatoren **39**, **54** und **45** durchgeführt (**91a(20%)-93a(80%)**, Tab. 3.5). Alle Polymerisationen wurden gleich vorbereitet, durch Eintauchen in ein vorgeheiztes Ölbad zeitgleich gestartet und durch Entfernen des Ölbad und Abkühlen in einem Eiswasserbad im Fall der Copolymere **93a(20%) - 93a(80%)** nach 22 h und im Fall der Copolymere **91a(20%)** und **92a(20%)** nach 30 h gestoppt. Bei den Darstellungen der Copolymere **91a(20%)** und **92a(20%)** wurden im Verlauf der Reaktion Proben von der Reaktionsmischung entnommen und diese ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei den übrigen Versuchen wurden die NMR-Proben jeweils vor dem Entgasen und nach dem Stoppen der Polymerisation entnommen, um den Verbrauch an Monomer ¹H-NMR-spektroskopisch zu bestimmen. Alle Copolymere wurden durch dreimaliges Aufnehmen der Polymere in 4 mL CH₂Cl₂ und Ausfällen durch Einbringen der Lösungen in 80 mL MeOH als farblose amorphe Feststoffe gewonnen. Die Reaktionsmischungen der Copolymere **93a(60%)** und

93a(80%) wurden vor der Aufarbeitung für 13 Tage im Gefrierschrank gelagert, bevor eine Aufarbeitung erfolgte.

Alle Copolymere wurden mittels GPC untersucht. Die erhaltenen Elugramme der Copolymere **91a(20%)** und **92a(20%)** sind in Abb. 3.5 abgebildet. Die Elugramme der Copolymere **93a(20%)** - **93a(80%)** sind in Abb. 3.3 abgebildet und die erhaltenen Daten wurden in Tab. 3.5 eingepflegt.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Darstellung von Copolymeren aus Styrol (**78**) und dem *tert*-Butylester **86**. Bei der Darstellung der Copolymere **91a(20%)** und **92a(20%)** wurden jeweils 0.044 mmol des Initiators und bei den restlichen Copolymeren 0.05 mmol des entsprechenden Initiators eingesetzt. Die GPC-Daten entstammen einem Agilent 1200 Series Gerät. Kalibriert wurde auf Polystyrolstandards der Firma PSS. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden in CDCl_3 bei 500 MHz gemessen und der Polymerisationsgrad sowie der Comonomeranteil im Polymer durch Endgruppenanalyse berechnet. Im Fall des Polymers **91a(20%)** war die Berechnung des Comonomeranteils und \overline{P}_n durch Endgruppenanalyse nicht möglich. Der Comonomeranteil und \overline{P}_n wurden statt dessen aus der Abnahme der Integrale der Signale der vinylicischen Protonen der Monomere berechnet. * die Reaktionszeit betrug 30 h.



Polymer	Comonomeranteil	Umsatz	Analyse	\overline{P}_n	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>PDI</i>
91a(20%)*	19%	42%	GPC-UV		13258	14673	1.11
			GPC-RI		13353	14741	1.10
			$^1\text{H-NMR}$	77	9943		
92a(20%)*	19%	53%	GPC-UV		12354	13649	1.10
			GPC-RI		12699	14042	1.11
			$^1\text{H-NMR}$	93	12791		
93a(20%)	19%	27%	GPC-UV		10060	11285	1.12
			GPC-RI		9596	10569	1.10
			$^1\text{H-NMR}$	96	12872		
93a(40%)	36%	32%	GPC-UV		13589	15450	1.14
			GPC-RI		12896	14291	1.12
			$^1\text{H-NMR}$	114	17694		
93a(60%)	56%	44%	GPC-UV		15732	18729	1.19
			GPC-RI		15418	17629	1.14
			$^1\text{H-NMR}$	170	30447		
93a(80%)	72%	29%	GPC-UV		14669	17552	1.20
			GPC-RI		14309	16694	1.17
			$^1\text{H-NMR}$	110	22148		

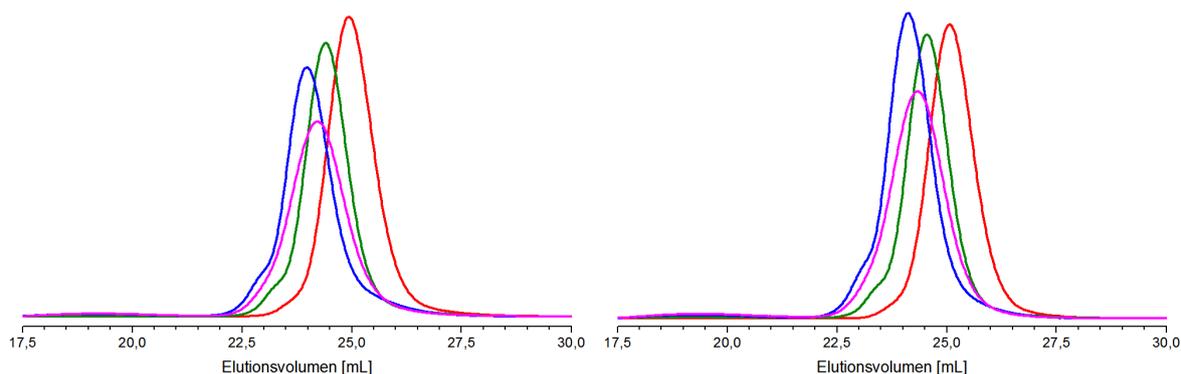


Abbildung 3.3: Die Eluogramme der Copolymere **93a(20%)**, **93a(40%)**, **93a(60%)** und **93a(80%)** aus UV-Detektion (links) und RI-Detektion (rechts).

Auffällig in den GPC-Eluogrammen der Copolymere **93a(20%)** - **93a(80%)** (Abb. 3.3) ist, dass die Molmassenverteilungen für das 20% und 80% Copolymer jeweils monomodal sind, während die Molmassenverteilungen für das 40% und 60% Copolymer bimodal sind. Bei der Darstellung von Styrol-*tert*-Butylestercopolymeren beschreiben C. Schmidt^[2](Herstellung via ATRP) und I. Heesemann^[1](Herstellung via NMP) ebenfalls die Ausbildung einer Schulter in den Molmassenverteilungen bei steigendem Anteil *tert*-Butylester-funktionalisierter WHE. Es bleibt unklar ob die Molmassenverteilungen der Copolymere **93a(20%)** und **93a(80%)** monomodal sind oder ob es sich um eine Überlagerung des Signals des Copolymers mit dem Signal der Verbindung, welches die „Schulter“ erzeugt, handelt. Des Weiteren ist bei den Copolymeren mit 60% und 80% *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE eine leichte Wölbung der Elutionskurve des UV-Detektors bei 19 min zu erkennen. Ob diese Wölbung eine Störung des Detektors durch z.B. Temperaturschwankungen, eine Konsequenz aus der 13-tägigen Lagerung der Polymerreaktionsmischungen oder ein reproduzierbares Ergebnis darstellt, konnte bisher nicht geklärt werden.

Während der Darstellungen von **91a(20%)** und **92a(20%)** wurden den Reaktionsmischungen kontinuierlich Proben entnommen und diese, ohne weitere Aufarbeitung und nach Zugabe von CDCl_3 , ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei der Darstellung des Copolymers **91a(20%)** wurden, um die Abnahme der Monomerkonzentration durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgen zu können, vor der Polymerisation 2 Äq. Anisol zur Reaktionsmischung gegeben. Bei der Darstellung des Copolymers **92a(20%)** ist die Zugabe von Anisol aufgrund der vorhanden kovalent gebundenen ^1H -NMR-Sonde am Initiator **54** nicht nötig (Kap. 2.2.1 und 2.4). Die Berechnung des Monomerumsatzes und des Comonomeranteils erfolgte aus den ^1H -NMR-Spektren der durch Ausfällen aufgearbeiteten

Copolymere bzw., im Fall des Polymers **91a(20%)**, aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymerisationsmischung durch betrachten der Monomerabnahme und des Monomerverhältnisses.

Berechnung des Comonomeranteils mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Um diese Berechnung nachvollziehen zu können, soll an dieser Stelle beispielhaft die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Copolymers **93a(40%)** erfolgen. Wie bereits

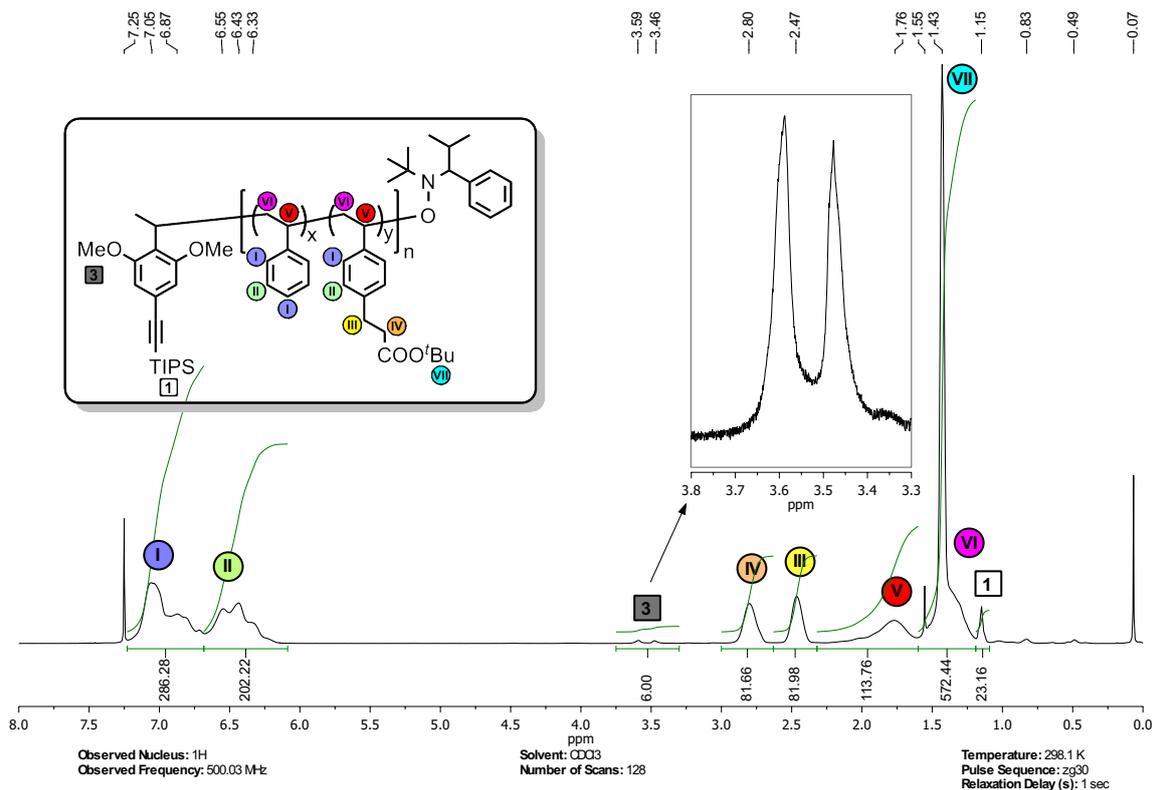


Abbildung 3.4: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen eines Copolymers aus Styrol und dem *tert*-Butylester-Derivat **86** ausgehend vom *ortho*-Dimethoxy-Initiator **45**.

in den Kapiteln 2.4 und 3.3 beschrieben, können die kovalent gebundenen Methoxy-Gruppen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als NMR-Sonde zur Bestimmung des Polymerisationsgrads sowie des Copolymeranteils genutzt werden. Dazu wird das Integral der Signale der Methoxy-Funktion (Abb. 3.4 Proton **3**) bei 3.59 und 3.46 ppm auf 6 kalibriert. Die Signale der Aryl-Protonen **I** liegen in Form eines breiten Signals bei 6.96 ppm und die der Aryl-Protonen **II** in Form eines breiten Signals bei 6.44 ppm vor. Die Protonen des Polymer-Rückgrats erzeugen breite Signale für die CH-Protonen **V** bei 1.76 ppm und für

die CH₂-Protonen **VI** bei 1.43 ppm überlagert mit dem Signal der *tert*-Butyl-Protonen **VII** bei ebenfalls 1,43 ppm vor. Die Berechnung des Polymerisationsgrads ist sowohl unter der Verwendung der Aryl-Protonen **I** und **II** als auch über das Signal der Protonen **V** des Polymerückgrats möglich. Da jedoch das Signal der Aryl-Protonen **II** sehr nah an dem Signal der Aryl-Protonen **I** angrenzt und diese sich zum Teil überlagern, wird bei dem Copolymer **93a(40%)** ein Vergleich der Integrale der Methoxy-Protonen **3** mit den Protonen **V** des Rückgrates genutzt. Aufgrund der Überlagerung der Signale der CH₂-Protonen **VI** mit dem Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppen **VII** ist in diesem Fall die Bestimmung des Polymerisationsgrads P_n nur durch Vergleich der Integrale der Signale der Methoxy-Protonen **3** und den CH-Protonen **V** des Polymer-Rückgrates möglich. Daraus ergibt sich in diesem Beispiel ein $P_n=114$. Die beiden breiten Singulets bei 2.80 und 2.47 ppm können den CH₂-Protonen **IV** und **III** zugeordnet werden. Da diese Protonen nur von *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE stammen können, ist über diese Signale die Berechnung des Comonomeranteils, welcher 36% beträgt, möglich. Das etwas verbreiterte Singulett bei 1.15 ppm kann den TIPS-Protonen **1** des Initiators zugeordnet werden. Ein Vergleich der Integrale der Signale der Methoxy-Protonen **3** mit dem Integral des Signals der TIPS-Protonen **1** zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Integral der TIPS-Protonen von 21. Zusammenfassend zeigt dieses Beispiel, welcher großer analytischer Wert aus der Nutzung der ¹H-NMR-Sonde bei der Copolymeranalytik hervorgeht.

¹H-NMR-spektroskopische Beobachtung der Monomerabnahme mit der Zeit

Eine Abschätzung der Zusammensetzung des Copolymers anhand von Copolymerisationsparametern ist in diesem Fall nicht möglich, da die Copolymerisationsparameter für diese Monomer-Paarung unbekannt sind. *C.Schmidt*^[2] und *I.Heesemann*^[1] nutzten zur Abschätzung der Copolymerzusammensetzung die Parameter $r_1 = 0.89$ ^[104] und $r_2 = 0.99$ ^[104] für das Monomerpaar Styrol und 4-Methylstyrol. Da sowohl *C.Schmidt*^[2] als auch *I.Heesemann*^[1] einen statistischen Einbau des Comonomers beschreiben, scheint die Nutzung des Copolymerisationsparameterpaares für das Monomerpaar Styrol und 4-Methylstyrol verlässlich. Eine Bestimmung der Copolymerzusammensetzung ist, unter der Annahme das sämtliche verbrauchte Monomere in die wachsende Kette eingebaut werden, auch durch das Verfolgen der Monomerkonzentrationsabnahme via ¹H-NMR-Spektroskopie möglich.

Das bei der Darstellung von **91a(20%)** erhaltene ¹H-NMR-Spektrum wurde auf das Signal der Methoxy-Protonen des Anisols normalisiert und das Integral des Signals der Methoxy-Protonen wurde auf 6 gesetzt. Das bei der Darstellung von **92a(20%)** erhaltene

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde auf das Signal der kovalent gebundenen Methoxy-Gruppe normalisiert und das Integral des Signals wurde auf 3 gesetzt. Da das Signal des *cis*-ständigen terminalen vinylischen Protons von Styrol (Dublett bei 5.25 ppm) und das des *cis*-ständigen terminalen vinylischen Protons des *tert*-Butylesters **86** (Dublett bei 5.20 ppm) basisliniensepariert vorliegen, konnten diese zur Verfolgung der Abnahme der beiden Monomere herangezogen werden. Werden Comonomere während der Copolymerisation gleichmäßig in das Copolymer eingebaut, sollte das Verhältnis der Integrale der *cis*-ständigen terminalen vinylischen Protonen von Styrol und des *tert*-Butylesters **86** im gesamten Verlauf konstant bleiben. Durch das Auftragen des Verhältnisses der Integrale der Signale der *cis*-ständigen terminalen vinylischen Protonen von Styrol und des *tert*-Butylesters **86** gegen die Zeit erhält man jedoch, nicht wie erwartet, ein gleichbleibendes Integralverhältnis sondern eine stetig kleiner werdendes Verhältnis vom Styrol zum *tert*-Butylesters **86** (Abb. 3.5). Um Missverständnissen vorzubeugen wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei den Steigungen der linearen Fits in Abb. 3.5 nicht um Geschwindigkeitskonstanten für die durch TIPNO vermittelten Copolymerisationen von Styrol und *tert*-Butylester **86** handelt. Die im folgenden Monomerabnahme-Konstanten M_k genannten Steigungen dienen lediglich der Abschätzung des Monomer-Verbrauchs über die Reaktionszeit. Die Kinetik einer solchen Polymerisation folgt einem Geschwindigkeitsgesetz höherer Ordnung und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist nur mittels aufwändiger mathematischer Methoden möglich (Kap. 3.2).

Durch lineare Regression ergibt sich für die Darstellung des Copolymers **91a(20%)** eine Styrolmenge zum Zeitpunkt Null von 135 Äq. und eine *tert*-Butylester-Menge von 38 Äq. Für die Darstellung des Copolymers **92a(20%)** ergibt das eine Styrolmenge zum Zeitpunkt Null von 136 Äq. und eine *tert*-Butylester-Menge von 38 Äq. Daraus errechnet sich, sowohl für die Darstellung des Copolymers **91a(20%)** als auch für die Darstellung des Copolymers **92a(20%)**, ein Verhältnis von *tert*-Butylester zu Styrol von 1 : 3.6. Das entspricht bei einem statistischen Einbau einem *tert*-Butylester Anteil von 22% im Copolymer und liegt etwas höher als der angestrebte Anteil von 20%. Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor dem Start der Polymerisation ergibt ein Styrolmenge zum Zeitpunkt Null von 141 Äq. für die Darstellung des Copolymers **91a(20%)**, 146 Äq. für **92a(20%)** und eine *tert*-Butylester-Menge von 38 Äq. für die Darstellung des Copolymers **91a(20%)** sowie 40 Äq. für **92a(20%)** in den jeweiligen Polymerisationsmischungen. Das entspricht einem Verhältnis von *tert*-Butylester zu Styrol von 1 : 3.7 für **91a(20%)** und 1 : 3.6 für **92a(20%)**. Beide Verhältnisse stimmen gut mit den durch lineare Regression ermittelten Werten überein. Die geringen Abweichungen des errechneten *tert*-Butylester Anteils

3.4 Copolymerisationen von Styrol und Styrolderivaten

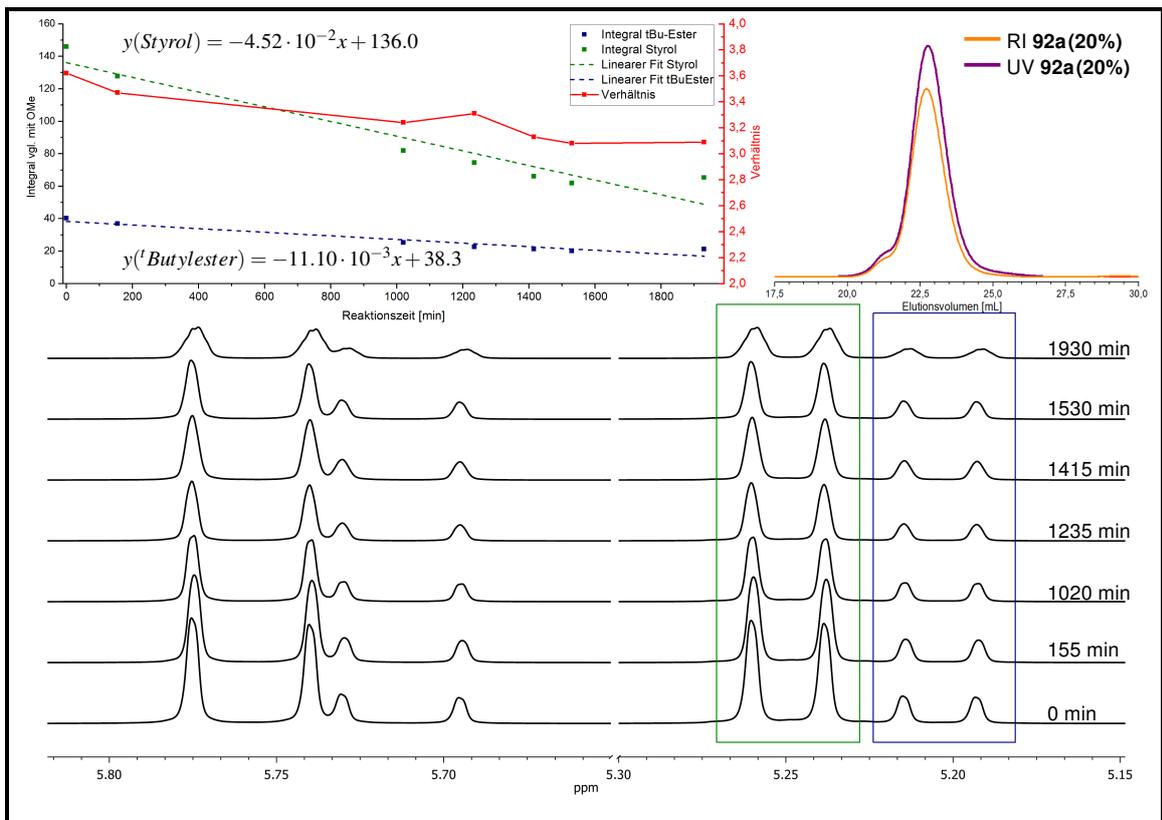
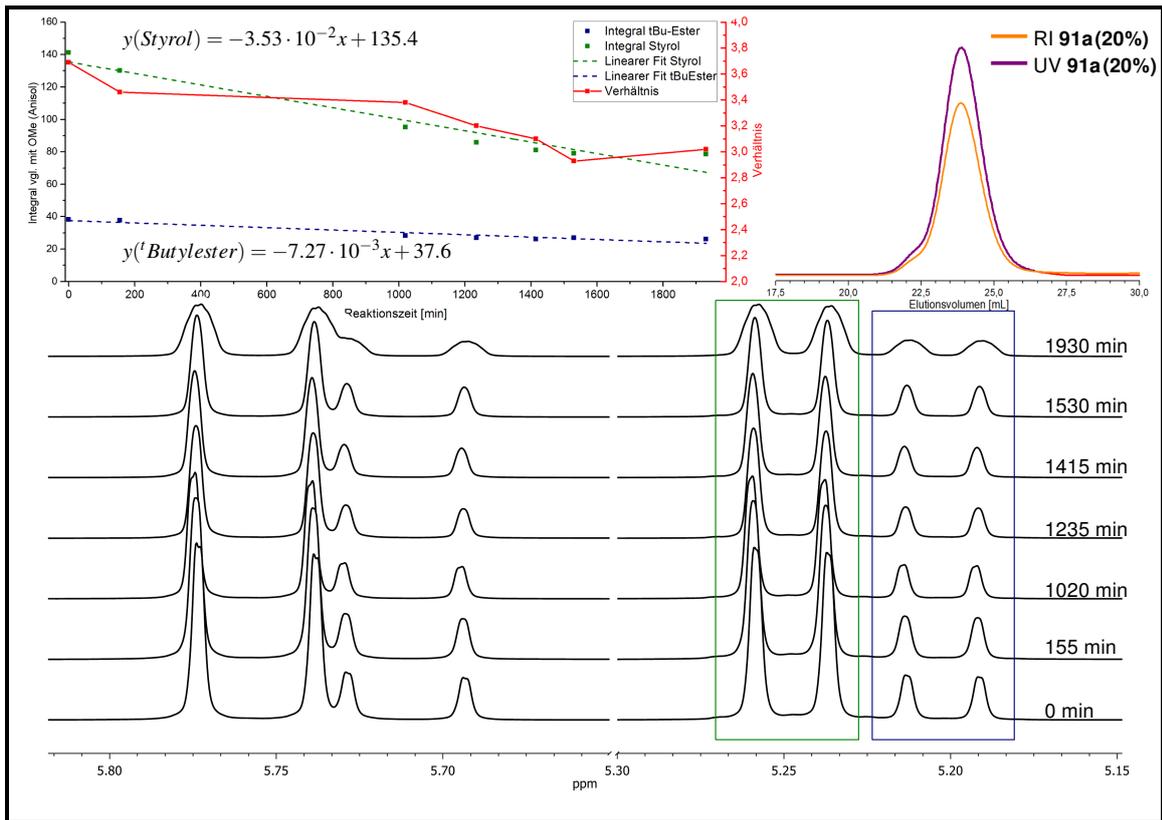


Abbildung 3.5: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Betrachtung der Abnahme der Monomeren während der Copolymerisation von Styrol und *tert*-Butylester **86** sowie die aus GPC Analyse erhaltenen Elugramme der Copolymere **91a(20%)** und **92a(20%)**. Die grün und blau hervorgehobenen Bereiche wurden für die Integration genutzt.

bei einem statistischen Einbau und des angestrebten Anteils von 20% (Verhältnis von *tert*-Butylester zu Styrol von 1 : 4) sind bei beiden Copolymeren zu verzeichnen. Das spricht für einen systematischen Fehler bei der Einwaage der Monomere. Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Proben zum Ende der Polymerisationen ergeben Styrolmengen von 79 Äq. für **91a(20%)**, 65 Äq. für **92a(20%)** und *tert*-Butylester-Mengen von 26 Äq. **91a(20%)** und 21 Äq. für **92a(20%)** in den Polymerisationsmischungen woraus sich Verhältnisse von *tert*-Butylester zu Styrol von 1 : 3.0 für **91a(20%)** und 1 : 3.1 für **92a(20%)** ergeben. Bei einem Vergleich der Monomer Verhältnisse von *tert*-Butylester **86** zu Styrol der NMR-Proben vor der Polymerisation mit denen der Proben nach erfolgter Polymerisation wird deutlich, dass Styrol bei der Copolymerisation von Styrol und *tert*-Butylester **86** leicht bevorzugt eingebaut wurde. Eine Betrachtung der Monomerabnahme-Konstanten für die Darstellung von **91a(20%)** mit $M_k(\text{Styrol}) = -3.53 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ und $M_k(^t\text{Butylester}) = -7.27 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ergibt ein Verhältnis der *tert*-Butylesterabnahme zur Styrolabnahme von 1 : 4.86. Die Monomerabnahme-Konstanten für die Darstellung von **92a(20%)** sind $M_k(\text{Styrol}) = -4.52 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ und $M_k(^t\text{Butylester}) = -11.10 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$. Das entspricht einem Verhältnis der *tert*-Butylester- zur Styrolabnahme von 1 : 4.07. Bei einem ideal statistischem Einbau vom *tert*-Butylester **86** würde man für die Verhältnisse der Monomerabnahme-Konstanten ein ähnliches Verhältnis wie das Monomer-Verhältnis zu Beginn der Polymerisationen erwarten. Die im Verhältnis zu $M_k(^t\text{Butylester})$ recht hohen $M_k(\text{Styrol})$ deuten ebenfalls auf den bevorzugten Einbau von Styrol hin. Dieses Ergebnis deckt sich mit den, im Vergleich zum Eingesetzten Anteil *tert*-Butylester **86**, zu niedrigen erhaltenen Comonomeranteilen in den Copolymeren aus Tabelle 3.5.

Wenn man den für das Copolymer **92a(20%)** bestimmten Monomerumsatz mit der erhaltenen Molmasse des Copolymers **92a(20%)** vergleicht, und dies mit den Umsätzen und Molmassen der Copolymere **93a(20%)**-**93a(80%)** aus Tab. 3.5 vergleicht, erscheint der Monomerumsatz für die erhaltene Molmasse des Copolymers **92a(20%)** zu groß. Unter der Annahme einer ähnlichen Polymerisationsgeschwindigkeit wie bei der Darstellung von **93a(20%)** würde man bei einem Monomerumsatz von 40-55% Molmassen im Bereich von $16300-22400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ erwarten. Eine mögliche Erklärung dafür ist der Eintrag von Luftsauerstoff (Vgl. Kap. 3.2, Schema 3.3) durch die während der Reaktion entnommenen Proben und die dadurch vermehrte Anzahl von Abbruchreaktionen bei gleichzeitiger Entstehung von kurzkettigen Polymeren. Diese kurzkettigen Polymere würden während der Aufarbeitung beim Ausfällen entfernt und somit bei der Analyse des durch Fällung isolierten Polymers nicht berücksichtigt.

3.4.2 Copolymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid

4-Vinylbenzylchlorid (**87**) bereitet durch seine Chlor-Funktionalität die Möglichkeit der Substitution und führt dadurch zu einer große Bandbreite an funktionalisierten Styrolderivaten und Copolymeren. So gelingt z.B. die Darstellung des Benzylalkohols **89** aus dem Benzylchlorid **87**.^[2] Sehr interessant sind Benzylchlorid-Funktionalitäten vor allem in Copolymeren, da durch sie funktionelle Gruppen wie z.B. Azid-Funktionen in Copolymere eingeführt werden können, welche durch kontrolliert radikalische Copolymerisation sonst nicht zugänglich sind. Es ist Bekannt, dass durch kontrollierte radikalische Polymerisation dargestellte Copolymere von Styrol und dem Benzylchlorid **87** zu einem Tailing hin zu kleineren Molmassen in den Molmassenverteilungen neigen.^[1,142] Dies ist auf einen Kettenübertrag auf die benzyliche CH₂-Gruppe zurückzuführen und wurde von *Lacroix-Desmazes et al.*^[143] sowie von *Komber et al.*^[142] belegt (vgl. Diskussion der Kettenübertragungskonstanten im Kap. 2.5.2).

Es wurde eine Copolymerisation von Styrol mit dem Benzylchlorid **87** ausgehend vom Methoxy-Initiator **54** durchgeführt. Die Polymerisationsdauer betrug 22 h. Durch 3-maliges Aufnehmen des Copolymers in 1 mL CH₂Cl₂ und Ausfällen der Lösung durch Einbringen in 100 mL MeOH wurde das Copolymer **92b** (**23%**) als farbloser Feststoff erhalten. Wie bei den Copolymerisationen von Styrol mit dem *tert*-Butylester **86**, wurde jeweils vor und nach der Polymerisation der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und diese ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach der Standardmethode wurde unter Zuhilfenahme des Dubletts bei 5.28 ppm ein Gesamtumsatz von 50% aus den bei der Polymerisation verbrauchten Monomeren errechnet. Durch Endgruppenanalyse der am Initiators angebrachten Methoxy-Gruppe wurde der Polymerisationsgrad von $P_n=105$ durch Vergleich des Integrals der Methoxy-Resonanzen mit dem Signal der CH-Funktion des Polymer-Rückgrats (breites Signal bei 1.79 ppm) bestimmt. Über Integration der Signale der benzylichen Protonen des Copolymers (breites Signal bei 4.50 ppm) wurde der Comonomeranteil mit 28% berechnet. Damit wurde das Zahlenmittel des Copolymers mit 12858 g/mol⁻¹ errechnet. Die GPC-Analyse des erhaltenen Copolymers ergab bei UV-Detektion ein $\overline{M}_n=9572$ g/mol⁻¹ und $\overline{M}_w=11631$ g/mol⁻¹ was einem PDI von 1.22 und bei RI-Detektion ein $\overline{M}_n=10331$ g/mol⁻¹ und $\overline{M}_w=12071$ g/mol⁻¹ was einem PDI von 1.17 entspricht. Die Molmassenverteilung zeigt einen monomodalen Verlauf und weist wie erwartet ein Tailing zu hohen Elutionsvolumina hin auf.

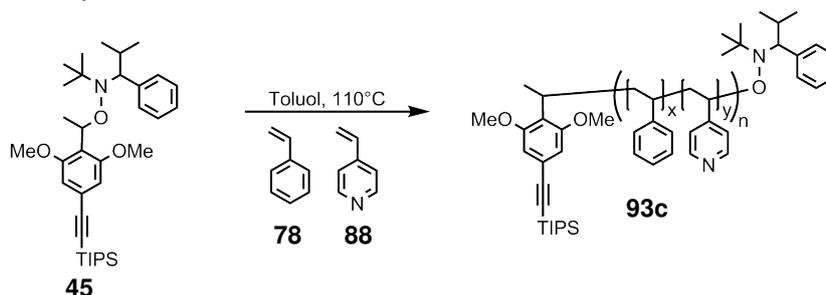
Die Copolymerisationsparameter für das Monomer-Paar Styrol / Benzylchlorid **87** betragen $r_1 = 0.62$ ^[104] / $r_2 = 1.12$.^[104] Das bedeutet bei Styrol-terminierten propagierenden Radikalen wird mit höherer Wahrscheinlichkeit Benzylchlorid **87** addiert. Bei Vinylben-

zylchlorid-terminierten propagierenden Radikalen wird mit höherer Wahrscheinlichkeit erneut Benzylchlorid **87** addiert. Dadurch sollte der Anteil an Benzylchlorid-funktionalisierten WHE im Copolymer größer als der Anteil Benzylchlorid-funktionalisierter Monomere in der Ausgangsmonomermischung sein. Genau dies wird auch bei einer Ausgangsmischung von Styrol und Benzylchlorid **87** mit 23% Benzylchlorid **87** und einem Anteil an 28% Benzylchlorid-funktionalisierter WHE im erhaltenen Copolymer gefunden.

3.4.3 Copolymerisation von Styrol und Vinylpyridin-Monomeren

Ein für coil-rod-coil-Blockcopolymeren interessantes Beispiel stellen Copolymere von Styrol mit 4-Vinylpyridin (**88**) als coil-Segment dar. Diese sollten in der Lage sein Metalle reversibel zu koordinieren.^[144,145] Zusätzlich ist die Aminfunktion durch ihren polaren Charakter für die Anbindung an polare Oberflächen prädestiniert.

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Darstellung von Copolymeren aus Styrol (**78**) und 4-Vinylpyridin (**88**). Die Aufarbeitung der Copolymere erfolgte durch mehrfach wiederholtes Aufnehmen der Copolymere in a) CH₂Cl₂ bzw. b) einer Mischung aus CH₂Cl₂ und THF und anschließendes Ausfällen der Lösungen durch Einbringen in Pentan. Die ¹H-NMR-Spektren des aufgearbeiteten Copolymers wurden in CDCl₃ bei 500 MHz gemessen und der Polymerisationsgrad sowie der Comonomeranteil im Copolymer durch Endgruppenanalyse berechnet.



Polymer	Comonomeranteil	Umsatz	Analyse	\overline{P}_n	\overline{M}_n
93c(20%)^{a)}	25%	27%	¹ H-NMR	113	12364
93c(40%)^{b)}	44%	38%	¹ H-NMR	136	14790
93c(60%)^{b)}	62%	33%	¹ H-NMR	125	13662
93c(80%)^{b)}	79%	36%	¹ H-NMR	134	14627

Bei allen Polymerisationen wurden 0.05 mmol **45** als Initiator und insgesamt 200 Äq. Monomer in den entsprechenden Verhältnissen in Toluol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Die Polymerisationsdauer betrug jeweils 22 h. Durch 3-maliges Aufnehmen der Copolymere in 2 mL CH₂Cl₂ für das Copolymer **93c(20%)** bzw. einer Mischung aus 2 mL THF und 2 mL CH₂Cl₂ und anschließendes Ausfällen der Polymere durch das

Einbringen der Lösungen in jeweils 80 mL Pentan wurden die Copolymere **93c(20%)** - **93c(80%)** als farblose bis, mit zunehmendem Anteil Pyridin-funktionalisierter WHE, zunehmend schwach rosafarbene amorphe Feststoffe erhalten werden. Wie auch bei den schon beschriebenen Copolymerisationen wurden jeweils vor und nach der Polymerisation der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und diese $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach der Standardmethode wurde unter Zuhilfenahme des Dubletts bei 5.48 ppm des 4-Vinylpyridin (**88**) der Umsatz der Polymerisationen errechnet (Tab. 3.6). Durch Vergleich der Integrale der Signale der Methoxy-Protonen mit dem Integral des Signals der zum Stickstoff *ortho*-ständigen Protonen (breites Singulett bei 8.27 ppm) und den Signalen der zum Polymerrückgrat *meta*-ständigen Protonen des Styrol-Anteils, überlagert von den zum Stickstoff *meta*-ständigen Protonenresonanzen (breites Multipllett bei 6.53 ppm), wurden die entsprechenden Comonomeranteile errechnet.

Der bei den Copolymeren **93c(20%)** - **93c(60%)** höhere Anteil der Pyridin-funktionalisierter WHE (Tab. 3.6) kann durch die Copolymerisationsparameter von Styrol / Vinylpyridin **88** mit $r_1 = 0.52^{[104]}$ / $r_2 = 0.69^{[104]}$ erklärt werden. Die Copolymerisationsparameter lassen ein statistisches Copolymer erwarten, bei dem Vinylpyridin **88** geringfügig bevorzugt in das Copolymer eingebaut wurde. Der Anteil der Pyridin-funktionalisierten WHE im Copolymer **93c(80%)** entspricht der Zusammensetzung der Ausgangsmonomermischung. Es kann vermutet werden, dass sich bei einem Vinylpyridin-Anteil von 80% die Mischung näher an dem azeotropen Punkt (vgl. Kap.3.4) des Copolymerisationsdiagramms befindet als bei den geringeren Anteilen Vinylpyridin **88** in den Ausgangsmonomermischungen.

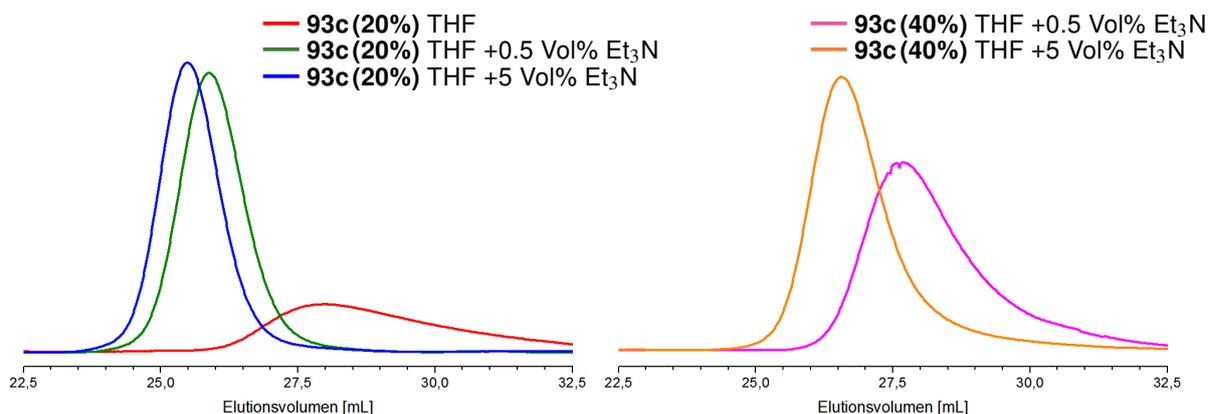


Abbildung 3.6: Die GPC-Elugramme des Copolymers **93c(20%)** untersucht in den Laufmitteln THF, THF +0.5 Vol% Et₃N und THF +5 Vol% Et₃N (links) sowie des Copolymers **93c(40%)** in den mobilen Phasen THF +0.5 Vol% Et₃N und THF +5 Vol% Et₃N (rechts).

Die Gelpermeationschromatographie als Analysemethode gestaltete sich bei diesen

Copolymeren schwierig. Bei der Nutzung von THF als Eluent zeigt sich für das Copolymer mit 20% Comonomeranteil ein sehr starkes Tailing der Molmassenverteilung (Abb. 3.6). Bei den Copolymeren mit höherem Anteil als 40% an Pyridin-Funktionalitäten erstreckte sich das Tailing vom Beginn der Detektion über das gesamte restliche Elutionsvolumen, was eine Auswertung unmöglich macht. Die Zugabe von 0.5 Vol% Et₃N zum THF als Eluent führte zu deutlich schmälere Signalen im Elugramm, was die Auswertbarkeit der Molmassenverteilungen verbesserte (vgl. Versuche mit 4-Vinylpyridin von *J. Wegner* betreut durch *I. Heesemann*^[1]). Die Erhöhung der Et₃N-Menge im Eluenten auf 5 Vol% resultierte in einer weiteren Verschmälerung. Mit der Erhöhung des Et₃N-Anteils eluieren die Copolymere **93c (20%)** und **93c (40%)** auch früher. Durch Zugabe von 0.5 Vol% Et₃N zum THF wurden Elugramme für das Copolymer mit 40% Pyridin-Monomeranteil erhalten. Diese sind dem Elugramm des Copolymers mit 20% Comonomer-Anteil mit THF als Eluent ähnlich und zeigen ein starkes Tailing. Durch den fehlenden Standard als auch durch die starke Laufmittelabhängigkeit der erhaltenen Elugramme sind die GPC-Daten nicht auswertbar. Eine Aussage über die Polydispersität kann, aufgrund eben dieser variablen Breite der Molmassenverteilungen der erhaltenen Elugramme, nicht gemacht werden. Lediglich die Erkenntnis, dass es sich bei allen erhaltenen Elugrammen um monomodale Molmassenverteilungen handelt, lässt sich aus der GPC-Analyse gewinnen. Die Aufnahme von GPC-Elugrammen der Copolymere mit **93c(60%)** und **93c(80%)** war mit dem zur Verfügung stehendem analytischen Equipment nicht möglich (Säulenmaterial der GPC-Säulen ist nicht für stark polare Polymere geeignet).

3.4.4 Copolymerisation von Styrol und Benzylalkohol-Monomer

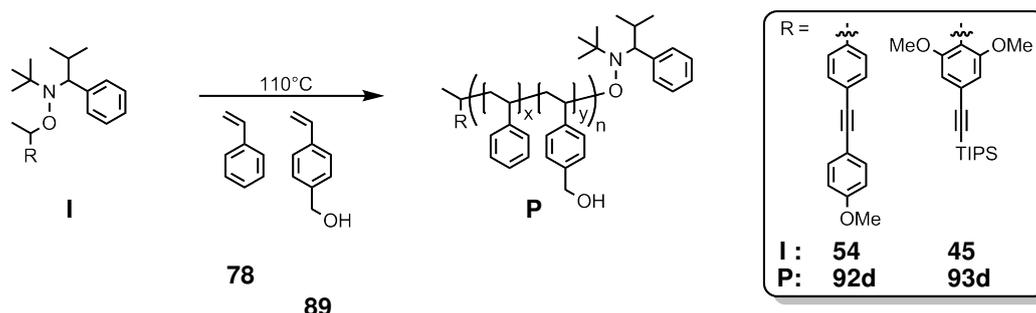
Das Chlormethyl-funktionalisierte Monomer wurde in der Fachliteratur^[143] und von *C. Schmidt*^[2] ausgiebig untersucht. *C. Schmidt* stellte bei der Nutzung des Benzylchlorids **87** im Rahmen seiner Doktorarbeit fest, dass technisches Benzylchlorid neben verschiedenen anderen Verbindungen mit Spuren von 4-Vinylbenzylalkohol **89** sowie 4-Vinylbenzaldehyd verunreinigt ist. Zur Aufreinigung entwickelte er eine Methode, bei der Benzylchlorid durch Derivatisierung zu einem Ester mit Nitrofunktion, Kristallisation dieser Verbindung, Überführung in den Benzylalkohol **89** und anschließender Appel-Reaktion in Reinform dargestellt werden kann.^[2] *C. Schmidt* empfahl die Lagerung auf der Stufe des Benzylalkohols **89**. Mit diesem Wissen keimte der Gedanke auf, den hochrein darstellbaren und gut lagerbaren Benzylalkohol **89** direkt in einer kontrollierten radikalischen Polymerisation einzusetzen. Durch den stark ausgeprägten polaren Charakter und die Fähigkeit

Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubilden erscheinen Hydroxymethyl-funktionalisierte Copolymere für die Anbindung an polare Oberflächen als gut geeignet. Einige sondierende Versuche von C. Schmidt den Benzylalkohol **89** mit Styrol mittels ATRP zu Copolymerisieren schlugen fehl.^[146] In der Literatur^[147–150] sind nur wenige kontrolliert radikalische Darstellungen von Copolymeren aus Styrol und dem Benzylalkohol **89** beschrieben und darunter nur eine Darstellung^[150] via NMP. Die Darstellung eines Homopolymers aus dem Benzylalkohol mittels NMP wurde in der Literatur^[76] noch nicht beschrieben **89**.

Ein erster Versuch, den Benzylalkohol **89** mit Styrol mittels NMP zu Copolymerisieren, wurde ausgehend vom Methoxy-Initiator **54** in Toluol bei 110 °C durchgeführt. Dabei wurden 23% Benzylalkohol **89** eingesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 22 h wurde durch 3-maliges Aufnehmen der Polymere in jeweils 1 mL CH₂Cl₂ und Ausfällen des Polymers durch Einbringen der Lösungen in jeweils 80 mL Pentan aufgearbeitet. Das Copolymer **92d(23%)** wurde als farbloser Feststoff gewonnen werden. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der vor und nach der Copolymerisation entnommenen Proben ergab den Gesamtumsatz der Monomere von 44%. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Copolymers **92d(23%)** ermöglicht durch Vergleich der Integrale der Signale der Methoxy-Funktion mit den Signalen der benzylicischen Protonen des Comonomer-Teils und des Integrals der CH-Protonen des Polymer-Rückgrates die Berechnung des \overline{P}_n und des Comonomeranteils. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.7 zusammengefasst. Werden zur Berechnung des \overline{P}_n lediglich die ¹H-NMR-Spektren der aus den Reaktionsmischung entnommenen Proben herangezogen ergibt sich ein \overline{P}_n von 74. Der Copolymerisationsgrad kann unter Zuhilfenahme des Integrals des Signals der HOCH₂-Protonen bei 4,55 ppm mit 23% errechnet werden. Auf Basis dieser Daten ergibt sich eine Molmasse des Copolymers **92d(23%)** von $\overline{M}_n=8361$. Die Abweichungen der Daten basierend auf den Proben der Polymerisationsmischungen und den Daten, basierend auf den aufgearbeiteten Polymeren, können durch das Abtrennen von bei der Polymerisation entstehenden Oligomeren bei der Aufarbeitung erklärt werden. Die GPC-Analyse des Copolymers zeigt einen monomodalen Verlauf der Molmassenverteilung.

Die Darstellung der Copolymere **93d(20%)**, **93d(40%)** und **93d(60%)** erfolgte in Toluol bei 110 °C. Ein Versuch ein Copolymer mit 80% Benzylalkohol **89** herzustellen wurde durchgeführt, mündete jedoch in einem unlöslichem gelartigen Feststoff. Ein möglicher Erklärungsversuch baut auf der schlechten Löslichkeit des Benzylalkohols **89** in dem Lösungsmittel Toluol auf. Bereits vor der Polymerisation war die Reaktionsmischung leicht trüb. Diese schlechte Löslichkeit des Monomers in Toluol lässt eine ebenso schlechte Löslichkeit des resultierenden Copolymers in Toluol vermuten. Nach Ende der Reaktionszeit

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Darstellung von Copolymeren aus Styrol (**78**) und dem Benzylalkohol **89**. Die GPC-Daten des Copolymers **92d** (**23%**) entstammen einem Agilent 1200 Series Gerät. Kalibriert wurde auf Polystyrolstandards der Firma PSS. Die mit ^(a) gekennzeichneten GPC-Daten der Copolymere wurden am Max-Planck Institut für Polymerforschung Mainz aufgenommen. Genutzt wurden dabei GRAM-Säulen (Porengröße 10³Å, 10³Å und 10²Å) in DMF als mobiler Phase mit einer Flussgeschwindigkeit von 1 mL/min bei 60 °C. Als Kalibrationsstandard dienen eng verteilte Polystyrole. Die Detektion erfolgte durch Brechungsindex (RI) und UV-Licht-Detektoren (UV, 270 nm) Die ¹H-NMR-Daten wurden in CDCl₃, DMSO-d⁶(*) oder MeOD(**) bei 500 MHz gemessen und der Polymerisationsgrad sowie der Comonomeranteil durch Endgruppenanalyse berechnet. Der mit ^(b) markierte Gesamtumsatz der Copolymere wurde ausgehend vom \bar{P}_n des isolierten Copolymers und Vergleich mit dem Integral des Signals der cis-ständigen terminalen vinylischen Protonen des Monomers im ¹H-NMR-Spektrum der vor dem Start der Polymerisation entnommenen Probe errechnet.



Polymer	Comonomeranteil	Umsatz	Analyse	\bar{P}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
92d(23%)	22%	44%	GPC-UV	84	6861	7587	1.11
			GPC-RI		7145	7872	1.10
			¹ H-NMR		9722		
93d(20%)	20%	52% ^b	GPC-UV	98	4675	5179	1.11
			GPC-RI		4851	5319	1.10
			GPC-UV ^a		11914	13668	1.15
			GPC-RI ^a		12077	13883	1.15
			¹ H-NMR*		12373		
93d(40%)	45%	64% ^b	GPC-UV	121	4038	4580	1.13
			GPC-RI		4210	4713	1.12
			GPC-UV ^a		13731	17429	1.27
			GPC-RI ^a		15380	18026	1.17
			¹ H-NMR*		14790		
93d(60%)	66%	69% ^b	GPC-UV	129	8165	8972	1.29
			GPC-RI		10502	10922	1.22
			GPC-UV ^a		13651	21081	1.54
			GPC-RI ^a		19269	23021	1.19
			¹ H-NMR*		16554		
93d(100%)	100%	54%	GPC-UV ^a	110	18921	23207	1.23
			GPC-RI ^a		20315	24626	1.21
			¹ H-NMR**		12693		

waren eine feste und eine flüssige Phase vorhanden. Ein Lösen des Feststoffs in THF (2 Tage Rühren in THF und 1 Tag im Ultraschall-Bad) sowie das Lösen in Methanol oder Wasser gelang nicht. Die Synthese des Homopolymers **93d(100%)** erfolgte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Monomers in Toluol in dem Lösungsmittel *tert*-Butanol. Die Polymerisation wurde bei 110 °C und mit einer Reaktionsdauer von 17 h durchgeführt.

Da es sich bei den Copolymeren **93d** um sehr polare Polymere handelt, ist eine gel-permeationschromatographische Untersuchung mit den bei uns in der Arbeitsgruppe verwendeten PSS SDV-Säulen, welche quervernetzte Polystyrole als stationäre Phase beinhalten, aufgrund fehlender Standards für das System unvorteilhaft. SDV-Säulen (Säulenmaterial ist ein Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol) sind für vergleichsweise unpolare Systeme geeignet. Aufgrund der in der Reihe **93d(20%)-93d(100%)** immer stärker ansteigenden Polarität werden die Copolymere in der selben Reihe immer mehr ungeeignet für das verwendete SDV-Säulenmaterial. Dies äußert sich in vergleichsweise großen Elutionsvolumina und folglich zu geringen Molmassen. Darum wurden die Copolymere **93d(20%)**, **93d(40%)** und **93d(60%)** sowie das Homopolymer **93d(100%)** zur GPC-Analyse an das Max-Planck-Institut für Polymerforschung nach Mainz gesandt und dort mittels GPC in DMF über GRAM-Säulen, welche vernetzte Polyester-Copolymere als stationäre Phase beinhalten, untersucht. Alle Untersuchten Elugramme der Copolymere zeigen einen monomodalen Verlauf der Molmassenverteilungen und ein Tailing hin zu niedrigen Molmassen. Auffällig ist, dass die aus den Elugrammen der Copolymere **93d(40%)** und **93d(60%)** erhaltenen Polydispersitäten (GRAM/DMF) durch UV-Detektion wesentlich höher ausfallen als die aus RI-Detektion erhaltenen Polydispersitäten (Tab. 3.7). Ein solch deutlicher Unterschied in den durch unterschiedliche Detektionsmethoden erhaltenen Polydispersitäten war bei den Polymeren **93d(20%)** und **93d(100%)** nicht zu beobachten. Bei der GPC-Analyse über SDV-Säulen in THF ist dieser Umstand nicht festzustellen was nicht erklärt werden kann. Zu beachten gilt auch, dass die Polydispersitäts-Abweichungen der durch die GRAM-Säulen erhaltenen Daten bei den Copolymeren **93d(40%)** und **93d(60%)** unterschiedlich stark sind. Im Mittel erscheinen die erhaltenen Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen sowie die daraus erhaltenen PDI's bei der GPC-Analyse über SDV-Säulen in THF kleiner als bei der GPC-Analyse über GRAM-Säulen in DMF. Erklärt werden können diese Abweichungen in den Molmassen durch das ungeeignete Säulenmaterial der SDV-Säulen und der daraus resultierenden hohen Elutionsvolumina. Die hohen Elutionsvolumina erzeugen, da sie sich an den Grenzen des Auflösungsvermögens der SDV-Säulen befinden, zu einem größeren Fehler in den errechneten Molmassen und folglich auch zu einem größeren Fehler in den Polydispersitäten. Dadurch ist die Verläss-

lichkeit der Werte für die Polydispersität schwer abzuschätzen.

Die Berechnung des Umsatzes des Copolymers **92d(23%)** erfolgte Anhand der ^1H -NMR-Spektren der Proben, welche vor und nach den Polymerisationen entnommen wurden. Für die Berechnung wurde das Integral des Signals der *cis*-ständigen terminalen vinylischen Protonen herangezogen. Die Berechnung des Polymerisationsgrads erfolgte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des aufgearbeiteten Polymers durch Vergleich der Integrale der Signale der Methoxy-Funktionen mit dem Integral der Signale der benzyllischen CH_2 -Gruppen. Wie bereits im vorangehenden Text beschrieben, weichen die errechneten Molmassen voneinander ab wenn zum Einen die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen und zum Anderen die ^1H -NMR-Spektren des isolierten Copolymers für die Berechnung genutzt werden. Der Comonomeranteil zeigt mit 22% bei Nutzung der ^1H -NMR-Spektren des isolierten Copolymers und 23% bei der Nutzung der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen keine signifikante Abweichung. Für die Copolymere **93d(20%)**, **93d(40%)**, **93d(60%)** und **93d(100%)** liegen keine ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen nach erfolgter Polymerisation vor. Der Umsatz wurde bei diesen Copolymeren aus ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen vor den Polymerisationen und den ^1H -NMR-Spektren der isolierten Copolymere berechnet. Die Abweichungen zwischen den aus GPC-Analyse und den aus ^1H -NMR-Analyse erhaltenen Molmassen kann durch den für die GPC-Analyse notwendigen fehlenden Standard für die entsprechenden Copolymere erklärt werden.

Die Copolymerisationsparameter des Monomer-Paares Styrol / Benzylalkohol **89** sind nicht bekannt.^[104] Die erhaltenen Werte für den Anteil an Hydroxymethyl-funktionalisierten WHE im Copolymer und ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den Zusammensetzungen der Ausgangsmonomermischungen lässt vermuten, dass der Benzylalkohol bei höheren Anteilen Benzylalkohol **89** leicht bevorzugt in die propagierende Kette eingebaut wird (Tab. 3.7).

Wie am Anfang dieses Unterkapitels beschrieben sind in der Literatur^[147–150] nur wenige kontrolliert radikalische Darstellungen von Copolymeren aus Styrol und dem Benzylalkohol **89** beschrieben und darunter nur eine Darstellung^[150] via NMP. Wie die Ergebnisse zeigen erlaubt Nutzung der Initiatoren **54** und **45** die kontrollierte Darstellung von Copolymeren aus Styrol und dem Benzylalkohol **89**. Die Darstellung eines Homopolymers aus dem Benzylalkohol mittels NMP ist durch das Nutzen des *ortho*-Dimethoxy-Initiators **45** möglich.

3.4.5 Copolymerisation von Styrol und 3-(4-Vinylphenyl)propanol

Das 3-(4-Vinylphenyl)propanol (**90**) stellt durch seine Hydroxypropyl-Funktionalität einen Vertreter für ein Monomer mit nicht benzyli-scher Hydroxy-funktionalisierung dar. Durch die durch die Propyl-Gruppe vorhandene räumliche Flexibilität der Hydroxyfunktion kann sie womöglich auch schwerer zugängliche Koordinationsstellen auf Oberflächen erreichen.

Die Polymerisationsdauer bei der Copolymerisation von Styrol (**78**) und 3-(4-Vinylphenyl)propanol (**90**) betrug 22 h. Durch viermaliges Aufnehmen des Polymers in 1 mL CH₂Cl₂ und Ausfällen des Polymers durch Einbringen der Lösung in 80 mL Pentan wurde das Copolymer **92e (23%)** als farbloser Feststoff erhalten werden. Vor der Polymerisation wurde der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und diese ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach der Standardmethode wurde unter Zuhilfenahme des Dubletts bei 5.19 ppm (Vinylphenylpropanol **90**) der Gesamtumsatz bei der Polymerisation aus dem Polymerisationsgrad des erhaltenen Copolymers **92e (23%)** mit 50% berechnet. Mittels Endgruppenanalyse der am Initiators angebrachten Methoxy-Gruppe wurde der Polymerisationsgrad von $P_n=105$ durch Vergleich des Integrals mit dem Signal der CH-Funktion des Polymer-Rückgrats (breites Signal bei 1.79 ppm) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Copolymers bestimmt werden. Integration der Signale der benzyli-schen Protonen des Copolymers (breites Signal bei 3.61 ppm) und Vergleich mit dem Integral des Signals der zum Polymer-Rückgrat *meta*-ständigen Aryl-Protonen des Polymers erlaubt die Berechnung des Comonomeranteils mit 23%. Insgesamt ergibt das ein Zahlenmittel der Molmasse von 10672 g/mol⁻¹.

Die Copolymerisationsparameter des Monomer-Paares Styrol / 3-(4-Vinylphenyl)propanol (**90**) sind nicht bekannt.^[104] Die erhaltenen Werte für den Anteil an Hydroxymethyl-funktionalisierten WHE im Copolymer mit 23% und ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den Zusammensetzungen der Ausgangsmonomermischungen mit 24% zeigen, dass der Benzylalkohol in genau der selben Zusammensetzung wie die Zusammensetzung der Ausgangsmonomermischung eingebaut wurde. Da jedoch nur eine Polymerisation erfolgte sind Rückschlüsse auf einen evtl. bevorzugten oder benachteiligten Einbau des 3-(4-Vinylphenyl)propanols (**90**) in die wachsende Kette bei der Nutzung von anderen Comonomeranteilen und Reaktionszeiten nicht möglich.

Die GPC-Analyse des erhaltenen Copolymers mit THF als Eluent zeigt bei UV-Detektion ein $\overline{M}_n=9989$ und $\overline{M}_w=10834$ was einem PDI von 1.08 entspricht und bei RI-Detektion ein $\overline{M}_n=10367$ und $\overline{M}_w=11116$ was einem PDI von 1.07 entspricht. Die Molmassenverteilung hat einen monomodalen Verlauf. Die durch GPC und ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Molmassen zeigen eine gute Übereinstimmung.

C. Schmidt suchte durch die Darstellung eines Copolymers aus Styrol und dem *tert*-Butylester **86** mit anschließender Reduktion des Copolymers mit LiAlH_4 ^[2] einen Weg zur Darstellung von Hydroxypropyl-funktionalisierten Copolymeren. Dieser Umweg kann durch den Einsatz des 3-(4-Vinylphenyl)propanols (**90**) in einer Copolymerisation mit Styrol entfallen.

3.4.6 Fazit Copolymerisationen

Durch die Copolymerisationen von Styrol mit den *tert*-Butylester-, Chlormethyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxypropyl-funktionalisierten Styrolen und Vinylpyridin sowie durch die Darstellung des Hydroxymethyl-funktionalisierten Homopolymers wurde die breite Anwendbarkeit der NMP bei der coil-Darstellung gezeigt. Die Darstellung des Hydroxymethyl-funktionalisierten Copolymers durch *C. Schmidt*^[146] mittels ATRP scheiterte. Auch die Polymerisation von Halogen-funktionalisierten Monomeren^[151] und 4-Vinylpyridin^[151–153] ist bei der Nutzung der ATRP nur schwer möglich. Bei der Nutzung der NMP wird zusätzlich zur einfachen Copolymerisation dieser Monomergruppen die Palette der polymerisierbaren Monomere um 4-Vinylbenzylchlorid, 4-Vinylbenzylalkohol und 2-(4-Vinylphenyl)propanol erweitert. Dieser Umstand macht die NMP bei der Darstellung von rod-coil-Blockcopolymeren breiter einsetzbar als die ATRP. Die aufwändigere Synthese der NMP-Initiatoren im Vergleich zu einfach aufgebauten ATRP-Initiatoren macht jedoch auch die ATRP zu einem probaten Mittel zur Darstellung von rod-coil-Blockcopolymeren.

4 Zusammenfassung

Eine gezielte Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen soll die Nutzung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren als Oberflächensonden sowie als Bausteine zum Studium der Selbstorganisation von coil-rod-coil-Blockcopolymeren ermöglichen. Den Zugang zu coil-rod-coil-Blockcopolymeren mit variablen coil-Segmenten bietet die Darstellung dieser durch die Nitroxid-vermittelte Polymerisation. Zur Darstellung von Copolymeren aus Styrol und Styrolderivaten durch Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) werden Alkoxyamine als Initiatoren genutzt. Alkoxyamine mit funktionellen Gruppen und kovalent gebundenen NMR-Sonden wurden dazu synthetisiert.

Die Alkoxyamine bestehen aus einem Styrol-Teil und einem Nitroxid-Teil. Als Nitroxid für die Synthese des Alkoxyamins wurde TIPNO, aufgrund seiner Fähigkeit die Polymerisation einer große Bandbreite von Monomeren zu kontrollieren, ausgewählt. TIPNO neigt bei Raumtemperatur und an Luft zur Dekomposition. Mit dem Einschmelzen in Ampullen und Aufbewahrung bei -24 °C wurde eine Möglichkeit zur Lagerung von TIPNO über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten gefunden. Neben TIPNO wurden auch zwei TIPNO-Derivate, eins mit einem Ethoxy- und eins mit einem Trifluormethoxy-Substituenten am Benzolring dargestellt. Diese sollten bei der Bestimmung der aktiven Kettenenden der Polymere zum Einsatz kommen. Aufgrund der ungünstigen Lage der Signale der Ethoxy-Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie durch eine bei der Darstellung des Alkoxyamins aus dem Trifluormethoxy-Derivat auftretende nicht abtrennbare Komponente, wurden diese TIPNO-Derivate nicht für eine Polymerisation genutzt.

Am Styrol-Teil der Alkoxyamin-Initiatoren kamen unterschiedliche Funktionalitäten zum Einsatz. Als funktionelle Gruppen an den Styrol-Derivaten, welche zur Darstellung der Alkoxyamine genutzt wurden, kamen Halogen- und geschützte Acetylen-Funktionen zum Einsatz. Durch diese funktionellen Gruppen ist eine Funktionalisierung auf der Stufe der Alkoxyamine möglich. Durch Halogen-Metall-Austausch am Halogen-funktionalisierten Alkoxyamin mit anschließender Reaktion mit den Elektrophilen CO_2 bzw. I_2 wurde sowohl ein Carbonsäure- als auch ein Iod-funktionalisiertes Alkoxyamin dargestellt. Nach dem Abspalten der Acetylen-Schutzgruppe wurden die erhaltenen und Acetylen-funktionalisierten

Alkoxyamine als auch die Halogen-funktionalisierten Alkoxyamine für Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungen genutzt. Weiterhin wurde die Acetylenfunktion, in einer Kupfer-katalysierten [2+3] Cycloaddition eingesetzt. Dies zeigt die prinzipielle Möglichkeit, den Initiator bzw. ein mit dem Acetylen-funktionalisierten Initiator hergestelltes Polymer mittels Click-Reaktion an ein Oligo(*para*-phenylenethinyl)-Stäbchen (OPPE-Stäbchen) anzubinden, auf.

Neben den bereits erwähnten funktionellen Gruppen kamen am Styrol-Teil des Alkoxyamins angebrachte Methoxy-Gruppen als $^1\text{H-NMR}$ -Sonden für die Polymeranalytik zum Einsatz. Durch die von den Polymer-Protonen isoliert vorliegenden Signale der Methoxy-Gruppen zwischen 3.5-4.0 ppm ist eine basislinienseparierte Integration der Signale der Methoxy-Gruppen und der restlichen Signale eines mit dem Methoxy-substituierten Alkoxyamin-Initiator hergestellten Polystyrols möglich. Diese Methode ermöglicht es den Polymerisationsgrad und den Copolymerisationsgrad zu bestimmen und daraus das Zahlenmittel der Molmasse der synthetisierten (Co)Polymere zu berechnen. Im Gegensatz zu der bei Polymeren standardmäßig genutzten GPC-Analyse ist bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades durch Endgruppenanalyse keine Kalibration notwendig. Das Kalibrieren mit Polystyrol als Standard macht die Ermittlung der Molmassen von Copolymeren und rod-coil-Blockcopolymeren unzuverlässig. Durch die Methoxy-Gruppen ist eine zuverlässige Bestimmung der Molmassen für $\overline{P}_n \leq 1000$ auch bei (Co)Polymeren möglich, welche sich in ihrer Struktur von Polystyrol unterscheiden.

Durch Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplungen ist es gelungen OPPE-Stäbchen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Wiederholungseinheiten mit funktionalisierten Alkoxyaminen zu Stäbchen-Initiatoren zu verknüpfen. Durch Polymerisation von Styrol mit einem Stäbchen-Initiator wurde die Darstellung eines rod-coil-Blockcopolymers durchgeführt. Durch Kupfer-katalysierte Dimerisierung wurde aus dem rod-coil-Blockcopolymer ein coil-rod-coil-Blockcopolymer hergestellt. Es war bekannt, dass eine Kupfer-katalysierte Dimerisierung zweier rod-coil-Blockcopolymere, welche vor dem Entschützen eine Triisopropylsilyl(TIPS)-geschützte Acetylen-Funktion trugen, unvollständig abläuft. Mit dem Wechsel von TIPS auf (3-Cyanopropyl)dimethylsilyl (CPDMS) als Acetylen-Schutzgruppe ist es gelungen, den problematischen Syntheseschritt für die unvollständige Dimerisierung auf den Schritt der Abspaltung der Schutzgruppe oder auf die dabei benötigten Reagenzien bzw. entstehenden Begleitprodukte zurückzuführen. Nach dem Entschützen der CPDMS-Schutzgruppe mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ erfolgt die Dimerisierung mit nahezu quantitativem Umsatz zum coil-rod-coil-Blockcopolymer. Zusätzlich ist durch die Nutzung der CPDMS-Schutzgruppe, aufgrund der durch die Cyanofunktion gesteigerten Polarität, eine,

im Vergleich zum Syntheseweg mit TIPS-Schutzgruppe, einfachere chromatographische Reinigung der OPPE-Stäbchen sowie der Stäbchen-Initiatoren möglich.

Die hergestellten Initiatoren wurden genutzt, um verschiedene Copolymere von Styrol mit 4-((3-*tert*-Butoxy)-3-oxopropyl)-, 4-Chlormethyl-, 4-Hydroxymethyl-, 4-(3-Hydroxypropyl)-substituierten Styrolen und 4-Vinylpyridin herzustellen. Aus dem Hydroxymethyl-funktionalisierten Styrol wurde auch ein Homopolymer hergestellt, welches noch nie zuvor mittels NMP dargestellt worden war. Der Versuch der Darstellung des Hydroxymethyl-funktionalisierten Copolymers mittels ATRP durch *C. Schmidt* war gescheitert. Die Anzahl der einfach polymerisierbaren Monomere wurde, im Vergleich zur ATRP, um 4-Vinylbenzylchlorid, 4-Vinylbenzylalkohol, 4-Vinylpyridin und 2-(4-Vinylphenyl)propanol erweitert und macht die NMP bei der Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren universeller einsetzbar als die ATRP.

5 Experimental Section

5.1 General

If not mentioned otherwise, all reactions were carried out under an argon atmosphere using the Schlenk technique.

Solvents and chemicals

THF and Et₂O were dried by distilling under Ar from sodium benzophenone. THF (un-stabilised) for GPC-analysis, methanol and dichloromethane were bought from ProLabo in HPLC grade. Et₂O, dichloromethane and pentane, used as solvents for column-chromatography, were of distilled technical grade. Toluene and ethanol were bought from ProLabo in analytical grade. Di-*tert*-butylperoxide (98%), salicylaldehyde (98%), 4-vinylbenzylchloride (90%, dest. from CaH₂), copper(I)iodide (98%), styrene (99%, dest. from CaH₂), *n*-butylamine (for synthesis), Jacobsen catalyst and phenylmagnesium bromide (3M solution in Et₂O) were bought from Sigma-Aldrich. Copper(II)acetate (p.a.) and manganese(II)dichloride ($\geq 98\%$, anhydrous) were bought from Fluka. 2-Methyl-2-nitropropane (99%) and sodium borohydride (98%) were bought from Acros. Any other chemicals were bought from Merck, abcr, Roth or Alfa Aesar. CDCl₃ (99.8%) for NMR-spectroscopy was bought from Deutero GmbH. CD₂Cl₂ (99.5%) for NMR-spectroscopy was bought from Roth. All bought chemicals were used without further purification unless noted. The synthesis of the oligo(*p*-phenyleneethynylene)s (OPPEs) according to already published procedures.^[7–9] When water cooling was used the used water was at room temperature. For the removal of the solvents a rotovap was used. If not mentioned otherwise the water temperature of the water bath was 40°C. The pressure was reduced until the solvent boils continuously.

TLC and column chromatography

Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed on Merck alumina plates coated with silica gel 60 F₂₅₄. The TLC-plates were developed in solvent-filled chambers with filter paper to saturate the atmosphere of the chamber with solvent. The spots were detected with UV light of $\lambda = 254$ and 366 nm. Silica gel for column chromatography was either from Acros Organics (35-70 μm) or silica gel 60 from Machery-Nagel. Column chromatography was carried out under slight pressure. The compositions of solvent mixtures are given in volume ratios. In some cases there was an adsorption on silica gel necessary. Therefore the crude product was dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and silica gel was added. The solvent was removed under reduced pressure (40 °C, minimum 6 mbar). The application of the residue to the column was carried out by pouring the powder into a little amount of solvent overlaying the silica gel column.

NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry and gel permeation chromatography (GPC)

NMR spectra were recorded at room temperature. In ^1H spectra the residual partially deuterated solvent signals was used as an internal standard (CDCl_3 : 7.25 ppm). In ^{13}C NMR the solvent signal at 77.16 ppm was used as internal standard. EI mass spectra were recorded at Autospec X using a standard EI source with 70 eV. ESI mass spectra were recorded on an Esquire 3000 ion trap spectrometer using a standard ESI source. The samples were injected using a syringe pump. As drying and nebulisation gas nitrogen was used. The nitrogen was generated by a Bruker NGM 11 nitrogen generator and the ion trap was cooled with liquid helium. MALDI-TOF spectra were recorded on a VoyagerTM equipped with a 1.2 m flight tube. The ionisation was gained by a LSI nitrogen laser at 337 nm, 3 Hz and a pulse width of 3 ns. As matrix either 1,8,9-trihydroxyanthracene or *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) were used. GPC spectra were recorded with a polymer concentration of 1 mg/mL in THF at Agilent Technologies 1200 Series with Polymer Standard Services (PSS) columns with a pore size of 10^5\AA , 10^3\AA and 10^2\AA . THF was used as mobile phase with a flow rate of 1 mL/min at 30 °C. The detection occurred by refractive index (RI) and UV-light (UV, 254 nm) detectors. If mentioned for high polar Polymers GPC data were also recorded by the Max-Planck Institut for polymer science in Mainz using GRAM columns with a pore size of 10^3\AA , 10^3\AA and 10^2\AA and DMF as mobile phase with a flow rate of 1 mL/min at 60 °C. In both cases polystyrene standards were used for calibration. IR spectra were recorded

at a Smart Orbit Nicolet L380 FT-IR (KBr) with a DLaTGS Detektor with KBr-window and Smart ORBIT single-reflection diamond ATR.

5.2 Building block synthesis

N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamin (Salene) (94) [MT59]^[154]

No Schlenk technique was used. *ortho*-hydroxybenzaldehyde (3.0 g, 25 mmol) was dissolved in EtOH (55 mL) and heated while stirred to reflux. The heating source was removed and ethylenediamine (0.83 mL, 12.4 mmol) was added. This results in a yellow solution. The reaction mixture was allowed to slowly cool down to room temperature and the product crystallizes. The Solid was collected by filtration. Washing with ice cold EtOH (20 mL) and drying at air gave salene **94** (3.1 g, 95%) as yellow plate-like crystals. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3049$ (CH=CH), 2900 (CH₂CH₂), 1631 (N=C), 1281 (Ar-OH), 756 (neighbourd Ar-H). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.2$ (s, 2H, Ar-OH), 8.35 (s, 2H, N=CH), 7.30-7.28 (m, 2H, Ar-CH *meta* to OH and *para* to CH=N), 7.23-7.21 (m, 2H, Ar-CH *meta* to OH and *ortho* to CH=N), 6.93 (d-like, 2H, Ar-CH *ortho* to OH), 6.84 (t-like, 2H, Ar-CH *para* to OH), 3.94 (s, 4H, CH₂).

N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediaminomanganese(III)chloride (38) [MT60]^[72]

No Schlenk technique was used. Salene **94** (3.1 g, 11.7 mmol) was suspended in EtOH (50 mL) and the yellow suspension was heated to reflux. To the yellow solution a solution of MnCl₂ · 4H₂O (2.3 g, 11.7 mmol) in EtOH (50 mL) was added drop wise within 20 min giving a brown solution. Stirring for 1.5 h at reflux results in the precipitation of a gold-brown solid. The mixture was filtered, the solid was washed with EtOH (3x30 mL). Drying in vacuum gave Mn(salen)Cl (**38**) (2.7 g, 65%) as a gold-brown solid. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3055$ (CH=CH), 2940 (CH₂CH₂), 1628 (N=C), 1300 (Ar-O-Mn), 771 (neighbourd Ar-H). MS (ESI): $m/z = 321.0$ ([M-Cl]⁺).

((3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (70) [MT132]

A mixture of bromide **22** (500 mg, 2.3 mmol), trimethylsilylacetylene (400 μL , 2.9 mmol) and *n*-butylamine (5 mL) in THF (5 mL) was degassed with four freeze-pump-thaw cycles. Pd(PPh₃)₄ (249 mg, 0.2 mmol) and CuI (40 mg, 0.2 mmol) were added and the yellow reaction mixture was stirred at 55 °C for 18 h. The oil bath was removed and the reaction

mixture was acidified by addition of 2HCl_{aq} (2M, 40 mL). Et_2O (20 mL) was added, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3x20 mL). The combined organic layers were washed with aqueous NaHCO_3 solution, dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product (951 mg) was adsorbed on silica gel and filtered over silica gel ($\varnothing=3$ cm, $l=2$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (10:1) as eluent. After evaporation to dryness the filtrate was purified by chromatotron (2mm, 6 mL/min, *n*-pentane/ Et_2O 10:1) yielding in **70** ($R_f=0.42$, 455 mg, 84%) as a slightly yellow solid. In front of the product one more fraction was collected (fraction 1: $R_f=0.77$, not identified). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta= 6.61$ (d, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H between methoxy and alkyne), 6.43 (t, $^4J=2.3$ Hz, 1H, Ar-H between methoxy), 3.77 (s, 6H, OCH_3), 0.23 (s, 9H, SiCH_3).

((3-Cyanopropyl)dimethylsilyl)acetylene (68) [MT240]^[100]

To a to -19 °C cooled solution of (3-cyanopropyl)dimethylsilyl chloride (2.5 mL, 15.5 mmol) in THF (5 mL), ethynylmagnesium chloride (32 mL, 0.5M in THF, 15.5 mmol) was added over a time period of 25 min. The cooling bath was removed, and the brown mixture was stirred at room temperature overnight. After concentration of the mixture under reduced pressure, Et_2O (70 mL) and water (10 mL) were slowly added. The layers were separated and the organic phase was washed with water, brine and was dried with MgSO_4 . Evaporation of the solvent gave a brown oil (2.20 g) which was purified by vacuum distillation to give CPDMS-acetylene (**68**) (1.96 g, 81%) as a colourless oil (bp: 135 °C, 4 mbar). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta= 2.43$ (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.43 (t, $^4J=7.0$ Hz, 2H, CH_2CN), 1.79 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 0.80 (m, 2H, SiCH_2), 0.22 (s, 6H, SiCH_3).

1-((3-Cyanopropyl)dimethylsilyl)ethynyl)-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (69) [MT242]

A mixture of 1,4-Diiodo-2,5-dihexylbenzene (3.29 g, 6.6 mmol), CPDMS-acetylene (**68**) (1.20 g, 7.9 mmol), piperidine (20 mL) and THF (60 mL) was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (114 mg, 0.16 mmol) and CuI (64 mg, 0.34 mmol) were added. The mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was acidified by the addition of 4M- HCl_{aq} (100 mL) and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (3x15 mL), the combined organic layers were washed with brine and were dried with MgSO_4 . Removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (3.60 g) as a brown oil. Separation via column chromatography ($\varnothing=5$ cm, $l=25$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O 10:1 as eluent gave the de-

sired CPDMS-protected acetylene **69** ($R_f=0.38$, 1.54 g, 45%) as a yellowish oil. In front of the product one more fraction was collected (fraction 1: $R_f=0.77$, 675 mg, yellowish solid, starting material). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta= 7.62$ (s, 1H, Ar-**H** *ortho* to I), 7.22 (s, 1H, Ar-**H** *meta* to I), 2.62 (m, 4H, Ar-**CH**₂), 2.41 (t, $^4J=7.0$ Hz, 2H, **CH**₂CN), 1.82 (m, 2H, **CH**₂CH₂CN), 1.55 (m, 4H, , Ar-**CH**₂**CH**₂), 1.53 (1H, water), 1.32 (m, 12H, rest of hexyl **CH**₂), 0.88 (m, 6H, **CH**₂**CH**₃), 0.84 (m, 2H, Si**CH**₂), 0.25 (s, 6H, Si**CH**₃). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta= 144.61$ (1C, **C**_{Ar}-Hex), 142.91 (1C, **C**_{Ar}-Hex), 139.59 (1C, **C**_{Ar}-H), 132.64 (1C, **C**_{Ar}-H), 122.32 (1C, **C**_{Ar}-C \equiv C), 119.74 (1C, **C** \equiv N), 104.81 (1C, **C** \equiv C), 101.62 (1C, **C**_{Ar}-I), 96.41 (1C, **C** \equiv C), 40.31 (1C, Ar-**CH**₂), 34.00, 31.83, 31.77, 30.69, 30.34, 29.38, 29.18, 22.77, 22.74, 20.80, 20.66 (12C, hexyl and Cyanopropyl **CH**₂), 15.88 (1C, Si-**CH**₂), 14.25, 14.24 (2C, **CH**₂**CH**₃), -1.68 (1C, Si-**CH**₃). MS (ESI): $m/z = 560.0$ ([M+K]⁺), 544.1 ([M+Na]⁺).

5.3 Initiator Synthesis

5.3.1 Synthesis of nitroxide radicals

N-*tert*-butyl- α -isopropyl nitron (4) [MT39 MS-VK1]

In a schlenk flask 2-methyl-2-nitropropane (3.90 g, 37.8 mmol), distilled isobutyraldehyde (3.86 mL, 42.5 mmol) and NH_4Cl (2.23 g, 41.7 mmol) were dissolved in a biphasic system of water (60 mL) and freshly distilled Et_2O (25 mL). After degassing the reaction mixture with three freeze-pump-thaw cycles the mixture was cooled to 0 °C and zinc powder (10.1 g, 154 mmol) was added in five portions within a time period of 1 h. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred over night. The precipitate was filtered off and the solid was washed with MeOH (3x10 mL). The filtrate was washed one time with Et_2O (15 mL), the ether phase was discarded and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (4x10 mL). The combined organic CH_2Cl_2 layers were washed with brine, dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure yielding in nitron **4** (3.48 g, 64%) as a low melting colourless solid. ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): $\delta= 6.61$ (d, $^3J=7.0$ Hz, 1H, N=**CH**), 3.16 (dsep, $^3J=6.9$ Hz, $^3J=6.9$ Hz, 1H, (**CH**₃)₂-**CH**-CH=N), 1.47 (s, 9H, C-(**CH**₃)₃), 1.08 (d, $^3J=6.9$ Hz, 6H, (**CH**₃)₂-CH). ^{13}C NMR(126 MHz, CD_3CN): $\delta= 139.88$ (1C, N=**CH**), 68.91 (1C, **C**(**CH**₃)₃), 28.14 (1C, C(**CH**₃)₃), 26.10 (1C, **CH**(**CH**₃)₂), 19.11 (1C, **CH**(**CH**₃)₂). MS (EI): $m/z = 183.1$ ([M+H+K]⁺), 143.1 ([M]⁺), 126.1 ([M-OH]⁺).

2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (2a) [MT128**Lagerung+MS-MT250]^[10]**

Nitrone **4** (1.80 g, 12.6 mmol) was dissolved in THF (15 mL), cooled to 0 °C and 3M-phenylmagnesium bromide solution in Et₂O (9.0 mL, 27.0 mmol) were added drop wise by a syringe within 5 min resulting in a yellowish dispersion with a colourless precipitated solid. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred over night. The excess of phenylmagnesium bromide was hydrolysed under ice bath cooling by addition of a mixture of saturated aqueous NH₄Cl solution (20 mL) and water (30 mL) resulting in a biphasic mixture. Separation of the phases, extraction of the aqueous phase with Et₂O (3x10 mL), drying of the combined organic phases with MgSO₄ and removal of the solvent in vacuum gave the crude hydroxylamine (3.17 g) as a yellowish oil. The crude hydroxylamine was dissolved in a mixture of MeOH (20 mL), aqueous NH₃ solution (20 mL, ≥25%) and Cu(OAc)₂ · H₂O (215 mg, 1.1 mmol). Air was bubbled through the slightly yellow solution until the colour of the reaction mixture changes to a deep blue-green (10-15 min). The mixture was concentrated and the residue was dissolved in a mixture of CHCl₃ (40 mL), water (20 mL) and saturated aqueous KHSO₄ solution (20 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CHCl₃ (20 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous NaHCO₃ solution (50 mL), dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the crude nitroxide (2.645 g) by column chromatography (∅=3.5 cm, l=35 cm, CH₂Cl₂) gave the nitroxide **2a** (2.29 g, 83%, *R_f*=0.75) as an orange oil. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: *R_f*=0.86, biphenyl). MS (ESI): *m/z* = 461.3 ([2M+Na]⁺), 242.1 ([M+Na]⁺), 164.0 ([M-^tBu]⁺). MS (EI, storage: at air and room temperature): *m/z* = 221.1 (19, [hydroxylamine]⁺ or [M+H]⁺), 178.1 (100, [hydroxylamine-*i*Pr]⁺ or [M-propene]⁺). MS (EI, storage: at air and -24 °C): *m/z* = 221.2 (47, [hydroxylamine]⁺ or [M+H]⁺), 220.1 (63, [M]⁺ or [hydroxylamine-H]⁺), 219.1 (100, [M-H]⁺). MS (EI, storage: Ar and room temperature): *m/z* = 221.2 (26, [hydroxylamine]⁺ or [M+H]⁺), 220.1 (33, [M]⁺ or [hydroxylamine-H]⁺), 219.1 (100, [M-H]⁺). MS (EI, storage: ampulla -24 °C): *m/z* = 221.2 (43, [hydroxylamine]⁺ or [M+H]⁺), 220.1 (100, [M]⁺ or [hydroxylamine-H]⁺), 219.1 (32, [M-H]⁺). For further assignments see discussion on chapter 2.1.2.

Storage: A glass ampulla was set under an Argon atmosphere using the schlenk technique. TIPNO was filled into the ampulla with a syringe, the ampulla was put into liquid nitrogen and set under high vacuum. The ampulla was closed using a bunsen burner and

was then allowed to warm to room temperature in a closed box. The ampullas of TIPNO sealed in this way were stored in a fridge at -24 °C and is active for at least 9 month.

2,2,5-Trimethyl-1-(4-ethoxyphenyl)-3-azahexane-3-nitroxide (2b) [MT100]

Nitrone **4** (1.0 g, 7.0 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL), cooled to 0 °C and a prepared solution of 4-(ethoxyphenyl)magnesium bromide in Et₂O (17.5 mL, 7.4 mmol) were added drop wise within 10 min resulting in a slightly yellow solution. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred over night. The excess of phenyl-magnesium bromide was hydrolysed by addition of saturated NH₄Cl solution (10 mL) and water (10 mL) resulting in a biphasic solution. Separation of the phases, extraction of the aqueous phase with Et₂O (3x 10 mL), drying of the combined organic phase and removal of the solvent in vacuum gave the crude hydroxylamine (1.6 g) as a yellowish-orange oil. The crude hydroxylamine was dissolved in a mixture of MeOH (20 mL), EtOH (10 mL) aqueous NH₃ solution (10 mL, ≥25%) and Cu(OAc)₂ · H₂O (185 mg, 0.93 mmol). Air was bubbled through the green solution until the reaction mixture changes colour to a deep blue-green solution and orange precipitate (10-15 min). The residual was concentrated the residual dissolved in a mixture of CH₂Cl₂ (40 mL), water (40 mL) and saturated KHSO₄ solution (12 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). The organic phase was washed with NaHCO₃ solution (20 mL), dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification of the crude nitroxide (orange oil, 1.35 g) by column chromatography (CH₂Cl₂) gave the nitroxide **2b** (*R_f*=0.39, 1.0 g, 54%) as an orange oil. MS (ESI): *m/z* = 551.2 ([2M+Na]⁺), 287.1.9 ([M+Na]⁺), 264.1 ([M]⁺).

2,2,5-Trimethyl-1-(4-trifluoromethoxyphenyl)-3-azahexane-3-nitroxide (2c) [VK29]^[31]

In a schlenk flask 1-bromo-4-(trifluoromethoxy)benzene (864 mg, 3.6 mmol) was dissolved in THF (6 mL) and cooled to -68 °C. To the stirred solution *n*-BuLi in THF (1.6M, 3.8 mmol) was added within a time period of 20 min. To the stirred mixture a solution of nitrone **4** (498 mg, 3.5 mmol) in THF (3 mL) was added drop wise holding the temperature below -33 °C. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred 3 h. Under ice bath cooling the excess of the lithium organyle was hydrolysed by addition of saturated NH₄Cl solution (6 mL) and water (12 mL) resulting in a biphasic system. Separation of the phases, extraction of the aqueous phase with Et₂O (3x5 mL), washing of the combined organic layers with water (2x10 mL), drying with MgSO₄ and removal of the solvent under

reduced pressure gave the crude hydroxylamine (784 mg) as a yellow oil. The crude hydroxylamine (765 mg, 2.6 mmol) was dissolved in a mixture of MeOH (13 mL), aqueous NH₃ solution (3 mL, ≥25%) and Cu(OAc)₂ · H₂O (40 mg, 0.20 mmol). Air was bubbled through solution for 20 min. The mixture was concentrated and the residual dissolved in a mixture of CHCl₃ (15 mL), water (12 mL) and saturated KHSO₄ solution (10 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CHCl₃ (1x5 mL). The organic phase was washed with NaHCO₃ solution (10 mL), dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Separation of the crude nitroxide (orange oil, 625 mg) by column chromatography (CH₂Cl₂:*n*-pentane 1:1) gave the nitroxide **2c** (*R_f*=0.52, 407 mg, 53%) as an orange solid. MS (ESI): *m/z* = 327.2 ([M+Na]⁺), 326.2 ([M-H+Na]⁺), 248.1 ([M-*t*Bu+H]⁺), 217.0 ([M-ON^tBu]⁺), 175.0 ([HCPPhOCF₃]⁺).

5.3.2 Styrene derivative synthesis

2-Bromo-4-ethyl-methoxybenzene (95) [MT96]

No Schlenk technique used. A solution of 4-ethylmethoxybenzene (2.0 g, 14.7 mmol) in benzene (7 mL) was cooled to -15 °C. A solution of Br₂ (720 μL, 14 mmol) in benzene (1.5 mL) was added drop wise through a syringe over a time period of 13 min. The deep orange solution was stirred for 3 h at -10 °C and remaining Br₂ was reduced by the addition of saturated Na₂S₂O₃ solution (30 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (30 ml). The organic phase was washed with saturated NaHCO₃ solution, dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel, Ø=3.5 cm, l=30 cm, pentane/Et₂O 10:1) gave the bromide **95** (*R_f*=0.70, 2.7 g, 85%) as a colourless liquid. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: *R_f*=0.70, 93 mg, yellow solid, not identified). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (d, ⁴*J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H *ortho* to Br), 7.08 (dd, ³*J*=8.4 Hz, ⁴*J*=2.1 Hz, Ar-H *para* to Br), 6.82 (d, ³*J*=8.4 Hz, 1H, Ar-H *meta* to Br), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 2.60 (q, ³*J*=7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.19 (t, ³*J*=7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃).

2-Bromo-1-methoxy-4-vinylbenzene (16) [MT97+MT98]

A solution of the Bromide **95** (2.7 g, 12.4 mmol), N-bromosuccinimide (2.6 g, 14.8 mmol) and Azobisisobutyronitrile (203 mg, 1.2 mmol) in benzene (25 mL) was stirred at 85 °C for 1.5 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was filtrated and the solvent of the filtrate was removed under reduced pressure. The resulting crude benzyl bromide

(yellow oil, 4.2 g) was dissolved in THF (5 mL) and the solution was added to a suspension of KO^tBu (4.8 g, 42.8 mmol) by a syringe. The red-brown mixture was stirred at room temperature for 17 h. Brine (20 mL), water (60 mL) and Et₂O (80 mL) were added. After phase separation the aqueous phase was extracted with Et₂O (4x20 mL), the combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (adsorption on silica gel with CH₂Cl₂, Ø=3.5 cm, l=35 cm, *n*-pentane/Et₂O 30:1) gave a mixture of 8% 2-bromo-4-ethynyl-1-methoxybenzene and styrene-derivative **16** (*R_f*=0.20, 2.0 g, 76%) as a colourless liquid. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: *R_f*=0.29, 61 mg, yellow oil, not identified). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.68 (alkyne, d, ⁴*J*=2.0 Hz, 1H, Ar-H *ortho* to Br), 7.61 (d, 1H, ⁴*J*=2.1 Hz, 1H, Ar-H *ortho* to Br), 7.41 (alkyne, dd, ³*J*=8.5 Hz, ⁴*J*=2.0 Hz, Ar-H *para* to Br), 7.28 (dd, 1H, ³*J*=8.5 Hz, ⁴*J*=2.1 Hz, Ar-H *para* to Br), 6.84 (d, 1H, ³*J*=8.5 Hz, 1H, Ar-H *meta* to Br), 6.81 (alkyne, s, 1H, Ar-H *meta* to Br), 6.58 (dd, 1H, ³*J*=10.9 Hz, ³*J*=17.6 Hz, 1H, Ar-CH), 5.62 (d, 1H, ³*J*=17.6 Hz, 1H, C=CH_{trans}), 5.17 (d, 1H, ³*J*=10.9 Hz, 1H, C=CH_{cis}), 3.90 (alkyne, s, OCH₃), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.01 (alkyne, s, C≡CH). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ= 156.41 (alkyne, C-OMe), 155.45(C-OMe), 136.79, 134.97, 132.61, 131.83, 130.85, 126.53, 115.60, 113.04, 111.86, 111.73, 111.46, 111.31 (12C, C-Br product and alkyne, C=CH₂, Ar-C product and alkyne), 82.10, 76.91 (2C, alkyne, C≡C), 56.30 (1C, OCH₃). MS (EI): *m/z* = 214.0, 212.0 ([M+H]⁺), 212.0, 210.0 ([alkyne+H]⁺), 198.9, 196.9 ([M-CH₃+H]⁺), 168.9, 170.9 ([BrArO+H]⁺), 118.0 ([M-CH₃-Br]⁺).

((3,5-Dimethoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilane (23) [MT121 NebenfraktionenMT125]

In a Schlenk flask a mixture of 3,5-dimethoxybromobenzene (**22**) (501 mg, 2.3 mmol), triisopropylsilyl(ethyne) (465 mg, 2.5 mmol) and 1-butanamine (10 mL) in THF (10 mL) was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. After addition of Pd(PPh₃)₄ (532 mg, 0.5 mmol) and CuI (51 mg, 0.3 mmol) the colour of the solution turned yellow. The solution was stirred at 55 °C for 17 h. The brown solution was poured into a mixture of ice, 2M-HCl_{aq} (20 mL) and Et₂O (40 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (4x30 mL). The combined organic phases were dried with MgSO₄. Removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (1.1 g) as a orange-red oil. Column chromatography (Ø=3 cm, l=40 cm) of the crude product using *n*-pentane/Et₂O (10:1) as eluent gave **23** (*R_f*=0.45, 693 mg 95%). In front of the product two more substances could be detected via TLC and separated from the product (substance 1: *R_f*=0.67, oxidative dimerisation product; substance 2: *R_f*=0.57, not identi-

fied). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.61 (d, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H between methoxy and ethynyl), 6.43 (t, $^4J=2.3$ Hz, 1H, Ar-H between both methoxy), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 1.12 (s, 21H, TIPS-H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 160.42 ($\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$), 124.80 ($\text{C}_{Ar}\text{C}\equiv\text{C}$), 109.81 (C_{Ar} between methoxy and ethynyl), 106.97 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 101.81 (C_{Ar} between both methoxy), 90.15 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 55.44 (OCH_3), 18.68 ($^i\text{Pr}_3\text{Si-CH}_3$), 11.32 ($^i\text{Pr}_3\text{Si-CHMe}_2$). MS (EI): m/z = 318.3 ($[\text{M}]^+$), 275.2 ($[\text{M-}^i\text{Pr}]^+$), 232.1 ($[\text{M-2}^i\text{Pr+H}]^+$), 189.0 ($[\text{M-3}^i\text{Pr}]^+$).

2,6-Dimethoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzyl alcohol (**21**) [MT122]

((3,5-Dimethoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilane (1.3 g, 3.9 mmol) was dissolved in THF (5 mL) and the solution was cooled to -62 °C. Within 10 min a solution of *n*-butyllithium 1.6M in *n*-hexane (1.35 mL, 2.2 mmol) was added resulting in a yellow mixture. The mixture was stirred for 20 min at this temperature. Paraformaldehyde (167 mg, equates 5.56 mmol formaldehyde) was added and the mixture was stirred for 20 min. The cooling bath was removed and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. Remaining lithiated species were destroyed by addition of water (20 mL), HCl_{aq} (2M, 20 mL) and Et_2O resulting in a biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3x20 mL). The combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product (691 mg) was separated via column chromatography (adsorption on silica gel, $\varnothing=4.5$ cm, $l=35$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (10:1) \rightarrow CH_2Cl_2 as eluent. Alcohol **21** (509 mg, 71%) was gathered as a colourless solid. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: *n*-pentane/ Et_2O 10:1, $R_f=0.63$, 134 mg, starting material **23**). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.64 (s, 2H, ArH), 4.74 (d, $^4J=6.8$ Hz, 2H, CH_2OH), 3.84 (s, 6H, OCH_3), 2.39 (t, $^4J=6.8$ Hz, 1H, CH_2OH), 1.13 (s, 21H, TIPS-H).

2,6-Dimethoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (**25**)

by Swern oxidation of the alcohol **21** [MT123]:

A flask was precooled to -60 °C and a solution of oxalyl chloride (140 μL , 1.63 mmol) in CH_2Cl_2 (3.5 mL) was added. To the cooled solution a mixture of dimethyl sulfoxide (150 μL , 3.30 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added and the solution was stirred for 20 min. Over a time period of 8 min a solution of the alcohol **21** (497 mg, 1.43 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) was added and the mixture became cloudy. The reaction mixture was stirred for 15 min and triethylamine (600 μL , 4.31 mmol) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature and water (15 mL) was added. The resulting two phases were

separated and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2x10 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), an 2% aqueous solution of H_2SO_4 , a saturated aqueous solution of NaHCO_3 (20 mL) and again brine (20 mL). The resulting organic layer was dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The slightly impure aldehyde **25** (488 mg) was purified by crystallisation out of cyclohexane receiving colourless crystals of the aldehyde **25** (65 mg). Removing the solvent of the mother liquor and column chromatographic separation (adsorption on silica gel with CH_2Cl_2 , $\varnothing=3$ cm, $l=35$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (1:1) as eluent gave the aldehyde **25** (166 mg). Overall the aldehyde **25** (231 mg, 0.67 mmol) was gathered as a colourless solid in a yield of 47%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=$ 10.45 (s, 1H, CHO), 6.63 (s, 2H, C_{Ar}H), 3.90 (s, 6H, OCH_3), 1.13 (2s (6.7:1), 21H, TIPS-H).

by lithiation and reaction with DMF [MT126 MS-MT193]:

((3,5-Dimethoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilane (498 mg, 1.6 mmol) was dissolved in Et_2O (3 mL) and the solution was cooled to 0 °C. Within 1 min TMEDA (0.48 mL, 3.2 mmol) and *n*-butyllithium 1.6M in *n*-hexane (1.25 mL, 2.0 mmol) were added through a septum using a syringe resulting in a yellow solution. The ice bath was removed and the septum was substituted by a reflux condenser. The mixture was refluxed for 1.5 h. The orange solution was cooled to 0 °C and the reflux condenser was substituted by a septum. DMF (0.25 mL, 3.1 mmol) was added with a syringe and a colour change via green to beige occurred. After 3 min the ice bath was removed and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Remaining lithiated species were destroyed by addition of water (2 mL) resulting in a biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3x5 mL). The combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product (637 mg) was separated via column chromatography ($\varnothing=2$ cm, $l=30$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (1:1) as eluent resulting in the desired aldehyde **25** ($R_f=0.40$, 403 mg, 74%) as a slightly yellow solid. In front of the product three more fractions were collected (fraction 1: $R_f=0.68$, 21 mg, colourless oil, not identified; fraction 2: $R_f=0.59$, 16 mg, yellow oil, compound **23**), fraction 3: $R_f=0.47$, 9 mg, yellow oily solid, not identified). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta=$ 10.45 (s, 1H, CHO), 6.63 (s, 2H, C_{Ar}H), 3.89 (s, 6H, OCH_3), 1.13 (2s (6.7:1), 21H, TIPS-H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta=$ 188.98 (HC=O), 161.95 ($\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$), 130.74 ($\text{C}_{Ar}\text{C}\equiv\text{C}$), 114.37 (C_{Ar}CHO), 107.60 (C_{Ar}H), 106.22, 95.02 (2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 56.34 (OCH_3), 18.81 ($^i\text{Pr}_3\text{Si-CH}_3$), 11.40 ($^i\text{Pr}_3\text{Si-CHMe}_2$). MS (EI): $m/z =$ 346.2 ($[\text{M}]^+$), 303.1 ($[\text{M}-^i\text{Pr}]^+$), 261.1 ($[\text{M}-2^i\text{Pr}+\text{H}]^+$).

((3,5-dimethoxy-4-vinylphenyl)ethynyl)triisopropylsilane (24) [MT194]

Methyltriphenylphosphonium bromide (4.36 g, 12.2 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and cooled down to -50 °C. In a second flask sodium bis(trimethylsilyl)amide (2.45 g, 13.3 mmol) was dissolved in THF (20 mL) (solution 1) and cooled down to -50 °C. In a third flask aldehyde **25** (3.0 g, 8.7 mmol) was dissolved in THF (20 mL) (solution 2) and cooled down to -50 °C. Solution 1 was added within 6 min to the reaction mixture resulting in a yellow mixture. The acetone/CO₂ bath was removed and the mixture was allowed to warm to room temperature. After stirring for 2 h at room temperature the mixture was cooled down to -50 °C and solution 2 was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for three days. To the red reaction mixture acetone (50 mL) and water (50 mL) were added resulting in a clear yellowish solution. Et₂O (70 mL) was added, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x50 mL). The combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The yellow mixture (6.73 g) was adsorption on silica gel with CH₂Cl₂. Column chromatography (Ø=5 cm, l=25 cm) using *n*-pentane/Et₂O (10:1) as eluent gave the styrene derivative **24** (*R*_f=0.60, 2.67 g, 90%) as a colourless solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 6.92 (dd, ³*J*=12.2 Hz, ³*J*=18.0 Hz, 1H, Ar-CH), 6.64 (s, 2H, Ar-H), 6.08 (dd, ³*J*=18.0 Hz, ²*J*=2.7 Hz, 1H, C=CH_{trans}), 5.45 (dd, ³*J*=12.2 Hz, ²*J*=2.7 Hz, 1H, C=CH_{cis}), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 1.14 (s, 21H, TIPS-H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ= 158.13 (C_{Ar}OCH₃), 126.93 (C=CH₂), 122.82 (C_{Ar}C≡C), 119.19 (HC=CH₂), 115.83 (C_{Ar}CH=CH₂), 107.68 (C_{Ar}H), 107.32, 90.65 (2C, C≡C), 55.83 (OCH₃), 18.72 (ⁱPr₃Si-CH₃), 11.36 (ⁱPr₃Si-CHMe₂). MS (EI): *m/z* = 344.2 ([M]⁺), 301.1 ([M-ⁱPr]⁺), 259.1 ([M-2ⁱPr+H]⁺), 215.0 ([M-3ⁱPr]⁺).

1,3-dimethoxy-5-vinylbenzene (27) [MT277]

In a schlenk flask 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (3.0 g, 13.8 mmol), potassium vinyltrifluoroborate (2.0 g, 13.8 mmol) and CsCO₃ (13.6 g, 41.5 mmol) were suspended in a 9:1 mixture (30 mL) of THF and water. The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (582 mg, 0.83 mmol) were added. The mixture was heated to reflux and was stirred over night. The oil bath was removed and the mixture was cooled down to room temperature. Et₂O (5 mL) was added, the mixture was filtered and Et₂O (10 mL) and water (15 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (4x15 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The residual

was adsorbed on silica gel and separated via column chromatography filtration ($\varnothing=4$ cm, $l=5$ cm) using *n*-pentane/Et₂O (10:1) as eluent. Removing the solvent of the filtrate gave the slightly impure styrene derivative **27** ($R_f=0.47$, 1.86 g, 82%) as colourless oil. Further purification of 100 mg by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using Et₂O/*n*-pentane (1:10) as eluent leads to pure styrene derivative **27** ($R_f=0.47$, 93 mg, 76%). ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): $\delta= 6.65$ (dd, ³ $J=17.5$ Hz, ³ $J=10.8$ Hz, 1H, HCH=CH₂), 6.57 (d, ⁴ $J=2.2$ Hz, 2H, Ar-H between vinyl and OMe), 6.39 (t, ⁴ $J=2.2$ Hz, 1H, Ar-H) between OMe), 5.72 (d, ³ $J=17.5$ Hz, 1H, C=CH_{trans}), 5.24 (d, ³ $J=10.8$ Hz, 1H, C=CH_{cis}), 3.80 (s, 6H, OCH₃). ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): $\delta= 161.01$ (C_{Ar}OCH₃), 139.73 (C=CH₂), 136.97 (HC=CH₂), 114.46 (C_{Ar}CH=CH₂), 104.42 (C_{Ar}H *ortho* to vinyl), 100.18 (C_{Ar}H *para* to vinyl), 55.45 (OCH₃). MS (EI): $m/z = 164.1$ ([M]⁺), 135.1 ([M-2Me+H]⁺).

4-iodostyrene (32) [MT256 MS(EI)-MT252]

To a cooled solution (-70 °C) of *n*-BuLi (1.6M in THF, 3.80 mL, 6.08 mmol) in THF (6 mL) a to -70 °C precooled solution of 4-bromo styrene (714 μ L, 5.5 mmol) in THF (2 mL) was added drop wise over a time period of 25 min. The green mixture was transferred via a cannula into a to -70 °C cooled suspension of I₂ (2.8 g, 11 mmol) in THF (10 mL). The yellow solution with a brown solid was stirred for 1.5 h while the solution became brown. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for 1 h. The excess of iodine was quenched by the addition of aqueous Na₂S₂O₃ solution until the mixture became a colourless biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x12 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification through sublimation at 40 °C and 0.6 mbar gave 4-iodo styrene (740 mg, 59%) as a colourless solid. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): $\delta= 7.64$ (2H, AA'BB' *ortho* to I), 7.14 (2H, AA'BB' *meta* to I), 6.63 (dd, ³ $J=17.6$ Hz, ³ $J=10.9$ Hz, 1H, HCH=CH₂), 5.74 (dd, ³ $J=17.6$ Hz, ² $J=0.6$ Hz, 1H, C=CH_{trans}), 5.26 (dd, ³ $J=10.9$ Hz, ² $J=0.6$ Hz, 1H, C=CH_{cis}). ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): $\delta= 137.59$ (1C, C_{Ar} *ortho* to I), 137.05 (1C, C_{Ar}CHCH₂), 135.84 (1C, CHCH₂), 128.00 (1C, C_{Ar} *meta* to I), 114.74 (1C, CCHCH₂), 93.14 (1C, C_{Ar}-I). MS (ESI): $m/z = 482.0$ ([2M-H+Na]⁺). MS (EI): $m/z = 229.9$ ([M]⁺), 103.0 ([M-I]⁺).

4-vinylbenzoic acid (29) [MT276 MS+13C-MT257]

To a cooled solution (-70 °C) of 4-bromo styrene (179 μ L, 1.1 mmol) in THF (2 mL) *n*-BuLi (1.6M in THF, 751 μ L, 1.2 mmol) was added drop wise over a time period of 5 min.

The green mixture was stirred at $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min. Dried CO_2 gas (ca. 5 g solid CO_2) was bubbled through the solution for 15 min while a colourless precipitate was formed. The cooling bath was removed and the mixture was allowed to warm slowly to room temperature while the mixture became clear and colourless under gas evolution. Water was added (5 mL) and the mixture was washed with Et_2O (5 mL). The aqueous phase was acidified by the addition of 4M- HCl_{aq} and a colourless precipitate was formed. Filtration, washing of the solid with 5 mL water and drying in high vacuum gave the desired 4-vinylbenzoic acid (123 mg, 76%) as a colourless solid. ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): δ = 8.07 (2H, AA'BB' *ortho* to COOH), 7.49 (2H, AA'BB' *meta* to COOH), 6.77 (dd, $^3J=17.6$ Hz, $^3J=10.9$ Hz, 1H, $\text{HCH}=\text{CH}_2$), 5.89 (d, $^3J=17.6$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 5.41 (d, $^3J=10.9$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$). ^1H NMR(500 MHz, CD_3CN): δ = 7.97 (2H, AA'BB' *ortho* to COOH), 7.55 (2H, AA'BB' *meta* to COOH), 6.82 (dd, $^3J=17.7$ Hz, $^3J=11.0$ Hz, 1H, $\text{HCH}=\text{CH}_2$), 5.94 (dd, $^3J=17.7$ Hz, $^2J=0.7$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 5.40 (dd, $^3J=11.0$ Hz, $^2J=0.6$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$). ^{13}C NMR(126 MHz, CD_3CN): δ = 167.71 (1C, COOH), 143.07 (1C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHCH}_2$), 136.83 (1C, CHCH_2), 130.92 (1C, C_{Ar} *ortho* to COOH), 130.11 (1C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-COOH}$), 127.13 (1C, C_{Ar} *meta* to COOH), 117.35 (1C, CCHCH_2). MS (EI): m/z = 148.0 ($[\text{M}]^+$), 131.0 ($[\text{M-OH}]^+$), 103.0 ($[\text{M-COOH}]^+$), 77.0 ($[\text{Ar-H}]^+$).

1-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzene (28) [VK24 VK26]^[31]

1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzene (306 mg, 1 mmol), potassium vinyltrifluoroborate (133 mg, 1 mmol), caesium carbonate (1 g, 3.1 mmol) were dissolved in a biphasic system out of water (0.2 mL) and THF (1.8 mL). The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (44 mg, 0.06 mmol) was added. The reaction mixture was heated to $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ and was stirred for 22 h at this temperature. The oil bath was removed and the mixture was cooled down to room temperature. CH_2Cl_2 (5 mL) and 2M- HCl_{aq} were added and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2x7 mL) and the combined organic layers were washed with 2M- HCl_{aq} and brine. The organic layer was dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The residual (247 mg) was separated via column chromatography filtration (silica gel, $\varnothing=2$ cm, $l=8$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (10:1) as eluent. Removing the solvent of the filtrate gave a 7:3 mixture ($R_f=0.74$, 182 mg) of styrene derivative **28** and double coupled product 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-divinylbenzene as colourless oil. ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): δ = 6.71 (dd, $^3J=18.1$ Hz, $^3J=11.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}_2$), 6.13 (d, $^3J=18.1$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 5.72 (d, $^3J=11.9$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 1.56 (s, water), 1.27 (m, *n*-pentane), 0.87 (m, *n*-pentane), 0.07 (s, silicon grease) ^{19}F -NMR(470 MHz, CDCl_3): δ = -131.24 (s, 1,4-

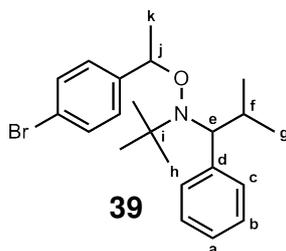
Dibrom-2,3,5,6-tetrafluor-benzol), -134.57 (AA'XX', 2F), -142.29 (AA'XX', 2F), -145.32 (s, 1,2,4,5-tetrafluor-3,6-divinylbenzene).

5.3.3 Alkoxyamine Synthesis

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(4-bromo)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (39) [MT41]^[10]

No Schlenk technique used. To a solution of 4-bromostyrene (2.6 g, 14.2 mmol) and nitroxide **2a** (2.2 g, 10.1 mmol) in a mixture of toluene (45 mL) and EtOH (45 mL), mn(salen)-complex **38** (500 mg, 1.4 mmol), jacobson catalyst **37** (1.0 g, 1.6 mmol), di-*tert*-butylperoxide (1.8 mL, 15 mmol) and NaBH₄ (1.15 g, 30.3 mmol) were added within a time period of 7 min. The resulting brown solution was stirred for 11.5 h. The residual was evaporated to dryness, CH₂Cl₂ (50 mL), water (50 mL) were added and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (4x50 mL), the combined organic layers dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The crude product (5.8 g) was purified by double column chromatography (adsorption on silica gel with CH₂Cl₂, Ø=7 cm, l=48 cm *n*-pentane/Et₂O 10:1) yielding in alkoxyamine **39** (*R_f*=0.80, 3.5 g, 86%) as a colourless oil. ¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ= 7.50-7.42 (AA'BB' spin-system, 4H, Ar-H *ortho* to Br diastereomers **I** and **II**), 7.20, 7.34 (AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *meta* to Br diastereomers **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.1. MS (ESI): *m/z* = 406.0 ([M+H]⁺), 404.1 ([M]⁺), 220.1 ([TIPNO]⁺).

Table 5.1: Numeration of bromo-initiator **39** with minor diastereomer = diastereomer **II** and major diastereomer = diastereomer **I**.



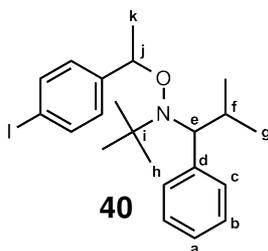
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.28-7.16 m 10H		7.28-7.16, 7.44 m 2H, bs 2H		7.28-7.16 m 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.44 d 1H $^3J=10.7$ Hz	3.34 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.32 m 1H	1.40 m 1H	0.52, 1.29 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.23, 0.94 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.77 s 9H	1.04 s 9H	4.90 m 2H		1.60 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.51 d 3H $^3J=7.2$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(4-iodo)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**40**)

by halogen metal exchange: **[MT163]** A solution of alkoxyamine **39** (133 mg, 0.33 mmol) in Et₂O (10 mL) was cooled to -55 °C. To the stirred solution a 1.7 M solution of *tert*-butyllithium in heptane (0.52 mL, 0.83 mmol) was added via a syringe within 5 min and the clear solution was stirred for 1 h at -55 °C. Iodine (715 mg, 2.82 mmol) was added to the reaction mixture in one portion and the mixture was stirred for 40 min at -55 °C. The mixture was then allowed to warm to room temperature and after 45 min an aqueous solution of Na₂S₂O₃ was added until the mixture became a colourless biphasic system. The phases were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (5x10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Chromatographic separation of the yellow oil (156 mg) by chromatotron (2mm, 6 mL/min) using Et₂O/*n*-pentane (1:10) as eluent gave a mixture of the alkoxyamine **40** and the dehalogenated species in a ratio of 5:1 ($R_f=0.76$, 148 mg) as a colourless oil. MS (ESI): m/z = 452.0 ([M+H]⁺), 439.2 ([2TIPNO]⁺), 326.2 ([dehalogenated-Init+H]⁺), 229.1 ([M-TIPNO]⁺), 220.2 ([TIPNO]⁺).

by reaction of 4-iodo styrene with TIPNO (**2a**): [MT255] No schlenk technique used. To a mixture of 4-iodo styrene (50 mg, 0.22 mmol), TIPNO (58 μ L, 0.25 mmol), toluene (1 mL) and EtOH (1 mL) mn(salen)-complex **38** (13 mg, 35 μ mol), di-*tert*-butylperoxide (60 μ L, 0.33 mmol) and NaBH₄ (25 mg, 0.65 mmol) were added within a time period of 1 min. The resulting brown solution was stirred for 39 h and the mixture was evaporated to dryness. To the brown residual a mixture of ice, 2M-HCl_{aq} and Et₂O was added under ice bath cooling to get an clear biphasic system. Extraction of the mixture with CHCl₃ (4x5 mL), drying with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave crude iodo-initiator **40** (109 mg) as a yellow oil. Separation via column chromatography (\varnothing =1.5 cm, l=8 cm) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent gave a mixture of dehalogenated initiator and iodo-initiator **40** in a ratio 1:10 (R_f =0.73, 63 mg) as colourless oil. ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ = 7.68, 7.61 (AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *ortho* to I, diastereomers **I** and **II**), 7.44-7.15 (m, 10H) Ar-H of the dehalogenated species, 7.18, 7.04 (AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *meta* to I, diastereomers **I** and **II**), 4.86 (m, 1H, benzyl-H β to O dehalogenated species). For further assignments look at tab. 5.2. ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): δ = 145.63, 144.84 (2C, Ar-C *para* to I, diastereomers **I** and **II**), 142.42, 142.23 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 137.31, 137.31 (2C, Ar-C *ortho* to I, diastereomers **I** and **II**), 131.05, 130.94 (2C, **b**, diastereomers **I** and **II**), 129.05, 128.34 (2C, Ar-C *meta* to I, diastereomers **I** and **II**), 127.54, 127.40, 126.54, 126.41 (4C, **a** and **c**, diastereomers **I** and **II**), 92.66, 92.03 (2C, **C-I**, diastereomers **I** and **II**), 83.15, 82.20 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.30 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.68, 60.61 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 32.17, 31.95 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.54, 28.38 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.78 (1C, **k**, diastereomer **I**), 23.34 (1C, **k**, diastereomer **II**), 22.18, 22.04, 21.27, 21.23 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**).

Table 5.2: Numeration of iodo-initiator **40** with minor diastereomer = diastereomer **II** and major diastereomer = diastereomer **I**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.44-7.15 m 10H					
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.40 d 1H $^3J=10.6$ Hz	3.31 d 1H $^3J=10.7$ Hz	2.29 m 1H	1.42 m 1H	0.53, 1.28 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.25, 0.93 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.76 s 9H	1.02 s 9H	4.86 m 2H		1.59 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.50 d 3H $^3J=6.7$ Hz

4-(1-((*tert*-butyl(2-methyl-1-phenylpropyl)amino)oxy)ethyl)benzoic acid (**41**)

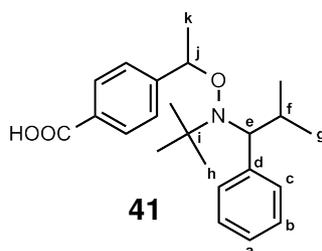
[MT260]

No Schlenk technique used. To a mixture of 4-vinylbenzoic acid (199 mg, 1.35 mmol), TIPNO (375 μ L, 1.62 mmol), 2-methoxy-2-methylpropane (5 mL) and EtOH (5 mL) Mn(salen)-complex **38** (99 mg, 0.28 mmol), di-*tert*-butylperoxide (370 μ L, 2.03 mmol) and NaBH₄ (320 mg, 8.11 mmol) were added within a time period of 20 sec. The resulting brown solution was stirred for 17 h and the mixture was evaporated to dryness. To the residual a mixture of ice, 2M-HCl_{aq} and Et₂O was added under ice bath cooling to get an clear biphasic system. Extraction of the mixture with Et₂O (4x10 mL), drying with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave crude acid-initiator **41**. Separation via short column chromatography using *n*-pentane/Et₂O 10:1 \rightarrow Et₂O as eluent gave impure acid-initiator **41** (306 mg) as a slightly orange solid. Et₂O was added and K₂CO₃-solution was added until a colourless solid precipitates. The aqueous phase was decanted and solid was collected by filtration. Under water cooling the solid was dissolved in 4M-HCl_{aq} (10 mL) and the aqueous phase was extracted with Et₂O (10 mL). The phases were sep-

arated and the organic layer was dried with MgSO_4 . Removal of the solvent gave a 2:6:23 mixture of product:starting material:recombination product (90 mg). After 4 days a colourless solid crystallized out of the aqueous phase. The solid was collected by filtration, washed with water (15 mL) and dried under reduced pressure. Acid-initiator **41** was obtained (40 mg, 8%) as a colourless solid.

^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ = 11.29 (bs, 1H) COOH, diastereomers **I** and **II**), 10.84 (s, 0.12H, unknown impurity), 8.02, 7.95 (AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *ortho* to COOH, diastereomers **I** and **II**), 7.55, 7.39 (AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *meta* to COOH, diastereomers **I** and **II**), 6.91 (s, 0.12H, unknown impurity), 5.84 (s, 0.12H, unknown impurity), 2.20 (s, 0.21H, unknown impurity). For further assignments look at tab. 5.3. ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3): δ = 167.61, 167.59 (2C, COOH, diastereomers **I** and **II**), 151.60, 150.79 (2C, Ar-C *para* to COOH, diastereomers **I** and **II**), 143.35, 143.14 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 131.95, 131.86 (2C, **c**, diastereomers **I** and **II**), 131.12 (1C, unknown impurity), 130.68, 130.62, 130.58 (3C, Ar-C *ortho* to COOH and **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 128.43, 128.23, 127.47, 127.26 (4C, Ar-C-COOH and **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 127.77, 126.91 (2C, Ar-C *meta* to COOH, diastereomers **I** and **II**), 126.07 (1C, unknown impurity), 84.69, 83.67 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 73.36, 73.33 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 68.39, 68.10 (2C, unknown impurity), 61.48, 61.39 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 35.27 (1C, unknown impurity), 33.16, 32.76 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 30.90 (1C, unknown impurity), 28.97, 28.81 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 26.56, 25.98 (2C, unknown impurity), 25.11 (1C, **k**, diastereomer **I**), 23.74 (1C, **k**, diastereomer **II**), 22.72, 22.51, 21.63, 21.56 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 439.2 ($[\text{2TIPNO}]^+$), 370.1 ($[\text{M+H}]^+$), 220.2 ($[\text{TIPNO}]^+$).

Table 5.3: Numeration of acid-initiator **41** with minor diastereomer = diastereomer **II** and major diastereomer = diastereomer **I**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.27-7.10 m 6H				7.50, 7.31 m 2H, m 2H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.49 d 1H $^3J=10.6$ Hz	3.37 d 1H $^3J=10.7$ Hz	2.38 m 1H	1.49 m 1H	0.55, 1.33 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.23, 0.95 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.79 s 9H	1.07 s 9H	5.03 m 2H		1.64 d 3H $^3J=6.7$ Hz	1.55 d 3H $^3J=6.6$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2-(*m*-dimethoxybenzyl))ethynylphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**63**)

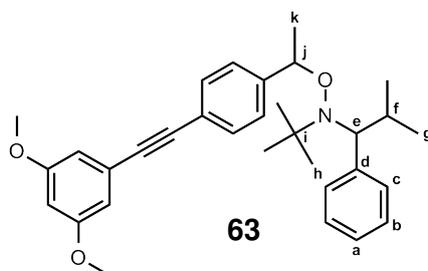
[MT134]

No Schlenk technique was used for the deprotection and the glaser coupling step. To a solution of **70** (0.45 g, 1.91 mmol) in a mixture of methanol (15 mL) and THF (10 mL) aqueous NaOH solution (5M, 5 mL) was added. After stirring for 1.5 h Et₂O (20 mL) and water (20 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (2x20 mL). The combined organic layers were washed with brine and dried with MgSO₄. The free acetylene (0.33 g) was dried at high vacuum gave compound A. Alkoxyamine **39** (0.41 g, 1.0 mmol), compound A (max. 1.91 mmol of free acetylene) and *n*-butylamine (10 mL) were dissolved in THF (10 mL). The yellowish reaction mixture was degassed with 3x freeze-pump-thaw cycles and Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.20 mmol) and CuI (20 mg, 0.11 mmol) were added resulting in a brown solution. The reaction mixture was stirred at 55 °C for 17.5 h. The oil bath was removed and the reaction mixture was stirred on air until the colour of the mixture changes to green (6 min). Aqueous HCl

(2M, 60 mL) and Et₂O (40 mL) were added and the colour of the mixture changes to brown/orange. After separation of the phases the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x20 mL). The combined organic layers were washed with aqueous NaHCO₃ and dried with MgSO₄. Removal of the solvent in vacuum gave the crude product (0.94 g) as a brown oil. Separation of the crude product by filtration through silica gel ($\varnothing=3$ cm, l=2 cm, *n*-pentane/Et₂O 10:1) and following chromatotron (2 mm, 6 mL/min) of the filtrate yields in a slightly yellow mixture ($R_f=0.31$, 0.281 g) of alkoxyamine **63** and free alkyne of **70**. In front of the product mixture two more fractions could be collected (fraction 1: $R_f=0.71$, alkoxyamine **39**, fraction 2: $R_f=0.54$, not identified). A second purification by chromatotron (2 mm, CHCl₃:*n*-hexane 1:1) give a mixture (0.24 g) of alkoxyamine **63** and free alkyne of **70** as a colourless oil. Addition of TMEDA (150 μ L, 1.0 mmol), CuCl (25 mg, 0.25 mmol) and THF (5 mL) to the product mixture results in a green solution. After stirring for 1 h on air, water (40 mL) and Et₂O (30 mL) were added. 2M-HCl_{aq} was added till the blue colour of the biphasic system disappears. The colourless two phases were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3x20 mL). Drying with MgSO₄ and removal of the solvent gave the crude product as a colourless oil. Separation by chromatotron (2 mm, CHCl₃:*n*-hexane 1:1) gave the alkoxyamine **63** ($R_f=0.15$, 0.193 g, 22%) little contaminated with 3 mol% free alkyne of **70** as a highly viscous colourless oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta=$ 7.52 (AA'BB' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to alkyne, diastereomer **I**), 7.46 (AA'BB' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to alkyne, diastereomer **II**), 7.42 (AA'BB' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to alkyne, diastereomer **I** or **II**), 7.28 (AA'BB' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to alkyne, diastereomer **I** or **II**), 6.68 (m, 4H, Ar-H *ortho* to alkyne and OMe, diastereomers **I** and **II**), 6.45 (m, 2H, Ar-H *para* to alkyne, diastereomers **I** and **II**), 3.80 (s, 3H, OCH₃, diastereomer **II**), 3.79 (s, 3H, OCH₃, diastereomer **I**), 3.03 (s, alkyne C \equiv CH starting material). For further assignments look at tab. 5.4. ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): $\delta=$ 160.67, 160.65 (2C, C-OMe, diastereomers **I** and **II**), 146.38, 145.59 (2C, Ar-C *para* to dimethoxy-alkyne, diastereomers **I** and **II**), 142.50, 142.28 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 131.63, 131.59 (2C, Ar-C *ortho* and/or *meta* to dimethoxy-alkyne, diastereomers **I** and **II**), 131.04, 130.98 (2C, **b**, diastereomers **I** and **II**), 127.54, 127.37 (2C, **a** and **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.10 (1C, Ar-C *ortho* and/or *meta* to dimethoxy-alkyne and/or **a** and/or **c**, diastereomers **I** and **II**), 126.52, 126.36 (min 2C, Ar-C *ortho* and/or *meta* to dimethoxy-alkyne and , diastereomers **I** and **II**), 124.81, 124.76, 121.98, 121.39 (4C, Ar-C at alkyne, diastereomers **I** and **II**), 109.45 (1C, Ar-C *ortho* to alkyne and OMe, diastereomers **I** and **II**), 101.95, 101.87 (2C, Ar-C between OMe substituents, diastereomers **I** and **II**), 89.30, 89.25, 89.21, 89.11 (4C, C \equiv C, diastereomers **I** and **II**), 83.48, 82.72 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.36,

72.27 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.70, 60.52 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 55.58, 55.57 (2C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 53.57 (not identified), 32.18, 31.82 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.53, 28.37 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.64, 23.28 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.20, 22.07, 21.29, 21.20 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): $m/z = 486.0$ ([M+H]⁺), 220.2 ([TIPNO]⁺).

Table 5.4: Numeration of dimethoxy-initiator **63** with minor diastereomer **I** and major diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.28-7.16 m 2H		7.28-7.16 m 4H		7.44, 7.28-7.16 m 2H, m 2H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.42 d 1H ³ J=10.4 Hz	3.30 d 1H ³ J=10.6 Hz	2.32 m 1H	1.41 m 1H	0.54, 1.29 d 3H, d 3H ³ J=6.5 Hz, ³ J=6.4 Hz	0.23, 0.93 d 3H, d 3H ³ J=6.6 Hz, ³ J=6.3 Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.76 s 9H	1.04 s 9H	4.90 m 2H		1.62 d 3H ³ J=6.6 Hz	1.53 m 3H

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2-(3,5-dimethoxy-4-bromobenzyl))ethynylphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**96**)

[MT135]

A solution of **63** (135 mg, 0.28 mmol) in dry Et₂O (1.5 mL) was cooled to 0 °C. TMEDA (90 μL, 0.60 mmol) and *n*-butyllithium (1.6M in hexane, 200 μL, 0.32 mmol) was added and the colour of the reaction mixture changed to violet. The ice bath was removed and the mixture was stirred at 40 °C for 1 h. The oil bath was removed and the solution was cooled down to 0 °C. A mixture of Br₂ (22 μL, 0.43 mmol) and Et₂O (1 mL) was added through a syringe and a yellowish precipitate was formed. The ice bath was removed

and the reaction was quenched by addition of aqueous Na₂S₂O₃ solution (2 mL) resulting in a clear biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x10 mL). The combined organic layers were washed with a aqueous 2M HCl solution and because of the bad phase separation the resulting aqueous layer was extracted with Et₂O (2x20 mL) followed by extraction with CH₂Cl₂ (3x20 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was adsorbed on silica gel and was filtrated over silica gel (∅=1.5 cm, l=2 cm) using *n*-pentane/Et₂O (10:1) as eluent. The resulting colourless solid crude product (113 mg) was separated via chromatotron (2 mm, *n*-pentane/Et₂O 10:1) and yields in a not separable mixture (*R_f*=0.33, 71 mg) of the starting alkoxyamine **63** and the desired alkoxyamine **96** in a ratio of 7:5. For discussion of the relevant signals in ¹H NMR spectra see discussion.

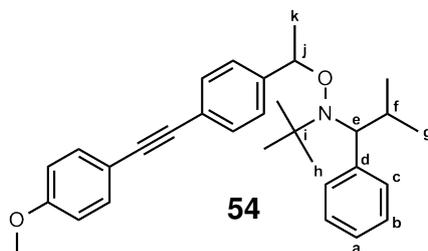
2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2-(*p*-methoxybenzyl))ethynylphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**54**)

[MT44]

Alkoxyamine **39** (2.0 g, 4.9 mmol) and 4-ethynylanisol (0.72 g, 5.5 mmol) were dissolved in a mixture of *n*-butylamine (40 mL) and THF (30 mL). The reaction mixture was degassed with 3x freeze-pump-thaw and Pd(PPh₃)₄ and (1.14 g, 1.0 mmol) CuI (143 mg, 0.7 mmol) were added resulting in a brown solution. The reaction mixture was stirred at 55 °C for 16 h. The oil bath was removed, brine (50 mL) and water (50 mL) was added resulting in a colourless precipitate. CH₂Cl₂ (100 mL) was added until all solid is dissolved. The phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (3x20 mL), the combined organic layers washed with brine (30 mL), ∅=8 cm, l=47 cm, dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification of the crude product (4.7 g) by column chromatography (adsorption on silica gel with CH₂Cl₂, *n*-pentane/Et₂O 10:1) and lyophilising in benzene yields in alkoxyamine **54** (*R_f*=0.41, 1.710 g, 76%) as a colourless solid (0.28 g, 14% of alkoxyamine **39** *R_f*=0.71 could be recovered). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.51-7.39 (AA'BB' spinsystem, 10H, Ar-H *meta* to MeO (4H), other 1,4-substituted Ar-H *ortho* to C≡C (4H) diastereomers **I** and **II**, Ar-H *meta* to C≡C (2H), diastereomer **I**), 6.87 (AA'BB' spinsystems, 4H, Ar-H *ortho* to MeO-substituent, diastereomers **I** and **II**), 3.823 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **II**), 3.817 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **I**). For further assignments look at tab. 5.5. ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): δ= 159.70 (1C, C-OMe, diastereomer **II**), 159.66 (1C, C-OMe, diastereomer **I**), 145.93 (1C, Ar-C *para* to methoxy-alkyne, diastereomer **I**), 145.14 (1C, Ar-C *para* to methoxy-alkyne, diastereomer

II), 142.54 (1C, **d**, diastereomer **I**), 142.32 (1C, **d**, diastereomer **II**), 133.17 (1C, one of two Ar-**C** *ortho* to alkyne, diastereomer **I**), 133.15 (1C, one of two Ar-**C** *ortho* to alkyne, diastereomer **II**), 131.42 (1C, Ar-**C** *meta* to methoxy-alkyne, diastereomer **II**), 131.37 (1C, Ar-**C** *meta* to methoxy-alkyne, diastereomer **I**), 131.05 (1C, **b**, diastereomer **I**), 131.00 (1C, **b**, diastereomer **II**), 127.54 (1C, **a** or **c**, diastereomer **I**), 127.37 (1C, **a** or **c**, diastereomer **II**), 127.08 (1C, one of two Ar-**C** *ortho* to alkyne, diastereomers **I** and **II**), 126.51 (1C, **a** or **c**, diastereomer **I**), 126.35 (1C, **a** or **c**, diastereomer **II**), 122.49 (1C, one of two **CC**≡**C**, diastereomer **II**), 121.89 (1C, one of two **CC**≡**C**, diastereomer **I**), 115.66 (1C, one of two **CC**≡**C**, diastereomer **I**), 115.61 (1C, one of two **CC**≡**C**, diastereomer **II**), 114.13 (1C, *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 114.11 (1C, *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 89.27, 88.36 (2C, **C**≡**C**, diastereomer **II**), 89.07, 88.29 (2C, **C**≡**C**, diastereomer **I**), 83.50 (1C, **j**, diastereomer **I**), 82.75 (1C, **j**, diastereomer **II**), 72.37 (1C, **e**, diastereomer **I**), 72.28 (1C, **e**, diastereomer **II**), 60.70 (1C, **i**, diastereomer **II**), 60.52 (1C, **i**, diastereomer **I**), 55.45 (1C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 32.18 (1C, **f**, diastereomer **I**), 31.82 (1C, **f**, diastereomer **II**), 28.54 (1C, **h**, diastereomer **II**), 28.38 (1C, **h**, diastereomer **I**), 24.65 (1C, **k**, diastereomer **I**), 23.29 (1C, **k**, diastereomer **II**), 22.21, 21.21 (2C, **g**, diastereomer **II**), 22.09, 21.30 (2C, **g**, diastereomer **I**). MS (EI): m/z = 455.2 ([M]⁺), 235.1 ([M-TIPNO]⁺), 221.1 ([TIPNO]⁺). MS (ESI): m/z = 478.2 ([M+Na]⁺), 456.3 ([M]⁺), 440.4 ([2·TIPNO]⁺). Anal. Calcd. for C₃₁H₃₇NO₂: C, 81.72; H, 8.19; N, 3.07. Found: C, 82.03; H, 8.22; N, 3.02.

Table 5.5: Numeration of bromo-initiator **39** with minor diastereomer (SS, RR) = diastereomer I and major diastereomer (RS, SR) = diastereomer II.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.28-7.16 m 2H		7.28-7.16 m 4H		7.44, 7.28-7.16 m 2H, m 2H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.41 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.29 d 1H $^3J=10.7$ Hz	2.31 m 1H	1.41 m 1H	0.53, 1.29 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz	0.23, 0.92 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.76 s 9H	1.03 s 9H	4.90 m 2H		1.61 d 3H $^3J=6.7$ Hz	1.52 m 3H

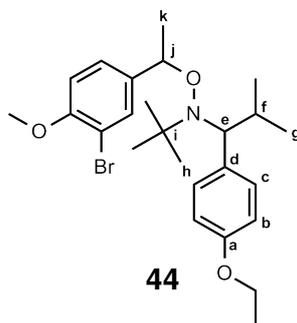
2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3-bromo-4-methoxy)phenylethoxy)-4-(4-ethoxyphenyl)-3-azahexane (**44**)

[MT102]

No Schlenk technique used. 3-bromo-4-methoxystyrene (970 mg, 4.5 mmol) and nitroxide **2b** (1.0 g, 3.8 mmol) were dissolved in a mixture of toluene (17 mL) and EtOH (17 mL). To the stirred solution mn(salen)-complex **38** (203 mg, 0.6 mmol), di-*tert*-butylperoxide (832 mg, 5.7 mmol) and NaBH₄ (431 mg, 11.4 mmol) were added within a time period of 4 min. The resulting brown solution was stirred on air for 1.25 h. The residual was evaporated to dryness, CH₂Cl₂ (30 mL), water (30 mL) were added. Saturated KHSO₄-solution (30 mL) was added and phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (10 mL), the combined organic layers dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The crude product (brown oil, 1.8 g) was purified by double column chromatography (adsorption on silica gel with CH₂Cl₂, Ø=2 cm, l=40 cm, *n*-pentane/Et₂O 10:1 and Ø=2 cm, l=30 cm, *n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1 → CH₂Cl₂) yielding in alkoxyamine **44** (*R_f*=0.43, 1.195 g, 67%) as a slightly yellow oil. ¹H NMR(500 MHz,

CD₂Cl₂): δ = 7.62 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *ortho* to Br, diastereomer **I**, 7.48 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *ortho* to Br, diastereomer **II**, 7.38 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *para* to Br, diastereomer **I**, 7.24 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *para* to Br, diastereomer **II**, 6.94 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *meta* to Br, diastereomer **I**, 6.87 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-**H** *meta* to Br, diastereomer **II**, 4.01 (m, 4H, OCH₂, diastereomers **I** and **II**), 3.89 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **I**), 3.86 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **II**), 1.39 (2t, 6H, CH₂CH₃, diastereomers **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.6. ¹³C NMR(126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 158.03, 157.90 (2C, **a**, diastereomers **I** and **II**), 155.52, 155.04 (2C, **C**OMe, diastereomers **I** and **II**), 139.83, 139.07 (2C, *para* to Br, diastereomers **I** and **II**), 134.50, 134.26 (2C, Ar-**C** *para* to OR, diastereomers **I** and **II**), 132.67 (2C, Ar-**C** *ortho* to Br, diastereomer **I**), 131.64 (2C, Ar-**C** *ortho* to Br, diastereomer **II**), 132.25 (**c**, diastereomers **I** and **II**), 127.52 (2C, Ar-**C** **C**Br, diastereomer **I**), 126.93 (2C, Ar-**C** **C**Br, diastereomer **II**), 113.50 (1C, **b**, diastereomer **I**), 113.34 (1C, **b**, diastereomer **II**), 112.01, 111.98 (2C, Ar-**C** *meta* to Br and *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 111.32, 111.18 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 82.54 (1C, **j**, diastereomer **I**), 81.89 (1C, **j**, diastereomer **II**), 71.82 (1C, **e**, diastereomer **I**), 71.55 (1C, **e**, diastereomer **II**), 63.61, 63.57 (2C, OCH₂, diastereomers **I** and **II**), 60.82, 60.58 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.61, 56.54 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 32.50, 32.27 (**f**, diastereomers **I** and **II**), 28.54, 28.44 (**h**, diastereomers **I** and **II**), 24.43 (1C, **k**, diastereomer **I**), 22.91 (1C, **k**, diastereomer **II**), 22.14, 22.10, 21.27, 21.17 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 15.13, 15.11 (2C, , CH₂CH₃, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 502.1, 500.1 ([M+Na]⁺), 478.1, 480.0 ([M]⁺).

Table 5.6: Numeration of bromo-initiator **44** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
no proton		6.81 AA'BB' 2H	6.72 AA'BB' 2H	7.33 bm 2H	7.14 bAA'BB' 2H
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.40 d 1H $^3J=10.7$ Hz	3.29 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.28 m 1H	1.41 m 1H	0.53, 1.29 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.25, 0.96 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.78 s 9H	1.05 s 9H	4.85 m 2H		1.59 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.51 d 3H $^3J=6.7$ Hz

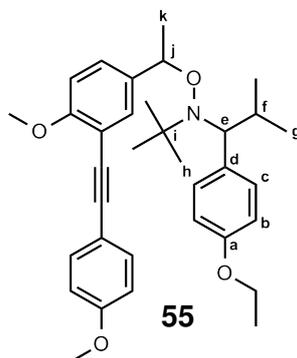
2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3-(1-(2-(*p*-methoxybenzyl)ethynylphenylethoxy)-4-methoxy)phenylethoxy)-4-(4-ethoxyphenyl)-3-azahexane (55)

[MT105]

Alkoxyamine **44** (512 mg, 1.1 mmol), 4-ethynylanisol (160 mg, 1.2 mmol) and *n*-butylamine (10 mL) were dissolved in dry THF. The reaction mixture was degassed with three freeze-pump-thaw and Pd(PPh₃)₄ (239 mg, 0.21 mmol) and CuI (29 mg, 0.15 mmol) were added resulting in a brown solution. The reaction mixture was stirred at 55 °C for 22 h. The oil bath was removed and the reaction mixture was brought into 2M-NH₄Cl-solution (55 mL). Water (150 mL) and Et₂O (50 mL) were added. The aqueous phase was extracted with Et₂O (3x50 mL) and the combined organic layers dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification of the crude product (891 mg) by column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 5:1) yields in alkoxyamine **55** (*R_f*=0.31, 428 mg, 77%) as a slightly yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.52-7.44 (m, 2H, Ar-H *ortho*)

to $C\equiv CAr-OMe$, diastereomers **I** and **II** and AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and/or **II**), 7.38-7.37 (m, 1H, Ar-H *para* to $C\equiv CAr-OMe$, diastereomer **I**, 7.23 (m, 1H, Ar-H *para* to $C\equiv CAr-OMe$, diastereomer **II**), 6.89-6.83 (m, 2H, Ar-H *meta* to $C\equiv CAr-OMe$, diastereomers **I** and **II** and AA'BB' spinsystem, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and/or **II**), 3.99 (m, 4H, OCH_2CH_3 , diastereomers **I** and **II**), 3.92 (s, 3H, OCH_3 *ortho* to $CC-Ar-OMe$, diastereomer **I**), 3.88 (s, 3H, OCH_3 *ortho* to $CC-Ar-OMe$, diastereomer **II**), 3.82 (2s, 3H, $CC-Ar-OCH_3$, diastereomers **I** and **II**), 3.48 (q, solvent Et_2O), 2.16 (s, acetone), 1.54 (s, water), 1.38 (m, 6H, CH_3CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 1.29 (m, solvents *n*-pentane/ Et_2O). For further assignments look at tab. 5.7. ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.49, 159.47, 158.99, 158.64, 157.48, 157.35, 137.91, 137.22, 134.35, 134.11, 134.05, 133.15, 132.32, 131.80, 131.42, 127.99, 127.51, 115.77, 114.13, 113.88, 113.86, 113.22, 113.07, 112.10, 112.07, 110.33, 93.16, 93.09, 84.63, 84.54 (4C, $C\equiv C$, diastereomers **I** and **II**), 82.45, 81.68 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 71.57, 71.38 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 63.16, 63.11 (2C, OCH_2CH_3 , diastereomers **I** and **II**), 60.41, 60.23 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 55.99, 55.91, 55.35, 55.30, 32.12, 31.96 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.44, 28.36 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.35, 23.03 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.05, 22.04, 21.23, 21.20 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 14.97, 14.95 (2C, OCH_2CH_3 , diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 530.1 ($[M]^+$), 264.1 ($[phenetoxy-TIPNO]^+$).

Table 5.7: Numeration of initiator **55** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



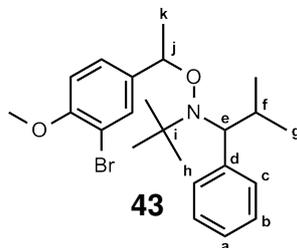
a I	a II	b I	b II	c I	c II
no proton		6.80 AA'BB' 2H	6.70 AA'BB' 2H	7.32 bm 2H	7.12 bAA'BB' 2H
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.36 d 1H $^3J=10.7$ Hz	3.26 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.27 m 1H	1.38 m 1H	0.53, 1.28 d 3H, m 3H $^3J=6.5$ Hz	0.25, 0.96 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.2$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.77 s 9H	1.03 s 9H	4.84 m 2H		1.59 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.51 d 3H $^3J=6.6$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3-bromo-4-methoxy)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**43**) [MT251]

No Schlenk technique used. To a stirred solution of 3-bromo-4-methoxystyrene (506 mg, 2.38 mmol) and nitroxide **2a** (600 mg, 2.72 mmol) in a mixture of toluene (10 mL) and EtOH (10 mL), mn(salen)-complex **38** (131 mg, 0.37 mmol), di-*tert*-butylperoxide (652 μ L, 3.57 mmol) and NaBH₄ (276 mg, 7.3 mmol) were added within a time period of 1 min. The resulting brown/yellow solution was stirred on air for 21 h. The residual was evaporated to dryness, CHCl₃ (10 mL), ice and water (10 mL) were added. Aqueous 2M HCl was added until the mixture became a clear biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CHCl₃ (3x10 mL), the combined organic layers were evaporated to dryness and dried in high vacuum. The crude product (brown-orange oil, 1.0 g) was separated by column chromatography ($\varnothing=5$ cm, l=27 cm, *n*-pentane/Et₂O

10:1) yielding in alkoxyamine **43** ($R_f=0.47$, 531 mg, 51%) as a slightly yellow oil. Additional a fraction with slightly contaminated alkoxyamine **43** 307 mg was isolated.

Table 5.8: Numeration of bromo-initiator **43** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.29-7.16 m 2H		7.29-7.16 m 4H		7.45 bm 2H	7.29-7.16 m 2H
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.44 d 1H $^3J=10.7$ Hz	3.33 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.31 m 1H	1.35 m 1H	0.52, 1.30 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.23, 0.96 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.78 s 9H	1.04 s 9H	4.85 m 2H		1.60 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.51 d 3H $^3J=6.7$ Hz

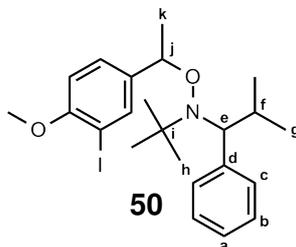
^1H NMR(500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.62 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-H *ortho* to Br, diastereomer **I**, 7.48 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-H *ortho* to Br, diastereomer **II**, 7.40 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-H *para* to Br, diastereomer **I**, 7.29-7.16 (m, 1H, Ar-H *para* to Br, diastereomer **II**), 6.94 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-H *meta* to Br, diastereomer **I**, 6.87 (AA'BB' spinsystem, 1H, Ar-H *meta* to Br, diastereomer **II**, 3.89 (s, 3H, CH_3O , diastereomer **I**), 3.86 (s, 3H, CH_3O , diastereomer **II**). For further assignments look at tab. 5.8. ^{13}C NMR(126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 155.71, 155.22 (2C, COMe , diastereomers **I** and **II**), 142.89, 142.64 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 139.98, 139.21 (2C, *meta* to Br and *para* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 132.86, 131.80 (2C, *ortho* to Br, diastereomers **I** and **II**), 131.62, 127.87, 127.72, 127.68, 127.10, 126.88, 126.73 (8C, **a**, **b**, **c** and Ar-C *para* to Br), 112.19, 112.16 (2C, *meta* to Br and *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 111.49, 111.34 (2C, C-Br, diastereomers **I** and **II**), 82.84, 82.22 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.70, 72.41 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 61.12, 60.86 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.79, 56.71

(2C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 32.53, 32.23 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.69, 28.59 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.61, 23.07 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.30, 22.26, 21.40, 21.28 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 434.0, 436.0 ([M]⁺).

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3-iodo-4-methoxy)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (50)
[MT254]

To the bromo-initiator **43** (270 mg, 0.62 mmol) in THF (5 mL), 480 μ L (0.77 mmol) of *n*-BuLi in THF (1.6M) was added dropwise at -70 °C. The mixture was stirred for 20 min at this temperature and I₂ (410 mg, 1.62 mmol) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature while stirring for 1 h. An aqueous solution of Na₂S₂O₃ was added until the mixture became a clear slightly yellow biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (4x10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Drying in high vacuum gave the iodo-initiator **50** in a 9:1 mixture with the protonated species (R_f =0.46, 275 mg) as a colourless oil. ¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.83 (d 1H, ⁴ J =2.01 Hz, Ar-H *ortho* to I, diastereomer **I**), 7.69 (d 1H, ⁴ J =2.01 Hz, Ar-H *ortho* to I, diastereomer **II**), 7.39 (dd 1H, ⁴ J =2.01 Hz, ³ J =8.43 Hz, Ar-H *para* to I, diastereomer **I**), 7.35 (part of AA'BB' spinsystem, protonated species), 7.26-7.16 (m, 1H, Ar-H *para* to I, diastereomer **II**), 7.35 (part of AA'BB' spinsystem, protonated species), 6.82 (d 1H, ³ J =8.40 Hz, Ar-H *meta* to I, diastereomer **I**), 6.75 (d 1H, ³ J =8.43 Hz, Ar-H *meta* to I, diastereomer **II**), 3.89 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **I**), 3.85 (s, 3H, CH₃O, diastereomer **II**), 3.82, 3.78 (2s, CH₃O, protonated species). For further assignments look at tab. 5.9. ¹³C NMR(126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.44, 156.96 (2C, COMe, diastereomers **I** and **II**), 142.42, 142.18 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 140.17, 139.52 (2C, *meta* to I and *para* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 138.64, 137.56 (2C, *ortho* to I, diastereomers **I** and **II**), 128.29, 128.09, 127.57, 127.51, 127.35, 126.50, 126.33 (8C, **a**, **b** and Ar-C *para* to I), 113.50 (not identified), 110.65 (2C, *meta* to I and *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 85.61, 85.36 (2C, C-I, diastereomers **I** and **II**), 82.21, 81.71 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.39, 72.12 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 66.00 (not identified), 60.75, 60.50 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.56, 56.46 (2C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 32.10, 31.77 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.51, 28.44 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.54, 23.06 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.13, 21.30, 21.19, 15.43 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 482.0 ([M+H]⁺).

Table 5.9: Numeration of bromo-initiator **50** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.26-7.16 m 2H		7.26-7.16 m 4H		7.42 bm 2H	7.26-7.16 m 2H
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.40 d 1H $^3J=10.7$ Hz	3.28 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.28 m 1H	1.32 m 1H	0.52, 1.30 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz	0.22, 0.93 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.76 s 9H	1.03 s 9H	4.81 m 2H		1.59 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.49 d 3H $^3J=6.6$ Hz

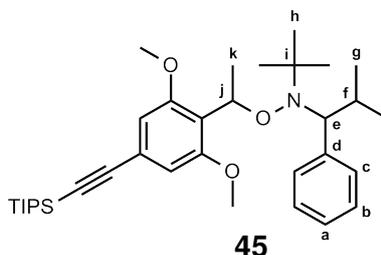
2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2,6-dimethoxy-4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**45**)

[MT136]

No Schlenk technique used. To a solution of **24** (0.74 g, 2.15 mmol) and nitroxide **2a** (0.43 g, 2.0 mmol) in a mixture of toluene (8 mL) and EtOH (8 mL), Mn(salen)-complex **38** (0.11 g, 0.31 mmol), di-*tert*-butylperoxide (0.43 g, 2.93 mmol) and NaBH₄ (0.21 g, 5.6 mmol) were added within a time period of 2 min. The resulting light brown solution was stirred at room temperature for 17 h. The residual was evaporated to dryness (at room temperature), CHCl₃ (40 mL) and water (40 mL) were added under ice bath cooling. Aqueous HCl (2M) was added until all solid was dissolved resulting in a slightly yellow biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CHCl₃ (5x20 mL), the combined organic layers were washed with an aqueous saturated NaHCO₃ (addition of the NaHCO₃ solution under ice bath cooling) and dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product (1.3 g, light orange oil) was separated by chromatotron (4mm, 10 mL/min) using CHCl₃/*n*-hexane (1:1)

as eluent. The alkoxyamine **45** ($R_f=0.52$, 0.732 g) was received as a colourless solid in 60% yield. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.68 (bs, 2H, Ar-**H** *ortho*, diastereomer **II**), 6.65 (bs, 2H, Ar-**H** *ortho*, diastereomer **I**), 3.89 (bs, 3H, OC-**H**₃, diastereomer **II**), 3.84 (s, OC-**H**₃, radical-radical recombination), 3.80 (s, 3H, OC-**H**₃, diastereomer **I**), 1.15 (s, 21H, TIPS-**H**, diastereomer **I** or **II**), 1.14 (s, 21H, TIPS-**H**, diastereomer **I** or **II**). For further assignments look at tab. 5.10. $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 143.62 and 143.60 (**d**, diastereomers **I** and **II**), 131.53 and 131.25 (Ar-**C** at **c** both, diastereomers **I** and **II**), 127.48, 127.44, 126.44 and 126.28 (Ar-**C** at **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 123.37, 123.36, 123.01 and 122.25 (Ar-**C** of TIPSacetylene-substituent and Ar-**C** *para* to TIPSacetylene, diastereomers **I** and **II**), 107.82 and 107.70 (Ar-**C** *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 90.16 and 90.05 (**C** \equiv **C**, diastereomers **I** and **II**), 76.56 (**CH** at **j**, diastereomer **I**), 75.16 (**CH** at **j**, diastereomer **II**), 72.51 and 72.34 (**CH** at **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.63 and 60.10 (**C** at **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.28 (O**CH**₃, diastereomers **I** and **II**), 32.49 (**C** at **f**, diastereomer **I**), 31.99 (**C** at **f**, diastereomer **II**), 28.44 (**CH**₃ at **h**, diastereomer **II**), 28.08 (**CH**₃ at **h**, diastereomer **I**), 22.04, 21.81, 21.32 and 21.13 (**CH**₃ at **g**, diastereomers **I** and **II**), 20.37 (**CH**₃ at **k**, diastereomer **I**), 19.34 (**CH**₃ at **k**, diastereomer **II**), 18.85 (TIPS **CH**₃, diastereomers **I** and **II**), 11.77 and 11.75 (TIPS **CHCH**₃, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 566.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 462.2 ($[\text{2TIPNO}+\text{Na}]^+$), 439.1 ($[\text{2TIPNO}]^+$), 220.1 ($[\text{TIPNO}]^+$).

Table 5.10: Numeration of dimethoxy-initiator **45** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



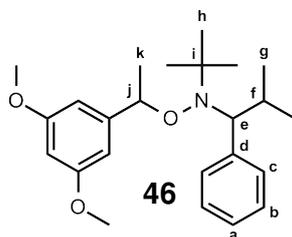
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.25 m 2H		7.18 m 4H		7.51 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.35 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.21 d 1H $^3J=10.6$ Hz	2.33 m 1H	1.45 m 1H	0.52, 1.29 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.19, 0.82 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.73 s 9H	1.01 s 9H	5.47 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.59 q 1H $^3J=7.0$ Hz	1.64 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.55 d 3H $^3J=7.0$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3,5-dimethoxy)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**46**) [MT262]

No Schlenk technique used. To a solution of **27** (140 mg, 0.85 mmol) and nitroxide **2a** (220 μ L, 0.95 mmol) in a mixture of toluene (3 mL) and EtOH (3 mL), Mn(salen)-complex **38** (62 mg, 0.31 mmol), di-*tert*-butylperoxide (240 μ L, 1.31 mmol) and NaBH₄ (106 mg, 2.80 mmol) were added within a time period of 20 sec. The resulting yellowish solution was stirred at room temperature for 22 h while the colour of the mixture turns to brown. The residual was evaporated to dryness (at room temperature), *n*-pentane/Et₂O 10:1 (50 mL) and aqueous 2M HCl (50 mL) were added under ice bath cooling until all solid was dissolved resulting in a brownish biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with *n*-pentane/Et₂O 10:1 (3x 15 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product (329 mg, orange oil) was separated by chromatotron (4mm, 9 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent. The alkoxyamine **46** ($R_f=0.48$, 179 mg)

was received as a slightly yellow oil in 54% yield. ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ = 6.60 (d, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H *ortho* to OMe not between, diastereomer II), 6.47 (d, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H *ortho* to OMe not between, diastereomer I), 6.38 (t, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H between OMe, diastereomer II), 6.31 (t, $^4J=2.3$ Hz, 2H, Ar-H between OMe, diastereomer I), 3.82 (s, 6H, OC-H₃, diastereomer II), 3.76 (s, 6H, OC-H₃, diastereomer I). For further assignments look at tab. 5.11. ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3): δ = 160.62, 160.56 (2C, C_{OMe}, diastereomers I and II), 148.56, 147.66 (2C, Ar-C *meta* to both OMe, diastereomers I and II), 142.56, 142.40 (2C, d, diastereomers I and II), 131.08, 131.05 (2C, c, diastereomers I and II), 127.45, 127.28, 126.44, 126.28 (4C, Ar-C at a and b, diastereomers I and II), 105.07, 104.31 (1C, Ar-C *ortho* to OMe not between, diastereomers I and II), 99.49 (1C, Ar-C between OMe, diastereomer II), 98.46 (1C, Ar-C between OMe, diastereomer I), 83.60, 83.09 (2C, j, diastereomers I and II), 72.28, 72.24 (2C, e, diastereomers I and II), 60.61, 60.59 (2C, g, diastereomers I and II), 55.47, 55.37 (OCH₃, diastereomers I and II), 32.10, 31.73 (2C, f, diastereomers I and II), 28.52, 28.32 (2C, h, diastereomers I and II), 24.85, 23.23 (2C, k, diastereomers I and II), 22.37, 22.04, 21.25 (4C, g, diastereomers I and II). MS (ESI): m/z = 386.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 355.0 ($[\text{M}-\text{OMe}+\text{H}]^+$).

Table 5.11: Numeration of dimethoxy-initiator **46** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.

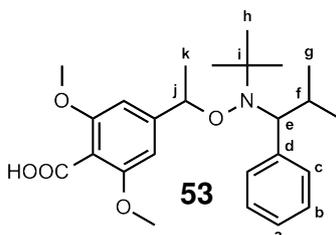


a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.27-7.15 m 6H				7.45, 7.30 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.40 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.31 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.31 m 1H	1.49 m 1H	0.53, 1.28 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.24, 0.98 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.81 s 9H	1.03 s 9H	4.83 m 2H		1.60 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.52 d 3H $^3J=6.7$ Hz

4-(1-((*tert*-butyl(2-methyl-1-phenylpropyl)amino)oxy)ethyl)-2,6-dimethoxybenzoic acid (53) [MT280]

To an ice bath cooled solution of dimethoxy initiator **46** (195 mg, 0.51 mmol) and TMEDA (160 μ L, 1.07 mmol) in Et₂O (4 mL) a 1.6M solution of *n*-BuLi in THF (500 μ L, 0.80 mmol) was added drop wise via a syringe within a time period of 5 min. The ice bath was removed and the yellowish solution was heated to reflux for 1 h. The oil bath was replaced by an ice bath. CO₂ gas (ca. 10 g solid CO₂) was bubbled through the solution for 3 h, and while bubbling Et₂O (4x10 mL) was added over the whole time. The suspension was stirred at room temperature over night. The colourless solid was filtered off and was washed with Et₂O (20 mL). The solid was dissolved in H₂O (foaming) and the mixture was acidified by 2M HCl under ice bath. The colourless precipitate was filtered and dried in high vacuum over P₄O₁₀. The alkoxyamine acid **53** (113 mg) was received as colourless solid in 51% yield. ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ = 6.72, 6.57 (b, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomer **I** and **II**), 3.92,3.85 (2s, 12H, OC-H₃, diastereomer **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.11. ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): δ = 169.32, 169.10 (2C, COOH, diastereomers **I** and **II**), 158.29, 158.26 (2C, COMe, diastereomers **I** and **II**), 131.13, 130.90 (2C, **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.61, 127.50, 126.99, 126.81 (4C, Ar-C at **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 109.91, 109.45 (2C, CCOOH, diastereomers **I** and **II**), 102.94, 102.00 (2C, Ar-C *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 83.86, 83.31 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.63 (**e**, diastereomers **I** and **II**), 56.46, 56.36 (OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 31.98, 31.84 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.36, 28.06 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.93, 23.51 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.42, 22.14, 21.15, 21.12 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 881.4 ([2M+Na]⁺), 452.1 ([M+Na]⁺), 430.1 ([M+H]⁺).

Table 5.12: Numeration of dimethoxy-initiator **46** with major diastereomer = diastereomer **I** and minor diastereomer = diastereomer **II**.



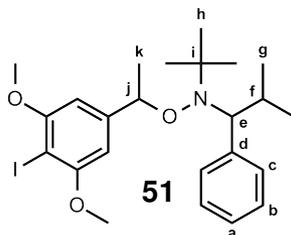
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.34-7.15 m 6H				7.45, 7.34-7.15 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.56 b 1H	3.45 b 1H	2.43 m 1H	1.65 m 1H	0.60, 1.27 bd, d 3H -, $^3J=6.4$ Hz	0.28, 1.01 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.87 s 9H	1.08 s 9H	5.02 bm 2H		1.65 d 3H $^3J=6.1$ Hz	1.57 d 3H $^3J=6.1$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(4-iodo-3,5-dimethoxy)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (51) [MT279]

To an ice bath cooled solution of dimethoxy initiator **46** (209 mg, 0.54 mmol) and TMEDA (160 μ L, 1.0 mmol) in Et₂O (4.5 mL) a 1.6M solution of *n*-BuLi in THF (500 μ L, 0.80 mmol) was added drop wise via a syringe within a time period of 5 min. The ice bath was removed and the pale yellow mixture was heated to reflux for 1 h. The heating bath was replaced by an ice bath and iodine (423 mg, 1.67 mmol) was added. The suspension was stirred at room temperature over night. Aqueous Na₂S₂O₃ (5 mL) was added and the mixture became a clear yellowish biphasic system. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (5x5 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure at 35 °C. The crude product (311 mg, brown oil) was adsorbed on silica gel using CH₂Cl₂ and was purified by a short column chromatography ($\varnothing=3$ cm, l=2 cm) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent. The crude alkoxyamine **51** was further purified by using a chromatotron (2mm, 4 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent. The alkoxyamine **51** ($R_f=0.45$, 175 mg)

was received as a 7:1 mixture with the starting material **46** as a colourless oil. ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ = 6.61 (s, 2H, Ar-**H** *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 6.47 (s, 2H, Ar-**H** *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 6.43, 6.38, 6.31 (Ar-**H** *ortho* to OMe, starting material **46**), 3.92, 3.84 (2s, 12H, OC-**H**₃, diastereomer **I** and **II**), 3.81, 3.76 (2s, OC-**H**₃, starting material **46**). For further assignments look at tab. 5.11. ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3): δ = 160.58 (**C**OMe, starting material **46**), 159.30, 159.25 (2C, **C**OMe, diastereomers **I** and **II**), 148.67, 147.96 (2C, Ar-**C** *meta* to both OMe, diastereomers **I** and **II**), , 142.19 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 131.11, 130.95 (2C, **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.46, 127.35, 126.60, 126.48 (4C, Ar-**C** at **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 105.09, 104.32 (2C, Ar-**C** *ortho* to OMe not between, starting material **46**), 103.00 (1C, Ar-**C** *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 102.20 (1C, Ar-**C** *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 83.36, 83.17 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 75.67, 75.00 (2C, **C**-I, diastereomers **I** and **II**), 72.33, 72.23 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.74 (2C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 56.70, 56.64 (OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 55.49, 55.39 (OCH₃, starting material **46**), 32.10, 31.83 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.52, 28.31 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.96, 23.48 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.39, 22.03, 21.23, 21.20 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 511.9 ($[\text{M}]^+$), 386.1 ($[\text{46}+\text{H}]^+$).

Table 5.13: Numeration of dimethoxy-initiator **46** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.30-7.15 m 6H				7.45, 7.30 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.43 d 1H $^3J=10.4$ Hz	3.33 d 1H $^3J=10.7$ Hz	2.31 m 1H	1.44 m 1H	0.54, 1.28 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.24, 0.98 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.81 s 9H	1.04 s 9H	4.88 m 2H		1.63 d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.54 d 3H $^3J=6.7$ Hz

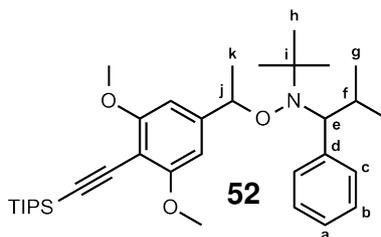
2,2,5-Trimethyl-3-(1-(3,5-dimethoxy-4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (**52**)

[MT283]

In a Schlenk flask iodo initiator **51** (107 mg, 0.21 mmol), TIPS acetylene (40 μ L, 0.18 mmol), piperidine (1 mL) and THF (3 mL) were degassed with three freeze-pump-thaw cycles. To the clear colourless solution Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3.9 mg, 5 μ mol) and CuI (2 mg, 10 μ mol) were added resulting in a yellow clear solution. The mixture was stirred at 45 °C over night. A second portion of TIPS acetylene (50 μ L, 0.22 mmol) was added and the mixture was stirred at 45 °C over night. A third portion of TIPS acetylene (50 μ L, 0.22 mmol) was added and the mixture was stirred at 45 °C over night. Under ice bath cooling the mixture was acidified by addition of the mixture to a mixture of ice and 2M-HCl solution (20 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (5x7 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO₄. Removal of the solvent under reduced pressure gave the crude dimethoxy-initiator **52** (299 mg) which was separated by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using CHCl₃/*n*-hexane 1:1 as eluent. The dimethoxy-initiator **52**

($R_f=0.38$, 75 mg) was received in a mixture with as a cloudy colourless oil. In front of the product one more fractions was collected (fraction 1: $R_f=0.71$, 0 mg, not identified). ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): $\delta= 6.58$ (s, 2H, Ar-**H** *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 6.45 (s, 2H, Ar-**H** *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 3.88, 3.81 (2s, 12H, OC-**H**₃, diastereomer **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.14. ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3): $\delta= 162.02$, 161.93 (2C, **C**OMe, diastereomers **I** and **II**), 148.44, 147.64 (2C, Ar-**C** *meta* to both OMe, diastereomers **I** and **II**), 142.49, 142.29 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 131.05, 130.95 (2C, **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.47, 127.33, 126.55, 126.42 (4C, Ar-**C** at **a** and **b**, diastereomers **I** and **II**), 102.51, 101.76 (2C, Ar-**C** *ortho* to OMe not between, starting material **46**), 101.27, 100.62 (1C, Ar-**C** *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 99.36, 99.31, 99.29, 99.08 (4C, **C**_{Alkyne}, diastereomers **I** and **II**), 94.89, 86.38 (2C, TIPSacetylene and glaser product), 83.88, 83.69 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.33, 72.25 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.63, 60.61 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.26, 56.19 (OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 32.13, 31.76 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.54, 28.31 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.87, 23.58 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 22.38, 22.03, 21.32, 21.25 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 18.87, 18.86 (TIPS **CH**₃, diastereomers **I** and **II**), 18.72, 18.61 (2C, TIPSacetylene and glaser product), 11.63 and 11.61 (TIPS **CHCH**₃, diastereomers **I** and **II**), 11.46, 11.16 (2C, TIPSacetylene and glaser product).

Table 5.14: Numeration of dimethoxy-initiator **52** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



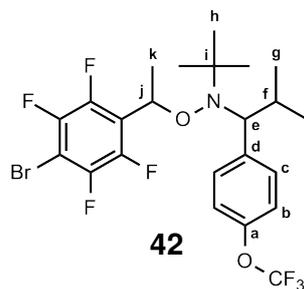
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.26-7.15 m 4H		7.43 bm 2H	7.30 bm 2H	7.26-7.15 m 2H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.40 d 1H $^3J=10.6$ Hz	3.32 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.30 m 1H	1.50 m 1H	0.53, 1.27 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.25, 1.00 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.79 s 9H	1.03 s 9H	4.84 m 2H		1.59j d 3H $^3J=6.6$ Hz	1.50 d 3H $^3J=6.7$ Hz

2,2,5-Trimethyl-3-(1-(4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro)phenylethoxy)-4-(4-trifluoromethoxy)phenyl-3-azahexane (42)
[MT272/VK30]^[31]

No Schlenk technique used. To a solution of 1-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-4-vinylbenzene (131 mg, 0.51 mmol) and fluorinated nitroxide **2c** (124 mg, 0.41 mmol) in a mixture of toluene (5 mL) and EtOH (5 mL), mn(salen)-complex **38** (23.8 mg, 67 μ mol), NaBH₄ (50 mg, 1.32 mmol) and di-*tert*-butylperoxide (0.12 mL, 0.66 mmol) were added within a short time period. The resulting yellow solution was stirred for 3.5 h while the mixture became brown. The mixture was evaporated to dryness, CH₂Cl₂ (10 mL), water (10 mL) and saturated KHSO₄ solution were added and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (5x4 mL), the combined organic layers were washed with saturated NaHCO₃ solution and dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure at room temperature. The crude product (216 mg) was purified by column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 10:1) yielding in slightly contaminated fluorinated alkoxyamine **42** (*R_f*=0.69, 110 mg, 48%) as a colourless oil. ¹H NMR(500 MHz,

CDCl₃): δ = For assignments look at tab. 5.15. ¹⁹F-NMR(470 MHz, CDCl₃): δ = -55.15 (d, 0.02F, not identified), -57.67 (d, 0.02F, not identified), -57.82, -57.83 (2s, 6F, diastereomers **I** and **II**), -57.87 (s, 0.43F, not identified), -58.21 (s, 0.05F, not identified), -133.30, -133.41 (AA'XX', 4F, *ortho* to Br diastereomers **I** and **II**), -133.66 (m, 0.37F, not identified), -139.18 (m, 0.17F, not identified), -140.43 (bs, 0.28F, not identified), -140.64, -141.13 (AA'XX', 4F, *meta* to Br diastereomers **I** and **II**), -141.92, -142.19, -142.52, -143.07, -143.81, 144.23, 146.17 (7m, 0.3F, not identified). ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): δ = 148.21, 148.13 (2C, Ar-**C** *ortho* to Br), 146.02, 145.25, 144.01, 143.30 (not identified), 140.83, 140.71 (2C, **a**, diastereomers **I** and **II**), 131.90, 131.68 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 123.70, 122.88, 122.74, 122.55, 122.42, 121.66 (not identified), 120.07, 120.01 (2C, **C**-Br, diastereomers **I** and **II**), 119.62, 99.01, 98.75 (not identified), 75.88, 74.39 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 71.80, 71.46 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 61.33, 60.52 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 32.27 (1C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 28.36, 28.17 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 27.25, 26.90, 22.50 (not identified), 21.88, 21.52 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 21.29, 21.24, 21.14, 19.94 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): *m/z* = 560.1, 562.1 ([M]⁺).

Table 5.15: Numeration of bromo-initiator **42** with minor diastereomer = diastereomer **II** and major diastereomer = diastereomer **I**.



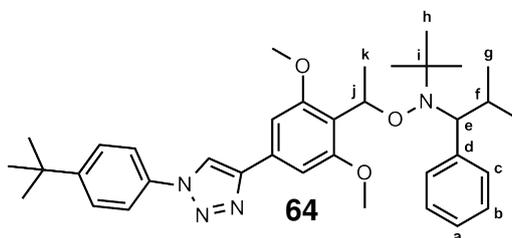
a I	a II	b I	b II	c I	c II
no proton -		7.10, 7.06 AA'XX' 4H		7.45, 7.33 bAA'XX' 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.42 d 1H $^3J=10.6$ Hz	3.29 d 1H $^3J=10.6$ Hz	2.23 m 1H	1.22 m 1H	0.53, 1.28 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.4$ Hz	0.27, 0.84 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.76 s 9H	1.02 s 9H	5.37 m 2H		1.74 d 3H $^3J=6.9$ Hz	1.64 d 3H $^3J=7.0$ Hz

Triazole-Initiator **64** made of *ortho*-dimethoxy-initiator **45** and 4-Azido-*tert*-butylbenzene (**74a**) [MT179]

Dimethoxy initiator **45** (99.7 mg, 0.18 mmol) was dissolved in THF (1 mL). Under water cooling a 1M solution of Bu₄NF in THF (365 μ L, 0.27 mmol) was added and the mixture was stirred for 2 h at room temperature. Azide **74a** (46 mg, 0.26 mmol) was added and the yellow-brown solution was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. In a second flask CuSO₄ (7.4 mg, 30 μ mol) and sodium ascorbate (20 mg, 0.10 mmol) were suspended in 100 μ L water resulting in an orange suspension. The catalyst suspension was added to the degassed solution and the orange mixture was stirred for 2d at room temperature. Water (3 mL) and CH₂Cl₂ (2 mL) were added to the green mixture, the biphasic mixture was filtrated and the filtrate was extracted with Et₂O (3x10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure at room temperature. The crude triazole **64** (130 mg) was gained as a yellow waxy solid. Separation by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using EtOAc/*n*-hexane 1:2 as eluent gave a

1:2 mixture of an impurity introduced by the used chromatotron and triazole **64** (116 mg) as a yellow oil. ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3 , only assignable): δ = 8.16 (s, 1H, Triazole C-H, diastereomer **II**), 8.13 (s, 1H, Triazole C-H, diastereomer **I**), 7.70 (AA'XX', 4H, *meta* to *tert*-butyl, diastereomer **I** and **II**), 7.54 (AA'XX', 4H, *ortho* to *tert*-butyl, diastereomer **I** and **II**), 7.10 (s, 2H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 7.07 (s, 2H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 3.97, 3.89 (2s, 12H, OC-H₃, diastereomer **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.16. 4-Azido-*tert*-butylbenzene: 7.36 (AA'XX', 2H, *meta* to *tert*-butyl), 6.95 (AA'XX', 2H, *ortho* to *tert*-butyl), 1.30 (s, 9H, *tert*-butyl C-H₃). 4-Iodo-*tert*-butylbenzene: 7.60 (AA'XX', 2H, *meta* to *tert*-butyl), 7.18 (m, 2H, *ortho* to *tert*-butyl), 1.28 (s, 9H, *tert*-butyl C-H₃).

Table 5.16: Numeration of dimethoxy-initiator **64** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.25-7.12 m 4H		7.60-7.29 bm 4H		7.25-7.12 m 2H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.33 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.18 d 1H $^3J=10.5$ Hz	2.37 m 1H	1.50 m 1H	0.53, 1.27 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.17, 0.80 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.75 s 9H	1.01 s 9H	5.50 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.63 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.70 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.61 d 3H $^3J=6.9$ Hz

5.4 Rod-initiator synthesis

OPPE coupled Initiator 39 (56) [MT115]

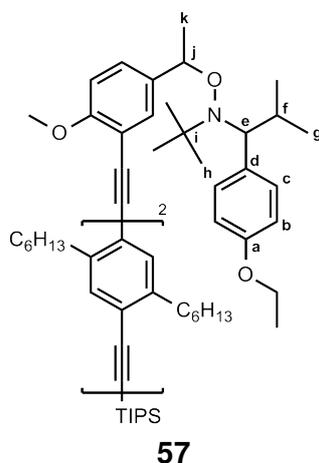
Alkoxyamine **39** (60 mg, 0.15 mmol) and OPPE **67** (101 mg, 0.14 mmol) were dissolved in *n*-butylamine (1.5 mL) and dry THF. The reaction mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and Pd(PPh₃)₄ (34 mg, 30 μmol) and CuI (7 mg, 40 μmol) were added. The brown solution was stirred at 55 °C for 16 h. The oil bath was removed and the reaction mixture was injected into a mixture of HCl_{aq} (2M, 10 mL) and water (20 mL). The mixture was extracted with Et₂O (3x10 mL) and the combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the crude product (226 mg) by double column chromatography (∅=3 cm, l=30 cm, *n*-pentane/Et₂O 10:1 and ∅=3 cm, l=40 cm, *n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1) yields in a 1:3 mixture of alkoxyamine **39** and product **56** (90 mg) as a slightly yellow oil. $R_f=0.78$ (*n*-pentane/Et₂O 10:1), $R_f=0.23$ (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1).

OPPE coupled OMe-Initiator 44 (57) [MT114]

Alkoxyamine **39** (70 mg, 0.15 mmol), OPPE **67** (101 mg, 0.14 mmol) and *n*-butylamine (1.5 mL) were dissolved in dry THF. The reaction mixture was degassed with three freeze-pump-thaw and Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 30 μmol) and CuI (5 mg, 30 μmol) were added resulting in a brown solution. The reaction mixture was stirred at 55 °C for 16 h. The oil bath was removed and the reaction mixture was brought into a mixture of 2M-HCl-solution (10 mL) and water (20 mL). The mixture was extracted with Et₂O (3x10 mL) and the combined organic layers were washed with brine, dried with MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Purification of the crude product (225 mg) by triple column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 10:1, ∅=3 cm, l=30 cm; *n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1 → CH₂Cl₂, ∅=3 cm, l=30 cm and *n*-pentane/Et₂O 10:1, ∅=3 cm, l=30 cm) yields in alkoxyamine **57** ($R_f=0.41$, 86 mg, 55%) as a colourless oil. ¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂): δ= 7.54 (d, ³J=2.0 Hz, 2H, Ar-H *ortho* to ethynyl and *meta* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 7.44 (dd, ³J=8.5 Hz, ⁴J=2.1 Hz, Ar-H *para* to ethynyl and *meta* to OMe, diastereomer **II**), 7.45-7.28 (m, 14H, Ar-H *ortho* to Hex, diastereomers **I** and **II**, and at **c**, diastereomer **I**), 7.30 (dd, ³J=8.6 Hz, ⁴J=2.1 Hz, Ar-H *para* to ethynyl and *meta* to OMe, diastereomer **I**), 6.96 (d, ³J=8.6 Hz, 1H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomer **II**), 6.90 (d, ³J=8.6 Hz, 1H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomer **I**), 4.02 (q, 2H, ³J=7.1 Hz, OCH₂CH₃, diastereomer **I** or **II**), 4.97 (q, 2H, ³J=7.4 Hz, OCH₂CH₃, diastereomer **I** or **II**), 3.94 (s, 3H, OCH₂CH₃, diastereomer **II**), 3.90

(s, 3H, OCH₂CH₃, diastereomer **I**, 2.81 (m, 16H Ar-CH₂, diastereomers **I** and **II**), 1.70 (m, 16H Ar-CH₂CH₂, diastereomers **I** and **II**), 1.37 (m, 54H, remaining CH₂ of Hex, diastereomers **I** and **II**, OCH₂CH₃, diastereomers **I** and **II**), 1.16 (s, 42H, TIPS-H, diastereomers **I** and **II**), 0.88 (m, 24H, Hex-CH₃, diastereomers **I** and **II**). For further assignments look at tab. 5.17. ¹³C NMR(126 MHz, CD₂Cl₂): δ= 159.77, 159.37 (2C, **a**, diastereomers **I** and **II**), 158.04, 157.91 (2C, C_{Ar}-OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 143.11, 142.80, 142.39, 142.33 (4C, C_{Ar}-Hex, diastereomers **I** and **II**), 138.29, 137.54 (2C, C_{Ar} *para* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 134.62, 134.38 (2C, **d**, diastereomers **I** and **II**), 133.22, 132.79, 132.75, 132.64, 132.46, 132.29, 131.61 (**c**, C_{Ar} *meta* to OMe and *ortho* to ethynyl and C_{Ar} *ortho* to Hex, diastereomers **I** and **II**), 128.95, 128.41 (2C, C_{Ar} *meta* to OMe and *para* to ethynyl, diastereomers **I** and **II**), 123.40, 123.38, 123.24, 123.15, 122.92, 122.89 (6C, C_{Ar}-C≡C, diastereomers **I** and **II**), 113.51, 113.34 (2C, **b**, diastereomers **I** and **II**), 112.31, 112.27 (2C, C≡C, diastereomers **I** and **II**), 110.86, 110.79 (2C, C_{Ar} *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 106.05 (1C, C≡C, diastereomers **I** and **II**), 95.77, 93.39, 93.18, 92.41, 91.30, 91.26 (6C, C≡C, diastereomers **I** and **II**), 82.85, 82.16 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 71.88, 71.62 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 63.60, 63.56 (2C, OCH₂CH₃, diastereomers **I** and **II**), 60.82, 60.57 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.25, 56.16 (2C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 34.79, 34.55, 34.52, 34.48 (4C, C_{Ar}CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 32.55, 32.35 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 32.26, 32.24, 32.20, 32.18 (4C, remaining CH₂ of Hex, diastereomers **I** and **II**), 31.37, 31.26, 31.18, 31.13, 31.10 (5C, C_{Ar}CH₂CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 29.78, 29.74, 29.70, 29.70 (4C, remaining CH₂ of Hex, diastereomers **I** and **II**), 28.59, 28.51 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 24.42, 22.95 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 23.11, 23.10, 23.09 (3C, remaining CH₂ of Hex, diastereomers **I** and **II**), 22.27, 22.17, 21.32, 21.23 (2C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 18.91 (1C, ⁱPr₃Si-CH₃, diastereomers **I** and **II**), 15.16, 15.13 (2C, OCH₂CH₃, diastereomers **I** and **II**), 14.31 (2C, Hex-CH₃, diastereomers **I** and **II**), 11.81 (1C, TIPS-CH, C20, diastereomers **I** and **II**).

Table 5.17: Numeration of rod-initiator **57** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



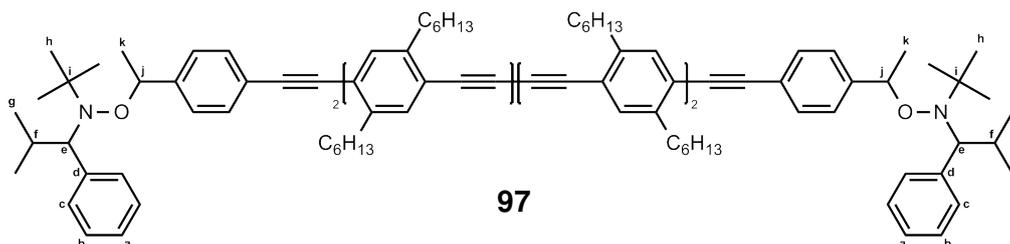
a I	a II	b I	b II	c I	c II
no proton		6.81 AA'XX' 2H	6.71 AA'XX' 2H	7.38 m 2H	7.16 bAA'XX' 2H
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.41 d 1H $^3J=10.6$ Hz	3.30 d 1H $^3J=10.8$ Hz	2.31 dq 1H $^3J=13.3$ Hz, $^3J=6.6$ Hz	1.34 m 1H	0.54, 1.34 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.26, 0.98 d 3H, d 3H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.2$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.80 s 9H	1.06 s 9H	4.88 m 2H		1.62 d 3H $^3J=6.7$ Hz	1.53 m 3H

Dimer of rod-initiator **56 (97)** [MT116]

No Schlenk technique used. To a solution of **56** (90 mg, 86 μ mol) in THF (3 mL) n Bu₄NF in THF solution (1M, 150 μ L, 0.15 mmol) was added and the colour of the reaction mixture turned to yellow. The reaction mixture was stirred for 30 min, TMEDA (3 μ L, 0.27 mmol) and CuI (2 mg, 11 μ mol) was added and the colour of the mixture turns to red-brown. Air was bubbled through the mixture for 2 h. THF (3 mL) and piperidine (100 μ L) were added and the mixture was stirred for 16 h on air. Et₂O (10 mL) was added and the mixture was washed with water (10 mL). The organic layer was washed with a dilute solution of HCl in water, brine and was dried with MgSO₄. Removal of the solvent and column chromatography ($\varnothing=5$ cm, l=10 cm, silica gel) using *n*-pentane/Et₂O (30:1) as

eluent gave the crude dimer **97** ($R_f=0.60$, 83 mg) as yellow blueish film. A second column chromatography ($\varnothing=3$ cm, $l=30$ cm, silica gel) using *n*-pentane/ CH_2Cl_2 (20:1) as eluent gave the dimer **97** ($R_f=0.20$, 76 mg) in a mixture with the free alkyne. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: $R_f=0.24$ and $R_f=0.20$, mixture of dimer **??** and Initiator **39**). To the dimer-alkyne mixture THF (5 mL), a micro spatula tip CuI and a micro spatula tip $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ was added. The green solution was stirred at room temperature for 2 h and Et_2O (10 mL) was added. The mixture was washed with a dilute solution of HCl in water, dried with MgSO_4 . Filtration through silica gel ($\varnothing=5$ cm, $l=3$ cm) using *n*-pentane/ CH_2Cl_2 (20:1) as eluent gave the crude dimer **97** which could be separated via column chromatography ($\varnothing=4$ cm, $l=25$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (10:1) as eluent yielding in pure dimer **97** ($R_f=0.71$, 40 mg, 61%) as a fluorescent yellow solid. ^1H NMR(500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=7.56\text{-}7.46$ (m, 12H, Ar-H *ortho* and *meta* to OPPE, diastereomers **I** and **II**), $7.40\text{-}7.38$ (m, 16H, Ar-H *ortho* to Hex, diastereomers **I** and **II**), $7.34\text{-}7.18$ (m, 4H, Ar-H *ortho* to OPPE, diastereomers **I** and **II**), 2.82 (m, 32H, Ar- CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 1.70 (m, 32H, Ar- CH_2CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 1.47-1.29 (m, 96H, remaining hexyl- CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 1.26 (s, 19H, not identified), 1.03 (m, 25H, not identified), 0.90 (m, 48H, hexyl- CH_3 , diastereomers **I** and **II** and 9H not identified), 0.13, 0.09 (silicon grease). MS (MALDI): $m/z = 1329.8$ ($[\text{M}-2\text{TIPNO}]^+$).

Table 5.18: Numeration of rod-initiator **97** with minor diastereomer = diastereomer **I** and major diastereomer = diastereomer **II**.



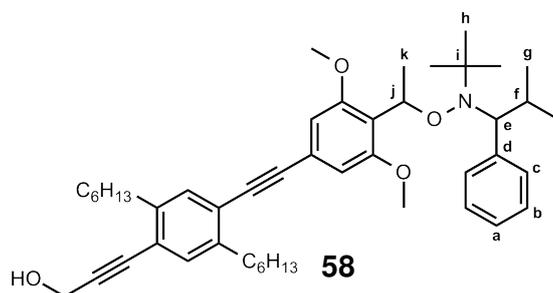
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.34-7.18 m 4H		7.34-7.18 m 8H		7.44, 7.28-7.16 m 8H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.46 d 2H $^3J=10.7$ Hz	3.35 d 2H $^3J=10.8$ Hz	2.34 m 2H	1.47-1.29 m 2H	0.54, 1.47-1.29 d 6H, m 6H $^3J=6.6$ Hz	0.25, 0.96 d 6H, d 6H $^3J=6.6$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.80 s 18H	1.06 s 18H	4.96 m 4H		1.64 d 6H $^3J=6.7$ Hz	1.55 d 6H $^3J=6.7$ Hz

Dimethoxy rod-initiator with one OPPE-segment (**58**) [MT269]

To a solution of dimethoxy-initiator **45** (100 mg, 0.18 mmol), under water cooling a solution of Bu_4NF in THF (1M, 530 μL , 0.53 mmol) was added and the mixture was stirred for 45 min at room temperature. THF (1.5 mL), 3-(2,5-dihexyl-4-iodophenyl)prop-2-yn-1-ol (77 mg, 0.18 mmol) and piperidine (1 mL) were added. After degassing by three freeze-pump-thaw cycles $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.1 mg, 4 μmol) and CuI (1.7 mg, 9 μmol) were added and the mixture was stirred for 16 h at room temperature. Under ice bath cooling, the brown-yellow solution was injected in a mixture of ice and 4M- HCl_{aq} (10 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (4x5 mL). Drying with MgSO_4 and removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (175 mg) as a brown-yellow oil. Separation by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using *n*-pentane/ Et_2O 10:1 as eluent and drying in high vacuum gave the desired dimethoxy rod initiator **58** in a mixture with 33% TIPS-F ($R_f=0.08$, 120 mg) as a slightly yellow oil. In front of the product one more fraction could be detected ($R_f=0.49$, 0 mg, not identified). ^1H NMR(500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta= 7.35, 7.28$ (2s, 2H, Ar-H *meta* to propynole, diastereomers **I**

and **II**), 7.32, 7.27 (2s, 2H, Ar-**H** *ortho* to propynole, diastereomers **I** and **II**), 6.71, 6.69 (2s, 4H, Ar-**H** *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 4.54, 4.53 (2s, 4H, **CH**₂OH, diastereomers **I** and **II**), 3.89 (bs, 6H, **OCH**₃, diastereomer **I**), 3.86 (s, **OCH**₃, dimer radical-radical recombination), 3.82 (s, 6H, **OCH**₃, diastereomer **II**), 2.74 (m, 8H, Ar-**CH**₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 1.74 (m, 8H, Ar-**CH**₂**CH**₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II** and 2H **CH**₂OH, diastereomers **I** and **II**), 1.34 (m, 24H, remaining hexyl-**CH**₂, diastereomers **I** and **II**), 1.05 (s, 14H, unknown substance: presumably TIPS-F), 0.87 (m, 12H, hexyl-**CH**₃, diastereomers **I** and **II**). ¹³C NMR(126 MHz, CDCl₃): δ= 143.44, 143.35, 142.38, 142.35, 142.31, 142.26 (4C, **C**_{Ar}-hex, **C**_{Ar}-C≡C *ortho* to hex and **d**, diastereomers **I** and **II**), 132.71, 132.69, 132.32, 132.30 (4C, **C**_{Ar}-H *ortho* to hex, diastereomers **I** and **II**), 131.21, 130.90 (2C, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.23, 126.18, 125.99 (3C, **a**, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 123.15, 122.93, 122.87, 122.85, 122.59, 122.08, 121.91, 121.88 (8C, quart. **C**_{Ar} *ortho* and *para* to OMe, **C**_{Ar}-C≡C, diastereomers **I** and **II**), 107.16 (b, **C**_{Ar}-H *ortho* to OMe) 94.53, 94.38, 91.70, 91.68, 87.76, 87.69, 84.70 (7C, **C**≡**C**, diastereomers **I** and **II**), 76.37, 74.88 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.33, 72.19 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.49, 59.96 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.03 (1C, **OCH**₃, diastereomers **I** and **II**), 51.91 (1C, **CH**₂OH, diastereomers **I** and **II**), 34.32, 34.27, 33.96 (3C, Ar-**CH**₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 32.28, 31.74 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 31.84, 31.82 (2C, remaining **CH**₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 30.76, 30.73, 30.60, 30.57 (4C, Ar-**CH**₂**CH**₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 29.44, 29.41, 29.24 (3C, remaining **CH**₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 28.39, 28.03 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 22.77, 22.72 (2C, remaining **CH**₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 22.07, 21.73, 21.37, 21.15 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 20.42, 19.34 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 17.83, 12.41 (2C, unknown substance: presumably TIPS-F), 14.25, 14.21 (2C, hex-**CH**₃, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): *m/z* = 708.4 ([M]⁺, 461.1 ([2TIPNO+Na]⁺, 439.3 ([2TIPNO]⁺, 242.1 ([TIPNO+Na]⁺, 220.1 ([TIPNO]⁺).

Table 5.19: Numeration of rod-initiator **58** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



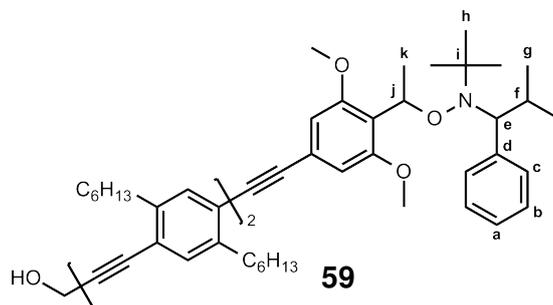
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.24-7.13 m 2H		7.24-7.13 m 4H		7.56-7.32 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.34 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.18 d 1H $^3J=10.6$ Hz	2.35 m 1H	1.45-1.28 m 1H	0.54, 1.45-1.28 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.20, 0.80 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.75 s 9H	1.02 s 9H	5.48 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.60 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.68 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.59 d 3H $^3J=7.0$ Hz

Dimethoxy rod-initiator with two OPPE-segments (**59**) [MT233]

To a solution of dimethoxy-initiator **45** (258 mg, 0.46 mmol) in THF (1 mL) a solution of Bu_4NF in THF (1M, 1.2 mL, 1.2 mmol) was added. Under water cooling the brown solution was added to a degassed (three freeze-pump-thaw cycles) solution of 3-(4-((2,5-dihexyl-4-iodophenyl)ethynyl)-2,5-dihexylphenyl)prop-2-yn-1-ol (301 mg, 0.43 mmol) in THF (2 mL). To the brown solution $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (9.5 mg, 14 μmol) and CuI (4.9 mg, 26 μmol) and piperidine (1.5 mL) were added and the mixture was stirred over night at room temperature. Under ice bath cooling HCl_{aq} (2M, 15 mL) was added and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (3x5 mL), the combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure resulting in a brown oil (552 mg). Separation by column chromatography ($\varnothing=2$ cm, $l=25$ cm) using *n*-pentane/ Et_2O (5:2) as eluent yielding in dimethoxy rod-initiator **59** in a mixture with 17% TIPS-F ($R_f=0.26$, 392 mg) as a slightly brown oil. In front of the product mixture one more fraction could be collected ($R_f=0.85$, $R_f=0.76$, $R_f=0.61$, $R_f=0.55$,

not identified). ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ = 7.38, 7.35, 7.34, 7.33, 7.31, 7.27 (6s, 8H, Ar-H *ortho* to hexyl, diastereomers **I** and **II**), 6.71, 6.69 (2s, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 5.29 (CH_2Cl_2), 4.54, 4.53 (2s, 4H, CH_2OH , diastereomers **I** and **II**), 3.90 (bs, 6H, OCH_3 , diastereomer **I**), 3.86 (s, OCH_3 , dimer radical-radical recombination), 3.82 (s, 6H, OCH_3 , diastereomer **II**), 2.76 (m, 16H, Ar- $\text{CH}_2\text{-R}_{Hex}$, diastereomers **I** and **II**), 1.67 (m, 16H, Ar- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-R}_{Hex}$, diastereomers **I** and **II**), 1.67 (m, 2H, CH_2OH , diastereomers **I** and **II**), 1.54 (water), 1.33 (m, 48H, remaining hexyl- CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 1.04 (s, 14H, unknown substance: presumably TIPS-F), 0.87 (m, 24H, hexyl- CH_3 , diastereomers **I** and **II**). ^{13}C NMR(126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 143.48, 143.38, 142.43, 142.40, 142.07, 142.04, 141.95 (7C, C_{Ar} -hex, C_{Ar} - $\text{C}\equiv\text{C}$ *ortho* to hex and **d**, diastereomers **I** and **II**), 132.70, 132.59, 132.49, 132.41, 132.39 (5C, C_{Ar} -H *ortho* to hex, diastereomers **I** and **II**), 131.24, 130.92 (2C, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.25, 126.20, 126.01 (3C, **a**, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 123.19, 123.15, 122.99, 122.85, 122.82, 122.65, 122.63, 122.08, 121.88 (9C, quart. C_{Ar} *ortho* and *para* to OMe, C_{Ar} - $\text{C}\equiv\text{C}$, diastereomers **I** and **II**), 94.61, 94.32, 93.10, 92.92, 91.68, 87.96, 87.91, 87.10, 84.77 (9C, $\text{C}\equiv\text{C}$, diastereomers **I** and **II**), 76.40, 74.91 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.34, 72.21 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.52, 59.98 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.06 (1C, OCH_3 , diastereomers **I** and **II**), 51.98 (1C, CH_2OH , diastereomers **I** and **II**), 34.45, 34.40, 34.32, 34.24, 34.01 (5C, Ar- $\text{CH}_2\text{-R}_{Hex}$, diastereomers **I** and **II**), 32.31, 31.77 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 31.97, 31.88, 31.84 (3C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 30.88, 30.85, 30.83, 30.80, 30.74, 30.65 (6C, Ar- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-R}_{Hex}$, diastereomers **I** and **II**), 29.54, 29.42, 29.37, 29.28 (4C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 28.42, 28.05 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 22.80, 22.76 (2C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 22.09, 21.75, 21.39, 21.18 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 20.45, 19.37 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 17.85, 12.42 (2C, unknown substance: presumably TIPS-F), 14.26 (1C, hex- CH_3 , diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 999.0 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 976.8 ($[\text{M}]^+$).

Table 5.20: Numeration of rod-initiator **59** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



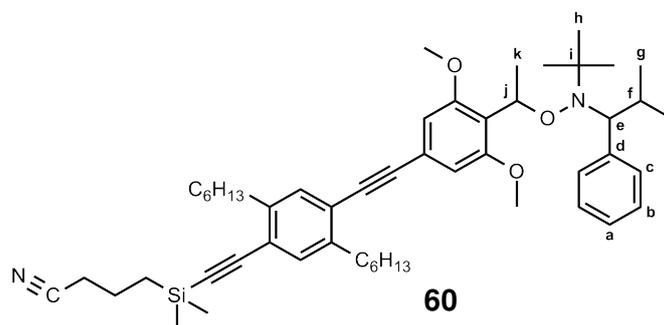
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.23-7.13 m 2H		7.23-7.13 m 4H		7.56-7.31 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.33 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.17 d 1H $^3J=10.6$ Hz	2.35 m 1H	1.46-1.24 m 1H	0.53, 1.46-1.24 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.20, 0.79 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.74 s 9H	1.01 s 9H	5.47 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.59 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.67 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.58 d 3H $^3J=7.0$ Hz

CPDMS dimethoxy rod-initiator with one OPPE-segments (**60**) [MT270]

To a solution of dimethoxy-initiator **45** (100 mg, 0.18 mmol) in THF (1 mL), under water cooling a solution of Bu₄NF in THF (1M, 530 μ L, 0.53 mmol) was added and the mixture was stirred for 90 min at room temperature. Et₂O (3 mL) and water (1 mL) was added and the phases were separated. The organic phase was washed with saturated aqueous CaCl₂ solution and water, the organic phase was dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. To the residual THF (2 mL), CPDMS building block **69** (98 mg, 0.19 mmol) and piperidine (1 mL) were added. After degassing by three freeze-pump-thaw cycles Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.1 mg, 4 μ mol) and CuI (1.1 mg, 6 μ mol) were added and the mixture was stirred for 16 h at room temperature. Under ice bath cooling, the light yellow suspension was injected in a mixture of ice and 4M-HCl_{aq} (10 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O (4x5 mL). Drying with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (174 mg) as a brown oil. Separation by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent and drying in high

vacuum gave the desired CPDMS dimethoxy rod-initiator **60** ($R_f=0.22$, 0.16 mmol, 93%) as colourless oil. In front of the product two more fraction could be collected (fraction 1: $R_f=0.69$, 15 mg, colourless oil, not identified; fraction 2: $R_f=0.28$, colourless oil, 16 mg, not identified). ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): $\delta=$ 7.34, 7.29 (2s, 2H, Ar-H *ortho* to hexyl, diastereomer **II**), 7.31, 7.28 (2s, 2H, Ar-H *ortho* to hexyl, diastereomer **I**), 6.70, 6.68 (2s, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 3.89 (bs, 6H, OCH_3 , diastereomer **I**), 3.86 (s, OCH_3 , dimer radical-radical recombination), 3.82 (s, 6H, OCH_3 , diastereomer **II**), 2.73 (m, 8H, Ar- CH_2 - R_{Hex} , diastereomers **I** and **II**), 2.43 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H, $\text{N}\equiv\text{CCH}_2$, diastereomers **I** and **II**), 1.84 (m, 4H, $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$, diastereomers **I** and **II**), 1.64 (m, 8H, Ar- CH_2CH_2 - R_{Hex} , diastereomers **I** and **II**), 1.54 (water), 1.34 (m, 24H, remaining hexyl- CH_2 , diastereomers **I** and **II**), 0.87 (m, 16H, hexyl- CH_3 and SiCH_2 , diastereomers **I** and **II**), 0.26 (s, 12H, SiCH_3 , diastereomers **I** and **II**). ^{13}C NMR(126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=$ 143.44, 143.34, 142.84, 142.80, 142.38, 142.32 (6C, C_{Ar} -hex, C_{Ar} - $\text{C}\equiv\text{C}$ *ortho* to hex and **d**, diastereomers **I** and **II**), 132.78, 132.36 (2C, C_{Ar} -H *ortho* to hex, diastereomers **I** and **II**), 131.21, 130.89 (2C, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.22, 126.17, 125.99 (3C, **a,b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 123.18, 123.10, 122.89, 122.55, 122.11, 122.05, 122.03 (7C, quart. C_{Ar} *ortho* and *para* to OMe, C_{Ar} - $\text{C}\equiv\text{C}$, diastereomers **I** and **II**), 119.76 (1C, $\text{N}\equiv\text{C}$, diastereomers **I** and **II**), 107.23 (bs, 1C, C_{Ar} -H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 105.46, 96.77, 94.72, 94.58, 87.76, 87.70 (6C, $\text{C}\equiv\text{C}$, diastereomers **I** and **II**), 76.37, 74.87 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.33, 72.19 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.49, 59.96 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.03, 55.78, 55.41 (3C, OCH_3 , diastereomers **I** and **II**), 34.36, 34.30 (2C, Ar- CH_2 - R_{Hex} , diastereomers **I** and **II**), 32.28, 31.74 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 31.88, 31.83 (2C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 30.83, 30.80, 30.72, 30.69 (4C, Ar- CH_2CH_2 - R_{Hex} , diastereomers **I** and **II**), 29.49, 29.46, 29.40 (3C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 28.39, 28.02 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 22.77 (1C, remaining CH_2 of hex, diastereomers **I** and **II**), 22.06, 21.72, 21.36, 21.14 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 20.82, 20.66 (2C, $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$, diastereomers **I** and **II**), 20.41, 19.34 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 15.93 (1C, SiCH_2 , diastereomers **I** and **II**), 14.26, 14.21 (2C, hex- CH_3 , diastereomers **I** and **II**), -1.64 (1C, SiCH_3 , diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): $m/z =$ 803.4 ($[\text{M}]^+$, 439.2 ($[\text{2TIPNO}]^+$, 220.1 ($[\text{TIPNO}]^+$).

Table 5.21: Numeration of rod-initiator **60** with minor diastereomer = diastereomer I and major diastereomer = diastereomer II.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.24-7.13 m 2H		7.24-7.13 m 4H		7.64-7.30 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.33 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.17 d 1H $^3J=10.6$ Hz	2.35 m 1H	1.44-1.25 m 1H	0.53, 1.44-1.25 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.20, 0.79 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.74 s 9H	1.01 s 9H	5.47 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.59 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.67 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.58 d 3H $^3J=7.0$ Hz

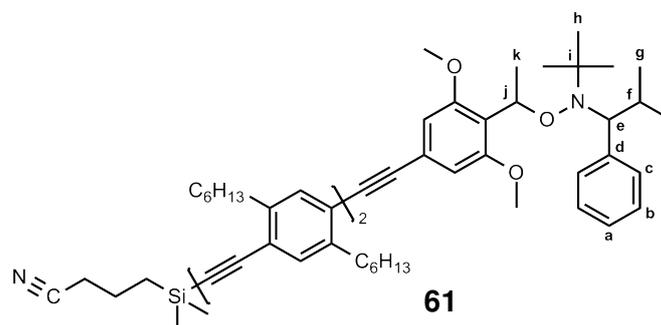
CPDMS dimethoxy rod-initiator with two OPPE-segments (**61**) [MT282]

To a solution of dimethoxy rod-initiator **58** (199 mg, 0.28 mmol) in Et₂O (10 mL), under water cooling γ -MnO₂ (554 mg, 6.4 mmol) and KOH (222 mg, 4.0 mmol) were added in three portions over a time period of 4 h while stirring the mixture at room temperature. The completion of the deprotection was detected by TLC. The mixture was filtered over silica gel using *n*-pentane/Et₂O 5:2 as eluent. After removal of the solvent, the slightly yellow residual (118 mg) was dissolved in THF (6 mL) and piperidine (2 mL) and the CPDMS building block **69** (146 mg, 0.28 mmol) was added. The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (7 mg, 10 μ mol) and CuI (2 mg, 11 μ mol) were added, the mixture was degassed again by three freeze-pump-thaw cycles and stirred for 17 h at room temperature resulting in a yellow solution with a colourless precipitate. Under ice bath cooling, the light yellow suspension was injected in a mixture of ice and HCl_{aq} (2M, 15 mL) and *n*-pentane/Et₂O 5:2 (20 mL) was added. The resulting phases were sep-

arated and the aqueous phase was extracted with *n*-pentane/Et₂O 5:2 (5x10 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (282 mg) as a cloudy yellow oil. Separation by chromatotron (4mm, 8 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent and drying in high vacuum gave the desired CPDMS dimethoxy rod-initiator **61** as a mixture with the starting material **69** (133 mg). For further purification the mixture was solved in THF (1 mL), prop-2-ynole (35 μL, 0.61 mmol) and piperidine (500 μL). The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mg, 3 μmol) and CuI (2 mg, 11 μmol) were added under ice bath cooling. The mixture was stirred for 6 h at 0 °C and a colourless precipitate was formed. The suspension was then deposited in a fridge (-23 °C) for 16.5 h. Under ice bath cooling, the light yellow suspension was injected in a mixture of ice and HCl_{aq} (2M, 10 mL) and was extracted with Et₂O (3x10 mL). Drying with MgSO₄ results in the crude product (159 mg) as a yellow orange oil witch was purified by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent. For further purification the resulting mixture of the desired product and starting material **69** was again solved in THF (1 mL), prop-2-ynole (50 μL, 0.87 mmol) and piperidine (500 μL). The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mg, 3 μmol) and CuI (1 mg, 6 μmol) were added under ice bath cooling. The mixture was stirred over night at 0 °C. Under ice bath cooling, the light yellow suspension was injected in a mixture of ice and HCl_{aq} (2M, 10 mL) and *n*-pentane/Et₂O 10:1 (10 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with *n*-pentane/Et₂O 10:1 (5x10 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure at 0 °C results in the crude product (82 mg) as a yellow oil. The crude product was separated by chromatotron (2mm, 4 mL/min) using *n*-pentane/Et₂O 10:1 as eluent. The pure dimethoxy rod-initiator **61** (*R*_f=0.26, 40 mg, 13%) was gained as a colourless oil. In front of the product one more fraction could be collected (fraction 1: *R*_f=0.58, <1 mg, not identified). ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ= 7.39, 7.36, 7.35, 7.34, 7.31, 7.29 (m, 2H, Ar-H *ortho* to hexyl, diastereomers **I** and **II**), 6.71 (3s, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II** and radical-radical recombination dimer), 3.91 (bs, 6H, OCH₃, diastereomer **I**), 3.87 (s, OCH₃, dimer radical-radical recombination), 3.83 (s, 6H, OCH₃, diastereomer **II**), 2.76 (m, 8H, Ar-CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 2.43 (t, ³J=7.0 Hz, 4H, N≡CCH₂, diastereomers **I** and **II**), 1.84 (m, 4H, N≡CCH₂CH₂, diastereomers **I** and **II**), 1.66 (m, 8H, Ar-CH₂CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 1.54 (water), 1.34 (m, 24H, remaining hexyl-CH₂, diastereomers **I** and **II**), 0.87 (m, 16H, hexyl-CH₃ and SiCH₂, diastereomers **I** and **II**), 0.27 (s, 12H, SiCH₃, diastereomers **I** and **II**). ¹³C NMR(126 MHz, CD₂Cl₂): δ= 143.46, 143.36, 142.84, 142.43,

142.37, 142.03, 142.01 (7C, C_{Ar} -hex, C_{Ar} -C \equiv C *ortho* to hex and **d**, diastereomers **I** and **II**), 132.76, 132.57, 132.54, 132.40 (4C, C_{Ar} -H *ortho* to hex, diastereomers **I** and **II**), 131.23, 130.91 (2C, **b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 127.24, 126.19, 126.00 (3C, **a,b** or **c**, diastereomers **I** and **II**), 123.42, 123.16, 122.99, 122.79, 122.68, 122.65, 122.05 (7C, quart. C_{Ar} *ortho* and *para* to OMe, C_{Ar} -C \equiv C, diastereomers **I** and **II**), 119.77 (1C, N \equiv C, diastereomers **I** and **II**), 107.37 (bs, 1C, C_{Ar} -H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II**), 105.49, 96.80, 94.49, 93.29, 92.94, 87.95, 87.89 (7C, C \equiv C, diastereomers **I** and **II**), 76.39, 74.89 (2C, **j**, diastereomers **I** and **II**), 72.34, 72.21 (2C, **e**, diastereomers **I** and **II**), 60.50, 59.97 (2C, **i**, diastereomers **I** and **II**), 56.05 (1C, OCH₃, diastereomers **I** and **II**), 34.38, 34.34, 34.27 (3C, Ar-CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 32.30, 31.76 (2C, **f**, diastereomers **I** and **II**), 31.96, 31.95, 31.90, 31.87 (4C, remaining CH₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 30.83, 30.78, 30.76 (3C, Ar-CH₂CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 29.50, 29.44, 29.42, 29.39 (4C, remaining CH₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 28.41, 28.04 (2C, **h**, diastereomers **I** and **II**), 22.80 (1C, remaining CH₂ of hex, diastereomers **I** and **II**), 22.08, 21.74, 21.38, 21.17 (4C, **g**, diastereomers **I** and **II**), 20.84, 20.68 (2C, N \equiv CCH₂CH₂, diastereomers **I** and **II**), 20.44, 19.36 (2C, **k**, diastereomers **I** and **II**), 15.95 (1C, SiCH₂, diastereomers **I** and **II**), 14.27, 14.25, 14.23 (3C, hex-CH₃, diastereomers **I** and **II**), -1.63 (1C, SiCH₃, diastereomers **I** and **II**). MS (ESI): m/z = 1071.5 ([M]⁺), 882.4 ([M-TIPNO+Na]⁺), 748.3 ([M-TIPNO-CPDMS+Na]⁺), 439.2 ([2TIPNO]⁺, 220.1 ([TIPNO]⁺).

Table 5.22: Numeration of rod-initiator **61** with major diastereomer = diastereomer I and minor diastereomer = diastereomer II.



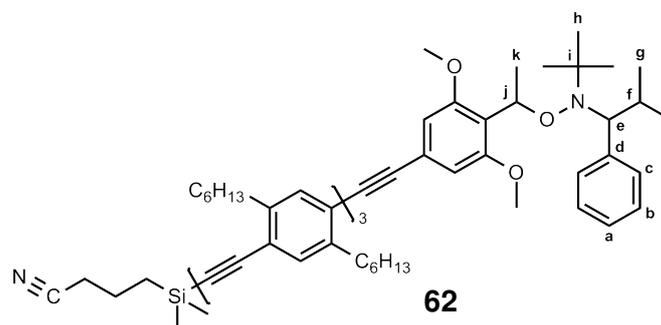
a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.24-7.13 m 2H		7.24-7.13 m 4H		7.64-7.30 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.33 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.18 d 1H $^3J=10.5$ Hz	2.36 m 1H	1.45-1.25 m 1H	0.54, 1.45-1.25 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.20, 0.80 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.75 s 9H	1.02 s 9H	5.48 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.60 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.68 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.59 d 3H $^3J=7.1$ Hz

CPDMS dimethoxy rod-initiator with three OPPE-segments (**62**) [MT243]

To a solution of dimethoxy rod-initiator **59** (203 mg, 0.21 mmol) in Et₂O (10 mL), γ -MnO₂ (250 mg, 2.9 mmol) and KOH (103 mg, 1.0 mmol) were added in two portions over a time period of 2 h while stirring the mixture at room temperature. The completion of the deprotection was detected by TLC. The mixture was filtered over silica gel using *n*-pentane/Et₂O 10:1→Et₂O as eluent. After removal of the solvent, the slightly yellow residual (205 mg) was dissolved in THF (3 mL) and piperidine (1 mL) and the CPDMS building block **69** (107 mg, 0.21 mmol) was added. The mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6 mg, 9 μ mol) and CuI (2 mg, 11 μ mol) were added and the mixture was stirred for 20 h at room temperature. Under ice bath cooling, the suspension was injected in a mixture of ice and HCl_{aq} (2M, 5 mL) and the resulting phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (3x10 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave the

crude product (289 mg) as a orange oil. Separation by column chromatography ($\varnothing=2$ cm, $l=25$ cm) using *n*-pentane/Et₂O (10:1) as eluent gave the desired dimethoxy rod-initiator **62** in a 3:1 mixture with the starting material **69** (166 mg) and a second fraction of a 1:1 mixture of dimethoxy rod-initiator **62** and starting material **69** (40 mg). In front of the product mixture one more fraction could be collected (fraction 1: $R_f=0.60$, 50 mg, oxidative dimerisation product). ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): $\delta=$ 7.62 (s, **69**), 7.39, 7.36, 7.35, 7.31, 7.29 (m, 12H, Ar-H *ortho* to hexyl, diastereomers **I** and **II**), 7.22 (s, **69**), 6.71, 7.69 (2s, 4H, Ar-H *ortho* to OMe, diastereomers **I** and **II** and radical-radical recombination dimer), 3.91 (bs, 6H, OCH₃, diastereomer **I**), 3.86 (s, OCH₃, dimer radical-radical recombination), 3.83 (s, 6H, OCH₃, diastereomer **II**), 2.79 (m, 24H, Ar-CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II**), 2.62 (s, **69**), 2.42 (m, 4H, N \equiv CCH₂, diastereomers **I** and **II** and **69**), 2.16 (alkyne), 1.83 (m, 4H, N \equiv CCH₂CH₂, diastereomers **I** and **II** and **69**), 1.67 (m, 24H, Ar-CH₂CH₂-R_{Hex}, diastereomers **I** and **II** and **69**), 1.53 (water), a 1.34 (m, 72H, remaining hexyl-CH₂, diastereomers **I** and **II** and **69**), 0.87 (m, 38H, hexyl-CH₃ and SiCH₂, diastereomers **I** and **II** and **69**), 0.27 (s, 12H, SiCH₃, diastereomers **I** and **II**), 0.25 (s, **69**). MS (ESI): $m/z =$ 1071.5 ([M]⁺), 882.4 ([M-TIPNO+Na]⁺), 748.3 ([M-TIPNO-CPDMS+Na]⁺), 439.2 ([2TIPNO]⁺, 220.1 ([TIPNO]⁺).

Table 5.23: Numeration of rod-initiator **62** with major diastereomer = diastereomer I and minor diastereomer = diastereomer II.



a I	a II	b I	b II	c I	c II
7.24-7.13 m 2H		7.24-7.13 m 4H		7.64-7.29 bm 4H	
e I	e II	f I	f II	g I	g II
3.33 d 1H $^3J=10.5$ Hz	3.17 d 1H $^3J=10.5$ Hz	2.35 m 1H	1.45-1.25 m 1H	0.53, 1.45-1.25 d 3H, m 3H $^3J=6.6$ Hz	0.20, 0.80 d 3H, d 3H $^3J=6.7$ Hz, $^3J=6.3$ Hz
h I	h II	j I	j II	k I	k II
0.74 s 9H	1.01 s 9H	5.47 q 1H $^3J=6.8$ Hz	5.59 q 1H $^3J=6.9$ Hz	1.67 d 3H $^3J=6.8$ Hz	1.58 d 3H $^3J=7.0$ Hz

5.5 Polymerisations

5.5.1 General procedures for NMP

While preparing the NMP reaction after degassing the reaction mixture the Schlenk technique was used.

Method (i): The initiator was dissolved in toluene (if used) and styrene. Comonomer (if used) and anisole (if used) were added. After degassing with at least three freeze-pump-thaw cycles using a membrane pump ($p \geq 3$ mbar), the reaction mixture was put into a preheated oil bath of the mentioned temperature and stirred for the mentioned time.

Method (ii): As method (i) however using a high vacuum pump ($p \geq 3 \cdot 10^{-3}$ mbar) and using a preheated oil bath of 110 °C.

Method (iii): As method (i) however using a preheated oil bath of 110 °C. During the reaction several samples were taken by using an Ar flushed micropipette. These samples

were put into a NMR tube and 0.6 mL CDCl_3 were added. In the case of using the initiator **39** the weighing of the initiator was carried out by using an 1M solution of the initiator **39** in hexane. Before adding the other components the hexane was removed at reduced pressure.

Method (iv): As method (iii) however using a high vacuum pump ($p \geq 3 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Method (v): As method (iii) however using a mixture of *tert*-butanol : toluene (1 : 1) instead of pure toluene.

Method (vi): As method (iii) however using *tert*-butanol instead of toluene.

Workup: After the reaction time the oil bath was removed and the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. The reaction mixture was diluted in a small amount of CH_2Cl_2 and the polymer was precipitated by pouring the solution into MeOH (in case of the unpolar polymers) or pentane (in case of the polar polymers) several times. The solid was collected by filtration, washed with a small amount of MeOH or pentane, respectively, and dried under reduced pressure.

5.5.2 Polymers with styrene-only segment

Polystyrenes 79a-79c using bromo initiator 39

79a [MT73] via method (iii): Initiator **39**(17,8 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), anisole (9.5 μL , 88 μmol), reaction time: 15 h, yield: 143 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 8632$ ($\overline{P}_n = 79$). GPC: $\overline{M}_n = 7259$ (UV), 7255 (RI), $\overline{M}_w = 7953$ (UV), 7988 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.10 (RI).

79b [MT74] via method (iii): Initiator **39**(17,8 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), anisole (9.5 μL , 88 μmol), toluene (400 μL), reaction time: 15 h, yield: 112 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 6445$ ($\overline{P}_n = 58$). GPC: $\overline{M}_n = 6479$ (UV), 6518 (RI), $\overline{M}_w = 7104$ (UV), 7145 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.10 (RI).

79c [MT75] via method (iii): Initiator **39**(17,8 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), anisole (9.5 μL , 88 μmol), toluene (800 μL), reaction time: 15 h, yield: 106 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 5195$ ($\overline{P}_n = 46$). GPC: $\overline{M}_n = 4352$ (UV), 4430 (RI), $\overline{M}_w = 4922$ (UV), 4976 (RI), PDI = 1.13 (UV), 1.13 (RI).

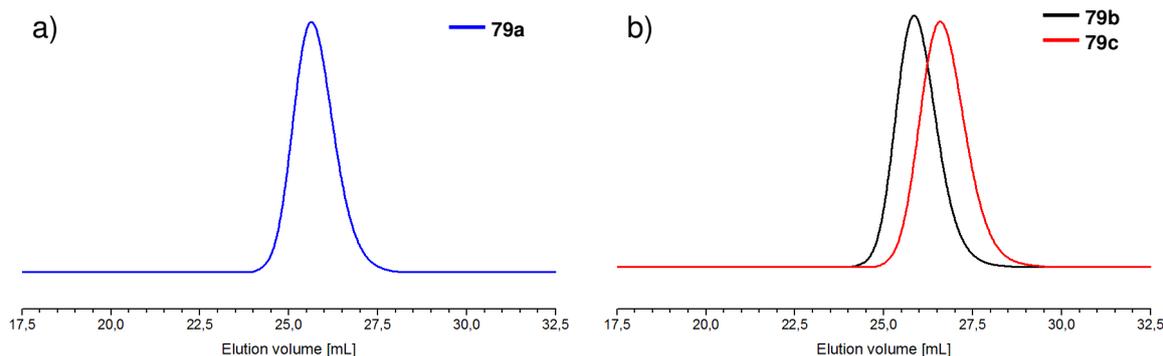


Figure 5.1: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymer **79a** obtained through in-bulk synthesis and b) the Polymers **79b** (400 μL toluene) and **79c** (800 μL toluene) obtained through polymerisation in toluene.

Polymers 80a-80n using methoxy-initiator **54**

Different reaction mixture concentrations in a row

80e [MT47] via method (iii): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), reaction time: 25 h, yield: 290 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 11808$ ($\overline{P}_n = 109$). GPC: $\overline{M}_n = 8332$ (UV), 8917 (RI), $\overline{M}_w = 9625$ (UV), 9917 (RI), PDI = 1.16 (UV), 1.11 (RI).

80f [MT71] via method (iii): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (400 μL), reaction time: 15 h, yield: 112 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 4929$ ($\overline{P}_n = 43$). GPC: $\overline{M}_n = 3526$ (UV), 3937 (RI), $\overline{M}_w = 4169$ (UV), 4421 (RI), PDI = 1.18 (UV), 1.13 (RI).

80g [MT72] via method (iii): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (800 μL), reaction time: 15 h, yield: 138 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 7257$ ($\overline{P}_n = 65$). GPC: $\overline{M}_n = 6377$ (UV), 6525 (RI), $\overline{M}_w = 6897$ (UV), 7087 (RI), PDI = 1.08 (UV), 1.09 (RI).

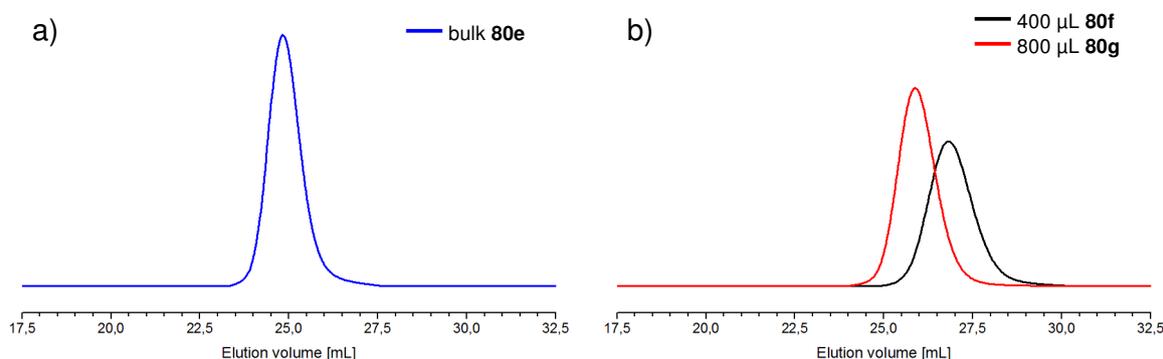


Figure 5.2: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymer **80e** obtained through in-bulk synthesis and b) the Polymers **80f** (400 μL toluene) and **80g** (800 μL toluene) obtained through polymerisation in toluene.

Different reaction temperatures in a row

80h [MT49] via method (i): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), reaction time: 20.2 h at 70 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): \overline{M}_n = not applicable (n.a.) (\overline{P}_n = n.a.). GPC: \overline{M}_n = n.a. (UV), n.a. (RI), \overline{M}_w = n.a. (UV), n.a. (RI), PDI = n.a. (UV), n.a. (RI).

80i [MT50] via method (i): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), reaction time: 20.2 h at 90 °C, yield: 76 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): \overline{M}_n = 6168 (\overline{P}_n = 55). GPC: \overline{M}_n = 1953 (UV), 1783 (RI), \overline{M}_w = 2225 (UV), 2433 (RI), PDI = 1.14 (UV), 1.36 (RI).

80j [MT51] via method (i): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), reaction time: 20.2 h at 110 °C, yield: 63 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): \overline{M}_n = 11860 (\overline{P}_n = 110). GPC: \overline{M}_n = 3360 (UV), 3673 (RI), \overline{M}_w = 4080 (UV), 4335 (RI), PDI = 1.21 (UV), 1.18 (RI).

80k [MT52] via method (i): Initiator **54** (20 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), reaction time: 20.2 h at 130 °C, yield: 76 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): \overline{M}_n = 15506 (\overline{P}_n = 145). GPC: \overline{M}_n = 12888 (UV), 14385 (RI), \overline{M}_w = 17459 (UV), 18135 (RI), PDI = 1.35 (UV), 1.26 (RI).

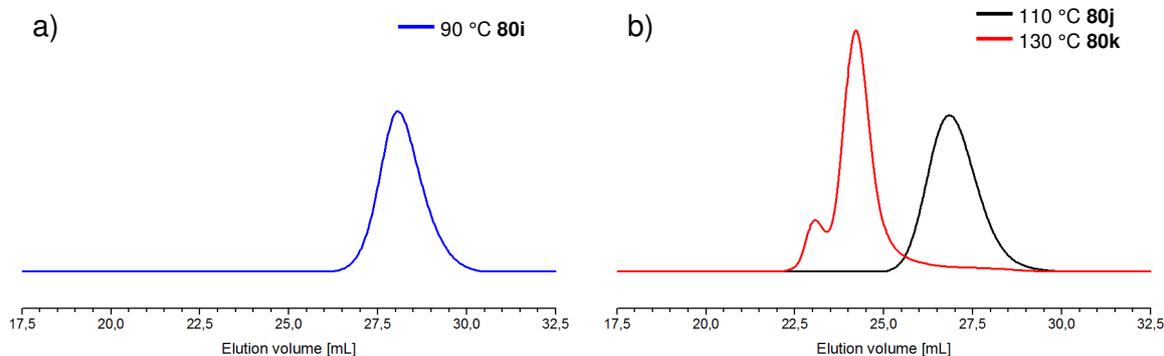


Figure 5.3: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymer **80i** polymerised at 90 °C and b) the Polymers **80j** (110 °C) and **80k** (130 °C) obtained through polymerisation in toluene.

Different pumps for degassing and low and high molecular weight polymers

80a [MT77] via method (i): Initiator **54** (20.0 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (400 μL), reaction time: 22.5 h at 110 °C, yield: 184 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): \overline{M}_n = 8163 (\overline{P}_n = 74). GPC: \overline{M}_n = 8029 (UV), 8348 (RI), \overline{M}_w = 8910 (UV), 9243 (RI), PDI = 1.11 (UV), 1.11 (RI).

80b [MT79] via method (i): Initiator **54** (19.9 mg, 44 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (400 μL), reaction time: 22.5 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 72 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 6600$ ($\overline{P}_n = 98$). GPC: $\overline{M}_n = 5919$ (UV), 6376 (RI), $\overline{M}_w = 6827$ (UV), 7236 (RI), PDI = 1.15 (UV), 1.13 (RI).

80d [MT154] via method (ii): Initiator **54** (23 mg, 50 μmol), styrene (1.15 mL, 100 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 196 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 9985$ ($\overline{P}_n = 94$). GPC: $\overline{M}_n = 8674$ (UV), 9000 (RI), $\overline{M}_w = 9503$ (UV), 9755 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.08 (RI).

80n [MT152] via method (ii): Initiator **54** (23 mg, 50 μmol), styrene (11.5 mL, 100 mmol), toluene (10.6 mL), reaction time: 118 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 7.16 g colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 144493$ ($\overline{P}_n = 1383$). GPC: $\overline{M}_n = 77927$ (UV), 79064 (RI), $\overline{M}_w = 104980$ (UV), 105680 (RI), PDI = 1.35 (UV), 1.34 (RI).

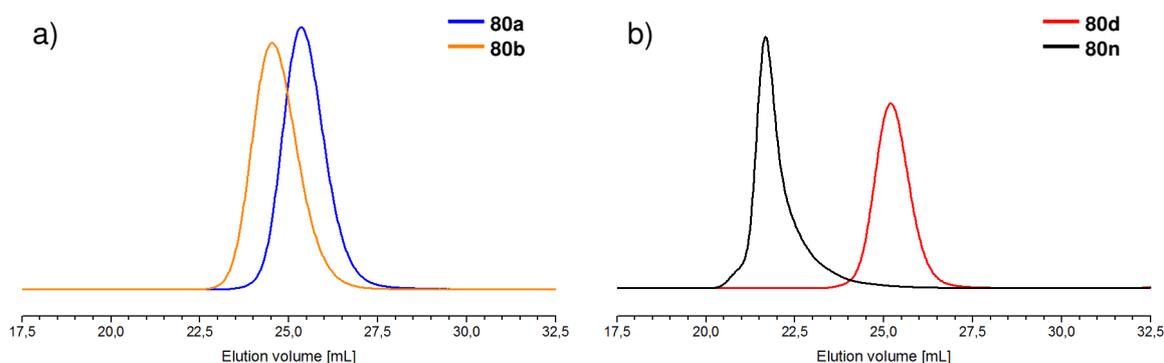


Figure 5.4: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymers **80a** and **80b** polymerized after degassing with a membrane pump b) the Polymer **80n** with a high molecular mass and the Polymer **80d** with a standard molecular mass.

Different solvents and solvent mixtures

80c [MT106] via method (ii): Initiator **54** (19.7 mg, 43 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (1000 μL), reaction time: 20 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 297 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 9517$ ($\overline{P}_n = 87$). GPC: $\overline{M}_n = 8876$ (UV), 9104 (RI), $\overline{M}_w = 9505$ (UV), 9736 (RI), PDI = 1.07 (UV), 1.07 (RI).

80l [MT107] via method (v): Initiator **54** (19.4 mg, 43 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), toluene (500 μL), *tert*-butanol (500 μL), reaction time: 20 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 347 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 12224$ ($\overline{P}_n = 113$). GPC: $\overline{M}_n = 9806$ (UV), 10030 (RI), $\overline{M}_w = 10489$ (UV), 10749 (RI), PDI = 1.07 (UV), 1.07 (RI).

80m [MT108] via method (vi): Initiator **54** (19.6 mg, 43 μmol), styrene (1.0 mL, 8.8 mmol), *tert*-butanol (1000 μL), reaction time: 20 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 274 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 8788$ ($\overline{P}_n = 80$). GPC: $\overline{M}_n = 7287$ (UV), 7563 (RI), $\overline{M}_w = 7910$ (UV), 8207 (RI), PDI = 1.09 (UV), 1.09 (RI).

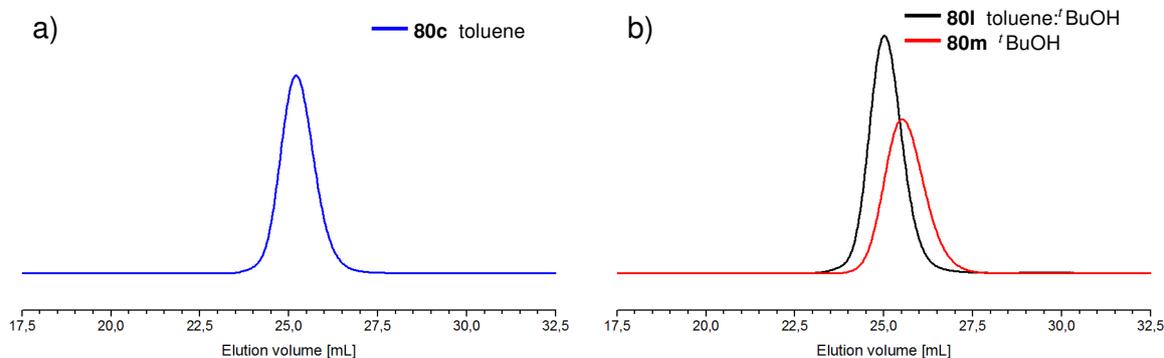


Figure 5.5: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymer **80i** obtained through polymerisation in toluene and b) the Polymers **80j** obtained through polymerisation in a 1:1 mixture of toluene:*t*BuOH and **80k** obtained through polymerisation in *t*BuOH.

Polymer **81a** using coupled two-probe initiator **55**

81a [MT117] via method (v): Initiator **55** (12 mg, 22 μmol), styrene (506 μL , 4.4 mmol), reaction time: 15 h, yield: 121 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 9278$ ($\overline{P}_n = 79$). GPC: $\overline{M}_n = 8750$ (UV), 9240 (RI), $\overline{M}_w = 10044$ (UV), 10452 (RI), PDI = 1.15 (UV), 1.13 (RI).

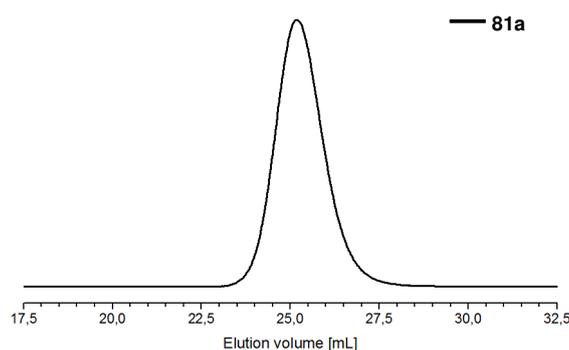


Figure 5.6: GPC elugramm (RI detection) of the copolymer **81a**.

Polymers 82a and 82b using dimethoxy-initiator 45

82a [MT153] via method (ii): Initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (11.5 mL, 100 mmol), toluene (10.6 mL), reaction time: 118 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 6.42 g colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 97945$ ($\overline{P}_n = 935$). GPC: $\overline{M}_n = 88171$ (UV), 88776 (RI), $\overline{M}_w = 106690$ (UV), 107270 (RI), PDI = 1.21 (UV), 1.21 (RI).

82b [MT155] via method (ii): Initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (1.15 mL, 100 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 232 mg colourless solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 10981$ ($\overline{P}_n = 100$). GPC: $\overline{M}_n = 9777$ (UV), 10067 (RI), $\overline{M}_w = 10740$ (UV), 11022 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.09 (RI).

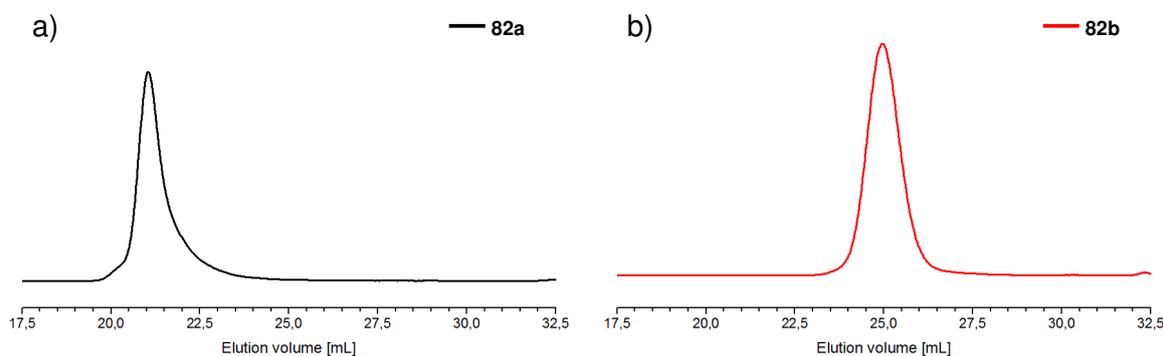


Figure 5.7: GPC elugrams (RI detection) of a) the Polymer **82a** with a high molecular mass and b) the Polymer **82b** with a standard molecular mass.

Polymer 83a using dimethoxy-rod³-initiator 62

83a [MT246] via method (ii): Initiator **62** (34 mg, 30 μmol), styrene (575 μL , 5 mmol), toluene (530 μL), reaction time: 22 h at 110 $^{\circ}\text{C}$, yield: 158 mg slightly violet solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 10401$ ($\overline{P}_n = 87$). GPC: $\overline{M}_n = 4763$ (UV), 5259 (RI), $\overline{M}_w = 4907$ (UV), 5444 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.11 (RI).

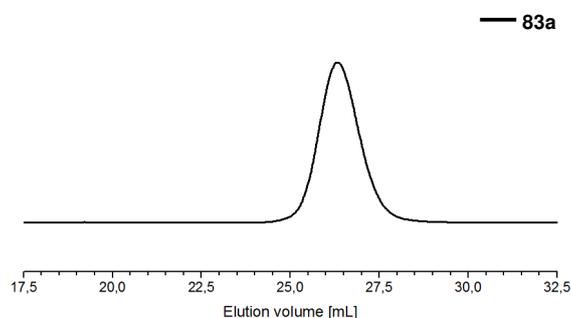


Figure 5.8: GPC elugramm (RI detection) of the Polymer **83a** with **62** as rod-initiator.

5.5.3 Copolymerisation of *tert*-butylester-monomer **86** and styrene

Polymer **91a** using bromo initiator **39**

91a (20%) [MT81] via method (ii): Initiator **39** (17,8 mg L, 44 μ mol), styrene (809 μ L, 7.04 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (409 mg, 0.176 mmol), toluene (800 μ L), anisole (9.5 μ L, 88 μ mol), reaction time: 30 h, yield: 263 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 9943$ ($\overline{P}_n = 77$). GPC: $\overline{M}_n = 13258$ (UV), 13353 (RI), $\overline{M}_w = 14673$ (UV), 14741 (RI), PDI = 1.11 (UV), 1.10 (RI).

Polymer **92a** using methoxy-initiator **54**

92a (20%) [MT82] via method (ii): Initiator **54** (20 mg, 44 μ mol), styrene (809 μ L, 7.04 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (409 mg, 1.76 mmol), toluene (800 μ L), reaction time: 30 h, yield: 317 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 12791$ ($\overline{P}_n = 93$). GPC: $\overline{M}_n = 12354$ (UV), 12699 (RI), $\overline{M}_w = 13649$ (UV), 14042 (RI), PDI = 1.10 (UV), 1.11 (RI).

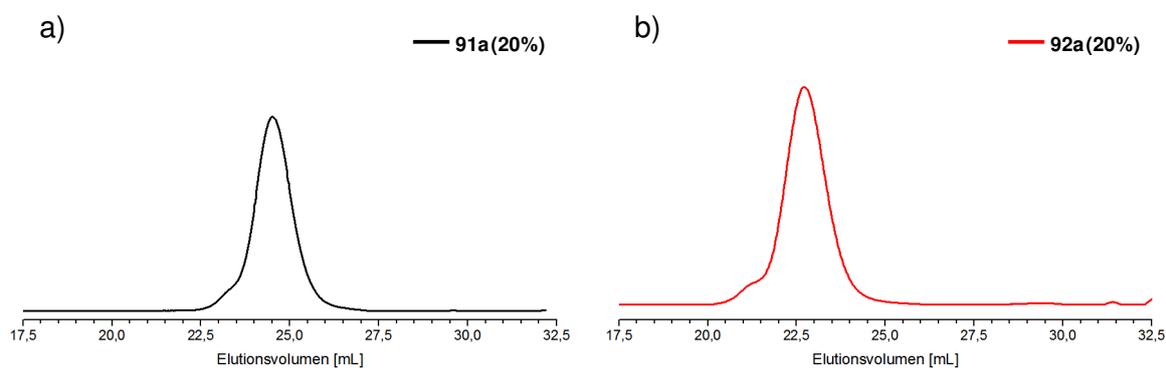


Figure 5.9: GPC elugrams (RI detection) of a) the copolymer **91a(20%)** and b) the copolymer **92a(20%)** both obtained through polymerisation in toluene.

Polymers **93a** using dimethoxy-initiator **45**

93a (20%) [MT165] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (29 mg, 50 μ mol), styrene (920 μ L, 8.0 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (465 mg, 2.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 284 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 12872$ ($\overline{P}_n = 96$). GPC: $\overline{M}_n = 10060$ (UV), 9596 (RI), $\overline{M}_w = 11285$ (UV), 10569 (RI), PDI = 1.12 (UV), 1.10 (RI).

93a (40%) [MT166] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (690 μL , 6.0 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (930 mg, 4.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 342 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 17694$ ($\overline{P}_n = 114$). GPC: $\overline{M}_n = 13589$ (UV), 12896 (RI), $\overline{M}_w = 15450$ (UV), 14391 (RI), PDI = 1.14 (UV), 1.12 (RI).

93a (60%) [MT167] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (460 μL , 4.0 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (1.4 g, 6.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 396 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 30447$ ($\overline{P}_n = 170$). GPC: $\overline{M}_n = 15732$ (UV), 15418 (RI), $\overline{M}_w = 18729$ (UV), 17629 (RI), PDI = 1.19 (UV), 1.14 (RI).

93a (80%) [MT168] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (29 mg, 50 μmol), styrene (230 μL , 2.0 mmol), *tert*-butylester-monomer **86** (1.86 g, 8.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 413 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 22148$ ($\overline{P}_n = 110$). GPC: $\overline{M}_n = 14669$ (UV), 14309 (RI), $\overline{M}_w = 17552$ (UV), 16694 (RI), PDI = 1.20 (UV), 1.17 (RI). **86**

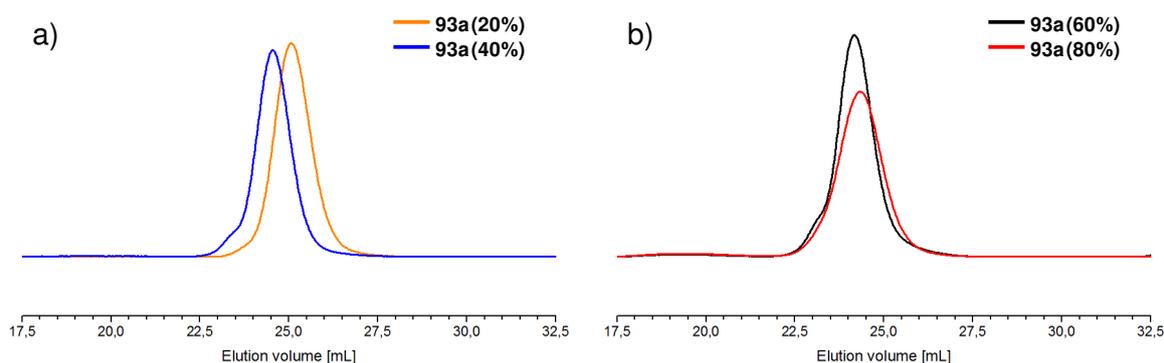


Figure 5.10: GPC elugrams (RI detection) of a) the copolymers **93a(20%)** and **93a(40%)** and b) the copolymers **93a(60%)** and **93a(80%)**.

5.5.4 Copolymer with 4-Vinylbenzyl chloride and styrene

Polymer **92b** using methoxy-initiator **54**

92b (23%) [MT85] via method (ii): Initiator **54** (10 mg, 22 μmol), styrene (332 μL , 2.9 mmol), 4-Vinylbenzyl chloride (124 μL , 0.88 mmol), toluene (400 μL), reaction time: 22 h, yield: 180 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 12858$ ($\overline{P}_n = 105$). GPC: $\overline{M}_n = 9572$ (UV), 10331 (RI), $\overline{M}_w = 11631$ (UV), 12071 (RI), PDI = 1.22 (UV), 1.17

(RI).

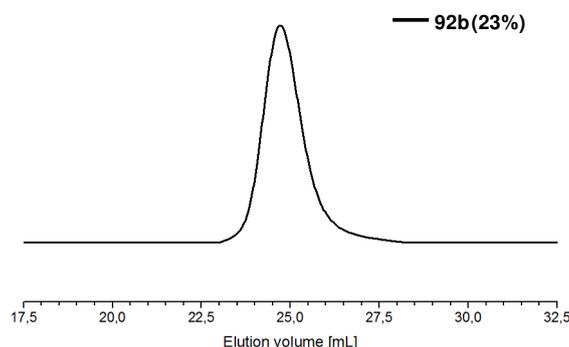


Figure 5.11: GPC elugramm (RI detection) of the copolymer **92b(23%)**.

5.5.5 Copolymers with 4-vinylpyridine and styrene

Polymers **93c** using dimethoxy-initiator **45**

93c (20%) [MT187] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (29 mg, 50 μmol), styrene (920 μL , 8.0 mmol), 4-vinylpyridine (216 μL , 2.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 356 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 12364$ ($\overline{P}_n = 113$). GPC: For GPC elugrams look fig. 5.12.

93c (40%) [MT188] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (690 μL , 6.0 mmol), 4-vinylpyridine (431 μL , 4.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 243 mg slightly pink solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 14790$ ($\overline{P}_n = 136$). GPC: For GPC elugrams look fig. 5.12.

93c (60%) [MT189] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (460 μL , 4.0 mmol), 4-vinylpyridine (647 μL , 6.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 243 mg light pink solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 13662$ ($\overline{P}_n = 125$). GPC: no reliable data possible jet.

93c (80%) [MT190] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (29 mg, 50 μmol), styrene (230 μL , 2.0 mmol), 4-vinylpyridine (863 μL , 8.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 232 mg slightly pink solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 14627$ ($\overline{P}_n = 134$). GPC: no reliable data possible jet.

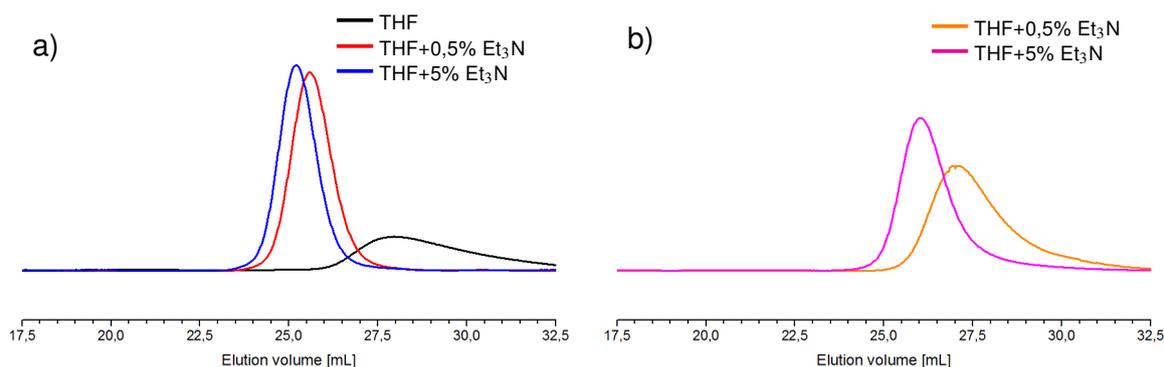


Figure 5.12: GPC elugrams (RI detection) of a) the copolymer **93c (40%)** using a THF/Et₃N mixture as eluent with a rising amount per reaction of Et₃N and b) the copolymer **93c (40%)** using a THF/Et₃N mixture as eluent with a rising amount per reaction of Et₃N.

5.5.6 (Co)Polymers with 4-vinylbenzyl alcohol as comonomer additional to styrene or as homopolymer

Copolymer **92d** using methoxy-initiator **54**

92d (23%) [MT86] via method (ii): Initiator **54** (10 mg, 22 μ mol), styrene (332 μ L, 2.9 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (113 mg, 0.84 mmol), toluene (400 μ L), reaction time: 22 h, yield: 97 mg colourless solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\overline{M}_n = 9210$ ($\overline{P}_n = 79$). GPC: $\overline{M}_n = 6861$ (UV), 7145 (RI), $\overline{M}_w = 7587$ (UV), 7872 (RI), PDI = 1.11 (UV), 1.10 (RI).

(Co)polymers **93d** using dimethoxy-initiator **45**

93d (20%) [MT182] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μ mol), styrene (920 μ L, 8.0 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (269 mg, 2.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 198 mg colourless solid. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): $\overline{M}_n = 12373$ ($\overline{P}_n = 98$). GPC: $\overline{M}_n = 4675$ (UV), 4851 (RI), $\overline{M}_w = 5179$ (UV), 5319 (RI), PDI = 1.11 (UV), 1.10 (RI). GPC(GRAM; DMF): $\overline{M}_n = 11914$ (UV), 12077 (RI), $\overline{M}_w = 13668$ (UV), 13883 (RI), PDI = 1.15 (UV), 1.15 (RI).

93d (40%) [MT183] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μ mol), styrene (690 μ L, 6.0 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (537 mg, 4.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 266 mg colourless solid. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): $\overline{M}_n = 14790$ ($\overline{P}_n = 121$). GPC: $\overline{M}_n = 4038$ (UV), 4210 (RI), $\overline{M}_w = 4583$ (UV), 4713 (RI), PDI = 1.13 (UV), 1.12 (RI). GPC(GRAM; DMF): $\overline{M}_n = 13730$ (UV), 15380 (RI), $\overline{M}_w = 17429$ (UV), 18026 (RI), PDI = 1.27 (UV), 1.17 (RI).

93d (60%) [MT184] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (28 mg, 50 μmol), styrene (460 μL , 4.0 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (805 mg, 6.0 mmol), toluene (1.06 mL), reaction time: 22 h, yield: 320 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\overline{M}_n = 16554$ ($\overline{P}_n = 129$). GPC: $\overline{M}_n = 8165$ (UV), 8972 (RI), $\overline{M}_w = 10502$ (UV), 10922 (RI), PDI = 1.29 (UV), 1.22 (RI). GPC(GRAM; DMF): $\overline{M}_n = 13651$ (UV), 19269 (RI), $\overline{M}_w = 21081$ (UV), 23022 (RI), PDI = 1.54 (UV), 1.19 (RI).

93d (100%) [MT245] via method (ii): Dimethoxy-initiator **45** (21 mg, 0.04 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (980 mg, 7.30 mmol), *tert*-butanol (708 μL), reaction time: 17 h, yield: 222 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, MeOD): $\overline{M}_n = 12693$ ($\overline{P}_n = 90$). GPC(GRAM; DMF): $\overline{M}_n = 18921$ (UV), 20315 (RI), $\overline{M}_w = 23208$ (UV), 24626 (RI), PDI = 1.23 (UV), 1.21 (RI).

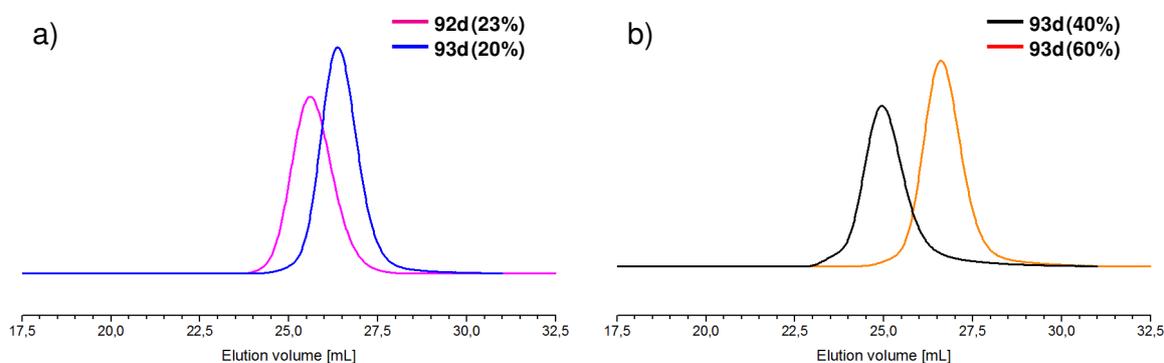


Figure 5.13: GPC elugrams (RI detection) using THF as eluent of a) the copolymers **92d (23%)** and **93d (20%)** and b) the copolymers **93d (40%)** and **93d (60%)**.

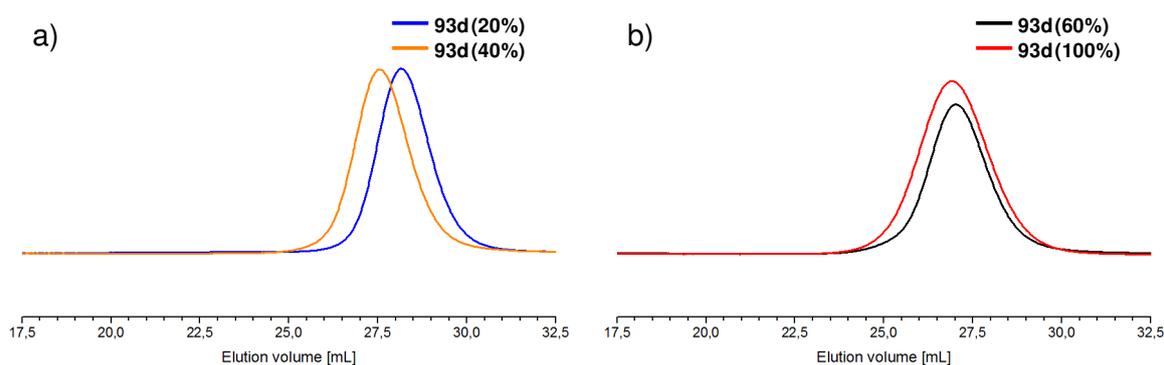


Figure 5.14: GPC elugrams (RI detection) using DMF as eluent of a) the copolymers **93d (20%)** and **93d (40%)** and b) the copolymers **93d (60%)** and **93d (100%)**.

5.5.7 Copolymers of 3-(4-vinylphenyl)propanol (**90**) and styrene

Polymer **92e** using methoxy-initiator **54**

92e (23%) [MT84] via method (ii): Initiator **54** (10 mg, 22 μmol), styrene (332 μL , 2.89 mmol), **90** (142 mg, 0.87 mmol), toluene (400 μL), reaction time: 22 h, yield: 137 mg colourless solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\overline{M}_n = 10672$ ($\overline{P}_n = 87$). GPC: $\overline{M}_n = 9989$ (UV), 10367 (RI), $\overline{M}_w = 10834$ (UV), 11116 (RI), PDI = 1.08 (UV), 1.07 (RI).

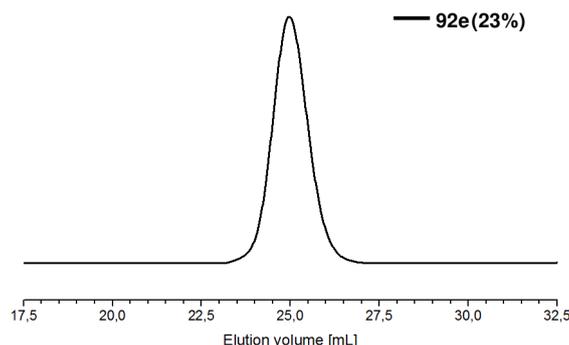


Figure 5.15: GPC elugramm (RI detection) of the copolymer **92e (23%)**.

5.6 Dimerisation by oxidative alkyne coupling

5.6.1 Dimerisation of rod³-coil Polymer **83a**

Deprotection of CPDMS-protected alkyne with NBu_4F

coil-rod^{d3}-coil block copolymer **85a [MT248]:** No schlenk technique was used. Rod³-coil polymer **83a** (19.8 mg, 1.9 μmol) was dissolved in THF (2 mL), Bu_4NF in THF (1M, (9.7 μL , 9.7 μmol) was added, and the solution was stirred for 75 min at room temperature. To the clear solution piperidine (400 μL), CuI 1M solution in piperidine (3.9 μL , 3.9 μmol), Pd_2dba_3 (204 μg , 0.22 μmol) and PPh_3 (740 μg , 2.8 μmol) were added and the mixture was stirred for 21.5 h at room temperature. Under water cooling HCl_{aq} (2M, 5 mL) and then CH_2Cl_2 (2 mL) were added. The resulting phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2x3 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO_4 and removal of the solvent under reduced pressure gave 23 mg of a yellow solid. The result of the reaction was an incomplete dimerisation of **83a** (scheme: 3.7). GPC: $\overline{M}_n = 14123$ (UV), 14142 (RI), $\overline{M}_w = 17870$ (UV), 17932 (RI), PDI = 1.27 (UV), 1.27 (RI).

coil-rod^{d3}-coil block copolymer 85b [MT249]:^[140] No schlenk technique used. Rod³-coil Polymer **83a** (19.8 mg, 1.9 μmol) was dissolved in THF (2 mL), Bu₄NF in THF (1M, 9.7 μL , 9.7 μmol) was added, and the solution was stirred for 75 min at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residual was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (1 mL). To the stirred solution a under ice bath cooling prepared mixture of pyridine (1 mL), CuCl (470 μg , 4.8 μmol) and CuCl₂ (1.034 mg, 7.7 μmol) was added resulting in a green solution and the solution was stirred for 22 h at room temperature. Under water cooling HCl_{aq} (2M, 5 mL) and CH₂Cl₂ (2 mL) were added, the resulting phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (2x3 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave 23 mg of a yellow solid. The result of the reaction was an incomplete dimerisation of **83a** (scheme: 3.7). GPC: \bar{M}_n = 15627 (UV), 15585 (RI), \bar{M}_w = 19480 (UV), 19545 (RI), PDI = 1.25 (UV), 1.25 (RI).

Deprotection of CPDMS-protected alkyne with K₂CO₃

coil-rod^{d3}-coil block copolymer 85c [MT261]: No schlenk technique used. Rod³-coil Polymer **83a** (20.2 mg, 1.9 μmol) was dissolved in a mixture of piperidine (200 μL) THF (1 mL) and MeOH (300 μL). To the colourless solution K₂CO₃ (2.9 mg, 21 μmol), Pd₂dba₃ (288 μg , 0.32 μmol), CuI (190 μg , 1.0 μmol), PPh₃ (1.7 mg, 6.5 μmol) were added and the mixture was stirred for 20 h at room temperature. Under water cooling HCl_{aq} (2M, 5 mL) and CH₂Cl₂ (3 mL) were added, the resulting two phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3x3 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave 23 mg of a yellow solid. The result of the reaction was a nearly complete dimerisation of **83a** (scheme: 3.7). GPC: \bar{M}_n = 19167 (UV), 19291 (RI), \bar{M}_w = 21708 (UV), 22000 (RI), PDI = 1.13 (UV), 1.14 (RI).

coil-rod^{d3}-coil block copolymer 85d [MT263]: No schlenk technique used. Rod³-coil Polymer **83a** (20.0 mg, 1.9 μmol) was dissolved in a mixture of piperidine (200 μL) THF (1 mL) and MeOH (300 μL). To the colourless solution K₂CO₃ (2.9 mg, 21 μmol), Pd₂dba₃ (320 μg , 0.35 μmol), CuI (560 μg , 2.9 μmol), PPh₃ (1.75 mg, 6.7 μmol) were added and the mixture was stirred for 20 h at room temperature. Under water cooling HCl_{aq} (2M, 5 mL) and CH₂Cl₂ (3 mL) were added, the resulting two phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3x3 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure gave 25 mg of a yellow solid. The result of the reaction was a nearly complete dimerisation of **83a** (scheme: 3.7). GPC:

\overline{M}_n = 18971 (UV), 19047 (RI), \overline{M}_w = 21699 (UV), 21982 (RI), PDI = 1.14 (UV), 1.15 (RI).

coil-rod^{d3}-coil block copolymer 85e [MT268]: No schlenk technique used. The rod³-coil Polymer **83a** (20.4 mg, 1.9 μ mol), K₂CO₃ (3.0 mg, 22 μ mol), Pd₂dba₃ (371 μ g, 0.4 μ mol), CuI (234 μ g, 1.2 μ mol), PPh₃ (2.1 mg, 8.0 μ mol) were mixed in a round bottom flask. The flask was protected from light and a mixture of THF (1 mL), MeOH (300 μ L) and piperidine (200 μ L) was added. The mixture was stirred for 19 h at room temperature. Under water cooling HCl_{aq} (2M, 5 mL) and water (2 mL) were added, and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3x5 mL). Drying of the combined organic layers with MgSO₄ and removal of the solvent under reduced pressure results in nearly complete dimerisation of **83a**. Yield 22 mg yellow solid film. For further purification the yellow polymer film was dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and was precipitated by pouring MeOH (25 mL). After collecting the polymer by filtration and drying the polymer in high vacuum gave the desired polymer **85e** (10 mg, 51 %) as a yellow solid (scheme: 3.7). GPC: \overline{M}_n = 17476 (UV), 18282 (RI), \overline{M}_w = 20353 (UV), 20839 (RI), PDI = 1.16 (UV), 1.14 (RI).

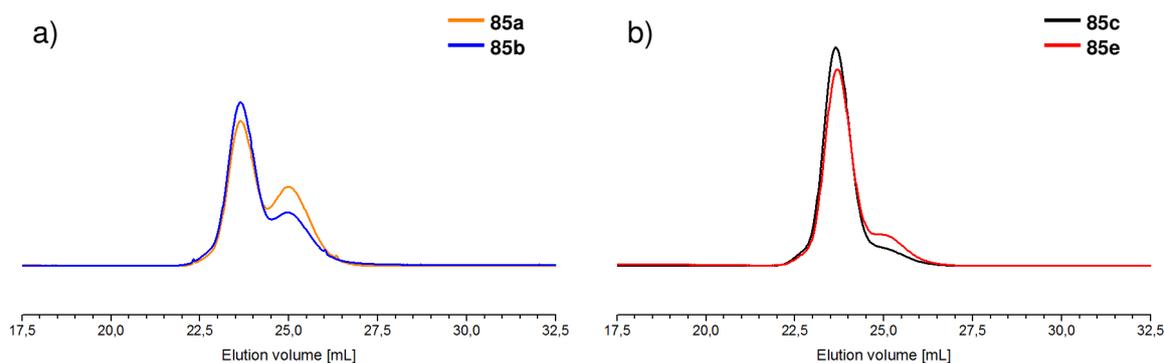


Figure 5.16: GPC elugrams (RI detection) of the Dimers of the rod³-coil polymer **83a** dimerised by copper catalysed oxidative dimerisation using a) Bu₄NF (**85a** and **85b**) or b) K₂CO₃ (**85c** and **85e**) for the deprotection of the CPDMS protected alkyne.

5.7 Synthesis of model compounds

4-Azido-*tert*-butylbenzene (74)

4-Iodo-*tert*-butylbenzene as starting material and L-prolin as ligand: **74** [MT170]

A mixture in a flask containing sodium azide (78 mg, 1.2 mmol), L-prolin (22.6 mg, 0.2 mmol), NaOH (8.0 mg, 0.2 mmol), 4-iodo-*tert*-butylbenzene (263.0 mg, 1.0 mmol) and DMSO (4 mL) was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. CuI (24.0 mg, 0.13 mmol) was

added and the green mixture was stirred at 60 °C for 18 h. The oil bath was removed and water (20 mL) and Et₂O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x10 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting yellow oil was separated via chromatotron (2mm, 6 mL/min, *n*-pentane/Et₂O 10:1) gave a 9:91 mixture of 4-iodo-*tert*-butylbenzene and **74** (110 mg, *R_f*=0.71) as a yellow liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) Signals assigned to 4-iodo-*tert*-butylbenzene: δ= 7.60 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to I), 7.13 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to I), 1.28 (s, 9H, CH₃). Signals assigned to 4-Azido-*tert*-butylbenzene: δ= 7.36 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N₃), 6.96 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N₃), 1.30 (s, 9H, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): ν= 2150 (asymmetric stretch vibration Ar-N₃).

4-Iodo-*tert*-butylbenzene as starting material and L-proline as ligand: **74** exp. i [MT176]

A mixture in a flask containing sodium azide (521.0 mg, 8.0 mmol), L-proline (47.0 mg, 0.4 mmol) and NaOH (16.0 mg, 0.4 mmol) was dried in vacuum and refilled with Ar. DMSO (4 mL) and 4-iodo-*tert*-butylbenzene (526.0 mg, 2.0 mmol) were added and the mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. CuI (38.0 mg, 0.2 mmol) was added and the green mixture was stirred at 95 °C for 18 h. The oil bath was removed and water (20 mL) and CH₂Cl₂ (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (4x10 mL), the combined organic layers were washed with water (4x15 mL), brine and was dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brown oil was separated via chromatotron (2mm, 6 mL/min, *n*-pentane/Et₂ 10:1) gave a 5:36 mixture of 4-iodo-*tert*-butylbenzene and **74** (248 mg, *R_f*=0.67) as a yellow liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) Signals assigned to 4-iodo-*tert*-butylbenzene: δ= 7.60 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to I), 7.13 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to I), 1.28 (s, 9H, CH₃). Signals assigned to 4-Azido-*tert*-butylbenzene: δ= 7.36 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N₃), 6.96 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N₃), 1.30 (s, 9H, CH₃).

4-Bromo-*tert*-butylbenzene as starting material and L-proline as ligand: **74** exp. ii [MT181]

A mixture in a flask containing sodium azide (156.0 mg, 2.4 mmol), L-proline (72.0 mg, 0.63 mmol) and NaOH (26.0 mg, 0.65 mmol) was dried in vacuum and refilled with Ar. A 3:7 mixture of water/^{*i*}PrOH (4 mL) and 4-bromo-*tert*-butylbenzene (427.0 mg, 2.00 mmol) were added and the mixture was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. CuI (39.0 mg, 0.2 mmol) was added and the blue-green mixture was stirred at 95 °C for 6 days.

The oil bath was removed and water (10 mL) and Et₂O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (4x10 mL) and the combined organic layers were dried with MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting brown liquid was separated via chromatotron (2mm, 6 mL/min, *n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1) gave a 9:7 mixture of 4-bromo-*tert*-butylbenzene and **74** (250 mg, *R_f*=0.46) as a yellow liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) Signals assigned to 4-bromo-*tert*-butylbenzene: δ= 7.40 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to I), 7.25 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to I), 1.29 (s, 9H, CH₃). Signals assigned to 4-Azido-*tert*-butylbenzene: δ= 7.36 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N₃), 6.96 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N₃), 1.30 (s, 9H, CH₃).

4-Bromo-*tert*-butylbenzene as starting material and DMEDA as ligand: **74** exp. iii [MT191]

To a flask containing sodium azide (419 mg, 2 mmol), CuI (39.0 mg, 0.2 mmol) and sodium ascorbate (23.0 mg, 0.1 mmol), 4-bromo-*tert*-butylbenzene (427.0 mg, 2.0 mmol), DMEDA (32 μL, 0.30 mmol) and 4 mL EtOH/H₂O (7:3) was added. The brown yellowish solution was heated to reflux and was stirred for 17 h. The oil bath was removed, the mixture was allowed to cool to room temperature and 20 mL water and 20 mL Et₂O were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3x10 mL), the combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting cloudy oil was purified by filtration over silica gel (∅=3 cm, l=3 cm) using *n*-pentane:CH₂Cl₂ (10:1) as eluent. Removal of the solvent gave **74** (256 mg, 73%, *R_f*=0.64) as a yellow liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.36 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N₃), 6.96 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N₃), 1.30 (s, 9H, CH₃).

4-Bromo-*tert*-butylbenzene as starting material and DMEDA as ligand: **74** exp. iv [MT192]

A mixture in a flask containing sodium azide (521.0 mg, 8.0 mmol), CuI (41.0 mg, 0.2 mmol) and sodium ascorbate (43.0 mg, 0.22 mmol) was evacuated and refilled with Ar. A solution of 4-bromo-*tert*-butylbenzene (427 mg, 2.0 mmol) and DMEDA (32 μL, 0.3 mmol) in 10 mL EtOH/H₂O (7:3) was added. The brown yellowish solution was heated to reflux and was stirred for 1 h. The oil bath was removed, the mixture was allowed to cool to room temperature and 10 mL water were added. The mixture was extracted with Et₂O (5x10 mL), the combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting cloudy oil was purified by filtration over silica gel (∅=3.5 cm, l=3 cm) using *n*-pentane:CH₂Cl₂ (10:1) as eluent. Removal of the

solvent gave **74** (261 mg, 74%, $R_f=0.58$) as a yellow liquid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta= 7.36$ (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N_3), 6.96 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N_3), 1.30 (s, 9H, CH_3).

4-Azido-*tert*-butylbenzene in solvent testing experiments (74 v- ix) [MT199-222]

A microwave tube containing sodium azide (13.0 mg, 0.2 mmol), CuI (1.0 mg, 5 μmol) and sodium ascorbate (6.0 mg, 30 μmol) was flushed with Ar for 5 min. The solvent (500 μL), DMEDA (1 μL , 15 μmol) and 4-*tert*-butylbromobenzene (8.6 μL , 50 μmol) were added. The microwave tube was sealed with a snap cap and the solution was stirred in a microwave at the desired temperature for the mentioned time. Water (2 mL) was added and the mixture was extracted with diethyl ether (3x2 mL). The organic phases were combined and the solvent was removed under reduced pressure. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta= 7.36$ (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N_3), 6.95 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N_3), 1.30 (s, 9H, CH_3). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, toluene d_8): $\delta= 7.22$ (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *meta* to N_3), 6.88 (AA'XX' spinsystem, 2H, Ar-H *ortho* to N_3), 1.07 (s, 9H, CH_3).

BrPh-OPPE⁴-dimer (76) [MT180]

To a solution of Glaser dimer TIPS-OPPE⁴-TIPS **75** (83 mg, 58 μmol) in THF (300 μL) a solution of Bu_4NF in THF (1M, 145 μL , 0.15 mmol) was added and the brown solution was stirred for 1 h at room temperature. 1-Bromo-4-iodobenzene (31.6 mg, 0.11 mmol) and piperidine (600 μL) were added and the solution was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (4.5 mg, 6.4 μmol) and CuI (3.5 mg, 18 μmol) were added and the mixture was stirred for 2 days at room temperature. During this time a white precipitate formed. To the mixture HCl_{aq} (2M, 2 mL) then Et_2O (1 mL) and finally CH_2Cl_2 (3 mL) were added. The resulting phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (5x10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. Chromatography (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 10:1, $\varnothing=2$ cm, $l=15$ cm) of the yellow solid residue (156 mg) yielded BrPh-OPPE⁴-dimer **76** (65 mg, 78%, $R_f=0.45$, 65 mg) as a yellow solid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta= 7.49$ (AA'XX' spin-system, 4H, H *ortho* to Br), 7.36 (AA'XX' spin-system, 12H, H *meta* to Br or H *ortho* to Hex), 2.78 (m, 16H, Ar- CH_2), 1.68 (m, 16H, Ar- CH_2CH_2), 1.34 (m, 48H, remaining Hex- CH_2), 0.88 (m, 24H, Hex- CH_3). MS (MALDI): $m/z = 1433.9$ ($[\text{M}]^+$).

5.8 X-ray crystal data

The original crystal-structure data sets are named as follows: 2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2-(*p*-methoxybenzyl))ethynylphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane **54** [MT44] crystallized out of CH₃CN (matie01) and 2,2,5-Trimethyl-3-(1-(2,6-dimethoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane **45** [MT136] crystallized out of *i*PrOH (matie03).

Table 1. Crystal data and structure refinement for matie01.

Identification code	matie01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C31 H37 N O2
Formula weight	455.62
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21
Unit cell dimensions	a = 14.2383(6) Å alpha = 90 deg. b = 7.9983(3) Å beta = 105.5023(18) deg. c = 24.4464(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	2682.7(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.128 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	984
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.28 x 0.12 mm ³ , Colourless plate
Theta range for data collection	2.97 to 25.00 deg.
Index ranges	-16<=h<=16, -9<=k<=9, -29<=l<=28
Reflections collected / unique	21224 / 4926 [R(int) = 0.061]
Completeness to theta = 25.00	96.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9917 and 0.9795
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4926 / 1 / 592
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1417 [4063]
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1531
Absolute structure parameter	-10(10)
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.220 e.Å ⁻³
remarks	Absolute structure cannot be determined reliably. Disorder of N(2), O(3), C(32) to C(47) on two positions (55:45). The phenyl-ring was refined as a regular hexagon.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie01. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-1291(2)	1215(4)	2585(1)	43(1)
O(2)	6977(2)	2449(4)	6582(1)	54(1)
N(1)	-1365(2)	740(5)	1996(1)	47(1)
C(1)	-3289(3)	120(6)	2472(2)	51(1)
C(2)	-3896(3)	-823(6)	2709(2)	55(1)
C(3)	-4251(3)	-2327(6)	2472(2)	53(1)
C(4)	-3980(3)	-2909(6)	2006(2)	61(1)
C(5)	-3387(3)	-1980(6)	1770(2)	55(1)
C(6)	-3027(3)	-425(6)	1992(2)	48(1)
C(7)	-2407(3)	611(5)	1702(2)	47(1)
C(8)	-2791(3)	2405(6)	1534(2)	58(1)
C(9)	-3894(3)	2401(7)	1271(2)	66(1)
C(10)	-2286(4)	3216(8)	1142(2)	83(2)
C(11)	-732(3)	-769(6)	2011(2)	56(1)
C(12)	-919(4)	-1448(8)	1399(2)	75(2)
C(13)	314(3)	-159(7)	2194(2)	57(1)
C(14)	-867(3)	-2182(6)	2407(2)	62(1)
C(15)	-853(3)	2837(6)	2737(2)	43(1)
C(16)	-1546(3)	3868(6)	2987(2)	50(1)
C(17)	103(2)	2694(5)	3177(1)	38(1)
C(18)	888(2)	3690(5)	3146(2)	37(1)
C(19)	1748(3)	3655(5)	3577(2)	38(1)
C(20)	1845(2)	2628(5)	4051(2)	38(1)
C(21)	1064(3)	1594(5)	4077(2)	44(1)
C(22)	212(3)	1631(6)	3646(2)	46(1)
C(23)	2728(3)	2644(5)	4505(2)	39(1)
C(24)	3471(3)	2668(5)	4880(2)	42(1)
C(25)	4364(3)	2675(5)	5316(2)	39(1)
C(26)	5177(3)	3558(5)	5252(2)	47(1)
C(27)	6056(3)	3526(5)	5667(2)	46(1)
C(28)	6147(3)	2592(5)	6152(2)	43(1)
C(29)	5343(3)	1710(6)	6224(2)	47(1)
C(30)	4469(3)	1759(6)	5812(2)	47(1)
C(31)	7799(3)	3406(6)	6549(2)	56(1)
O(3A)	3235(4)	2633(8)	1641(2)	35(2)
N(2A)	2453(4)	1796(8)	1233(3)	33(2)
O(4)	10919(2)	2419(3)	6042(1)	40(1)
C(37A)	3003(3)	3663(6)	526(2)	36(2)
C(32A)	3174(3)	3073(6)	26(2)	49(2)
C(33A)	3905(4)	3783(7)	-178(2)	47(2)
C(34A)	4465(3)	5083(7)	118(2)	46(2)
C(35A)	4295(3)	5673(6)	618(2)	35(2)
C(36A)	3564(3)	4963(6)	822(2)	36(2)
C(38A)	2186(5)	2848(9)	708(3)	33(2)
C(39A)	1405(5)	4169(10)	753(3)	30(2)
C(40A)	542(5)	3419(10)	930(4)	41(2)
C(41A)	1042(7)	5078(13)	186(4)	48(2)
C(42A)	2812(5)	64(11)	1163(4)	48(2)
C(43A)	2000(9)	-861(18)	753(5)	82(3)
C(44A)	3704(7)	-8(18)	961(5)	77(3)
C(45A)	3003(6)	-799(12)	1736(4)	53(2)
C(46A)	3010(5)	2863(11)	2186(3)	30(2)
C(47A)	2550(6)	4537(14)	2226(4)	44(2)
O(3B)	3097(4)	2939(8)	1758(3)	26(2)
N(2B)	2335(5)	1839(9)	1423(3)	29(2)
C(37B)	2752(4)	3179(8)	551(3)	38(2)

C (32B)	2820 (5)	2271 (8)	78 (3)	68 (3)
C (33B)	3511 (6)	2704 (10)	-206 (3)	74 (3)
C (34B)	4134 (5)	4045 (10)	-16 (3)	70 (3)
C (35B)	4066 (5)	4953 (8)	456 (3)	59 (3)
C (36B)	3375 (5)	4520 (8)	740 (2)	41 (2)
C (38B)	1974 (7)	2689 (12)	857 (4)	36 (2)
C (39B)	1281 (6)	4123 (12)	908 (4)	35 (2)
C (40B)	495 (6)	3592 (13)	1170 (5)	45 (2)
C (41B)	816 (8)	4856 (15)	301 (4)	47 (3)
C (42B)	2774 (6)	102 (11)	1423 (4)	36 (2)
C (43B)	1970 (7)	-979 (15)	1026 (5)	52 (3)
C (44B)	3778 (7)	76 (15)	1271 (5)	57 (3)
C (45B)	2954 (6)	-558 (11)	2028 (4)	38 (2)
C (46B)	2949 (6)	3299 (13)	2320 (4)	28 (2)
C (47B)	2597 (7)	5066 (14)	2322 (4)	35 (2)
C (48)	3951 (2)	2883 (5)	2691 (2)	46 (1)
C (49)	4800 (2)	3522 (5)	2594 (2)	41 (1)
C (50)	5676 (2)	3473 (5)	3013 (2)	40 (1)
C (51)	5726 (2)	2751 (5)	3541 (2)	36 (1)
C (52)	4877 (3)	2100 (6)	3639 (2)	46 (1)
C (53)	4011 (3)	2176 (6)	3220 (2)	53 (1)
C (54)	6637 (2)	2708 (5)	3976 (2)	39 (1)
C (55)	7401 (2)	2696 (5)	4339 (2)	36 (1)
C (56)	8307 (2)	2655 (5)	4771 (2)	35 (1)
C (57)	9119 (2)	3536 (5)	4706 (2)	37 (1)
C (58)	10003 (3)	3487 (5)	5120 (2)	37 (1)
C (59)	10087 (2)	2562 (5)	5610 (1)	34 (1)
C (60)	9283 (2)	1693 (5)	5681 (2)	37 (1)
C (61)	8409 (2)	1721 (5)	5268 (2)	38 (1)
C (62)	11782 (2)	3188 (7)	5970 (2)	52 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for matie01.

O(1)-C(15)	1.444 (5)
O(1)-N(1)	1.466 (4)
O(2)-C(28)	1.361 (5)
O(2)-C(31)	1.418 (5)
N(1)-C(7)	1.470 (5)
N(1)-C(11)	1.501 (6)
C(1)-C(2)	1.387 (6)
C(1)-C(6)	1.392 (6)
C(2)-C(3)	1.372 (6)
C(3)-C(4)	1.376 (7)
C(4)-C(5)	1.364 (6)
C(5)-C(6)	1.398 (6)
C(6)-C(7)	1.517 (6)
C(7)-C(8)	1.552 (6)
C(8)-C(10)	1.491 (7)
C(8)-C(9)	1.530 (6)
C(11)-C(13)	1.517 (6)
C(11)-C(14)	1.533 (7)
C(11)-C(12)	1.547 (7)
C(15)-C(17)	1.498 (5)
C(15)-C(16)	1.531 (6)
C(17)-C(18)	1.391 (5)
C(17)-C(22)	1.403 (6)
C(18)-C(19)	1.385 (5)
C(19)-C(20)	1.398 (5)
C(20)-C(21)	1.400 (5)
C(20)-C(23)	1.437 (5)
C(21)-C(22)	1.379 (5)
C(23)-C(24)	1.202 (5)
C(24)-C(25)	1.423 (5)
C(25)-C(30)	1.389 (6)
C(25)-C(26)	1.400 (5)
C(26)-C(27)	1.384 (5)
C(27)-C(28)	1.379 (6)
C(28)-C(29)	1.396 (5)
C(29)-C(30)	1.377 (5)
O(3A)-N(2A)	1.446 (8)
O(3A)-C(46A)	1.463 (10)
N(2A)-C(38A)	1.496 (10)
N(2A)-C(42A)	1.502 (11)
O(4)-C(59)	1.366 (4)
O(4)-C(62)	1.426 (4)
C(37A)-C(32A)	1.3900
C(37A)-C(36A)	1.3900
C(37A)-C(38A)	1.501 (9)
C(32A)-C(33A)	1.3900
C(33A)-C(34A)	1.3900
C(34A)-C(35A)	1.3900
C(35A)-C(36A)	1.3900
C(38A)-C(39A)	1.559 (10)
C(39A)-C(41A)	1.529 (12)
C(39A)-C(40A)	1.530 (10)
C(42A)-C(44A)	1.481 (13)
C(42A)-C(43A)	1.507 (14)
C(42A)-C(45A)	1.519 (12)
C(46A)-C(47A)	1.506 (13)
C(46A)-C(48)	1.560 (8)
O(3B)-N(2B)	1.465 (9)
O(3B)-C(46B)	1.472 (11)
N(2B)-C(38B)	1.505 (12)
N(2B)-C(42B)	1.523 (11)
C(37B)-C(32B)	1.3900
C(37B)-C(36B)	1.3900

C (37B) -C (38B)	1.544 (11)
C (32B) -C (33B)	1.3900
C (33B) -C (34B)	1.3900
C (34B) -C (35B)	1.3900
C (35B) -C (36B)	1.3900
C (38B) -C (39B)	1.540 (13)
C (39B) -C (40B)	1.494 (13)
C (39B) -C (41B)	1.568 (14)
C (42B) -C (45B)	1.527 (13)
C (42B) -C (43B)	1.551 (13)
C (42B) -C (44B)	1.570 (13)
C (46B) -C (47B)	1.500 (15)
C (46B) -C (48)	1.508 (9)
C (48) -C (49)	1.390 (5)
C (48) -C (53)	1.393 (5)
C (49) -C (50)	1.386 (5)
C (50) -C (51)	1.399 (5)
C (51) -C (52)	1.395 (5)
C (51) -C (54)	1.440 (5)
C (52) -C (53)	1.378 (5)
C (54) -C (55)	1.207 (5)
C (55) -C (56)	1.432 (5)
C (56) -C (57)	1.399 (5)
C (56) -C (61)	1.402 (5)
C (57) -C (58)	1.389 (5)
C (58) -C (59)	1.384 (5)
C (59) -C (60)	1.389 (5)
C (60) -C (61)	1.376 (5)
C (15) -O (1) -N (1)	113.4 (3)
C (28) -O (2) -C (31)	118.1 (3)
O (1) -N (1) -C (7)	107.3 (3)
O (1) -N (1) -C (11)	107.4 (3)
C (7) -N (1) -C (11)	118.5 (3)
C (2) -C (1) -C (6)	121.3 (4)
C (3) -C (2) -C (1)	120.0 (4)
C (2) -C (3) -C (4)	119.6 (4)
C (5) -C (4) -C (3)	120.5 (4)
C (4) -C (5) -C (6)	121.6 (4)
C (1) -C (6) -C (5)	116.9 (4)
C (1) -C (6) -C (7)	122.9 (4)
C (5) -C (6) -C (7)	120.2 (4)
N (1) -C (7) -C (6)	116.6 (3)
N (1) -C (7) -C (8)	107.6 (3)
C (6) -C (7) -C (8)	114.9 (3)
C (10) -C (8) -C (9)	110.4 (4)
C (10) -C (8) -C (7)	112.1 (4)
C (9) -C (8) -C (7)	111.0 (4)
N (1) -C (11) -C (13)	106.5 (4)
N (1) -C (11) -C (14)	115.6 (3)
C (13) -C (11) -C (14)	109.2 (4)
N (1) -C (11) -C (12)	108.2 (3)
C (13) -C (11) -C (12)	107.5 (4)
C (14) -C (11) -C (12)	109.5 (4)
O (1) -C (15) -C (17)	111.3 (3)
O (1) -C (15) -C (16)	107.8 (3)
C (17) -C (15) -C (16)	108.3 (3)
C (18) -C (17) -C (22)	118.5 (3)
C (18) -C (17) -C (15)	120.5 (3)
C (22) -C (17) -C (15)	120.9 (3)
C (19) -C (18) -C (17)	120.4 (3)
C (18) -C (19) -C (20)	120.9 (3)
C (19) -C (20) -C (21)	118.8 (3)
C (19) -C (20) -C (23)	120.5 (3)
C (21) -C (20) -C (23)	120.8 (3)
C (22) -C (21) -C (20)	120.0 (4)
C (21) -C (22) -C (17)	121.3 (3)

C (24) -C (23) -C (20)	179.3 (4)
C (23) -C (24) -C (25)	178.5 (4)
C (30) -C (25) -C (26)	117.6 (3)
C (30) -C (25) -C (24)	121.1 (3)
C (26) -C (25) -C (24)	121.2 (3)
C (27) -C (26) -C (25)	121.4 (4)
C (28) -C (27) -C (26)	119.9 (4)
O (2) -C (28) -C (27)	124.9 (3)
O (2) -C (28) -C (29)	115.6 (4)
C (27) -C (28) -C (29)	119.5 (3)
C (30) -C (29) -C (28)	120.2 (4)
C (29) -C (30) -C (25)	121.3 (4)
N (2A) -O (3A) -C (46A)	111.8 (5)
O (3A) -N (2A) -C (38A)	107.7 (5)
O (3A) -N (2A) -C (42A)	106.5 (5)
C (38A) -N (2A) -C (42A)	115.9 (7)
C (59) -O (4) -C (62)	117.8 (3)
C (32A) -C (37A) -C (36A)	120.0
C (32A) -C (37A) -C (38A)	116.4 (4)
C (36A) -C (37A) -C (38A)	123.6 (4)
C (37A) -C (32A) -C (33A)	120.0
C (32A) -C (33A) -C (34A)	120.0
C (35A) -C (34A) -C (33A)	120.0
C (36A) -C (35A) -C (34A)	120.0
C (35A) -C (36A) -C (37A)	120.0
N (2A) -C (38A) -C (37A)	117.3 (5)
N (2A) -C (38A) -C (39A)	110.1 (6)
C (37A) -C (38A) -C (39A)	110.5 (6)
C (41A) -C (39A) -C (40A)	109.9 (6)
C (41A) -C (39A) -C (38A)	109.4 (6)
C (40A) -C (39A) -C (38A)	113.3 (6)
C (44A) -C (42A) -N (2A)	114.9 (8)
C (44A) -C (42A) -C (43A)	109.5 (9)
N (2A) -C (42A) -C (43A)	107.8 (8)
C (44A) -C (42A) -C (45A)	109.3 (7)
N (2A) -C (42A) -C (45A)	107.2 (7)
C (43A) -C (42A) -C (45A)	107.9 (8)
O (3A) -C (46A) -C (47A)	112.1 (6)
O (3A) -C (46A) -C (48)	111.7 (5)
C (47A) -C (46A) -C (48)	103.7 (7)
N (2B) -O (3B) -C (46B)	111.7 (6)
O (3B) -N (2B) -C (38B)	105.3 (6)
O (3B) -N (2B) -C (42B)	107.8 (6)
C (38B) -N (2B) -C (42B)	116.7 (7)
C (32B) -C (37B) -C (36B)	120.0
C (32B) -C (37B) -C (38B)	119.3 (5)
C (36B) -C (37B) -C (38B)	120.7 (5)
C (37B) -C (32B) -C (33B)	120.0
C (34B) -C (33B) -C (32B)	120.0
C (33B) -C (34B) -C (35B)	120.0
C (34B) -C (35B) -C (36B)	120.0
C (35B) -C (36B) -C (37B)	120.0
N (2B) -C (38B) -C (39B)	109.3 (7)
N (2B) -C (38B) -C (37B)	116.6 (7)
C (39B) -C (38B) -C (37B)	114.1 (8)
C (40B) -C (39B) -C (38B)	113.1 (8)
C (40B) -C (39B) -C (41B)	109.7 (8)
C (38B) -C (39B) -C (41B)	108.7 (8)
N (2B) -C (42B) -C (45B)	106.1 (7)
N (2B) -C (42B) -C (43B)	106.0 (7)
C (45B) -C (42B) -C (43B)	108.6 (8)
N (2B) -C (42B) -C (44B)	114.3 (8)
C (45B) -C (42B) -C (44B)	107.2 (7)
C (43B) -C (42B) -C (44B)	114.3 (8)
O (3B) -C (46B) -C (47B)	108.6 (7)
O (3B) -C (46B) -C (48)	99.7 (6)
C (47B) -C (46B) -C (48)	118.0 (7)

C (49) -C (48) -C (53)	117.8 (3)
C (49) -C (48) -C (46B)	122.9 (4)
C (53) -C (48) -C (46B)	117.4 (4)
C (49) -C (48) -C (46A)	118.2 (4)
C (53) -C (48) -C (46A)	123.8 (4)
C (46B) -C (48) -C (46A)	18.7 (4)
C (50) -C (49) -C (48)	121.0 (3)
C (49) -C (50) -C (51)	120.5 (3)
C (52) -C (51) -C (50)	118.6 (3)
C (52) -C (51) -C (54)	121.0 (3)
C (50) -C (51) -C (54)	120.4 (3)
C (53) -C (52) -C (51)	120.1 (4)
C (52) -C (53) -C (48)	121.9 (3)
C (55) -C (54) -C (51)	179.0 (4)
C (54) -C (55) -C (56)	179.1 (4)
C (57) -C (56) -C (61)	118.0 (3)
C (57) -C (56) -C (55)	120.9 (3)
C (61) -C (56) -C (55)	121.1 (3)
C (58) -C (57) -C (56)	121.2 (3)
C (59) -C (58) -C (57)	119.8 (3)
O (4) -C (59) -C (58)	124.8 (3)
O (4) -C (59) -C (60)	115.8 (3)
C (58) -C (59) -C (60)	119.5 (3)
C (61) -C (60) -C (59)	121.0 (3)
C (60) -C (61) -C (56)	120.5 (3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie01.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	43(1)	47(2)	39(1)	2(1)	12(1)	-3(1)
O(2)	38(1)	57(2)	62(2)	-3(2)	5(1)	-1(1)
N(1)	45(2)	66(2)	28(2)	3(2)	6(1)	8(2)
C(1)	43(2)	47(2)	62(3)	-10(2)	15(2)	-5(2)
C(2)	45(2)	53(3)	68(3)	-12(2)	18(2)	-5(2)
C(3)	51(2)	42(2)	65(3)	6(2)	11(2)	-3(2)
C(4)	76(3)	34(2)	66(3)	-3(2)	6(2)	-12(2)
C(5)	75(3)	42(3)	44(2)	-1(2)	10(2)	-2(2)
C(6)	42(2)	48(2)	49(2)	2(2)	6(2)	0(2)
C(7)	46(2)	45(2)	47(2)	-2(2)	4(2)	4(2)
C(8)	66(3)	44(3)	51(2)	3(2)	-6(2)	4(2)
C(9)	64(3)	51(3)	69(3)	-4(2)	-7(2)	11(2)
C(10)	66(3)	75(4)	95(4)	36(3)	2(3)	5(3)
C(11)	55(2)	60(3)	50(3)	3(2)	11(2)	19(2)
C(12)	81(3)	84(4)	59(3)	-7(3)	17(3)	30(3)
C(13)	48(2)	70(3)	57(3)	6(2)	18(2)	17(2)
C(14)	70(3)	53(3)	58(3)	10(2)	10(2)	15(2)
C(15)	38(2)	46(2)	44(2)	6(2)	11(2)	-5(2)
C(16)	38(2)	59(3)	50(2)	-3(2)	4(2)	-1(2)
C(17)	37(2)	44(2)	36(2)	-1(2)	12(2)	-4(2)
C(18)	41(2)	39(2)	36(2)	2(2)	16(2)	-1(2)
C(19)	36(2)	37(2)	44(2)	-1(2)	17(2)	-1(2)
C(20)	42(2)	35(2)	39(2)	-4(2)	17(2)	4(2)
C(21)	46(2)	46(2)	40(2)	3(2)	13(2)	-3(2)
C(22)	40(2)	51(2)	50(2)	5(2)	17(2)	-8(2)
C(23)	44(2)	34(2)	42(2)	-1(2)	17(2)	2(2)
C(24)	52(2)	35(2)	44(2)	-2(2)	21(2)	1(2)
C(25)	43(2)	37(2)	38(2)	-5(2)	12(2)	1(2)
C(26)	58(2)	42(2)	45(2)	1(2)	20(2)	-3(2)
C(27)	38(2)	44(2)	55(2)	-8(2)	14(2)	-7(2)
C(28)	40(2)	40(2)	50(2)	-5(2)	14(2)	5(2)
C(29)	43(2)	50(2)	48(2)	6(2)	14(2)	-1(2)
C(30)	45(2)	46(2)	53(2)	2(2)	21(2)	-2(2)
C(31)	39(2)	56(3)	73(3)	-18(2)	14(2)	0(2)
O(4)	31(1)	49(2)	38(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(48)	32(2)	44(2)	57(2)	20(2)	3(2)	-4(2)
C(49)	35(2)	43(2)	43(2)	11(2)	6(2)	-5(2)
C(50)	30(2)	40(2)	49(2)	1(2)	10(2)	-6(2)
C(51)	29(2)	36(2)	42(2)	3(2)	7(1)	1(2)
C(52)	37(2)	50(2)	49(2)	15(2)	7(2)	0(2)
C(53)	31(2)	65(3)	60(3)	23(2)	9(2)	-7(2)
C(54)	35(2)	35(2)	46(2)	2(2)	11(2)	2(2)
C(55)	36(2)	33(2)	41(2)	-3(2)	12(2)	3(2)
C(56)	32(2)	34(2)	39(2)	-1(2)	10(1)	4(2)
C(57)	38(2)	39(2)	34(2)	1(2)	10(2)	1(2)
C(58)	34(2)	39(2)	41(2)	1(2)	12(2)	-5(2)
C(59)	29(2)	40(2)	33(2)	-7(2)	8(1)	4(2)
C(60)	39(2)	36(2)	39(2)	4(2)	14(2)	2(2)
C(61)	31(2)	39(2)	46(2)	2(2)	13(2)	1(2)
C(62)	30(2)	72(3)	49(2)	1(2)	4(2)	-6(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie01.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-3046	1159	2640	61
H(2)	-4066	-428	3036	66
H(3)	-4682	-2962	2627	64
H(4)	-4208	-3966	1849	73
H(5)	-3214	-2399	1447	66
H(7)	-2439	24	1336	57
H(8)	-2655	3091	1888	69
H(9A)	-4111	3529	1138	99
H(9B)	-4223	2049	1557	99
H(9C)	-4057	1622	950	99
H(10A)	-1583	3253	1323	124
H(10B)	-2533	4356	1056	124
H(10C)	-2408	2570	789	124
H(12A)	-1557	-1998	1288	113
H(12B)	-410	-2256	1382	113
H(12C)	-909	-520	1139	113
H(13A)	404	744	1942	86
H(13B)	755	-1085	2175	86
H(13C)	460	258	2585	86
H(14A)	-734	-1757	2796	93
H(14B)	-414	-3095	2393	93
H(14C)	-1538	-2597	2284	93
H(15)	-758	3406	2391	51
H(16A)	-2147	4096	2690	75
H(16B)	-1232	4926	3134	75
H(16C)	-1701	3240	3295	75
H(18)	835	4399	2827	45
H(19)	2279	4339	3549	46
H(21)	1122	867	4392	52
H(22)	-312	921	3667	55
H(26)	5124	4193	4917	56
H(27)	6596	4147	5617	55
H(29)	5399	1073	6560	56
H(30)	3927	1155	5867	56
H(31A)	7968	3140	6196	84
H(31B)	8352	3140	6874	84
H(31C)	7645	4599	6556	84
H(32A)	2791	2185	-176	59
H(33A)	4021	3380	-519	57
H(34A)	4965	5568	-22	56
H(35A)	4678	6561	820	42
H(36A)	3447	5366	1163	43
H(38A)	1858	2080	392	39
H(39A)	1726	5010	1046	36
H(40A)	52	4288	919	61
H(40B)	769	2974	1317	61
H(40C)	253	2515	669	61
H(41A)	722	4276	-109	71
H(41B)	1595	5592	82	71
H(41C)	576	5947	219	71
H(43A)	1389	-687	857	123
H(43B)	2152	-2058	766	123
H(43C)	1930	-440	367	123
H(44A)	3545	309	560	115
H(44B)	3967	-1147	1007	115
H(44C)	4191	768	1184	115
H(45A)	3514	-194	2014	79
H(45B)	3216	-1951	1702	79

H(45C)	2404	-807	1860	79
H(46A)	2566	1950	2244	36
H(47A)	2935	5418	2110	66
H(47B)	2529	4734	2618	66
H(47C)	1885	4550	1976	66
H(32B)	2394	1355	-52	81
H(33B)	3557	2084	-529	89
H(34B)	4606	4341	-210	83
H(35B)	4492	5870	586	71
H(36B)	3329	5141	1063	49
H(38B)	1553	1843	605	44
H(39B)	1672	5024	1148	42
H(40D)	175	2586	978	68
H(40E)	14	4491	1131	68
H(40F)	779	3349	1574	68
H(41D)	1326	5365	154	71
H(41E)	331	5707	323	71
H(41F)	498	3956	46	71
H(43D)	2101	-2164	1117	78
H(43E)	1968	-778	630	78
H(43F)	1334	-679	1080	78
H(44D)	4182	1007	1462	86
H(44E)	3667	186	860	86
H(44F)	4112	-983	1398	86
H(45D)	2372	-373	2162	58
H(45E)	3508	34	2277	58
H(45F)	3097	-1757	2034	58
H(46B)	2458	2510	2401	34
H(47D)	3045	5820	2200	53
H(47E)	2573	5369	2707	53
H(47F)	1944	5165	2062	53
H(49)	4780	3999	2235	49
H(50)	6246	3933	2940	48
H(52)	4896	1604	3995	56
H(53)	3438	1733	3294	63
H(57)	9065	4180	4373	44
H(58)	10548	4087	5068	45
H(60)	9337	1071	6019	45
H(61)	7871	1101	5322	45
H(62A)	11925	2745	5628	78
H(62B)	12328	2947	6301	78
H(62C)	11684	4399	5932	78

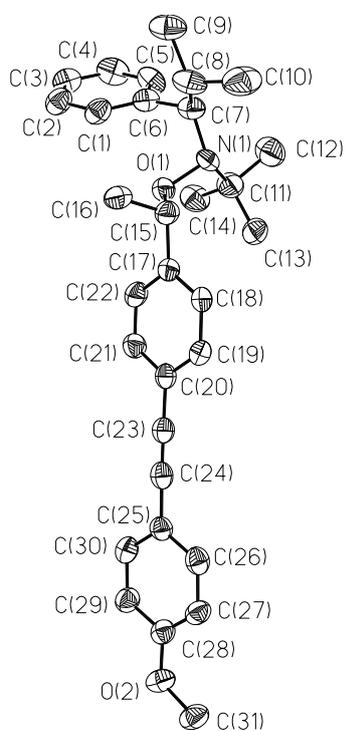
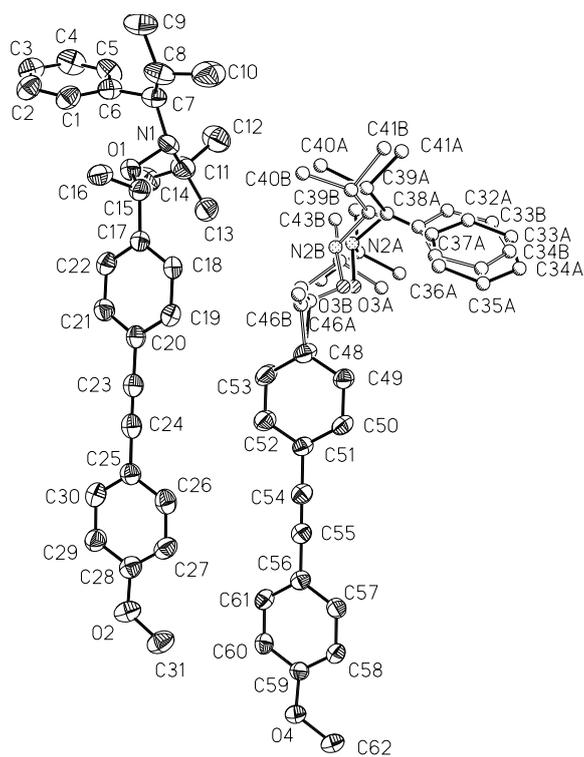


Table 1. Crystal data and structure refinement for matie03.

Identification code	matie03
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C35 H55 N O3 Si
Formula weight	565.89
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 18.1293(3) Å alpha = 90 deg. b = 8.53510(10) Å beta = 97.7681(10) deg. c = 23.0104(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	3527.85(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.065 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.098 mm ⁻¹
F(000)	1240
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.09 x 0.07 mm ³ , Colourless needle
Theta range for data collection	3.05 to 27.49 deg.
Index ranges	-23<=h<=23, -11<=k<=11, -29<=l<=29
Reflections collected / unique	64726 / 8038 [R(int) = 0.064]
Completeness to theta = 27.49	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9932 and 0.9712
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8038 / 0 / 375
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1248 [6110]
R indices (all data)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1370
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.341 e.Å ⁻³
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie03. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	-523(1)	-3967(1)	1559(1)	27(1)
O(1)	1501(1)	3969(1)	4201(1)	23(1)
O(2)	32(1)	3010(1)	3722(1)	26(1)
O(3)	2112(1)	2604(1)	2726(1)	25(1)
N(1)	2179(1)	3160(2)	4451(1)	24(1)
C(1)	813(1)	2859(2)	5212(1)	26(1)
C(2)	421(1)	3104(2)	5683(1)	30(1)
C(3)	714(1)	2624(2)	6243(1)	32(1)
C(4)	1404(1)	1910(2)	6330(1)	34(1)
C(5)	1800(1)	1687(2)	5866(1)	31(1)
C(6)	1518(1)	2155(2)	5300(1)	26(1)
C(7)	1977(1)	1818(2)	4806(1)	26(1)
C(8)	1631(1)	507(2)	4402(1)	29(1)
C(9)	2181(1)	-58(2)	3997(1)	29(1)
C(10)	1373(1)	-871(2)	4744(1)	36(1)
C(11)	2678(1)	4357(2)	4779(1)	28(1)
C(12)	2312(1)	5350(2)	5215(1)	33(1)
C(13)	3361(1)	3528(3)	5105(1)	42(1)
C(14)	2947(1)	5426(2)	4319(1)	34(1)
C(15)	1456(1)	4119(2)	3570(1)	22(1)
C(16)	1039(1)	5635(2)	3407(1)	26(1)
C(17)	1080(1)	2745(2)	3234(1)	21(1)
C(18)	370(1)	2202(2)	3317(1)	22(1)
C(19)	51(1)	899(2)	3018(1)	24(1)
C(20)	435(1)	141(2)	2615(1)	24(1)
C(21)	1127(1)	687(2)	2502(1)	24(1)
C(22)	1438(1)	1987(2)	2810(1)	21(1)
C(23)	-664(1)	2438(2)	3860(1)	34(1)
C(24)	2530(1)	1817(2)	2332(1)	30(1)
C(25)	112(1)	-1221(2)	2306(1)	28(1)
C(26)	-147(1)	-2359(2)	2044(1)	30(1)
C(27)	-1419(1)	-4679(2)	1798(1)	36(1)
C(28)	-1296(1)	-5472(3)	2400(1)	49(1)
C(29)	-2005(1)	-3383(3)	1789(1)	53(1)
C(30)	-738(1)	-3032(2)	813(1)	34(1)
C(31)	-1106(1)	-4146(3)	343(1)	48(1)
C(32)	-92(1)	-2196(3)	603(1)	51(1)
C(33)	185(1)	-5601(2)	1639(1)	32(1)
C(34)	-80(1)	-7095(2)	1301(1)	45(1)
C(35)	955(1)	-5115(3)	1498(1)	47(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for matie03.

Si (1)-C(26)	1.8404 (18)
Si (1)-C(27)	1.885 (2)
Si (1)-C(30)	1.8864 (19)
Si (1)-C(33)	1.8869 (19)
O(1)-C(15)	1.4501 (18)
O(1)-N(1)	1.4584 (17)
O(2)-C(18)	1.3688 (19)
O(2)-C(23)	1.428 (2)
O(3)-C(22)	1.3680 (19)
O(3)-C(24)	1.4253 (19)
N(1)-C(7)	1.481 (2)
N(1)-C(11)	1.499 (2)
C(1)-C(2)	1.389 (2)
C(1)-C(6)	1.403 (2)
C(2)-C(3)	1.388 (3)
C(3)-C(4)	1.382 (3)
C(4)-C(5)	1.378 (3)
C(5)-C(6)	1.392 (2)
C(6)-C(7)	1.523 (2)
C(7)-C(8)	1.534 (2)
C(8)-C(10)	1.523 (2)
C(8)-C(9)	1.533 (2)
C(11)-C(14)	1.528 (3)
C(11)-C(12)	1.531 (3)
C(11)-C(13)	1.532 (3)
C(15)-C(17)	1.516 (2)
C(15)-C(16)	1.520 (2)
C(17)-C(22)	1.400 (2)
C(17)-C(18)	1.405 (2)
C(18)-C(19)	1.392 (2)
C(19)-C(20)	1.393 (2)
C(20)-C(21)	1.395 (2)
C(20)-C(25)	1.445 (2)
C(21)-C(22)	1.394 (2)
C(25)-C(26)	1.204 (2)
C(27)-C(28)	1.530 (3)
C(27)-C(29)	1.531 (3)
C(30)-C(32)	1.506 (3)
C(30)-C(31)	1.524 (3)
C(33)-C(35)	1.532 (3)
C(33)-C(34)	1.536 (3)
C(26)-Si(1)-C(27)	109.04 (9)
C(26)-Si(1)-C(30)	104.53 (8)
C(27)-Si(1)-C(30)	108.77 (9)
C(26)-Si(1)-C(33)	107.53 (8)
C(27)-Si(1)-C(33)	109.57 (9)
C(30)-Si(1)-C(33)	117.08 (9)
C(15)-O(1)-N(1)	111.53 (11)
C(18)-O(2)-C(23)	118.05 (13)
C(22)-O(3)-C(24)	118.08 (13)
O(1)-N(1)-C(7)	109.00 (12)
O(1)-N(1)-C(11)	107.14 (11)
C(7)-N(1)-C(11)	115.27 (13)
C(2)-C(1)-C(6)	120.26 (16)
C(3)-C(2)-C(1)	120.54 (16)
C(4)-C(3)-C(2)	119.36 (16)
C(5)-C(4)-C(3)	120.34 (17)
C(4)-C(5)-C(6)	121.42 (16)
C(5)-C(6)-C(1)	118.06 (15)
C(5)-C(6)-C(7)	118.40 (15)
C(1)-C(6)-C(7)	123.50 (15)
N(1)-C(7)-C(6)	117.78 (13)

N(1)-C(7)-C(8)	109.93(13)
C(6)-C(7)-C(8)	111.74(14)
C(10)-C(8)-C(9)	109.94(15)
C(10)-C(8)-C(7)	112.28(14)
C(9)-C(8)-C(7)	110.61(14)
N(1)-C(11)-C(14)	106.60(14)
N(1)-C(11)-C(12)	114.96(14)
C(14)-C(11)-C(12)	109.34(15)
N(1)-C(11)-C(13)	108.96(15)
C(14)-C(11)-C(13)	107.62(15)
C(12)-C(11)-C(13)	109.10(15)
O(1)-C(15)-C(17)	113.78(12)
O(1)-C(15)-C(16)	106.32(12)
C(17)-C(15)-C(16)	110.96(13)
C(22)-C(17)-C(18)	117.51(14)
C(22)-C(17)-C(15)	119.60(14)
C(18)-C(17)-C(15)	122.87(14)
O(2)-C(18)-C(19)	122.95(14)
O(2)-C(18)-C(17)	115.48(14)
C(19)-C(18)-C(17)	121.54(15)
C(18)-C(19)-C(20)	119.26(15)
C(19)-C(20)-C(21)	120.79(15)
C(19)-C(20)-C(25)	119.69(15)
C(21)-C(20)-C(25)	119.52(15)
C(22)-C(21)-C(20)	118.90(15)
O(3)-C(22)-C(21)	122.80(14)
O(3)-C(22)-C(17)	115.31(13)
C(21)-C(22)-C(17)	121.89(14)
C(26)-C(25)-C(20)	178.9(2)
C(25)-C(26)-Si(1)	172.78(16)
C(28)-C(27)-C(29)	110.34(18)
C(28)-C(27)-Si(1)	112.39(13)
C(29)-C(27)-Si(1)	112.77(15)
C(32)-C(30)-C(31)	110.71(18)
C(32)-C(30)-Si(1)	114.71(14)
C(31)-C(30)-Si(1)	113.52(13)
C(35)-C(33)-C(34)	110.40(17)
C(35)-C(33)-Si(1)	113.95(14)
C(34)-C(33)-Si(1)	113.76(13)

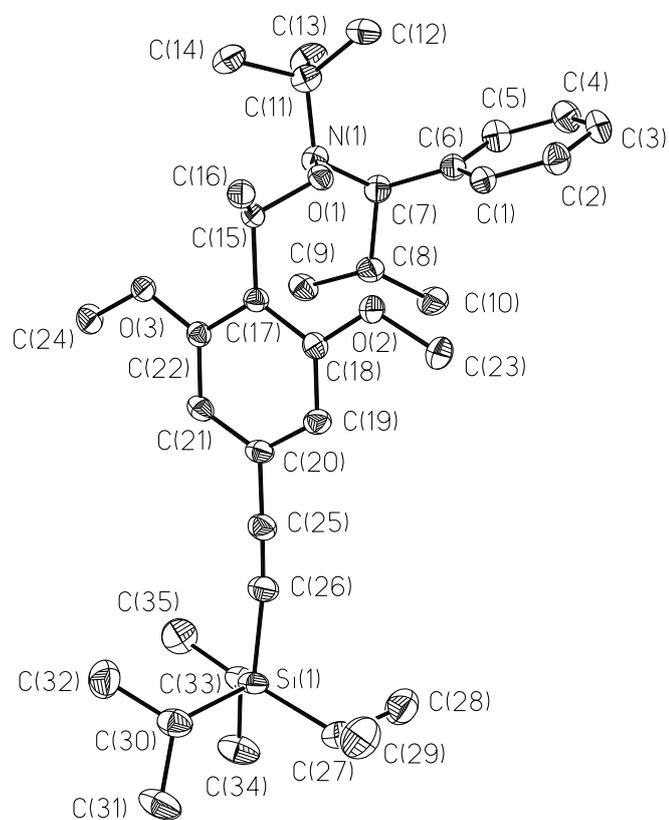
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie03.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	31(1)	22(1)	25(1)	-3(1)	-4(1)	-4(1)
O(1)	22(1)	25(1)	21(1)	-4(1)	5(1)	0(1)
O(2)	23(1)	29(1)	26(1)	-5(1)	9(1)	-3(1)
O(3)	27(1)	23(1)	26(1)	-6(1)	12(1)	-3(1)
N(1)	26(1)	18(1)	29(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(1)	28(1)	28(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(2)	26(1)	36(1)	30(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(3)	36(1)	37(1)	26(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C(4)	39(1)	36(1)	26(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(5)	33(1)	29(1)	33(1)	4(1)	6(1)	7(1)
C(6)	33(1)	19(1)	28(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)
C(7)	30(1)	20(1)	30(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(8)	36(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(9)	38(1)	21(1)	29(1)	-3(1)	4(1)	5(1)
C(10)	46(1)	23(1)	36(1)	4(1)	4(1)	-6(1)
C(11)	26(1)	26(1)	31(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(12)	37(1)	28(1)	31(1)	-4(1)	-4(1)	-3(1)
C(13)	32(1)	39(1)	53(1)	7(1)	-3(1)	-1(1)
C(14)	30(1)	31(1)	40(1)	3(1)	0(1)	-7(1)
C(15)	25(1)	21(1)	22(1)	-5(1)	8(1)	-4(1)
C(16)	32(1)	21(1)	26(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(17)	24(1)	19(1)	19(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(18)	24(1)	23(1)	19(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(19)	24(1)	25(1)	23(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
C(20)	31(1)	20(1)	20(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
C(21)	31(1)	20(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(22)	23(1)	20(1)	19(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(23)	26(1)	43(1)	36(1)	-5(1)	13(1)	-8(1)
C(24)	33(1)	28(1)	33(1)	-6(1)	16(1)	2(1)
C(25)	33(1)	27(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(26)	34(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
C(27)	34(1)	33(1)	39(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
C(28)	46(1)	51(1)	50(1)	8(1)	8(1)	-10(1)
C(29)	38(1)	56(1)	65(2)	2(1)	11(1)	5(1)
C(30)	42(1)	26(1)	32(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
C(31)	70(2)	36(1)	31(1)	-1(1)	-15(1)	-2(1)
C(32)	48(1)	66(2)	40(1)	14(1)	5(1)	-10(1)
C(33)	36(1)	30(1)	27(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
C(34)	58(1)	29(1)	43(1)	-6(1)	-12(1)	9(1)
C(35)	38(1)	53(1)	49(1)	2(1)	3(1)	8(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for matie03.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	602	3170	4829	32
H(2)	-52	3604	5621	36
H(3)	442	2785	6563	39
H(4)	1606	1572	6712	40
H(5)	2276	1203	5934	38
H(7)	2460	1387	5002	32
H(8)	1185	947	4151	34
H(9A)	2588	-633	4227	44
H(9B)	2383	847	3809	44
H(9C)	1923	-749	3695	44
H(10A)	1787	-1239	5029	53
H(10B)	1206	-1723	4472	53
H(10C)	961	-539	4950	53
H(12A)	1837	5762	5022	49
H(12B)	2642	6222	5353	49
H(12C)	2224	4700	5550	49
H(13A)	3218	2960	5443	63
H(13B)	3743	4306	5242	63
H(13C)	3559	2787	4840	63
H(14A)	3154	4788	4025	51
H(14B)	3332	6132	4509	51
H(14C)	2528	6044	4126	51
H(15)	1973	4222	3467	26
H(16A)	543	5579	3530	39
H(16B)	989	5785	2981	39
H(16C)	1314	6517	3604	39
H(19)	-423	531	3088	29
H(21)	1382	181	2220	28
H(23A)	-1031	2443	3505	51
H(23B)	-839	3113	4158	51
H(23C)	-601	1367	4011	51
H(24A)	2625	735	2464	45
H(24B)	3004	2360	2324	45
H(24C)	2247	1815	1938	45
H(27)	-1628	-5491	1509	43
H(28A)	-1081	-4717	2696	73
H(28B)	-956	-6360	2389	73
H(28C)	-1774	-5847	2501	73
H(29A)	-2454	-3807	1926	79
H(29B)	-2129	-2987	1388	79
H(29C)	-1807	-2527	2048	79
H(30)	-1117	-2203	855	41
H(31A)	-1242	-3569	-24	71
H(31B)	-1554	-4597	471	71
H(31C)	-758	-4987	280	71
H(32A)	296	-2958	543	76
H(32B)	112	-1425	897	76
H(32C)	-261	-1661	232	76
H(33)	255	-5896	2063	38
H(34A)	-138	-6883	879	68
H(34B)	-558	-7426	1413	68
H(34C)	289	-7928	1395	68
H(35A)	1316	-5940	1626	70
H(35B)	1107	-4138	1704	70
H(35C)	934	-4957	1074	70



Literatur

- [1] I. Heesemann, Diss., Universität Bielefeld, **2013**.
- [2] C. Schmidt, Diss., Universität Bielefeld, **2010**.
- [3] J. Emsley, *Parfum, Portwein, PVC ...* (Hrsg.: T. Kellersohn), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [4] F. B. Didaktik der Chemie, FU Berlin, **2014**, <http://www.chemie.fu-berlin.de/fb/fachdid/>.
- [5] K. Van, De Wetering, C. Brochon, C. Ngov, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4289–4297.
- [6] X. Chen, B. Gholamkhash, X. Han, G. Vamvounis, H. Steven, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1792–1797.
- [7] A. H. Kukula, S. Veit, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277–286.
- [8] D. Maag, T. Kottke, M. Schulte, A. Godt, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7733–7742.
- [9] D. Sahoo, S. Thiele, M. Schulte, N. Ramezani, A. Godt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 57–66.
- [10] M. Tietz, *Diplomarbeit* **2010**, Universität Bielefeld.
- [11] G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.
- [12] Y. Li, S. Lin, X. He, J. Lin, T. Jiang, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 014102–10.
- [13] R. A. Segalman, *Mat. Sci. Eng. R.* **2005**, *48*, 191–226.
- [14] J. Lin, S. Lin, L. Zhang, T. Nose, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 094907.
- [15] M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3869–3892.
- [16] J.-Z. Chen, Z.-Y. Sun, C.-X. Zhang, L.-J. An, Z. Tong, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 074904.
- [17] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 73–89.

- [18] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- [19] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [20] G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722–8728.
- [21] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, (Hrsg.: E. in Chief: Sir Geoffrey Allen), Pergamon, Amsterdam, **1989**, S. 141–146.
- [22] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403–4410.
- [23] J. Sobek, R. Martschke, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2849–2857.
- [24] S. Marque, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7582–7590.
- [25] A. Gaudel-Siri, D. Siri, P. Tordo, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 430–438.
- [26] S. Marque, H. Fischer, E. Baier, A. Studer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1146–1156.
- [27] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983–4992.
- [28] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [29] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904–3920.
- [30] D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929–5939.
- [31] V. Koch, *Bericht zum Forschungspraktikum 2012*, Universität Bielefeld.
- [32] A. Nilsen, R. Braslau, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 697–717.
- [33] J. Martinie-Hombrouck, A. Rassat, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 433–436.
- [34] G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6390–6394.
- [35] S. Ali, M. I. Wazeer, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3219–3222.
- [36] A. V. Varlamov, D. G. Grudin, A. I. Chernyshev, A. N. Levov, N. I. Golovtsov, R. S. Borisov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 346–352.
- [37] H. Zhao, C. P. Vandenbossche, S. G. Koenig, S. P. Singh, R. P. Bakale, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 505–507.
- [38] R. P. Mariella, R. R. Raube, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 521–524.
- [39] M. Jereb, M. Zupan, S. Stavber, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 555–566.

- [40] B. M. Trost, H. C. Shen, L. Dong, J.-P. Surivet, C. Sylvain, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11966–11983.
- [41] D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4228–4233.
- [42] S. E. Denmark, C. R. Butler, *Chem. Commun.* **2009**, 20–33.
- [43] M. Grassberger, R. Koester, C. Kropf, P. Müller, H. Müller-Dolezal, G. Schmidt, R. Stoltz, H. Söll, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. XIII/3c, 4th Edition: Organoboron Compounds III*, Thieme, **2014**, S. 231–236.
- [44] F. Kerins, D. F. O’Shea, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4968–4971.
- [45] D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961–6963.
- [46] G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275–286.
- [47] G. A. Molander, M. R. Rivero, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 107–109.
- [48] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020–3027.
- [49] S. Darses, J.-P. Genêt, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4393–4396.
- [50] Sigma-Aldrich Preisprüfung, **Okt. 2013**, www.sigmaaldrich.com.
- [51] F. C. Leavitt, L. U. Matternas, *J. Polym. Sci.* **1960**, *45*, 249–250.
- [52] X. Sun, S. Wang, S. Sun, J. Zhu, J. Deng, *Synlett* **2005**, *2005*, 2776–2780.
- [53] S. Angloher, J. Kecht, T. Bein, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5797–5802.
- [54] F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786–10795.
- [55] E. L. Tyson, M. S. Ament, T. P. Yoon, *J. Org. Chem.* **2012**, *78*, 2046–2050.
- [56] VWR Preisprüfung, **Okt. 2013**, www.vwr.de.
- [57] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185–11186.
- [58] I. Q. Li, B. A. Howell, M. T. Dineen, P. E. Kastl, J. W. Lyons, D. M. Meunier, P. B. Smith, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5195–5199.
- [59] Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8356–8362.
- [60] T. J. Connolly, M. Baldovi, N. Mohtat, J. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4919–4922.
- [61] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955–5957.

- [62] P. Nesvadba, L. Bugnon, R. Sift, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3332–3341.
- [63] E. Beaudoin, D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, D. Siri, P. Tordo, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1755–1768.
- [64] P. Nesvadba, *CHIMIA* **2006**, *60*, 832–840.
- [65] C. J. Hawker, D. Benoit, J. Dao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2161–2167.
- [66] M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 609–613.
- [67] S. Flakus, K. Mandel, M. Bartsch, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1698–1703.
- [68] T. Linker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2150–2152.
- [69] C. Linde, M. Arnold, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1802–1803.
- [70] T. Krause, W. Habicher, M. Messerschmidt, B. Voit, *Des. Monomers Polym.* **2004**, *7*, 391–397.
- [71] W. Thiessen, T. Wolff, *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8*, 397–407.
- [72] L. J. Boucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 531–536.
- [73] E. Kaul, V. Senkovskyy, R. Tkachov, V. Bocharova, H. Komber, M. Stamm, A. Kiriya, *Macromolecules* **2010**, *43*, 77–81.
- [74] W. Thiessen, T. Wolff, *Des. Monomers Polym.* **2011**, *14*, 287–302.
- [75] H. Günther, *NMR-Spektroskopie - Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, 3. Aufl., **1992**, S. 197.
- [76] SciFinder, **Aug. 2014**, <https://scifinder.cas.org>.
- [77] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, *Recent Res. Devel. Organic Chem.* **2006**, *10*, 63–121.
- [78] W. M. Nau, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 445–455.
- [79] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2638–2650.
- [80] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2189–2198.

- [81] A. Blachon, S. R. A. Marque, V. Roubaud, D. Siri, *Polymers* **2010**, *2*, 353–363.
- [82] D. Bertin, D. Gimes, S. R. A. Marque, *Recent Research Developments in Organic Chemistry; Trialkylhydroxylamines (alkoxyamines) in radical chemistry: Preparation, stability and applications, Bd. 10*, **2006**, S. 63–121.
- [83] H. Fischer, A. Kramer, S. R. A. Marque, P. Nesvadba, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9974–9984.
- [84] B. Neumann, *pers. Mitteilung Universität Bielefeld Röntgenstrukturanalyse* **2013**.
- [85] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag, 5., überarbeitete Auflage, **2007**, S. 266.
- [86] R. Braslau, V. Chaplinski, A. Nilsen, N. Arulsamy, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2433–2442.
- [87] P. Pitliya, R. J. Butcher, A. Karim, P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik, D. Raghavan, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2013**, *69*, 1792–1793.
- [88] W. G. Skene, J. C. Scaiano, G. P. A. Yap, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3536–3542.
- [89] D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6555–6561.
- [90] R. B. Schaller, C. Arnold, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* **1995**, *312*, 95–105.
- [91] R. Bürgin Schaller, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* **1994**, *290*, 295–302.
- [92] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 2.Auflage*, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, **1984**.
- [93] E. Kleinpeter, L. Beyer, *J. prakt. Chem.* **1975**, *317*, 938–942.
- [94] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253.
- [95] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [96] E.-i. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Bd. 1*, John Wiley & Sons, Inc., **2003**, 493–529.
- [97] A. M. DiLauro, W. Seo, S. T. Phillips, *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 7352–7358.
- [98] P. J. Kocienski, *Protecting Groups, 3rd Edition 2005, Bd. 3*, Thieme, **2005**, S. 668.
- [99] P. Roy, Diss., Fakultät für Chemie Universität Bielefeld, **2011**.
- [100] S. Höger, K. Bonrad, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2243–2245.
- [101] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494–2507.

- [102] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075.
- [103] L. Brokmann, „unpublished results“, **2013**.
- [104] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), WILEY-INTERSCIENCE, 4. Aufl., **2003**, S. 97.
- [105] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51–68.
- [106] Q. Liu, Y. Tor, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2571–2572.
- [107] M. Kitamura, M. Yano, N. Tashiro, S. Miyagawa, M. Sando, T. Okauchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 458–462.
- [108] A. Titz, Z. Radic, O. Schwardt, B. Ernst, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2383–2385.
- [109] W. Zhu, D. Ma, *Chem. Commun.* **2004**, 888–889.
- [110] J. Andersen, U. Madsen, F. Björkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, *2005*, 2209–2213.
- [111] G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928–2932.
- [112] R. E. Ludt, G. P. Crowther, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1288–1296.
- [113] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656–2657.
- [114] M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **1956**, *22*, 189–191.
- [115] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [116] C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 373–382.
- [117] D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1975**, *9*, 97–113.
- [118] A. L. J. Beckwith, A. K. Ong, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1975**, *9*, 125–147.
- [119] E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 945–969.
- [120] D. H. Solomon, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5748–5764.
- [121] M. Cuthbertson, E Rizzardo, D. Solomon, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1957–1973.
- [122] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [123] A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329–385.
- [124] M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378–7394.
- [125] G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3871–3877.

- [126] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, **2004**.
- [127] B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2938–2943.
- [128] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- [129] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672.
- [130] J.-F. Lutz, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 189–193.
- [131] A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, M. Kamachi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5695–5701.
- [132] J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8441–8443.
- [133] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake, B. Yamada, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6393–6398.
- [134] K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, T. Fukuda, M. Goto, K. Kobayashi, T. Akaike, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1064–1069.
- [135] P. K. Tsolakis, J. K. Kallitsis, A. Godt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5758–5762.
- [136] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [137] PSS in Intensivkurs, **2011**.
- [138] J. L. Jungnickel, J. W. Forbes, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 938–942.
- [139] D. Argyropoulos, D. Avizonis in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **1996**, S. –.
- [140] H. Kukula, U. Ziener, M. Schöps, A. Godt, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5160–5163.
- [141] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, **2014**, S. 607.
- [142] H. Komber, U. Georgi, B. Voit, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8307–8315.
- [143] P. Lacroix-Desmazes, T. Delair, C. Pichot, B. Boutevin, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3845–3854.
- [144] B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221–1223.
- [145] J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 169–182.
- [146] C. Schmidt, „unpublished results“, **2010**.
- [147] P. H. Toy, T. S. Reger, P. Garibay, J. C. Garno, J. A. Malikayil, G.-y. Liu, K. D. Janda, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 117–124.

-
- [148] H. Zhang, J. Deng, L. Lu, Y. Cai, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9252–9261.
- [149] L. Petton, E. P. C. Mes, H. Van Der Wal, S. Claessens, F. Van Damme, S. Verbrughe, F. E. Du Prez, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4697–4709.
- [150] P. J. M. Stals, T. N. T. Phan, D. Gigmes, T. F. E. Paffen, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 780–791.
- [151] K. Matyjaszewski, W. Braunecker, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*, Elsevier, **2007**.
- [152] L. Polakova, J. Lokaj, P. Holler, L. Starovoytova, M. Pekarek, P. Stepanek, *e-Polymers* **2010**, *065*, 706.
- [153] H. Chen, L. Chen, Z. Hao, X. Fu, Z. Lu, *Journal of Macromolecular Science Part A* **2009**, *46*, 832–836.
- [154] H. Diehl, C. C. Hach, J. C. Bailar in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, S. 196–201.