

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld

PS-*b*-OPPE-*b*-PS
Coil-Rod-Coil-Triblockcopolymer

*Polymere mit Triptyceneinheiten im rod-Segment
sowie einer justierbaren Anzahl polarer funktioneller
Gruppen im coil-Segment*

vorgelegt von
Christian Schmidt

Bielefeld 2010

Erstgutachterin: Frau Prof. Dr. Adelheid Godt

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Jochen Mattay

Für Christina

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2006 bis Oktober 2010 in der Arbeitsgruppe Organische Chemie II unter der Anleitung von Prof. Dr. Adelheid Godt an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt. Bei Frau Godt bedanke ich mich herzlich für das spannende und herausfordernde Thema, für das in mich gesetzte Vertrauen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay bedanke ich mich für die freundliche Übernahme der Tätigkeit als Zweitgutachter.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der Fakultät für Chemie, die diese Arbeit durch das Anfertigen von Analysen oder das Beschaffen von Chemikalien unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich mich bei Gerd Lipinski und Peter Mester für die Durchführung der NMR-Messungen und die Geduld, mit der sie meinen Sonderwünschen in Bezug auf diese Messungen begegnet sind, bedanken.

Desweiteren danke ich der Abteilung für Massenspektrometrie, namentlich Matthias Letzel, Oliver Kollas und Sandra Heitkamp, für die Aufnahme der Massenspektren und für Hilfestellungen bei auftretenden Fragen.

Heike Kosellek und Stefanie Boese danke ich für die Versorgung mit allen gewöhnlichen und ungewöhnlichen Chemikalien, für die vielen schönen Gespräche und die stetige Fürsorge in Bezug auf die Ernährung der Fakultätsmitglieder.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Organische Chemie II danke ich für eine schöne und turbulente Zeit und die freundschaftliche Atmosphäre. Bei Daniela Klein bedanke ich mich für die unzähligen fachlichen und nichtfachlichen Gespräche, das immer vorhandene offene Ohr und die vielen guten Ratschläge. Miriam Schulte danke ich für die harmonische Zusammenarbeit und die Hilfe bei den Unwegbarkeiten des Laboralltages sowie für die "goldenen Hände". Pascal Roy danke ich für die neuen Erkenntnisse über die Welt. Serpil Karacor danke ich für die angenehme Labornachbarschaft. Bei Sascha Rothfeld, Muhammad Sajid und Dhananjaya Sahoo bedanke ich mich für die gute Zeit in der Arbeitsgruppe, die Ausflüge in unbekannte Genußwelten und die vielen anregenden Gespräche.

Den neueren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sandhya Gandra, Luisa Brokmann, Barbara Dettlaff, Ingo Heesemann, Marco Tietz und Thomas Preuße danke ich dafür, die Arbeitsgruppe mit neuen Ideen bereichert, mit Köstlichkeiten versorgt und mit neuen Impulsen erfüllt zu haben.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Organische Chemie I danke ich für die herzliche Aufnahme in ihre Räumlichkeiten, die Versorgung mit Heißgetränken und die Möglichkeit, meinen kulturellen Bildungsstand sowie meinen Wortschatz in schier unglaublichem Maße zu erweitern.

Bei Barbara Dettlaff und Ingo Heesemann bedanke ich mich für das mir entgegen gebrachte Vertrauen, sich für die Anfertigung ihrer Bachelorarbeit in meine Obhut zu begeben. Linda Ebelt danke ich für die Unterstützung im Rahmen eines Forschungspraktikums. Alle drei haben durch ihre Erkenntnisse nicht nur meine Arbeit in großem Umfang bereichert.

Mein besonderer Dank gilt Malte Standera. Ihm danke ich für die großzügige Versorgung mit Literatur, die vielen Diskussionen und die bedingungslose Bereitschaft auch über eine Distanz von über 700 km immer für mich da zu sein.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern Hella und Rainer Schmidt, ohne die ich nicht die Möglichkeit gehabt hätte, mein Studium durchzuführen. Vielen Dank für Eure Unterstützung in allen Belangen!

Mein größter Dank gilt Dir Christina. Ohne Deinen Halt, Deine Unterstützung und Dein Vertrauen hätte ich es nicht bis zu diesem Punkt geschafft. Ich versuche jeden Tag, Dir etwas davon zurückzugeben.

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. Die Ergebnisse einer von mir betreuten Bachelorarbeit (Ingo Heesemann, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, **2008**) flossen in diese Arbeit ein und sind an entsprechender Stelle kenntlich gemacht. Ich habe diese Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Bei der Synthese der Verbindungen erhielt ich Unterstützung von Frau Miriam Schulte, der technischen Angestellten des Arbeitskreises von Prof. Dr. Adelheid Godt.

Bielefeld, den 18.10.2010

Christian Schmidt

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Einleitung | 13 |
| 1.1 | Coil-coil- und rod-coil-Blockcopolymeren | 14 |
| 1.1.1 | Coil-coil-Blockcopolymeren | 14 |
| 1.1.2 | Rod-coil-Blockcopolymeren | 16 |
| 1.1.3 | Coil-rod-coil-Blockcopolymeren mit OPPE-Mittelblock | 20 |
| 1.2 | Chemische und geometrische Mustererkennung auf nanostrukturierten Oberflächen | 22 |
| 2 | Zielsetzung der Arbeit | 25 |
| 3 | Auswahl und Synthese der Monomere | 29 |
| 3.1 | Auswahl eines für die statistische Copolymerisation geeigneten Monomerpaars | 29 |
| 3.2 | Synthese der Monomere | 32 |
| 3.2.1 | Darstellung des Methylester-Monomers | 32 |
| 3.2.2 | Esterenolate - die bessere Alternative für die Herstellung aller Monomere? | 34 |
| 4 | Initiatorsynthese | 43 |
| 4.1 | Synthese des Modellinitiators | 43 |
| 4.2 | Synthese der <i>all</i> - und <i>alt</i> -OPPE-Initiatoren | 46 |
| 4.2.1 | Allgemeine Synthesestrategie | 46 |
| 4.2.2 | Synthese des OPPE-Diinitiators | 48 |
| 4.2.3 | Synthese der TIPS-geschützten <i>all</i> -OPPE-Initiatoren | 49 |
| 4.2.4 | Synthese der TIPS-geschützten <i>alt</i> -OPPE-Initiatoren | 51 |
| 5 | Synthese der Coil-rod-coil-Blockcopolymeren | 57 |
| 5.1 | Radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP) | 57 |
| 5.2 | Modellpolymere mit variierendem Anteil an Methylester-Comonomer | 61 |
| 5.3 | Coil-rod-coil-Blockcopolymeren | 73 |
| 5.3.1 | Verwendung eines Diinitiators | 74 |
| 5.3.2 | Herstellung von rod-coil-Blockcopolymeren und anschließende oxidative Dimerisierung | 77 |
| 5.3.3 | Spaltung der <i>tert</i> -Butylgruppen in Polymeren | 94 |
| 6 | Zusammenfassung | 97 |
| 7 | Summary | 101 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 8 | Experimenteller Teil | 105 |
| 8.1 | Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien | 105 |
| 8.2 | Analytische Methoden | 105 |
| 8.3 | Allgemeine Arbeitsvorschriften | 107 |
| 8.4 | Synthese der Comonomere | 111 |
| 8.4.1 | Darstellung des Methylester-Monomers | 111 |
| 8.4.2 | Darstellung der Comonomere über Lithium-Esterenolate | 113 |
| 8.5 | Synthese des Modellinitiators | 119 |
| 8.6 | Synthese des OPPE-Diinitiators | 121 |
| 8.7 | Synthese der TIPS-geschützten <i>all</i> -OPPE-Initiatoren | 121 |
| 8.8 | Synthese der TIPS-geschützten <i>alt</i> -OPPE-Initiatoren | 125 |
| 8.9 | Ligandensynthese | 131 |
| 8.10 | Synthese der Modellpolymere | 133 |
| 8.11 | Polymere auf <i>all</i> -OPPE-Basis | 136 |
| 8.11.1 | <i>All</i> -OPPE-Blockcopolymere mit einer Wiederholungseinheit . . . | 136 |
| 8.11.2 | <i>All</i> -OPPE-Blockcopolymere mit zwei Wiederholungseinheiten . . | 141 |
| 8.11.3 | <i>All</i> -OPPE-Blockcopolymere mit vier Wiederholungseinheiten . . | 150 |
| 8.12 | Polymere auf <i>alt</i> -OPPE Basis | 153 |
| 8.12.1 | <i>Alt</i> -OPPE-Blockcopolymere mit einer Wiederholungseinheit . . . | 153 |
| 8.12.2 | <i>Alt</i> -OPPE-Blockcopolymere mit zwei Wiederholungseinheiten . . | 159 |
| 9 | Anhang | 163 |

1 Einleitung

Das Leben und Arbeiten mit Kunststoffen kann mittlerweile auf eine Geschichte zurückblicken, die eine Zeitspanne von mehreren tausend Jahren umfasst. So diente ein als Birkenpech bekanntes trockenes Destillat aus Birkenrinde den Menschen der Mittel- und Jungsteinzeit als Universalklebstoff.^[1] Die alten Ägypter nutzten ein aus natürlichen Polysacchariden aufgebautes Polymer namens *Gummi Arabicum* zum Einbalsamieren der Toten und in Form einer wässrigen Lösung mit Rußzusatz als Tinte.^[2] Im Wandel der Zeit passte sich die Nutzung der Kunststoffe immer mehr den Bedürfnissen der Menschen an. Im 17. Jahrhundert brachten Naturforscher und Händler ein aus Baumsäften gewonnenes Material nach Europa, das rasch als *Kautschuk* bzw. *Latex* seine Berühmtheit erlangte. Es sollten jedoch viele Jahre vergehen, bis Charles Goodyear durch einen glücklichen Zufall ein Verfahren erfand, die schwer zu verarbeitende und formunbeständige Masse durch den von ihm entdeckten Vulkanisationsprozess zu veredeln.^[3] Erste Anwendungen des von ihm auf diese Art hergestellten Materials lagen in der Herstellung von Gummihandschuhen und wetterfester Kleidung. Im 19. Jahrhundert nahm die Forschung auf dem Gebiet, das wir heute wohl zurecht als Werkstoffforschung bezeichnen, zu. Die Entwicklung von Meilensteinen wie der Herstellung des Celluloids sowie der Entdeckung von Phenol-Formaldehyd-Harzen und Linoleum markierte den Wendepunkt hin zu einer Forschung, bei der die Eigenschaften der Materialien im Fokus stehen. Eine vollständige Auflistung der allein in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelten Materialien würde deutlich den Rahmen dieser Einleitung sprengen und höchstwahrscheinlich die Belastbarkeit des Lesers strapazieren. Dennoch bleibt zu konstatieren, dass moderne Materialien wie Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol, Nylon[®] und Perlon[®], Plexiglas[®] oder Teflon[®] aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken sind und für viele Menschen eine Erleichterung sowie gänzlich neue Anwendungsmöglichkeiten bewirkt haben.^[4-6] Doch was sind die Forschungsgebiete der Gegenwart und Zukunft auf dem Gebiet der Materialwissenschaften? Hier ist ein deutlicher Trend zu immer komplexeren Materialien ersichtlich, die letztlich alle Teilbereiche der Naturwissenschaft nicht nur für sich, sondern auch in Interaktion miteinander fordern.

1.1 Coil-coil- und rod-coil-Blockcopolymerere

1.1.1 Coil-coil-Blockcopolymerere

Eine dieser hervorstechenden Thematiken unserer Zeit ist die Nutzung von Blockcopolymeren für den Aufbau nanoskaliger Strukturen im Festkörper und in Lösung durch molekulare Selbstorganisation. Eine zugrunde liegende Idee ist die Nutzung der durch Aggregation entstandenen Strukturen als nanolithographische Maske (*Top-down*-Anwendung) oder als Templat zur Synthese organischer und anorganischer Struktur-motive (*Bottom-up*-Anwendung).^[7] Die häufig genutzten coil-coil- (*coil*, engl. Knäuel) Blockcopolymerere bestehen aus zwei oder mehr kovalent miteinander verknüpften, chemisch unterschiedlichen Polymerketten, den sogenannten Blöcken. Die kovalente Verknüpfung zweier miteinander unmischbarer Segmente bewirkt in der Schmelze oder in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Lösekraft für beide Komponenten eine Mikrophasenseparation, bei der sich gleichartige Polymersegmente aneinander lagern. Die kovalente Verknüpfung beider Blöcke führt zu einer Einschränkung in den Packungsmöglichkeiten, was zu den beobachteten geordneten Strukturen führt.^[7–10] Der bei weitem größte Vorteil der Verwendung von Blockcopolymeren liegt in der geringen Größe der durch Selbstaggregation zugänglichen Muster. Diese unterschreitet deutlich die durch Verfahren der traditionellen optischen Lithographie zugänglichen Strukturgrößen, die bei ca. 100 nm eine untere Grenze erreichen.^[7] Muster im Bereich weniger Nanometer sind speziell in der Halbleiterindustrie interessant, die durch die Notwendigkeit der immer weiterführenden Miniaturisierung der Chip-Technologien vor große Herausforderungen gestellt ist. Ein Beispiel für das Unterschreiten dieser Grenze liefern die Arbeiten von Park et al.^[11] Durch Anwendung der *Top-down*-Methode wurde ein coil-coil-Blockcopolymerere aus Polyisopren (oder Polybutadien) und Polystyrol (PS) als Ätzmaske auf einen Halbleiter in einer hexagonalen Anordnung aufgebracht. Die selektive Entfernung eines der beiden Segmente führte zu periodischen Kreisstrukturen in Form von Löchern und Stäben mit Durchmessern von 20 nm und Abständen von 40 nm. Ein weiteres Beispiel liefert das durch Russel beschriebene Copolymerpaar PS und Polymethylmethacrylat (PMMA).^[12] Eine Bestrahlung der erhaltenen Strukturen mit UV-Licht, gefolgt von einer Behandlung mit Essigsäure, bewirkte ein selektives Entfernen der PMMA-Bestandteile und die Entstehung von Poren. Wurden die Molekulargewichte der Copolymerere unter Beibehaltung der Volumenanteile der Segmente geändert, konnten Parameter wie Porengröße und Porenabstand eingestellt werden. Weitere Anwendungsgebiete des Systems PS-*b*-PMMA sind die Generierung von Chrom-Nano-Dots und Chrom-Gold-Schichtstrukturen^[13] sowie die Herstellung von Nanoelektroden-Anordnungen.^[14] Während der *Top-down*-Ansatz zu-

meist für die Herausforderungen der Halbleiterindustrie erprobt wird, ruhen die Hoffnungen des *Bottom-up*-Ansatzes auf der Entwicklung von Materialien für Nanofilter oder Katalysatortechnik.^[7] Interessant sind die Eigenschaften von Blockcopolymer-Mizellen mit Poly(2- oder 4-vinylpyridin)-Segmenten (P2VP bzw. P4VP) für die Generierung von Metall-Nanoclustern und -partikeln. Beschrieben wurden Palladium-,^[15,16] Cobalt-,^[17] Gold-,^[15] Rhodium-^[18] und Platin-Cluster,^[18] die in den PVP-Kern einer Copolymer-Mizelle eingeschlossen und nachfolgend auf ihre Eignung in der Katalyse untersucht wurden. Das zugrunde liegende Synthesekonzept ähnelte sich in allen Fällen. Nach der Herstellung des Blockcopolymers wurde das Metall in Form eines Salzes (z.B. Pd(OAc)₂, HAuCl₄, CoCl₂) oder einer anderen geeigneten metallorganischen Verbindung (Co₂(CO)₈) in die Polymer-Mizelle eingebracht. Anschließend wurde das Wachstum der Cluster durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin, NaBH₄ oder Superhydrid (Li(C₂H₅)₃BH) gestartet. Eine Verbesserung der katalytischen Aktivität der entstandenen Nanopartikel konnte durch Aufbringen auf Aluminiumoxid erreicht werden. Als Beispiel für die katalytische Aktivität solcher Palladium-Cluster ist die selektive Hydrierung als Syntheseschritt bei der Herstellung von Linalool beschrieben, einem Geruchsstoff aus der Klasse der Terpene.^[16] Eine interessante weitere *Bottom-up*-Anwendung zeigten Möller und Mitarbeiter auf, die PS-*b*-P2VP-Blockcopolymeren nutzten, um zunächst Gold-, Palladium- und Platin-Nanocluster im Inneren von Mizellen zu erzeugen und diese dann über eine *Dip-Coating*-Technik auf Substrate zu übertragen.^[19] Die so erhaltenen Strukturen variierten in ihrer Höhe zwischen 1 und 15 nm und wiesen Abstände zwischen 30 und 140 nm auf.

Alle aufgeführten Beispiele verdeutlichen die Nützlichkeit der Anwendung von coil-coil-Blockcopolymeren und der durch sie erzeugbaren Vielfalt an Strukturen. Trotzdem ist der Zahl und Art möglicher funktioneller Strukturen sowie der generellen Anwendungsbreite ein Limit gesetzt,^[20] auch wenn das Anbringen zusätzlicher Blöcke die Anzahl möglicher Muster deutlich erweitert.^[10] Einen Zugang zu ergänzenden Strukturmotiven bieten polymere Materialien mit formverschiedenen Segmenten. Ein Beispiel für derartige Materialien sind die sogenannten rod-coil-Blockcopolymeren (*rod*, engl. Stäbchen).

1.1.2 Rod-coil-Blockcopolymer

Die Verknüpfung eines stäbchenförmigen rod-Segments mit einem knäueförmigen coil-Segment bietet die Möglichkeit, die individuellen Stoff- und Materialeigenschaften zweier sich in ihrer Kettensteifigkeit deutlich unterscheidender Komponenten in einem Copolymer zu vereinen. Betrachtet man das rod-Segment genauer, so handelt es sich dabei um ein rigides Gebilde, das durch eine charakteristische Persistenzlänge beschrieben werden kann und bei dem der Abstand zwischen Kettenanfang und Kettenende linear mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten wächst.^[8] Bei der Untersuchung von Lösungen und Schmelzen derartiger Oligo- und Polymere wurde schnell die Eigenschaft der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen erkannt, die diese Verbindungen für technische Anwendungen, beispielsweise im Bereich der *Liquid-Crystal-Display*- (LCD) Technologie, interessant macht.^[21] Innerhalb der flüssigkristallinen Phasen sind die Moleküle in bestimmten Teilbereichen mit ihren Längsachsen annähernd parallel zueinander angeordnet.^[8,21] Beispiele für derartige stäbchenförmige Segmente sind Poly-(*para*-phenylene) (PPPs),^[22,23] Poly(*para*-phenylenethinylene) (PPEs),^[24] Poly(*para*-phenylvinylene) (PPVs),^[25] Polyfluorene (PFs)^[25] und oligomere Mesogene und Peptide, die aufgrund supramolekularer Wechselwirkungen zur Ausbildung stäbchenförmiger Überstrukturen imstande sind.^[8] Durch die Kombination der rod-Segmente mit unterschiedlichen coil-Segmenten ist ein Zugang zu weiteren Strukturmotiven wie Mizell- und Vesikelstrukturen möglich (Abbildung 1.1).^[20] Diese

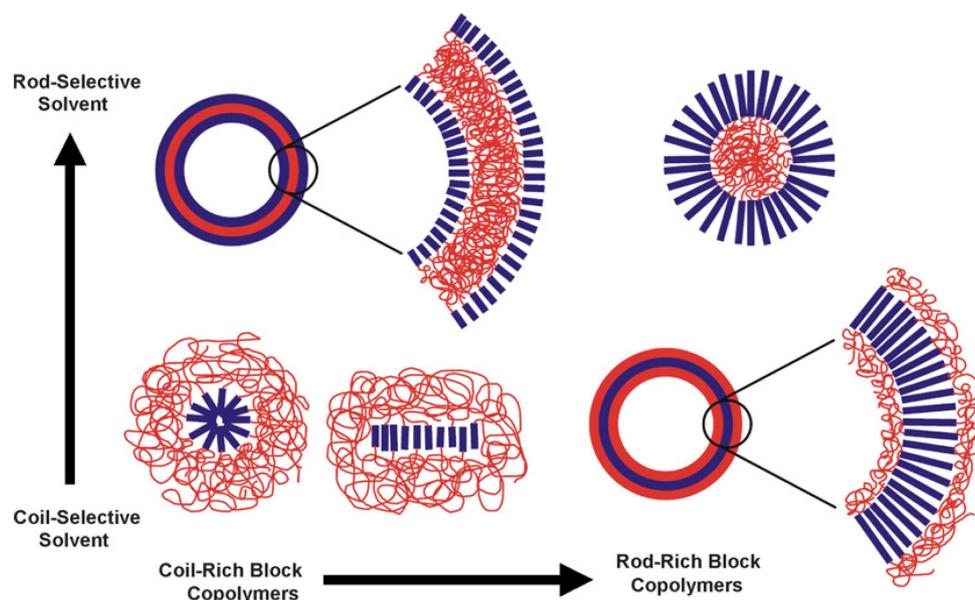


Abb. 1.1: Mögliche Strukturen von rod-coil-Blockcopolymeren in Lösung in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung und der Wahl des Lösungsmittels. Abbildung übernommen von Segalman.^[20]

erweitern die möglichen Anwendungsgebiete von Blockcopolymeren hin zu Bausteinen für die organische Elektronik, in biologischen Anwendungen (*Drug-Delivery Systeme*) sowie auf dem Gebiet der Verbundharze.^[20] Die Form der gebildeten Struktur wird dabei durch den Volumenanteil der jeweiligen Segmente im Blockcopolymer, durch die Interaktion der beiden Segmente untereinander und durch die Wahl eines Segment-spezifischen Lösungsmittels bestimmt.^[8,20,26] Zur Verdeutlichung dient das Beispiel eines rod-coil-Blockcopolymeren mit einem hohen Volumenanteil an flexiblem coil-Segment. In einem für diesen Teil selektiven Lösungsmittel entsteht eine Mizelle, bei der die stäbchenförmigen Moleküle im Inneren angeordnet sind. Die Knäuelketten befinden sich auf der Oberfläche. Wird das Lösungsmittel gegen ein rod-selektives ausgetauscht, so erfolgt eine Vesikelbildung mit rod-Segmenten im Inneren des Vesikels sowie auf der Vesikeloberfläche. Zusätzlich zu der in diesem Beispiel genannten Mizellstruktur ist auch eine durch Williams und Fredrickson vorhergesagte Hockey puck Struktur möglich.^[27] Diese wurde unter anderem bei dem rod-coil-Blockcopolymer Oligo(*p*-benzamid)-*b*-Polyethylenglycol (**1**) nachgewiesen.^[28] Werden die Volumenanteile der Segmente hin zu einem Blockcopolymer mit hohem rod-Anteil verändert, so erfolgt eine Inversion der Segmentanordnung innerhalb der Strukturen.

Im Zuge der zunehmenden Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der rod-coil-Blockcopolymerer hat sich eine Einteilung der Verbindungen in drei verschiedene Klassen nach dem strukturellen Aufbau des rod-Segments etabliert (Abb. 1.2).^[8,20] Das rod-Segment der ersten und wahrscheinlich ältesten Klasse von rod-coil-Blockcopolymeren erhält ihre stäbchenförmige Ausrichtung durch die Ausbildung helikaler Strukturen wie beispielsweise der α -Helixstruktur.^[26] Diese Struktur ist aus der Strukturchemie der Peptide und Biomoleküle bekannt. Beispiele für aus helikalen Strukturen aufgebaute Blockcopolymerer sind das durch Gallot beschriebene Blockcopolymer Poly(*N*-carbobenzoxy-L-lysin)-*b*-PS (**2**),^[29] das von Klok untersuchte Blockcopolymer Poly(γ -benzyl-L-glutamat)-*b*-PS (**3**)^[30] sowie das in den Arbeiten von Ober und Thomas beschriebene Blockcopolymer Polyhexylisocyanat-*b*-PS (**4**).^[31] Die zweite Klasse der rod-coil-Blockcopolymerer beinhaltet Verbindungen, deren stäbchenförmiges Segment aus einem nicht vollständig durchkonjugierten Mesogen¹ aufgebaut ist. Hier kommen Oligomere zum Einsatz, die aus durch Esterfunktionen verbrückten Benzol- oder Biphenyleinheiten bestehen.^[8,32] Eng verbunden mit dieser Verbindungsklasse sind die Namen Stupp und Lee. Stupp beschrieb in seinen Arbeiten das Copolymer **5** mit Polyisopren^[33,34] und das ABC-Triblockcopolymer **6** mit Oligo-

¹Nach IUPAC wird eine Gruppe als Mesogen bezeichnet, wenn sie eine ausreichende Anisotropie der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen aufweist, die zur Ausbildung von flüssigkristallinen Mesophasen beiträgt.

isopren und Oligostyrol als flexiblen coil-Segmenten.^[35] Im Falle des Blockcopolymeren **5** führte eine Veränderung der Kettenlänge der coil-Komponente zu Polymeren mit unterschiedlichen rod-Volumenanteilen, die sich signifikant in ihren durch Aggregation und Tempern erhaltenen Überstrukturen unterschieden.^[34] Die Morphologie der Block-

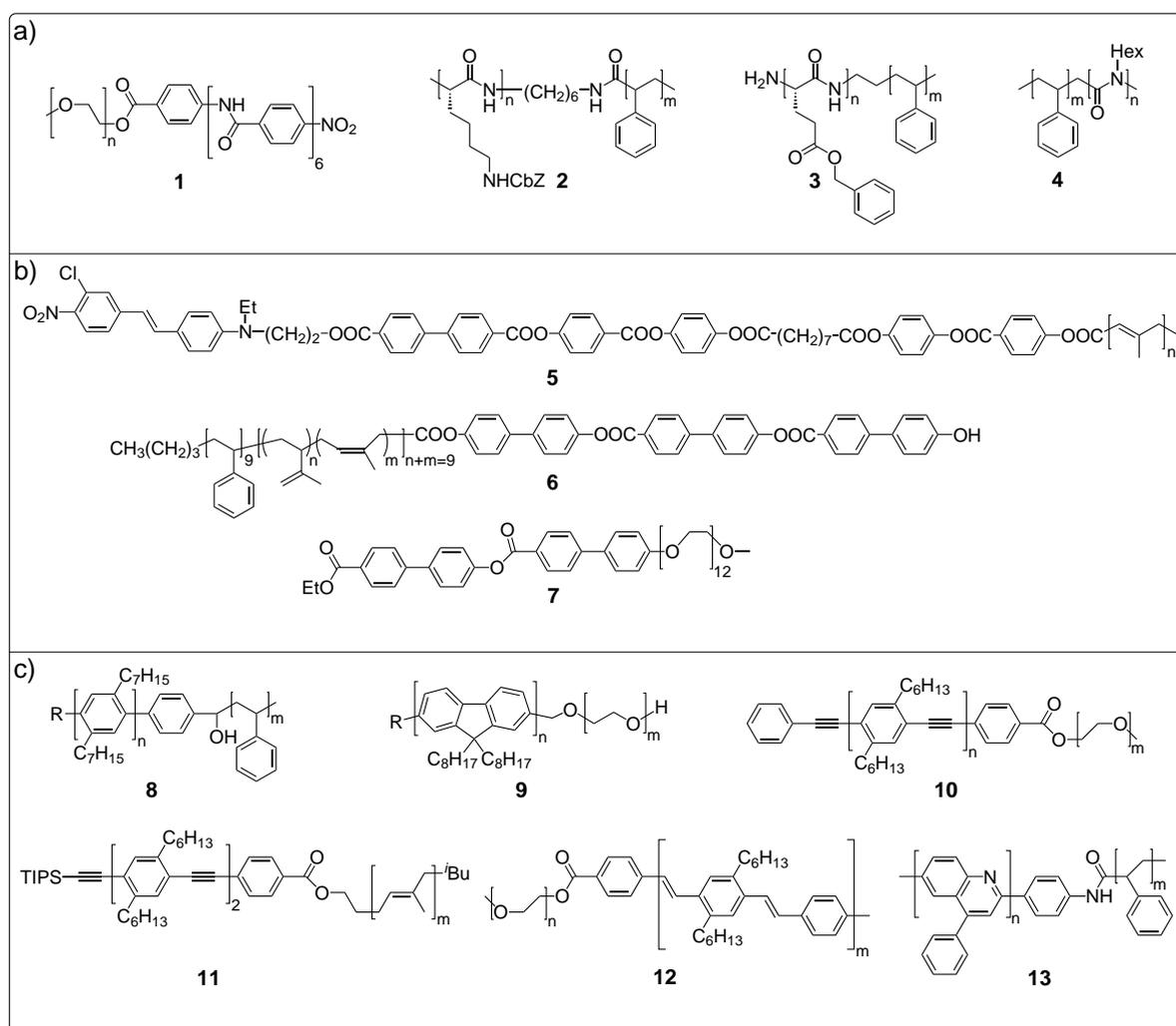


Abb. 1.2: Anhand der Struktur des rod-Segments unterscheidbare Klassen von rod-coil-Blockcopolymeren. a) rod-coil-Blockcopolymere mit helikalem rod-Segment; b) rod-coil-Blockcopolymere mit mesogenem rod-Segment; c) rod-coil-Blockcopolymere mit konjugiertem rod-Segment.

copolymeren variierte von alternierenden Streifen rod- und coil-reicher Domänen hin zu einer Anordnung der rod-Segmente in einer hexagonalen Gerüststruktur bei sinkendem rod-Anteil. Die durch Lee beschriebenen Systeme **7** basieren auf mesogenen rod-Segmenten und flexiblen Polyethylenoxid (PEO)- oder Polypropylenoxid (PPO)-Segmenten.^[36,37] Seine Arbeiten belegen ebenfalls einen Zusammenhang der Art der Überstruktur mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten des coil-Segments.^[38,39] Die dritte und, legt man die Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema zugrun-

de, momentan wahrscheinlich wichtigste Klasse der rod-coil-Blockcopolymer weist konjugierte Systeme als rod-Segmente auf. Jenekhe zeigte, dass die Einbettung eines konjugierten Systems in die supramolekulare Struktur eines Blockcopolymer einen großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften des konjugierten Systems hat.^[40] Dieser Befund war wegweisend für die Erkenntnis, dass die Manipulation der supramolekularen Strukturen in konjugierten rod-Molekülen der Schlüssel zum Justieren optophysikalischer Eigenschaften in neuartigen Molekülmaterialien ist.^[8] Einige Beispiele für die Verknüpfung rigider konjugierter Segmente mit flexiblen coil-Segmenten wurden durch Müllen et al. beschrieben. Ihre Arbeiten befassten sich mit der Verknüpfung eines Oligo-*p*-phenylens mit PEO- und PS-Segmenten,^[41] mit der Herstellung des Blockcopolymer Oligofluoren-*b*-PEO (**9**) und der Synthese von Blockcopolymer Oligo(*para*-phenylenethinyl)-*b*-PEO (**10**).^[42,43] Untersuchungen an OPP-Copolymer **8** und Oligofluoren-Copolymer **9** ergaben, dass in beiden Fällen die Anwesenheit der coil-Komponente einen Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften hat. Weiterführende rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen an einem zu Blockcopolymer **10** vergleichbaren OPPE-Blockcopolymer mit einem Polydimethylsiloxan-Segment (PDMS) zeigten die Ausbildung mikrofibrillärer Stränge mit einem Durchmesser von 15 nm und einer Höhe von 1.5 nm. Der experimentelle Befund war konsistent mit ergänzend durchgeführten molekulardynamischen Berechnungen für den Fall einer Aggregation von drei Blockcopolymer-Molekülen.^[44] Ein zweites Beispiel für ein OPPE-Blockcopolymer wurde durch Godt et al. beschrieben.^[45] Durch Veresterung eines endständig mit einer Carboxylfunktion ausgestatteten OPPE-Segments mit durch anionische Polymerisation hergestelltem Polyisopren wurde rod-coil-Blockcopolymer OPPE-*b*-Polyisopren (**11**) erhalten, das nachfolgend zur Herstellung eines coil-rod-coil-Blockcopolymer genutzt wurde. Bei der Verknüpfung beider Segmente gelang es trotz des Einsatzes des Polyisoprens im Überschuss nicht, einen vollständigen Umsatz bei der Veresterung der Segmente zu erzielen. Yu et al. beschrieben eine Syntheseroute für die Herstellung eines Blockcopolymer OPPV-*b*-PEO (**12**), das erstaunliche Aggregationseigenschaften zeigte.^[46] Durch *Drop-Cast*-Präparation von **12** auf Glimmer und TEM-Netze wurden zylindrische Mizellen erhalten, die einen Durchmesser von 8-10 nm und eine Länge von mehreren Mikrometern aufwiesen. Das letzte Beispiel für konjugierte rod-Systeme sind die rigiden Poly(phenylquinolin)e (PPQ). Jenekhe et al. berichteten, dass rod-coil-Blockcopolymer PPQ-*b*-PS (**13**) eine Tendenz zur Ausbildung von Mizellen aufweist.^[47,48] Wurde das Copolymer um einen weiteren Block erweitert, so aggregierten die PPQ-*b*-PS-*b*-PPQ rod-coil-rod-Blockcopolymer zu Vesikeln, bei denen die Innen- und Außenseite mit rod-Segmenten belegt war.

1.1.3 Coil-rod-coil-Blockcopolymer mit OPPE-Mittelblock

Betrachtet man aus der Klasse der konjugierten rod-coil-Blockcopolymer die Makromoleküle mit PPPE- bzw. OPPE-Segmenten genauer, so zeigt sich, dass speziell Triblockcopolymer mit konjugiertem OPPE-Mittelblock und flexiblem coil-Segmenten ein eher exotisches Dasein fristen. Das erste von wenigen Beispielen eines solchen Copolymer wurde durch Godt et al. beschrieben (Abb. 1.3).^[45]

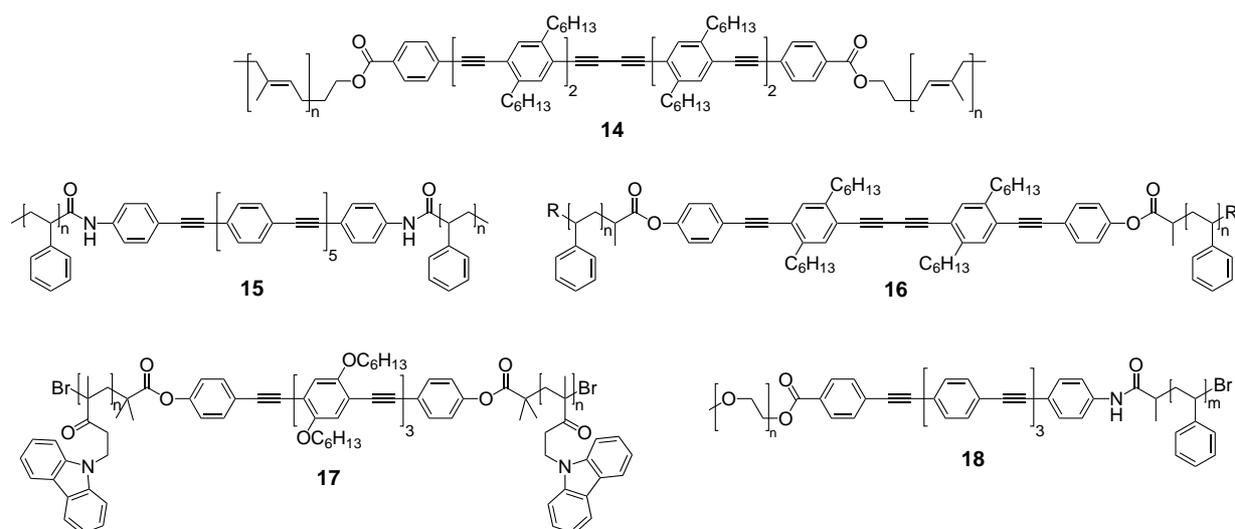


Abb. 1.3: Literaturbekannte coil-rod-coil-Blockcopolymer mit monodispersen OPPE-Mittelblock.

Zur Herstellung des Triblockcopolymer wurde ein durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe aus Polymer 11 (Kapitel 1.1.2) erhaltenes Alkynylpolymer durch oxidative Alkindimerisierung in coil-rod-coil-Blockcopolymer 14 überführt. Die Abtrennung von Triblockcopolymer 14 von überschüssigem Polyisopren aus der rod-coil-Diblockcopolymer-Synthese misslang auch auf dieser Stufe. Eine zu den Arbeiten von Godt ähnliche Synthesestrategie wählten Li und Wang für die Synthese von Triblockcopolymer PS-*b*-OPPE-*b*-PS (15), das den bis dato längsten monodispersen OPPE-Block aufweist.^[49] Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften des Blockcopolymer in Lösung ergaben, dass die Zugabe von Methanol zu Lösungen von Blockcopolymer 15 in Toluol zu einer leichten Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 8 nm führt. Ferner wurde die Ausbildung einer Aggregationsbande bei 410 nm beobachtet. Dieser Befund war vergleichbar mit ähnlichen Beobachtungen an reinen PPPE-Polymeren.^[50] Ein Austausch des Toluols gegen Tetrachlorethan (TCE) ergab bei Zugabe von Methanol zur TCE-Lösung gänzlich andere Ergebnisse.^[51] Während eine Lösung von Copolymer 15 in TCE ein Absorptionsmaximum bei 368 nm zeigt, bewirkt eine Zugabe von Methanol einen sehr deutlichen Blaushift um 36 nm auf 332 nm.

Zusätzlich durchgeführte *Small Angle Neutron Scattering* Experimente (SANS) zeigten, dass die Beobachtungen auf die Ausbildung unterschiedlicher Mizellgrößen in den jeweiligen Solventien und eine damit einhergehende unterschiedliche Tendenz zu π - π -Wechselwirkungen innerhalb der Aggregate zurückzuführen sind. Kallitsis et al. stellten einen alternativen Ansatz zur Verknüpfung zweier vorgefertigter Segmente vor.^[52] Ausgehend von einem OPPE-Diinitiator wurde PS-*b*-OPPE-*b*-PS Blockcopolymer (**16**) durch radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP)^[53,54] von Styrol erhalten. In mehreren Experimenten, bei denen der Katalysatorkomplex und die initiiierende Einheit variiert wurden, konnten Polymere mit mono- und multimodalen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Die gleiche Vorgehensweise nutzten Huang et al. zur Synthese des coil-rod-coil-Blockcopolymer **17** mit Poly-[2-(carbazol-9-yl)ethylmethacrylat] (PCzEMA) als coil-Segment.^[55] Zum Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften wurden zusätzlich sogenannte *grafted-from*-Varianten des Polymers synthetisiert. Bei diesen Polymeren wurden ein oder zwei coil-Segmente mit der zentralen Phenyleneinheit des OPPE-Mittelblocks verknüpft. Diese Strukturvariation bewirkt eine deutliche Reduzierung der π - π -Wechselwirkungen im Vergleich zu Copolymer **17**. Bai und Mitarbeiter kombinierten beide zuvor beschriebene Wege zur Herstellung eines amphiphilen ABC-Triblockcopolymer PEO-*b*-OPPE-*b*-PS (**18**).^[56] Die Synthese erfolgte durch Verknüpfung des PEO-Segments mit dem OPPE-Segment über eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion und anschließender ATRP von Styrol ausgehend von dem erhaltenen Makroinitiator.

Alle vorgestellten Beispiele für coil-rod-coil-Blockcopolymer auf OPPE Basis zeigen leider nur wenig strukturelle Vielfalt im Bereich der rod- und coil-Segmente. Für ein Projekt zur molekularen Erkennung von nanostrukturierten Oberflächen durch coil-rod-coil-Blockcopolymer an der Universität Bielefeld waren strukturelle Merkmale gefordert, die bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht beschrieben worden sind. Die Beschreibung des Projekts sowie eine detaillierte Betrachtung notwendiger Komponenten eines Modellsystems erfolgt im folgenden Kapitel.

1.2 Chemische und geometrische Mustererkennung auf nanostrukturierten Oberflächen

Wie passen Begriffe wie molekulare Erkennung und die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen rod-coil-Blockcopolymeren und Selbstaggregation bzw. -organisation zusammen? Im weiten Sinne kann man die Erkennung von spezifischen chemischen Mustern auf einer Oberfläche durch ein Makromolekül als Spezialfall der Selbstorganisation betrachten. Im Rahmen eines DFG-Projektes an der Universität Bielefeld wird genau dieser Spezialfall untersucht. Das Teilprojekt A6 des Sonderforschungsbereiches 613 befasst sich mit der chemischen und geometrischen Mustererkennung auf nanostrukturierten Oberflächen durch coil-rod-coil-Blockcopolymeren (Abbildung 1.4). Ziel ist es, ein Modellsystem zu schaffen, bei dem eine in polare und unpolare Teilbereiche eingeteilte Oberfläche durch Polymere mit auf diesen Unterschied ansprechenden Gruppen und geeigneter Molekülgeometrie erkannt wird. Die zugrunde lie-

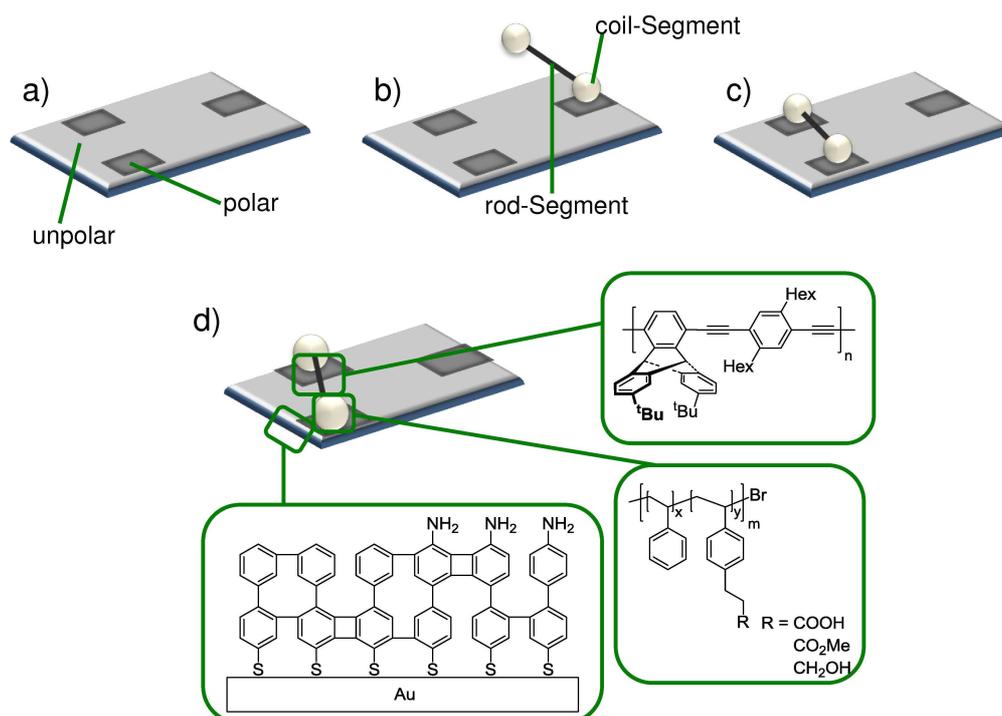


Abb. 1.4: Ein Modellsystem zur molekularen Erkennung von Oberflächen durch coil-rod-coil-Blockcopolymeren. a) Nanostrukturierte Oberfläche; b) Chemische Mustererkennung durch das coil-Segment des Copolymers; c) Chemische und geometrische Mustererkennung der Oberfläche; d) Molekularer Aufbau des Modellsystems.

gende Idee des Projekts basiert auf dem fundamentalen Interesse, die komplexen Zusammenhänge der Selektivität und Mustererkennung durch biologische Makromoleküle besser verstehen zu können. In theoretischen Ansätzen wird dazu ein komplexes

biologisches Makromolekül vereinfacht durch Kettenmoleküle mit hydrophilen und hydrophoben Segmenten beschrieben und deren Interaktion mit Ober- oder Grenzflächen simuliert.^[57–59] Das geplante Modellsystem versetzt uns in die Lage, die für die molekulare Erkennung maßgeblichen Faktoren der chemischen und geometrischen Mustererkennung nun auch experimentell simulieren zu können. Die dazu notwendigen Bestandteile des Modellsystems sind eine nanostrukturierte Oberfläche und ein coil-rod-coil-Blockcopolymer. Die Modelloberfläche weist nicht periodisch angeordnete polare und unpolare Teilbereiche auf (Abb. 1.4a). Die polaren Teilbereiche sollen durch das coil-Segment der coil-rod-coil-Blockcopolymer selektiv adressiert werden, ein Vorgang, der der chemischen Mustererkennung entspricht (Abb. 1.4b). Ist nun in einem Abstand, der durch die Länge des rod-Segments vorgegeben wird, keine Adsorption an einen weiteren polaren Bereich möglich, so misslingt die geometrische Mustererkennung und eine Desorption sollte erfolgen. Der ideale Prozess der Fehlerkorrektur durch Desorption und erneuter Adsorption kann so lange fortgesetzt werden, bis es zur Adsorption in einem Oberflächenbereich kommt, der zwei polare Areale in dem durch die Länge des rod-Segments vorgegebenen Abstand aufweist (Abb. 1.4c). In diesem Fall erfolgt zusätzlich zur chemischen Mustererkennung auch die geometrische Mustererkennung.

Zur praktischen Umsetzung des Projektes sind mehrere Komponenten notwendig. Der für die chemische Mustererkennung zuständige Knäuelteil weist polare Gruppen wie beispielsweise Carboxyl-, Ester- oder OH-Gruppen auf, die eine Interaktion mit der Oberfläche durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder Salzbrücken ermöglichen. Für die Experimente zur chemischen Selektivität muss das coil-Segment einige strenge Kriterien erfüllen. Die polaren Gruppen sollten innerhalb eines Polymerknäules mit enger Molekulargewichtsverteilung statistisch verteilt sein. Zur Feinjustierung der Affinität zwischen Oberfläche und Polymer muss die Zahl und Art der funktionellen Gruppen stufenlos variierbar sein, ohne den Polymerisationsgrad des Copolymers zu verändern. Dieser Aspekt ist ein kritischer Punkt, da eine Reversibilität der Adsorption und damit die Möglichkeit der Fehlerkorrektur nur gegeben ist, wenn die Bindung zur Oberfläche nicht zu stark ist. Strukturell besteht das coil-Segment aus einem statistischen Copolymer aus Styrol und funktionalisierten Styrolderivaten, deren Herstellung und Polymerisation ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist. Das rod-Segment der coil-rod-coil-Blockcopolymer dient der geometrischen Mustererkennung. Es geht im Idealfall keine oder nur geringfügige Wechselwirkungen mit den beiden unterschiedlichen Oberflächenarealen ein und sollte monodispers in verschiedenen Längen zugänglich sein. Um eine Aggregation der Blockcopolymer zu Polymerbündeln zu verhindern und eine Detektion der Polymere mit bildgebenden Methoden

wie Rasterkraftmikroskopie (AFM) zu vereinfachen, weist das rod-Segment raumerfüllende Seitengruppen auf. Diese verbessern zusätzlich die Löslichkeit in organischen Solventien. Ein wesentliches Strukturmerkmal ist das aus den Arbeiten von Swager bekannte Iptycyl-Strukturmotiv.^[60,61] Die Entwicklung geeigneter Triptycylbausteine und deren Einbau in ein OPPE-Segment war Gegenstand einer eigenständigen, von Daniela Maag verfassten Dissertation an der Universität Bielefeld.^[62,63] Die dritte und letzte Komponente ist die nanostrukturierte Oberfläche, die eine nicht periodische Anordnung von polaren und unpolaren Teilbereichen aufweist. Die praktische Verwirklichung dieses Teilbereichs lag in den Händen unseres Kooperationspartners aus dem Arbeitsbereich „Supramolekulare Systeme, Oberflächen und Cluster“ der Fakultät für Physik an der Universität Bielefeld und wird in dieser Arbeit nur an dieser Stelle Erwähnung finden. Die Herstellung der benötigten Muster erfolgt durch die Verwendung von *Self-Assembled-Monolayern* (SAMs) aus Biphenylthiolen und Nitrobiphenylthiolen, die einem stufenweisen Austauschprozess der chemischen Lithographie unterworfen werden.^[64] Zur Zeit sind durch das Verfahren leider nur periodische Kreisstrukturen mit einem Durchmesser von ca. 2 μm möglich, jedoch zeigen Arbeiten auf einem artverwandten Gebiet, dass durch die Wahl der Bestrahlungsquelle die Größe der Strukturen auf ca. 30 nm verringert werden kann.^[65] Diese Abstände entsprechen zwar noch nicht den durch rod-Segmente derzeit erreichbaren Längen von ca. 10-15 nm, jedoch ist die Tendenz zur Miniaturisierung deutlich erkennbar.

2 Zielsetzung der Arbeit

Die Untersuchung supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und strukturierten Oberflächen ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis biologischer und werkstoffwissenschaftlicher Vorgänge.^[66] Im Rahmen eines Forschungsprojekts zur chemischen und geometrischen Mustererkennung nanostrukturierter Oberflächen durch coil-rod-coil-Blockcopolymere will die vorliegende Dissertation einen Beitrag leisten. Das Ziel der Arbeit lag in der Entwicklung einer Synthesestrategie zur Herstellung der notwendigen coil-rod-coil-Blockcopolymere mit speziell auf das Modellsystem zugeschnittenen Eigenschaften. Das rod-Segment musste monodispers zugänglich sein und im Idealfall mehrere Triptycylenethinylen-Untereinheiten aufweisen.

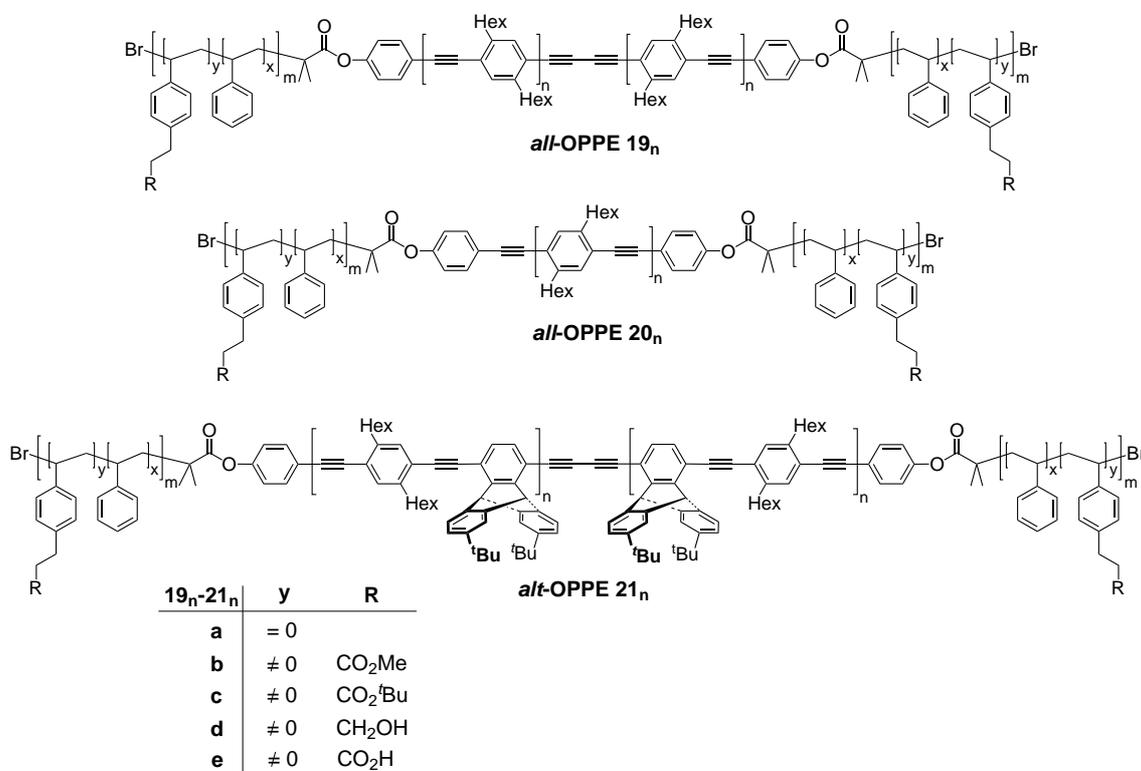


Abb. 2.1: Zielverbindungen dieser Arbeit mit monodispersem OPPE-Mittelblock und polaren funktionellen Gruppen in den coil-Segmenten. Eine in Klammern gesetzte Angabe **y** gibt den Anteil des Comonomers in der Reaktionsmischung wieder. Eine zweite Angabe **z** beschreibt den bei der ATRP verwendeten Liganden und, falls notwendig, die spezielle Polymerisationsmethode. Ein Beispiel zur Verdeutlichung. Die Verbindungsnummer **19₂b(25)**(PMDETA) bezeichnet ein coil-rod-coil-Blockcopolymer mit einem *all*-OPPE-rod-Segment und zwei Wiederholungseinheiten sowie einem Anteil von 25% an Methylster-Monomer **22** in der Reaktionsmischung. Die ATRP wurde mit PMDETA als Ligand durchgeführt.

Dieses spezielle Strukturmotiv sollte in Experimenten zur chemischen und geometrischen Mustererkennung zu einer Verbesserung der Detektion mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) beitragen und eine Aggregation mehrerer Polymermoleküle zu Polymer-

bündeln weitestgehend verhindern.^[62,66] Die besondere Herausforderung lag in der angestrebten Länge des rod-Segments in einem Längenbereich von ca. 10 - 20 nm. Blockcopolymere mit Triptycylen-Untereinheiten sind in der Literatur gänzlich unbekannt und das längste beschriebene OPPE-Blockcopolymer-System weist eine Länge von ca. 5 nm auf.^[49] Die coil-Segmente der coil-rod-coil-Blockcopolymere sollten unterschiedliche polare funktionelle Gruppen aufweisen, die statistisch innerhalb des Polymerknäuels verteilt sind. Im Zuge der notwendigen Feinjustierbarkeit der Affinität zwischen Polymerknäuel und Oberfläche musste eine stufenlose Variierbarkeit der Zahl und Art der funktionellen Gruppen gegeben sein. Abbildung 2.1 zeigt verschiedene *all*-OPPE-Triblockcopolymere **19_n** und **20_n** sowie analoge *alt*-OPPE-Verbindungen **21_n** als potentielle Zielverbindungen dieser Arbeit.

Die synthetische Umsetzung des Projekts gliederte sich in die folgenden unterschiedlichen Teilbereiche. Der erste Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Auswahl und Synthese polar funktionalisierter Monomere, die für eine kontrollierte radikalische Copolymerisation mit Styrol geeignet sind (Abb. 2.2). Aufbauend auf den Ergebnissen

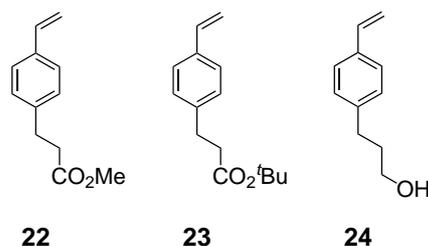


Abb. 2.2: Funktionalisierte Monomere mit einem Styrol-Grundgerüst für die statistische Copolymerisation mit Styrol.

meiner Diplomarbeit^[67] galt es die bestehende Syntheseroute zur Herstellung des Methyl ester-Monomers **22** zu verbessern und eine neue Syntheseroute zur Herstellung des *tert*-Butylester-Monomers **23** und des Hydroxy-funktionalisierten Monomers **24** zu entwickeln.

Der zweite Teilbereich sah die Herstellung des vollständigen rod-Segments oder geeigneter Vorläufermoleküle vor. Diese sollten mit einer speziellen Einheit ausgestattet werden, die in der Lage ist, eine *radikalische Atom Transfer Polymerisation* (ATRP)^[68–73] zu initiieren. Als Initiatormoleküle wurden die in Abbildung 2.3 gezeigten Verbindungen **25_n**, **26_n** und **27_n** ausgewählt. Eine ergänzend synthetisierte Modellverbindung **28** sollte der Erprobung geeigneter Polymerisationsbedingungen und Studien zum statistischen Einbau der Comonomere dienen.

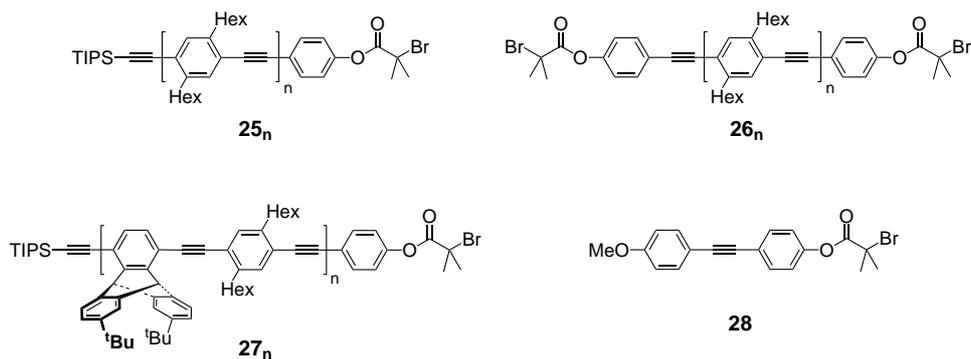


Abb. 2.3: *all*- und *alt*-OPPE-rod-Segmente mit ein oder zwei Initiatoreinheiten für die radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP).

Der letzte Teilbereich der Arbeit befasste sich mit dem ATRP-Prozess und der spezifischen Modifizierungen der erhaltenen Polymere. Zur Herstellung der Zielverbindungen sollten ausgehend von den Initiatoren **25_n** und **27_n** rod-coil-Blockcopolymere als Zwischenstufen hergestellt werden. Nach erfolgter Polymerisation kann die endständige geschützte Alkinfunktion der rod-coil-Blockcopolymere freigesetzt und die erhaltenen Alkine durch oxidative Dimerisierung in die coil-rod-coil-Blockcopolymere **19_n** und **21_n** überführt werden, was mit einer Verdoppelung der Länge des rod-Segments einhergeht. Als Alternative können ausgehend von den Diinitiatoren **26_n** direkt die coil-rod-coil-Blockcopolymere **20_n** durch ATRP hergestellt werden. Bei beiden Syntheserouten ermöglicht die Spaltung der *tert*-Butylestergruppen der coil-rod-coil-Blockcopolymere **19_nc**, **20_nc** und **21_nc** den Zugang zu Polymeren mit freier Carboxylfunktion.

3 Auswahl und Synthese der Monomere

Das coil-Segment ist der Teil des coil-rod-coil-Blockcopolymers, der der chemischen Mustererkennung der nanostrukturierten Oberfläche dient und selektiv an polare Areale adsorbieren soll. Eine Grundvoraussetzung für die Experimente zur chemischen Mustererkennung ist die Reversibilität der Adsorption. Diese Bedingung macht die Feinjustierung der Affinität zwischen der Oberfläche und dem adsorbierenden Molekülteil zwingend erforderlich^[66] und kann durch die Variierung der Zahl und Art der funktionellen Gruppen im Knäuel-Segment des Polymers erreicht werden. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die Anzahl der funktionellen Gruppen zwar stufenlos verstellbar sein muss, jedoch die Anzahl der Wiederholungseinheiten und die räumliche Ausdehnung des Polymers möglichst nicht verändert werden darf. Synthetisch kann dieser Aspekt durch eine statistische Copolymerisation erfüllt werden, bei der der Anteil des eingebauten polaren Comonomers durch das Verhältnis von polarem zu unpolarem Comonomer in der Reaktionsmischung bestimmt wird.

3.1 Auswahl eines für die statistische Copolymerisation geeigneten Monomerpaares

Die im vorherigen Abschnitt genannten Aspekte schränken die Wahl der Polymerisationstechnik und die Wahl geeigneter Monomere deutlich ein. Die mangelnde Toleranz gegenüber verschiedenen polaren funktionellen Gruppen schloss die Verwendung ionischer Polymerisationstechniken frühzeitig aus.^[67] Am geeignetsten erschienen die radikalische Polymerisation, die neben der notwendigen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auch weniger anfällig gegenüber Verunreinigungen ist. Ein zusätzlicher Vorteil lag in der Vielzahl tabellierter Daten über in Copolymerisationen verwendete Comonomerpaare, die eine Auswahl der für unsere Zwecke geeigneten Monomere deutlich vereinfachte.^[74] Trotz aller Vorteile bietet die konventionelle radikalische Polymerisation leider nur unzureichend Kontrolle über den Polymerisationsgrad, das Molekulargewicht und die Polydispersität (PDI). Abhilfe versprach die Anwendung moderner kontrollierter radikalischer Polymerisationstechniken wie die *radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP)*,^[53,54,68,72] die *Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (NMP)*^[75–77] oder der *Radical Addition Fragmentation Transfer Prozess (RAFT)*,^[78–80] die verschiedene Zugänge zu wohldefinierten Polymermaterialien bieten. Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit der benötigten Initiatoren und Katalysatoren fiel unsere Wahl auf die ATRP, deren genauer Mechanismus in Kapitel 5.1 erläutert wird. Eine statistische radikalische Copolymerisation mit zufälligem Einbau zweier Monomere ist gegeben, wenn die Wahrscheinlichkeit für den Einbau beider

Comonomere in die wachsende Kette zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation gleich groß ist. Mathematisch wird diese Wahrscheinlichkeit durch die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 (Gl. 3.7) ausgedrückt, deren Herleitung in den folgenden Gleichungen erfolgt:^[6]



Ein gebildetes Radikal M_1^\bullet (Gl. 3.1) kann in der Folge mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{11} an ein Monomer M_1 derselben Art oder mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} an ein Comonomer M_2 addieren (Gl. 3.2). Im ersten Fall spricht man von einer Homopropagation, im zweiten Fall von einer Kreuzpropagation. Folglich nimmt in den Reaktionen 3.1 und 3.3 die Konzentration an Monomer M_1 und in den Reaktionen 3.2 und 3.4 die Konzentration an Monomer M_2 ab. Daraus ergeben sich für beide Comonomere folgende Geschwindigkeitsgesetze:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] \quad (3.6)$$

Division der Gleichungen (3.5) und (3.6) durcheinander führt zu einem Ausdruck, mit dem das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen beide Comonomere in das Polymer eingebaut werden, beschrieben wird. Dieser Ausdruck ist gleichbedeutend mit der Copolymerzusammensetzung. Unter Annahme einer *steady-state*-Konzentration der Radikale M_1^\bullet und M_2^\bullet sind die Geschwindigkeiten der Kreuzpropagationen gleich. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , die definiert sind als

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.7)$$

durch Umformung die Copolymerisationsgleichung, die die Zusammensetzung des Copolymers beschreibt:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (3.8)$$

Welche Informationen kann man aus den Parametern r_1 und r_2 gewinnen? Ist r_1 größer als 1 bedeutet dies eine bevorzugte Addition des Radikals M_1^\bullet an Monomer M_1 gegenüber Comonomer M_2 , da die Geschwindigkeitskonstante der Homopropagation

3.1 Auswahl eines für die statistische Copolymerisation geeigneten Monomerpaares

größer ist. Ein r_1 -Wert kleiner als 1 zeigt eine bevorzugte Addition an Comonomer M_2 an. Für unser Ziel sollten sowohl r_1 als auch r_2 den Wert 1 aufweisen. Dieser Wert ist gleichbedeutend mit einer gleich hohen Wahrscheinlichkeit für Homo- und Kreuzpropagation. Durch umfangreiche Studien zur konventionellen radikalischen Copolymerisation sind viele r_1/r_2 -Wertepaare unterschiedlicher Comonomere tabelliert.^[74] Als für die statistische Copolymerisation geeignetes Monomerpaar wurden Styrol (**29**) und 4-Methylstyrol (**30**) ausgewählt, das mit einem r_1 -Wert von 0.891 und einem r_2 -Wert von 0.993 dem Idealbild der statistischen Copolymerisation sehr nahe kommt.^[74] Leider stellen beide Monomere lediglich Kandidaten für die unpolare Monomerkomponente dar. Die Substitution der Methylgruppe von Monomer **30** durch eine funktionelle Gruppe, die durch eine Ethyleneinheit vom aromatischen Kern separiert ist, sollte zu einer ausreichenden Entkopplung der polaren Funktionalität vom aromatischen Kern führen und folglich die Copolymerisationsparameter unverändert lassen. Diese Überlegungen führten zu den in Abbildung 3.1 gezeigten Monomeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen.

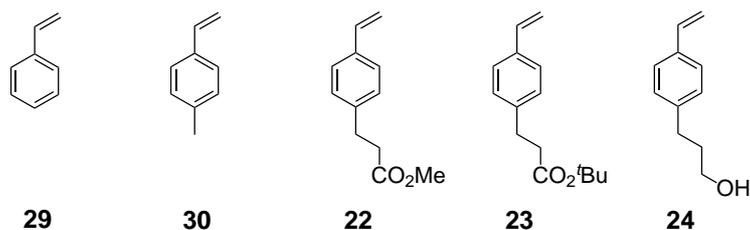


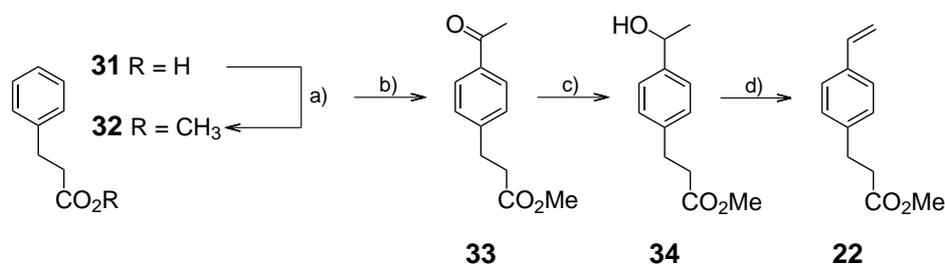
Abb. 3.1: Von 4-Methylstyrol (**30**) abgeleitete funktionalisierte Monomere für die statistische Copolymerisation mit Styrol (**29**).

Dabei sind mit dem Methylester-Monomer **22** und dem Alkohol-Monomer **24** funktionelle Gruppen verschiedener Polarität vertreten. Die *tert*-Butylestergruppen des *tert*-Butylester-Monomers **23** sollten nach erfolgter Polymerisation durch Abspaltung der Schutzgruppe in die entsprechenden Carbonsäuren überführt werden können.

3.2 Synthese der Monomere

3.2.1 Darstellung des Methylester-Monomers

Eine Syntheseroute für die Herstellung des Methylester-Monomers **22** sowie für Monomere mit zusätzlichen Methylenheiten zwischen Esterfunktion und aromatischem Kern wurde durch Angiolini et al. beschrieben.^[81–84] Ausgangspunkt der Synthese von Verbindung **22** ist 3-Phenylpropansäure (**31**), die zunächst in den entsprechenden Methylester **32** überführt wird. Nach erfolgter Acylierung in *para*-Position wird Acetophenon **33** mit Natriumborhydrid reduziert und der erhaltene Alkohol **34** ohne weitere Aufreinigung durch Vakuumdestillation in Monomer **22** überführt. Die Nachteile der durch Angiolini et al. beschriebenen Syntheseroute liegen in der Wahl giftiger Lösungsmittel bei einigen Syntheseschritten, der Bildung eines schwer trennbaren Gemisches aus *ortho*- und *para*-Konstitutionsisomer während des Acylierungsschrittes sowie Problemen bei der Durchführung der Eliminierungsreaktion. Zwei in unserem Arbeitskreis durchgeführte Diplomarbeiten nahmen sich dieser Probleme an.^[67,85] Im Falle der Veresterung von 3-Phenylpropansäure (**31**) zum entsprechenden Methylester **32** wurden lediglich minimale Veränderungen in Bezug auf die Ursprungsvorschrift^[81] vorgenommen (Schema 3.1). Problematischer war die nach dem Acylierungsschritt notwendige Trennung der Konstitutionsisomere, die zu einem nicht unerheblichen Arbeitsaufwand führte.



Schema 3.1: Modifizierter Weg zur Darstellung des Methylester-Monomers **22**.^[67] a) MeOH, H₂SO₄, Siedehitze; b) CH₃COCl, AlCl₃, CH₂Cl₂, Siedehitze; c) NaBH₄, MeOH, CH₂Cl₂, RT; d) Destillation über KHSO₄.

Notwendig wird die Isomerentrennung durch die erhöhte Wahrscheinlichkeit für H-Transferreaktionen im Falle des *ortho*-Isomers während der Polymerisation (Abb. 3.2).^[86] Dieser Vorgang ist aus der Chemie der Radikale wohlbekannt und wird zu Strukturdefekten führen. Schließt sich an den H-Transfer noch eine Disproportionierung an, führt dies zu einer abgesättigten Kette und zur Ausbildung einer Doppelbindung. Während die gesättigte Kette das Ende der Polymerisation darstellt, kann das

neu entstandene Molekül, das die Doppelbindung aufweist (die resultierende Spezies besitzt Acrylat-Struktur), durch wachsende Ketten aufgefädelt werden und hat eine Verzweigung der Polymerkette zur Folge.

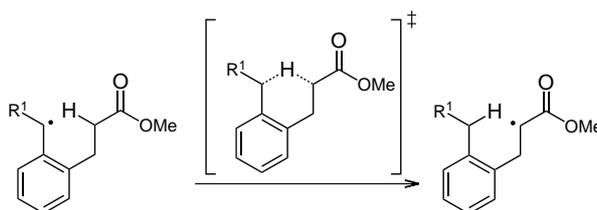


Abb. 3.2: Die H-Transferreaktion als mögliche Konsequenz der Anwesenheit des *ortho*-Isomers bei der radikalischen Polymerisation.

Die Trennung der Konstitutionsisomere von Acetophenon **33** ist durch Umkristallisation im klassischen Sinne aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung von 28 °C nicht möglich. Überschichtet man das gelb-braune ölige Rohprodukt jedoch mit Pentan und erzeugt in der Siedehitze eine Emulsion, so erfolgt nach Abkühlung und Lagerung bei 4 °C eine Entmischung des Systems mit nachfolgender Kristallbildung des reinen *para*-Isomers an der Gefäßwand.^[67] Die erhaltenen Kristalle können mit Hilfe eines speziellen Spatels von der Gefäßwandung gelöst und abgetrennt werden. Da bei jedem Reinigungsschritt nur eine sehr geringe Menge an Verbindung **33** isoliert wird, ist der Vorgang sehr oft zu wiederholen. Eine deutliche Verbesserung der Kristallisation wird durch vorherige Destillation des Rohproduktes erzielt. Dadurch wird ein farbloses Produkt erhalten, welches zwar beide Isomere, jedoch weitaus weniger kristallisationshemmende Stoffe enthält. Trotz der beschriebenen Verbesserung bleibt der Sammelprozess mühselig und zeitaufwendig. Bei drei parallel durchgeführten Experimenten mit durchschnittlich knapp 50 g Rohprodukt konnten über einen Zeitraum von drei Monaten lediglich Mengen zwischen 22-30 g an reiner *para*-Verbindung **33** erhalten werden, was Ausbeuten von 39-47% entspricht. In den Einzelexperimenten entsprach diese Menge jeweils ca. 25 Kristallisationsvorgängen.

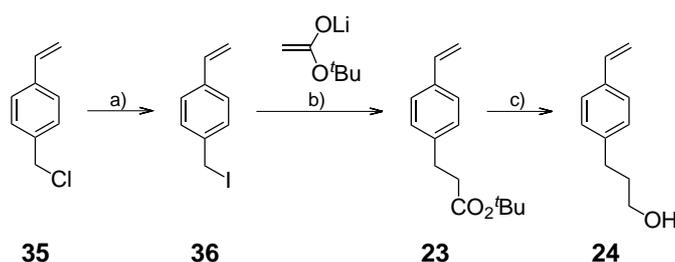
Während der nächste Schritt der Syntheseroute, die Reduktion von **33** mit NaBH₄ zu Alkohol **34**, keine Probleme aufwarf, gelang die durch Angiolini et al. beschriebene Eliminierung^[81] nicht durch alleinige Vakuumdestillation. Die Eliminierung konnte jedoch durch den Zusatz von 5 Gewichtsprozent KHSO₄ eingeleitet werden.^[85] Diese notwendige Veränderung ist konsistent mit späteren Veröffentlichungen durch Angiolini et al., die den Einsatz von CuSO₄ beschreiben, ohne jedoch die Gründe für die Änderung der Reaktionsvorschrift offen zu legen.^[82,83] Eine Alternative zum langwierigen Trennprozess nach dem Acylierungsschritt sah die Trennung der Konstitutionsi-

somere auf der Stufe von Monomer **22** vor. Bei Methylester-Monomer **22** scheidet die klassische Umkristallisation aufgrund des geringen Schmelzpunktes der Verbindung ebenfalls aus. Eine erzwungene Kristallisation aus einer Lösung von Monomer **22** in *n*-Hexan bei -24 °C verringerte den Arbeitsaufwand zwar erheblich, senkte aber gleichzeitig die Ausbeute des letzten Schrittes auf 39%.

Das zweite wichtige Monomer, der *tert*-Butylester **23** ist auf dieser Route aufgrund der vergleichsweise harschen Reaktionsbedingungen nicht zugänglich. Ein möglicher Zugang zu Monomer **23** lag in der Umesterung des Methylester-Monomers **22** mit Kalium-*tert*-butanolat.^[85] Mehrere Versuche die beschriebene Reaktion zu reproduzieren schlugen fehl. Zusätzlich machten die großen Mengen an eingesetztem Lösungsmittel und Kalium-*tert*-Butanolat die Reaktion in größerem Maßstab unattraktiv. Eine einfachere Alternative, einen Zugang zu beiden Monomeren ausgehend von ein- und derselben Zwischenverbindung zu erhalten, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.2.2 Esterenolate - die bessere Alternative für die Herstellung aller Monomere?

Im Jahr 1971 und in den Folgejahren veröffentlichten Rathke und Lindert eine Reihe von Aufsätzen zur Alkylierung,^[87] Acylierung^[88] und Halogenierung^[89] von Lithium-Esterenolaten. Die Arbeiten zur Alkylierung des Lithium-Esterenolates von Essigsäure-*tert*-butylester^[90] erregten dabei unser Interesse, da diese insbesondere durch Benzylhalogenide in hervorragenden Ausbeuten gelang.^[87] Übertragen auf unsere konkrete Fragestellung erschien auf diesem Weg ein Zugang zu *tert*-Butylester-Monomer **23** in einer bzw. maximal zwei Stufen möglich (Schema 3.2).



Schema 3.2: Veraltete Syntheseroute zur Alkylierung von Lithium-Esterenolaten. a) NaI, Aceton, Siedehitze; b) THF, DMSO, -60 °C; c) LiAlH₄, Et₂O, Siedehitze.

Ausgangspunkt einer auf diesen Zweck zugeschnittenen Syntheseroute ist das kommerziell in technischer Qualität erhältliche 4-Vinylbenzylchlorid (**35**). Die Ergebnisse der Diplomarbeit von Frau Piché in unserem Arbeitskreis zeigten, dass eine Alkylierung des Lithium-Esterenolates von Essigsäure-*tert*-butylester durch im Über-

schuss eingesetztes Benzylchlorid **35** prinzipiell möglich war, die Ausbeute jedoch lediglich bei 19% lag.^[91] Eine Steigerung der Reaktivität des Benzylhalogenids wurde durch die Überführung von Chlorid **35** in das entsprechende Benzyljodid **36** über eine Finkelsteinreaktion erreicht. Wurde Iodid **36** in der Reaktion eingesetzt, konnte die Ausbeute auf 42% erhöht werden. Im Verlauf meiner Promotionsarbeit zeigte sich, dass die schlechte Ausbeute nicht der einzige Fallstrick der Syntheseroute war. Ein entscheidender Nachteil liegt in der Qualität der verwendeten Ausgangsverbindung **35**. Technisches Benzylchlorid **35** ist außer mit verschiedenen unbekanntenen Verbindungen mit Spuren von 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) und 4-Vinylbenzaldehyd (**38**) kontaminiert. Zusätzlich weist es mindestens ein weiteres unbekanntes Konstitutionsisomer **35_x** in ca. 2% Anteil auf (Abb. 3.3).¹ Auch in diesem Fall besteht, wie bereits

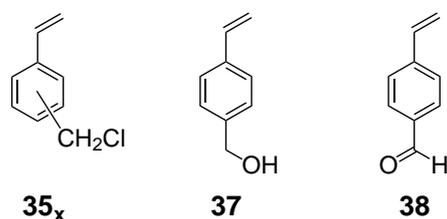


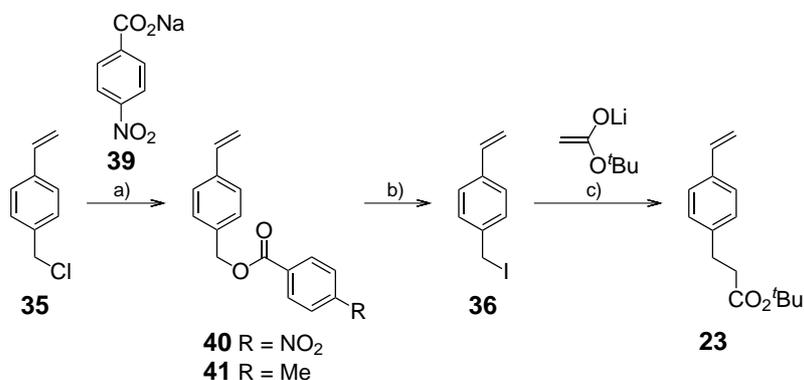
Abb. 3.3: In technischem 4-Vinylbenzylchlorid (**35**) enthaltene Verunreinigungen.

im vorherigen Unterkapitel 3.2.1 erwähnt, die Möglichkeit, dass Strukturisomere die Polymerisationen empfindlich stören können. Die Versuche, die Konstitutionsisomere durch Kristallisation auf Stufe des Ausgangsstoffs **35**, des Iodids **36** oder nach der Herstellung von *tert*-Butylester-Monomer **23** abzutrennen, blieben erfolglos. Ein weiterer unter dem Aspekt der Arbeitssicherheit schwerwiegender Nachteil ist die Freisetzung von tränenreizenden Substanzen bei der Finkelsteinreaktion. Dieser literaturbekannte Umstand erschwert die Arbeit mit auf diesem Weg hergestelltem Iodid **36** erheblich.^[92] Eine Abhilfe für beide Probleme sollte ein neues Konzept schaffen, das Anleihe an der klassischen Analyse kristalliner Derivate nahm. Durch die Arbeiten von Patten et al. war bekannt, dass das Chlorid **35** durch Umsetzung mit Natriumacetat in den entsprechenden Benzylester überführt werden kann.^[93] Dies ist der literaturbekannte Weg, durch anschließende Verseifung 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) zu erhalten.^[94] Während der intermediär hergestellte Essigsäurebenzylester keine Möglichkeit der Umkristallisation bietet, sollte die Umsetzung von Chlorid **35** mit Natrium-*para*-nitrobenzoat (**39**) zu Nitroverbindung **40** den Zugang zu einer leicht kristallisierbaren Verbindung ermöglichen (Schema 3.3). Wie vermutet besaß Verbindung **40** die geeignete Kristallinität. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt war bereits frei von den meisten Ver-

¹Die Bestimmung des Anteils erfolgte durch den Vergleich der Integrale der Signale für die vinylischen Protonen der Isomere im ¹H-NMR-Spektrum und über gaschromatographische Analyse.

3 Auswahl und Synthese der Monomere

unreinigungen und enthielt lediglich die Konstitutionsisomere, deren Abtrennung durch Umkristallisationen aus Diethylether oder Cyclohexan möglich war. Die Umkristallisation aus Diethylether führte nach insgesamt zehn Kristallisationsschritten zu reinem *para*-Isomer **40** in 74% Ausbeute.



Schema 3.3: Erfolgreiche Syntheseroute zur Alkylierung von Lithium-Esterenolaten. a) DMF, 70 °C; b) TMSI, NaI, Acetonitril, variierende Temperaturen; c) THF, DMSO, -60 °C.

Dabei gelang die Kristallisation bei Raumtemperatur nur in wenigen Fällen, was eine Lagerung bei -24 °C und erhöhten Arbeitsaufwand notwendig machte. Dieser Aspekt, gepaart mit den notwendigen großen Mengen an unstabilisiertem Diethylether (ca. 3.3 L für 34 g Rohprodukt) benachteiligt diese Variante gegenüber der Umkristallisation aus Cyclohexan. Die Verwendung von Cyclohexan erhöhte die Ausbeute auf 92%, senkte die Menge an Lösungsmittel und erlaubte eine Kristallisation bei Raumtemperatur. Einziger Wermutstropfen der alternativen Bedingungen war das Vorhandensein von Spuren der Isomere, deren Anteil jedoch unter 0.5% liegt. Nichtsdestotrotz sollte eine Abtrennung der letzten Spuren an Isomer durch wenige nachgeschaltete Kristallisationsschritte möglich sein.

Der Folgeschritt des Reinigungsprozesses war die direkte Überführung von Nitroester **40** in das Iodid **36**. Für diesen Schritt zeigten die Arbeiten von Olah et al. zur Spaltung von Carbonsäurebenzylestern eine elegante Möglichkeit auf.^[95,96] Wurde Benzoesäurebenzylester mit in-situ hergestelltem Trimethylsilyliodid behandelt, erhielten die Autoren, neben der gewünschten Carbonsäure, das Benzyljodid in ca. 90% Ausbeute. Dazu waren in Bezug zu den anderen beschriebenen Spaltungen vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen notwendig. Die Übertragung der Olah-Bedingungen auf die Verbindung **40** führte zunächst zu keinem Ergebnis (Tabelle 3.1). Unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen war weder mittels Dünnschichtchromatographie noch durch ¹H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz feststellbar. In Folgeexperimenten wurden Parameter wie die stöchiometrischen Verhältnisse der Reak-

tionskomponenten, Temperatur und Reaktionsdauer verändert, was lediglich zu Teilerfolgen führte. Wurden vier Äquivalente Trimethylsilyliodid verwendet und die Spaltung bei Siedehitze auf einen Zeitraum von 20 Stunden ausgedehnt, war ein Umsatz von ca. 25% feststellbar. Eine weitere Verlängerung der Reaktionsdauer auf vier Tage führte zu einer zusätzlichen Umsatzsteigerung um 15% (Eintrag 5). Um zu überprüfen, ob

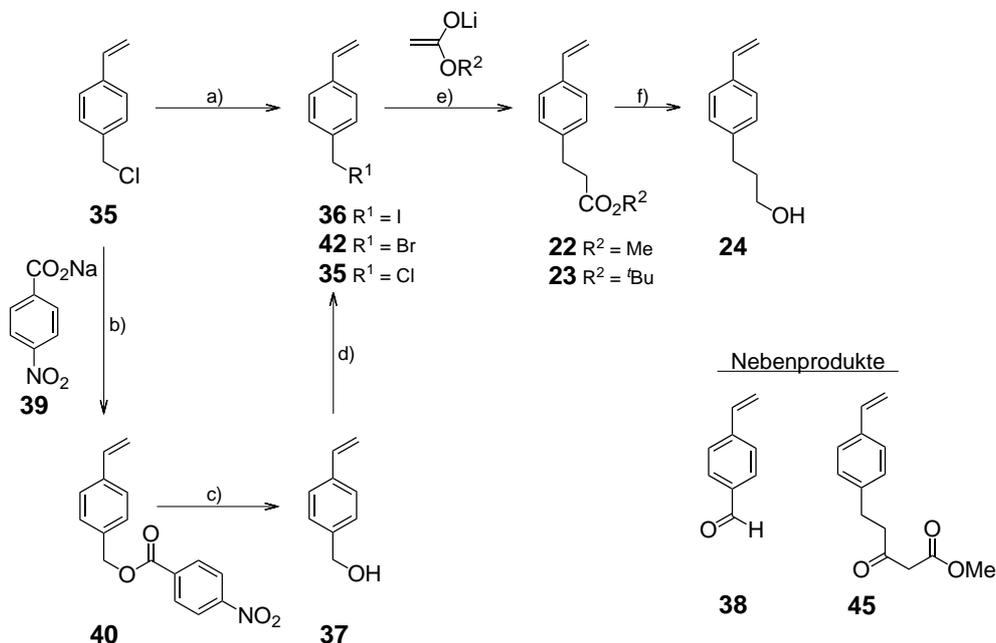
| Eintrag | 40 : TMSCl : NaI | Temperatur | Dauer | Umsatz |
|----------------|-------------------------|------------|-------|--------|
| 1 | 1 : 2 : 2 | RT | 5h | - |
| 2 | 1 : 4 : 4 | 110 °C | 20h | 25% |
| 3 | 1 : 2 : 2 | 60 °C | 43h | 12% |
| 4 | 1 : 3 : 3 | 110 °C | 45h | 20% |
| 5 | 1 : 4 : 4 | 110 °C | 4d | 40% |
| 6 ^a | 1 : 2 : 2 | RT | 1d | kaum |

Tab. 3.1: Versuche zur Spaltung von Nitroverbindung **40** mit einem Gemisch aus TMSCl/NaI in Acetonitril. ^a Statt Verbindung **40** wurde Verbindung **41** verwendet.

der geringe Umsatz auf eine Beeinflussung der Reaktion durch den Nitrosubstituenten zurückzuführen ist, wurde die zu Nitroester **40** analoge Verbindung **41** mit einer Methylgruppe synthetisiert. Der Einsatz der Verbindung **41** brachte keine Verbesserung der Situation und auf weitere Versuche zur Direktüberführung der Nitroverbindung **40** in das Iodid **36** wurde verzichtet.

Um die Vorteile des Benzylesters **40** nutzen zu können, wurde die Syntheseroute um einen Zwischenschritt erweitert (Schema 3.4). Anknüpfend an die literaturbekannten Bedingungen zur Verseifung von Essigsäure-(4-vinyl)benzylester^[94] wurde die isomerenreine Verbindung **40** in 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) überführt. Bei der säulenchromatographischen Trennung des Rohproduktgemisches gelang es 4-Vinylbenzaldehyd **38** abzutrennen, der augenscheinlich während der Verseifung in Spuren entsteht und auch im erworbenen Ausgangsmaterial **35** in Spuren enthalten ist. Die aufgenommenen NMR-spektroskopischen Daten von Aldehyd **38** decken sich mit literaturbekannten Daten.^[97] Ein ökonomisch wichtiger Nebenaspekt der Reaktion ist die leichte Abtrennbarkeit von Natrium-*para*-nitrobenzoat (**39**), die die Möglichkeit eröffnet, reisoliertes Benzoat zur Umsetzung mit Benzylchlorid **35** erneut einzusetzen. Da das abgetrennte Benzoat vermutlich als Gemisch mit der entsprechenden freien Säure und dem Methylester vorliegt, muss als intermediärer Schritt eine erneute Behandlung mit NaOH erfolgen. Entfällt dieser Schritt ist die Umsetzung mit Chlorid **35** unvollständig. Mit Alkohol **37** erhält man eine gut lagerbare Schlüsselverbindung, die nicht nur in das sehr reaktive Iodid **36**, sondern alternativ auch in Bromid **42** und Chlorid **35** überführt werden kann. Die Überführung von Alkohol **37** in das Iodid **36** gelang mit einer Mischung aus Iod, Triphenylphosphan und Imidazol.^[98] Anders als bei der Finkelsteinreaktion sind diese Reaktionsbedingungen sehr mild und verlaufen ohne das Auftreten von tränen-

reizenden Substanzen, was die Handhabung von Iodid **36** deutlich vereinfacht. Aus dem erhaltenen Rohprodukt wurde neben Resten von nicht umgesetzten Alkohol **37** erstaunlicherweise erneut Aldehyd **38** abgetrennt.



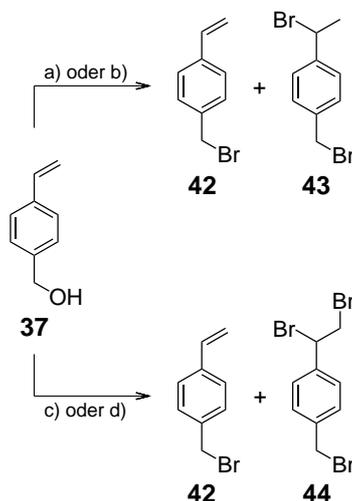
Schema 3.4: Erfolgreiche Syntheseroute zur Darstellung der Methylester-, *tert*-Butylester- und Alkohol-Monomere **22**, **23** und **24**. a) NaI, Aceton, Siedehitze; b) DMF, 70 °C; c) NaOH, MeOH, RT; d) für **36**: I₂, Imidazol, PPh₃, CH₂Cl₂, RT; für **42**: NBS, PPh₃, CH₂Cl₂, -10 °C dann RT; für **35**: CCl₄, PPh₃, CH₂Cl₂, RT; e) THF, DMSO, -60 °C; f) LiAlH₄, Et₂O, Siedehitze; f) LiAlH₄, Et₂O, Siedehitze.

Erwähnenswert ist außerdem die unterschiedlich lange Haltbarkeit von Iodid **36** bei unterschiedlichen Experimenten. Während sich Iodid **36** bei einigen Chargen nach wenigen Wochen zersetzte, war die Lagerung einer Charge über einen Zeitraum von einem Jahr möglich. Trotz dieser unterschiedlichen Beobachtungen ist eine schnelle Umsetzung des Iodids ratsam.

Die Synthese des Benzylbromids **42** erfolgte auf vier unterschiedlichen Wegen (Schema 3.5). Bei Anwendung der literaturbekannten Vorschrift zur Umsetzung von Benzylalkohol **37** mit PBr₃^[94] wurde neben der Bildung des gewünschten Produkts **42** eine formale HBr-Addition an die Doppelbindung in ca. 2% Anteil beobachtet.² Ein Versuch zur Trennung des Produktgemisches durch Säulenchromatographie blieb erfolglos. Bei der Verwendung eines Gemisches aus Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphan entstand neben der bei der Appelreaktion unvermeidlichen Bildung von Bromoform

²Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie über den Vergleich der Signale für die vinylicen H-Protonen von Verbindung **42** und dem Signal für die benzyliche CHBr-Gruppe des Nebenprodukts **43**.

ebenfalls das HBr-Addukt in 2% Anteil. Das Bromoform konnte während der Aufarbeitung nur unvollständig aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Im Hinblick auf die Folgereaktion der Alkylierung der Esterenolate sind Reste von Bromoform aufgrund der Anwesenheit starker Basen und der damit einhergehenden potentiellen Carbenbildung ungünstig.



Schema 3.5: Vier Synthesealternativen zur Herstellung von 4-Vinylbenzylbromid (**42**). a) PBr₃, Et₂O, 0 °C; b) CBr₄, PPh₃, CH₂Cl₂, 0 °C; c) Br₂, PPh₃, Imidazol, 0 °C; d) NBS, PPh₃, CH₂Cl₂, 0 °C.

Die dritte getestete Variante beinhaltete abgewandelte Bedingungen, die bereits bei der Herstellung des Benzyljodids **36** erfolgreich waren. In diesem Fall führte die Verwendung von Brom, Triphenylphosphan und Imidazol zu einer Br₂-Addition an die Doppelbindung in einem Anteil von 37%. Als vierte und letzte Alternative wurde Triphenylphosphan und *N*-Bromsuccinimid (NBS) verwendet. Zwar wurde hier ebenfalls die Addition von Br₂ an die Doppelbindung festgestellt, jedoch zu einem weitaus geringeren Anteil (<1%). Obwohl Nebenprodukt **44** nur in Spuren vorhanden war, konnte es nicht mittels Säulenchromatographie von Produkt **42** abgetrennt werden. Die Anwesenheit der nicht abtrennbaren Nebenprodukte **43** und **44** bei allen vier Reaktionen machte eine Abschätzung der Auswirkungen auf die Folgereaktion der Alkylierung der Lithium-Esterenolate notwendig. In diesem direkten Vergleich erschien die Variante mit NBS die aussichtsreichste Reaktionsführung zu sein, da vermutet wurde, dass die in der Alkylierungsreaktion entstehenden vergleichsweise geringen Mengen an Folgeprodukten von Dibrom-Verbindung **44** abtrennbar sein könnten.

Um eine generelle Anwendbarkeit der Überführung des Alkohols **37** in die entsprechenden Halogenide zu demonstrieren, wurde zusätzlich Chlorid **35** über die Appelreaktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Triphenylphosphan hergestellt. Abweichend von

den für das Bromid beschriebenen Reaktionsbedingungen mussten sowohl die Stöchiometrie der Reagenzien als auch Reaktionstemperatur und -dauer angepasst werden. Wie auch beim Bromanalogon wurde als Nebenreaktion eine formale Addition von Cl_2 an die Doppelbindung festgestellt, jedoch in Anteilen unter 1%. Obwohl das Chlorid **35** für die weiteren Experimente nicht in Frage kam (siehe oben), besteht dennoch ein weites allgemeines Interesse an dieser Verbindung. Ausgewählte Veröffentlichungen des letzten Jahres nutzten Benzylchlorid **35** als Baustein für die Synthese von Radikalmarkierten Nanopartikeln^[99] und Micellen,^[100] als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Epoxidbausteinen in der medizinischen Chemie^[101] sowie als Komponenten für die Festphasensynthese.^[102] Bis dato geben alle genannten Quellen das kommerziell erhältliche **35** als Ausgangsstoff an. Es bleibt abzuwarten, ob unsere Methode dazu beiträgt, auf die Problematik der Verunreinigung mit Strukturisomeren aufmerksam zu machen.

Die erhaltenen isomerenreinen Halogenide **42** und **36** wurden nachfolgend mit dem Lithium-Esterenolat von *tert*-Butylacetat umgesetzt. Im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Iodid **36** im Unterschuss die Ausbeute der Reaktion von 24% auf 59% gesteigert werden kann.^[103] Auf diese viel versprechenden Ergebnisse aufbauend wurden sowohl die Reaktionsbedingungen als auch die Stöchiometrie der Komponenten feinjustiert. Dabei kristallisierten sich die Einstellung des *tert*-Butylacetat zu LDA Verhältnisses sowie die genaue Einhaltung der Temperatur des DMSO/THF-Gemisches als entscheidene Faktoren heraus. Bei verschiedenen Experimenten konnten Ausbeuten zwischen 75 und 86% erhalten werden. Die mögliche Folgekondensation von entstandenem *tert*-Butylester-Monomer **23** mit überschüssigem Esterenolat zur analogen β -Keto-Verbindung wurde nicht beobachtet. Die Auftrennung des Rohproduktgemisches gelang problemlos über Säulenchromatographie. Die Reisolierung von nicht umgesetztem Benzyljodid **36** ist aufgrund der deutlich unterschiedlichen R_F -Werte der Verbindungen möglich. Nebenfraktionen der Trennungen enthielten außer Edukt **36** zusätzlich Alkohol **37**, Aldehyd **38** sowie erstaunlicherweise Chlorid **35**. Letzteres entsteht wahrscheinlich während der Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit NH_4Cl -Lösung. Bei der Verwendung von Bromid **42** als Ausgangsstoff wurden zu den Experimenten mit Iodid **36** vergleichbare Umsätze und Ausbeuten erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes dieser Umsetzung lieferte Hinweise auf die Entstehung eines Alkins als Folgeprodukt der zweifachen HBr -Eliminierung aus Dibrom-Verbindung **44**. Eine Abtrennung des Alkins sowie die Reisolierung von Benzylbromid **42** verlief problemlos. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sowohl Bromid **42** als auch Iodid **36** als Ausgangsmaterial in der Alkylierung eingesetzt werden können. Berücksichtigt man den Aspekt der unter-

schiedlichen Stabilität von **36** und **42** bei längerer Lagerdauer, erscheint zum jetzigen Zeitpunkt die Verwendung des Bromids ratsamer.

Im vorherigen Kapitel wurden die Probleme der etablierten Route zur Synthese des Methylester-Monomers **22** aufgezeigt. Um den Zugang zu Monomer **22** zu vereinfachen, wurde Iodid **36** mit dem Lithium-Esterenolat von Methylacetat in einer ähnlichen Vorgehensweise umgesetzt. Bei der Reaktion wurde ein geringerer Gesamtumsatz als bei der Reaktion mit *tert*-Butylacetat beobachtet. Trotzdem war die Ausbeute von 62% an Methylester-Monomer **22** verglichen mit dem zuvor beschriebenen Weg^[67,81] sehr zufriedenstellend (siehe Kap. 3.2.1). Als Nebenprodukt wurde die Bildung des β -Ketoesters **45** als Folgeprodukt einer sich anschließenden Claisen-Kondensation aus **22** und überschüssigem Esterenolat in ca. 10% Anteil beobachtet. Die Auftrennung des Rohproduktgemisches aus Iodid **36**, Monomer **22** und β -Ketoester **45** gelang aufgrund der deutlich unterschiedlichen R_F -Werte der Verbindungen ohne Probleme.

Die Herstellung des Alkohol-Monomers **24** durch Reduktion von Methylester-Monomer **22** mit Lithiumaluminiumhydrid wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit in unserem Arbeitskreis beschrieben.^[85] Im Zuge der schwereren Zugänglichkeit von Methylester **22** wurde der *tert*-Butylester **23** innerhalb der neuen Syntheseroute ebenfalls als Ausgangsmaterial eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Umsätze und Ausbeuten bei beiden Ausgangsverbindungen nahezu identisch sind.

Das Fazit der Monomersynthesen lautet, dass die vorgestellte Syntheseroute unter Nutzung der Lithium-Esterenolate verschiedener Essigsäureester sehr gut zur Herstellung der Methylester- und *tert*-Butylester-Monomere **22** und **23** geeignet ist. Zunächst wurden in der Ausgangsverbindung 4-Vinylbenzylchlorid (**35**) enthaltene Konstitutionsisomere über die Stufe einer gut kristallisierbaren Verbindung **40** abgetrennt. Durch Verseifung von Nitroester **40** wurde der Zugang zu 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) ermöglicht, der als Ausgangsverbindung für die Herstellung der Benzylhalogenide **35**, **36** und **42** durch Mukaiyama-Redoxkondensation diente. An allen erwähnten Zwischenverbindungen besteht ein allgemeines chemisches Interesse.^[99–102,104,105] Bei der Herstellung der Benzylhalogenide **35** und **42** wurde eine Halogenierung oder Hydrohalogenierung der Doppelbindung als Konkurrenzreaktion beobachtet. 4-Vinylbenzylbromid (**42**) und 4-Vinylbenzyljodid (**36**) wurden zur Alkylierung der Lithium-Esterenolate von Essigsäuremethylester und Essigsäure-*tert*-butylester eingesetzt. Während die Synthese des *tert*-Butylester-Monomers **23** ohne das Auftreten von Nebenprodukten ablief, wurde bei Methylester-Monomer **22** eine Claisen-Esterkondensation als Folgereaktion zwischen **22** und überschüssigem Lithium-Esterenolat in ca. 10% Anteil beobachtet. Beide Ester-Monomere **22** und **23** konnten anschließend zur Herstellung des Alkohol-Monomers **24** durch Reduktion genutzt werden.

4 Initiatorsynthese

4.1 Synthese des Modellinitiators

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde der Modellinitiator **46** zur Herstellung von rod-coil-Blockcopolymeren vorgestellt (Abb. 4.1).^[67] Mit seiner Hilfe wurde untersucht, ob die Anwesenheit von Dreifachbindungen einen Einfluss auf die Polymerisation von Styrol und Methylester-Monomer **22** mittels ATRP hat. Die endständige Methoxygruppe

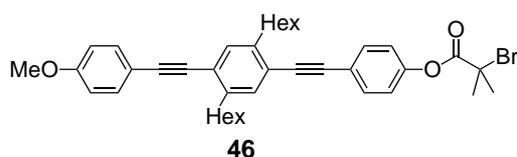
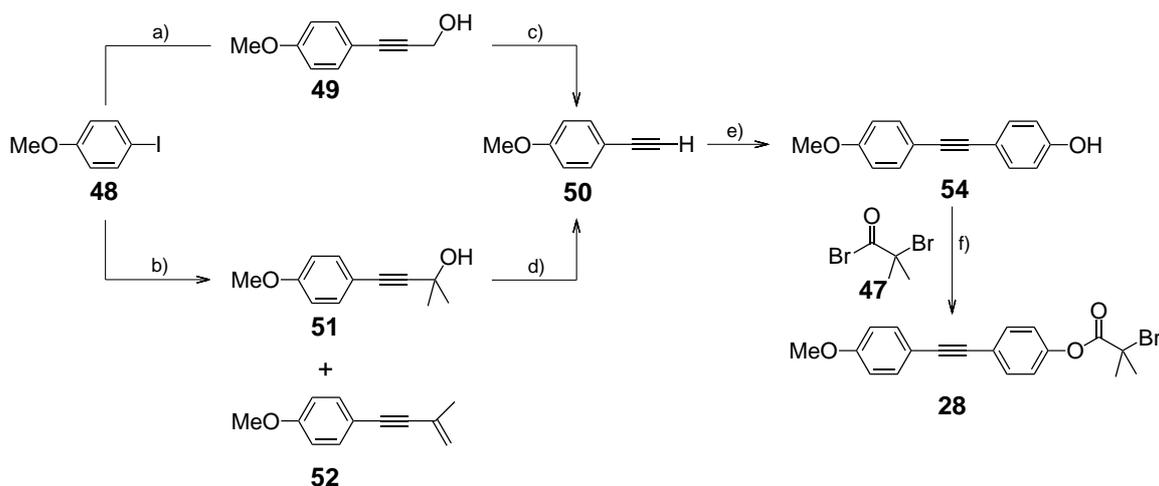


Abb. 4.1: In der Diplomarbeit verwendeter Modellinitiator **46**.^[67]

diente als NMR-Sonde für die Endgruppenanalyse, die Erkenntnisse über den Polymerisationsgrad und den Anteil an eingebautem Comonomer lieferte. Dies war möglich, da das ¹H-NMR-Signal der Methoxygruppe mit einer chemischen Verschiebung von 3.80 ppm außerhalb des Resonanzbereichs des Polymerrückgrats und der Polymerseitenkette liegt. Für die sich anschließende weiterführende Forschung war es wichtig, die Vorteile von Verbindung **46** auf eine schneller zugängliche Modellverbindung zu übertragen. Die Wahl fiel auf Initiator **28**, der lediglich eine Dreifachbindung enthält (Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese des Modellinitiators **28**. a) Propargylalkohol, THF, Piperidin, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, RT; b) 2-Methylbut-3-in-2-ol, THF, Piperidin, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, RT; c) γ -MnO₂, KOH, Et₂O, RT; d) KOH, Toluol, Siedehitze; e) 4-Iodphenol (**53**), THF, Piperidin, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, RT; f) Et₃N, THF, 0 °C dann RT.

Die Synthesestrategie zur Herstellung von **28** sah zunächst einen stufenweisen Aufbau des PPE-Grundgerüsts vor. Anschließend erfolgte die Verknüpfung mit dem Initiatorbaustein 2-Brom-2-methylpropansäurebromid (**47**) nach dem durch Haddleton etablierten Protokoll zur Anbindung von α -Halocarbonsäurehalogeniden an Phenole und Amide.^[106,107] Die Synthese von **28** startete ausgehend von 4-Iodanisol (**48**). Als erster Schritt wurde **48** mit Propargylalkohol zum Hydroxymethyl (HOM)-geschützten Alkin **49** in Analogie zu einer Routine von Godt für ähnliche Verbindungen^[108] umgesetzt. Die anschließende Abspaltung der HOM-Schutzgruppe^[109] durch ein Gemisch aus γ -MnO₂ und KOH führte zu Alkin **50**. Ein interessanter Aspekt der Synthese war die Tatsache, dass die Reinheit der Verbindung leicht an ihrer Farbe und Konsistenz abgelesen werden konnte. Reines Alkin **50** ist ein farbloser, niedrig schmelzender, kristalliner Feststoff. War das erhaltene Rohprodukt gelblich und ölig, musste eine Kurzwegdestillation zur Reinigung zusätzlich nachgeschaltet werden. Trotz der simplen Spaltungs- und Aufreinigungsbedingungen wies die HOM-Schutzgruppe einen entscheidenden Nachteil auf. Da das zur Spaltung notwendige γ -MnO₂ speziell für diese Reaktion hergestellt werden muss, es bei fortschreitender Lagerdauer zunehmend seine Aktivität verliert^[109] und zur Spaltung der Schutzgruppe vergleichsweise große Mengen benötigt werden, war die Verwendung der HOM-Schutzgruppe bei steigenden Ansatzgrößen unattraktiv. Infolgedessen stellte sich die Frage nach einer ökonomischeren Alternative. Häufig zum Einsatz kommende Silyl-basierende Schutzgruppen schieden unter zwei Gesichtspunkten aus. Zum einen sind kommerziell erhältliche Alkine wie Triisopropylsilylacetylen (TIPS-Acetylen) oder Trimethylsilylacetylen (TMS-Acetylen) vergleichsweise teuer. Zum anderen würde der unpolare Charakter der Silylschutzgruppen im Fall unvollständiger Umsätze vermutlich zu schwerwiegenden Trennproblemen zwischen Kupplungsprodukt und Ausgangsverbindung führen, was den Verlust ganzer Chargen zur Folge haben kann. Das Augenmerk lag daher auf anderen polaren Alternativen zur HOM-Schutzgruppe. Zwei weitere literaturbekannte polare Schutzgruppen sind die Hydroxyethyl- (HET)^[62,109] und die Hydroxypropyl- (HOP)^[110,111] Schutzgruppe. Während die Abspaltung der HET-Schutzgruppe unter den gleichen Bedingungen wie bei der HOM-Schutzgruppe erfolgt, gelingt eine Abspaltung der HOP-Schutzgruppe durch Zugabe von Alkalihydroxiden in siedendem Toluol. Da diese Spaltbedingungen eine sinnvolle und Ressourcen schonende Alternative darstellten, wurde 4-Iodanisol (**48**) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol zu dem geschützten Alkin **51** umgesetzt. Die Reaktion war begleitet von der Bildung eines Eliminierungsproduktes **52** in geringem Maße mit der in Schema 4.1 abgebildeten vermuteten Struktur. Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt ein AA'XX'-Spinsystem bei 7.37 und 6.83 ppm, zwei Dubletts von Triplets für die vinylicen Protonen bei 5.34 und

5.25 ppm sowie ein Dublett von Dubletts bei 1.97 ppm mit passenden Intensitäten und Kopplungskonstanten. Eine Abtrennung von Nebenprodukt **52** von der Zielverbindung gelang aufgrund der deutlich unterschiedlichen R_F -Werte problemlos. Das geschützte Alkin **51** wurde nachfolgend durch Erhitzen über KOH in Toluol zu Alkin **50** entschützt. Anders als bei der Abspaltung der HOM-Schutzgruppe konnte in diesem Fall das Produkt erst nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie sowie nachfolgender Kurzwegdestillation verwendet werden. Trotz dieser Einschränkung erscheint dieser Weg zur Herstellung des Alkins **51** als der günstigere.

Alkin **50** wurde nachfolgend mit 4-Iodphenol (**53**) gekuppelt. Die Durchführung von Sonogashira-Hagihara-Reaktionen mit Phenol **53** sind nicht trivial. Kupplungen von 4-Iodphenol (**53**) erwiesen sich als oftmals unvollständig, wobei die Detektion der Reste an **53** im Rahmen einer Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie unter UV-Detektion meistens misslang (siehe Kapitel 4.2.4). Erst das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lieferte Aufschluss über den Verlauf der Reaktion. Eine Abtrennung von nicht umgesetztem **53** von der Zielverbindung gestaltete sich im Falle von Edukten und Produkten ähnlicher Polarität zumeist schwierig oder war sogar unmöglich. In der Literatur wird daher als Abhilfe die OH-Funktion mit der Tetrahydropyranyl-Gruppe (THP) maskiert.^[108,112–114] Diese Maßnahme erleichtert sowohl die Kupplung der Verbindung als auch die spätere Trennung der Produkte, bedeutet aber auch zwei weitere Syntheseschritte. Im Falle der Kupplung von Alkin **50** mit **53** zu Phenol **54** war diese Maßnahme glücklicherweise nicht notwendig. Edukt **53** und Produkt **54** weisen einen genügenden Polaritätsunterschied auf, der eine Trennung durch Säulenchromatographie ermöglicht. Phenol **54** wurde im letzten Schritt der Syntheseroute nach dem Protokoll von Haddleton und Waterson^[67,106] mit Carbonsäurebromid **47** acyliert. Nachteil der Synthese ist das Auftreten eines aus überschüssigem Carbonsäurebromid entstehenden, bislang strukturell unbekanntes Nebenproduktes, das während der chromatographischen Trennung schwer abzutrennen ist. Denkbar ist, dass es sich bei der Verbindung um ein Hydrolyseprodukt des Carbonsäurebromids **47** handelt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal der beiden Methylgruppen des Nebenproduktes bei 1.99 ppm in direkter Nachbarschaft zu dem entsprechenden Signal des Initiators **28** (2.06 ppm). Die ähnliche chemische Verschiebung deutet auf eine noch intakte Kohlenstoff-Brom-Bindung hin. Die Abtrennung der Verbindung muss mit größter Sorgfalt erfolgen, da sie bei den Polymerisationsexperimenten ebenfalls als Initiator fungieren und somit die Ergebnisse der Experimente verfälschen kann. Bei der Trennung des Rohproduktgemisches durch Säulenchromatographie wird das Nebenprodukt nach der Zielverbindung **28** eluiert. Die Durchführung der Trennung wird dadurch erschwert, dass das Nebenprodukt mittels Dünnschichtchromatographie nicht zu de-

tektieren ist. Dieser Nachteil macht ein sehr scharfes Schneiden der gesammelten Fraktionen erforderlich.

4.2 Synthese der *all*- und *alt*-OPPE-Initiatoren

4.2.1 Allgemeine Synthesestrategie

Während die Herstellung des Modellinitiators **28** lediglich einen Kupplungsschritt beinhaltet, muss für die Synthese der Initiatoren **25_n**, **26_n** und **27_n** (Abb. 4.2) ein deutlich längerer Reaktionsweg mit mehreren Kupplungsschritten in Kauf genommen werden. Zum Aufbau von monodispersen OPPEs bietet die Literatur zur Zeit im wesent-

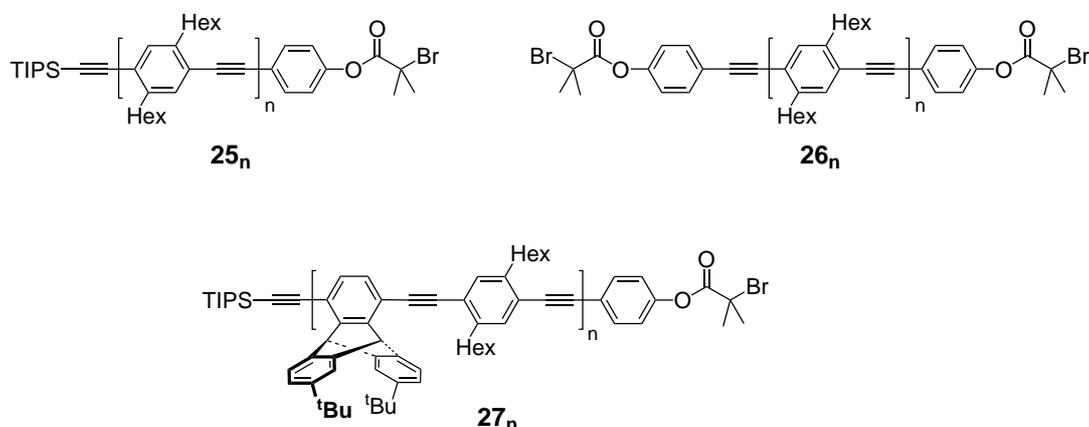


Abb. 4.2: *All*- und *alt*-OPPE-Initiatoren mit einer oder zwei initiierenden Einheiten.

lichen drei Strategien, die im folgenden kurz vorgestellt werden.^[109] Die erste Strategie umfasst die stufenweise Verknüpfung jeweils einer weiteren Wiederholungseinheit an das wachsende Molekül, d.h. eine alternierende Abfolge von Kupplungsreaktion und Schutzgruppenabspaltung.^[115–117] Die zweite und dritte Strategie nutzen einen sogenannten divergent-konvergenten Ansatz (Abb. 4.3). Dabei wird ausgehend von einem Synthesebaustein, der zwei unterschiedliche Reaktionsstellen besitzt, die Syntheseroute in zwei Wege aufgeteilt, bei denen jeweils eine der beiden Reaktionsstellen selektiv adressiert wird. Nach diesem divergenten Schritt erfolgt eine Reaktion der Folgeprodukte untereinander (konvergenter Schritt). Das Ergebnis der Reaktionsfolge ist erneut ein Molekül mit einem der Ausgangsverbindung gleichendem Substitutionsmuster, jedoch höherer Zahl an Wiederholungseinheiten. Bei wiederholtem Durchlauf der divergenten und konvergenten Schritte wird ein nicht lineares Wachstum der Kettenlänge erreicht. Der divergent-konvergente Ansatz von Moore und Tour nutzt ein Bausteinsystem, das ein TMS-geschütztes Acetylen und eine Diethyltriazin-Gruppe als Substituenten trägt.^[118,119] Die beiden divergenten Schritte bestehen aus der Ab-

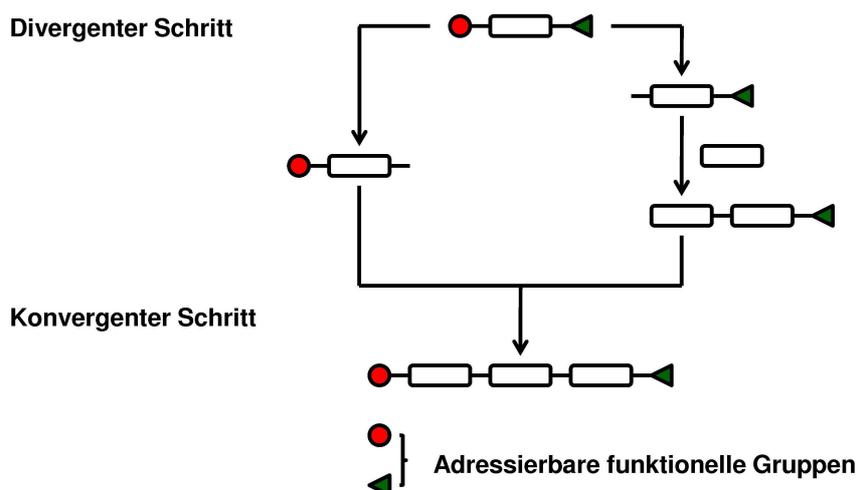
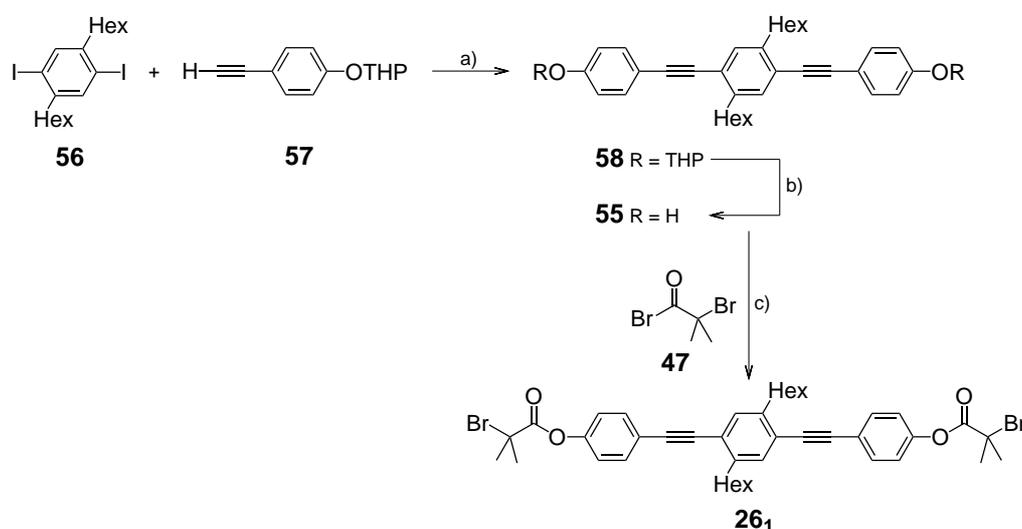


Abb. 4.3: Schematische Darstellung eines Beispiels der Reaktionsführung unter Nutzung eines divergenten und konvergenten Schrittes zum Aufbau von OPPE-Gerüsten.

spaltung der TMS-Schutzgruppe sowie der Überführung der Diethyltriazengruppe in eine Iodfunktionalität. Der abschließende konvergente Schritt liegt in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung zwischen Acetylen- und Iodbaustein. Der in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Ansatz sieht Bausteine vor, die eine Orthogonalität der Spaltbarkeit verwendeter Acetylen- und Iodschutzgruppen aufweisen.^[120] Als geeignete Schutzgruppen haben sich hier die TIPS- und die HOM-Schutzgruppe herausgestellt, die unter unterschiedlichen Bedingungen ohne Beeinträchtigung der jeweils anderen Schutzgruppe abgespalten werden können. Ein zusätzlicher Vorteil liegt in der polaren Markierung der auf diesem Wege erhaltenen Moleküle, die eine chromatographische Auftrennung des teilweise komplexen Produktgemisches vereinfacht. Aus der Sicht der Produktgewinnung macht diese besondere Eigenschaft diese Strategie den anderen Strategien überlegen. Die Synthese wichtiger Grundbausteine und wichtiger Zwischenverbindungen ist in unserer Arbeitsgruppe etabliert.^[109,113,114,120] Zur Herstellung der Initiatoren **25_n**, **26_n** und **27_n** wurde daher auf die große Erfahrung in Bezug auf die letzte Synthesestrategie zurückgegriffen und bestehende Synthesen von Zwischenverbindungen im Bedarfsfall modifiziert.

4.2.2 Synthese des OPPE-Diinitiators

Als Testverbindung für die ATRP ausgehend von einem OPPE mit zwei initiierenden Einheiten wurde das kleinste Homologe der Initiatoren **26_n** mit $n = 1$ synthetisiert. Die Darstellung von Diphenol **55** wurde bereits in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe beschrieben (Schema 4.2).^[113] Ausgehend von 1,4-Dihexyl-2,5-diiodbenzol (**56**)^[109] konnte **55** durch Umsetzung mit THP-geschütztem Alkin **57**^[108] und anschließende Abspaltung der THP-Schutzgruppe mit *para*-Toluolsulfonsäure synthetisiert werden.



Schema 4.2: Synthese des *all*-OPPE-Initiators **26₁** mit zwei initiierenden Einheiten. a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₂NH, RT; b) *p*-TsOH, MeOH, THF, RT; c) Et₃N, THF, 0 °C dann RT.

Diphenol **55** wurde nachfolgend mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid (**47**) acyliert. Während die Abtrennung des in Kapitel 4.1 erwähnten Nebenproduktes in diesem speziellen Fall schon bei der wässrigen extraktiven Aufarbeitung des Rohprodukts gelang, warf die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel bei der Extraktion einige Probleme auf. Nach der Abtrennung des Nebenproduktes enthielt Produkt **26₁** noch Anteile von Dichlormethan, das bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren mittels ATRP ebenfalls als Initiator fungieren kann.^[53] Um das Lösungsmittel aus dem Produkt zu entfernen, wurde das Rohprodukt daher in Stabilisator-freiem Diethylether suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. Zwar gelang es dadurch den Anteil an Dichlormethan auf 9% zu verringern, eine vollständige Abtrennung gelang jedoch nicht.

4.2.3 Synthese der TIPS-geschützten all-OPPE-Initiatoren

Die Synthese der OPPE-Initiatoren **25_n** mit einer, zwei oder vier Wiederholungseinheiten greift auf einen kleinen Satz an OPPE-Grundbausteinen zurück (Abb. 4.4). Während die Bausteine **59_n** ($n = 1, 4$) mit den beiden orthogonal abspaltbaren Schutzgruppen TIPS und HOM einer Voreinstellung der Länge des Initiators dienen, enthalten die beiden THP geschützten Bausteine **60** und **61** die für die Acylierung mit Carbonsäurebromid **47** notwendige phenolische OH-Funktion in geschützter Form. Die Synthese der Bausteine wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben und ist mittlerweile etabliert.^[113,114,120] Ihre Auswahl erfolgte nach dem zentralen Gesichtspunkt, die OPPE-Gerüststruktur mit so wenig Kupplungsschritten wie möglich aufzubauen, da jeder Kupplungsschritt oftmals mit der Bildung komplexer Produktgemische einhergeht, deren Trennung einen hohen Arbeitsaufwand erfordert. Nach dem finalen Kupplungsschritt folgten die beiden vergleichsweise einfacheren Schritte der THP-Schutzgruppenspaltung und der Acylierung mit Carbonsäurebromid **47**.

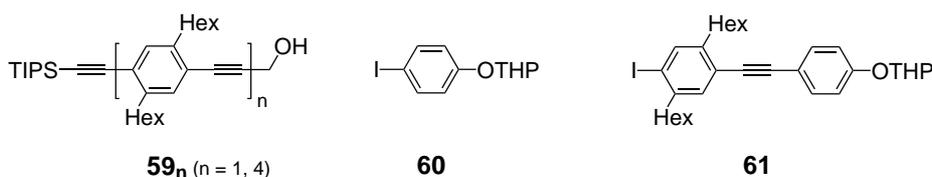
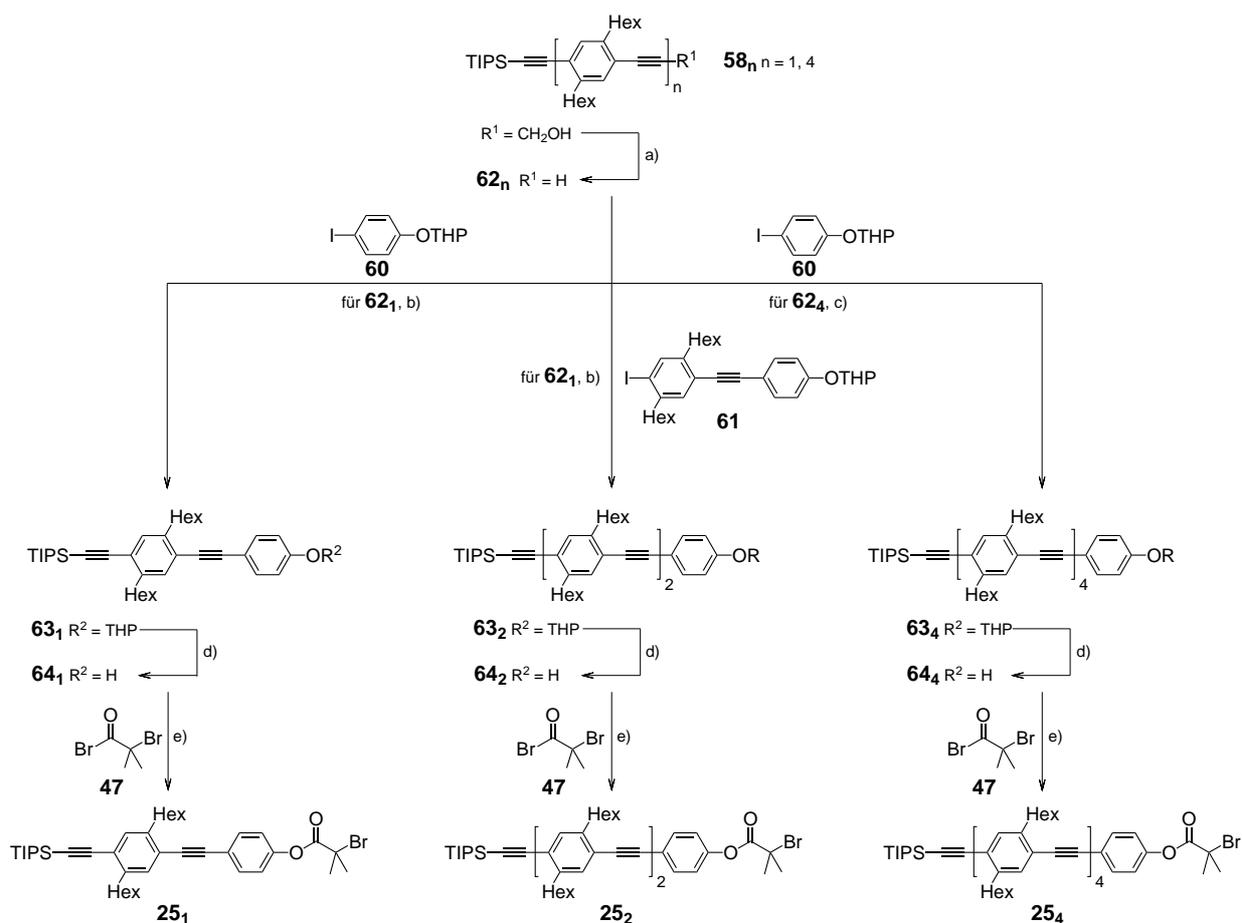


Abb. 4.4: Synthesebausteine zur Herstellung der all-OPPE-Initiatoren **25_n** mit einer, zwei und vier Wiederholungseinheiten.

Dieser Strategie folgend wurden zunächst die HOM-geschützten Bausteine **59_n** mit einem Gemisch aus $\gamma\text{-MnO}_2$ und KOH selektiv entschützt (Schema 4.3). Alle Spaltungen verliefen ohne Komplikationen, lediglich die Menge an eingesetzten Spaltungsreagenzien variierte in Abhängigkeit von der Lagerdauer der verwendeten $\gamma\text{-MnO}_2$ -Charge.^[109] Zur Darstellung des Initiators **25₁** mit einer Wiederholungseinheit wurde Alkin **62₁** mit THP-geschütztem Iodphenol **60** unter Standardbedingungen gekuppelt.^[113] Die Kupplung lieferte ein Gemisch aus dem gewünschten Kupplungsprodukt **63₁**, nicht umgesetzter Iodkomponente **60**, Alkin **62₁** und dem durch oxidative Dimerisierung des Alkins **62₁** entstandenen Butadiins (Glaser-Dimerisierungsprodukt). Das Vorhandensein von freiem Alkin **62₁** war insofern erstaunlich, da bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung unter atmosphärischen Bedingungen die Dimerisierung zu unerwünschtem Butadiin rasch ablaufen sollte.^[109] Die Trennung des Produktgemisches verlief aufgrund der unterschiedlichen R_F -Werte der Verbindungen problemlos. Von zusätzlichem Vorteil war dabei der Umstand, dass sich die THP-geschützte Verbindung

60 auf der Säule zu 4-Iodphenol (**53**) zersetzte, was den Polaritätsunterschied weiter erhöhte.

Zur Herstellung des Grundgerüsts des Initiators **25₂** mit zwei Wiederholungseinheiten wurde Alkin **62₁** mit Iodbaustein **61** gekuppelt. In zwei durchgeführten Kuppelungsexperimenten wurde jeweils ein Gemisch aus Produkt **63₂** und dem Glaser-Dimerisierungsprodukt des Alkins erhalten.



Schema 4.3: Synthese der *all*-OPPE-Initiatoren **25_n**. a) $\gamma\text{-MnO}_2$, KOH, Et_2O , RT; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, Et_2NH , RT; c) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, CuI, PPh_3 , THF, Piperidin, RT; d) *p*-TsOH, THF, MeOH, RT; e) THF, NEt_3 , 0°C dann RT.

Zusätzlich war in einem der Experimente der Umsatz an Iodbaustein **61** unvollständig, was zu Trennproblemen führte. Während die Abtrennung des Butadiins keine Schwierigkeiten bereitete, konnte nicht umgesetztes Edukt **61** aufgrund des geringen Polaritätsunterschiedes (Edukt **61**: $R_F = 0.48$, Produkt **63₂**: $R_F = 0.55$ (Pentan/ CH_2Cl_2 2:1)) nur in Form einer Mischfraktion vom Produkt abgetrennt werden, was letztlich zu einer deutlichen Verschlechterung der Ausbeute führte. Unvorhergesehener Weise wurden bei beiden Experimenten Kleinstmengen eines Butadiins isoliert, das als Nebenpro-

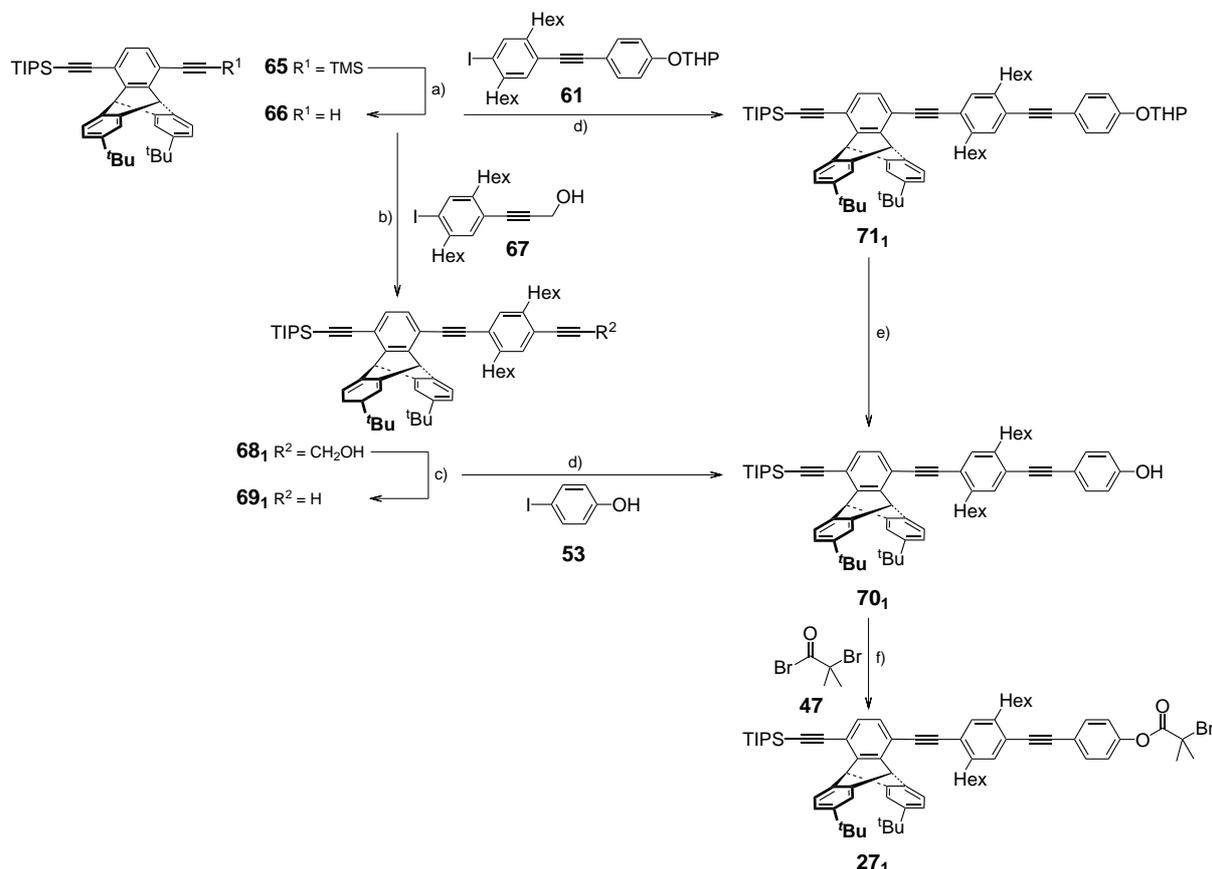
dukt bei der Synthese des Iodbausteins **61** anfällt. Offensichtlich war die Abtrennung auf der vorherigen Stufe unvollständig gewesen, was allerdings nicht aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ersichtlich war. Da das vorhandene Butadiin die Kupplungsreaktion nicht störte, konnte eine endgültige Abtrennung daher problemlos nach dieser Stufe erfolgen. Zur Synthese des Initiators **25₄** mit vier Wiederholungseinheiten wurde das tetramere Alkin **62₄** mit THP-geschütztem Iodphenol **60** gekuppelt. Da bei der Synthese von OPPEs mit mehr als vier Wiederholungseinheiten die Standard-Kupplungsbedingungen bekanntermaßen versagen^[120] und größtenteils das unerwünschte Butadiin liefern, wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysator durch $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und PPh_3 ersetzt.^[114] Unter diesen Bedingungen war der Umsatz an **60** vollständig. Die Trennung des erhaltenen Zweikomponentengemisches aus dimerisiertem Alkin und Produkt **63₄** gelang komplikationslos. Nachfolgend wurde bei den THP-geschützten Verbindungen **63_n** die Schutzgruppen mit katalytischen Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure abgespalten, um die freien Hydroxy-Funktionen zu erhalten. Diese wurden anschließend mit Säurebromid **47** unter den Haddleton-Bedingungen acyliert.^[106] Bei allen drei Acylierungen entstand ebenfalls das in den vorherigen Kapiteln erwähnte Nebenprodukt, dessen Abtrennung im Falle der Initiatoren **25₁** und **25₂** nur als Mischfraktion gelang.

Als allgemeine Anmerkung sollte der Umstand erwähnt werden, dass die ölige oder wachsartige Konsistenz der *all*-OPPE-Verbindungen den Zugang zu Lösungsmittelfreien Verbindungen stark erschwert. Da alle Verbindungen hoch viskos sind, ist das Entfernen von Lösungsmittel insbesondere bei der Verwendung von Dichlormethan zwar zeitaufwendig, jedoch rückstandsfrei möglich. Zum jetzigen Zeitpunkt hat sich ein Vorgehen bewährt, bei dem die Initiatoren in Stabilisator-freiem Diethylether gelöst werden und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum unter Rühren entfernt wird. Dies ist gegebenenfalls mehrere Male zu wiederholen.

4.2.4 Synthese der TIPS-geschützten *alt*-OPPE-Initiatoren

Ähnlich wie die Synthese der *all*-OPPE-Initiatoren **25_n** stützte sich auch die Strategie zum Aufbau von OPPEs mit alternierenden Triptycylenethinyl- und Phenylenethinyleneinheiten auf die Verknüpfung kleinerer Bausteine. Wichtigster Baustein der Synthese war das in den Arbeiten von Maag^[62,63] beschriebene TIPS/TMS-geschützte Triptycen **65** (Schema 4.4), das ausgehend von 1,4-Benzochinon und 2,6-Di-*tert*-butylantracen in einer fünfstufigen Synthese zugänglich ist. Durch Verwendung eines Gemisches aus K_2CO_3 und MeOH wurde selektiv die TMS-Schutzgruppe gespalten, während die TIPS-Schutzgruppe unter diesen Bedingungen erhalten blieb. Das erhaltene Alkin **66** konnte ohne weitere Aufreinigung direkt in den weiteren Kupplungsreaktionen eingesetzt werden. Ausgehend von diesem Zwischenprodukt wurden zwei

verschiedene Reaktionswege eingeschlagen. Die erste Syntheseroute folgte dem von Maag beschriebenen Ansatz zur Herstellung eines alternierenden Oligomers mit orthogonalen Schutzgruppen in Form eines stufenweisen Aufbaus. Dazu wurde Alkin **66** mit dem polaren Iodbaustein **67** unter Standard-Kupplungsbedingungen verknüpft.



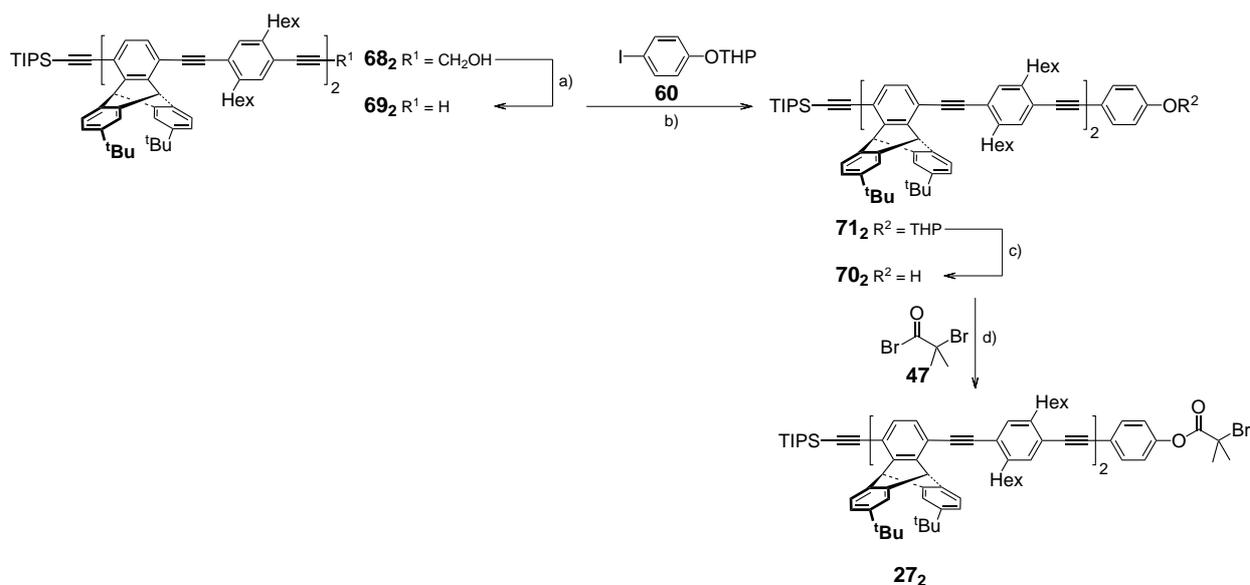
Schema 4.4: Synthese des *alt*-OPPE Initiators **27₁** mit einer Triptycyleneinheit. a) K₂CO₃, MeOH, THF, RT; b) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF, Piperidin, RT; c) γ-MnO₂, KOH, Et₂O, RT; d) Pd(PPh₃)₄, CuI, *i*Pr₂NH, Toluol, 60 °C; e) *p*-TsOH, THF, MeOH, RT; f) THF, NEt₃, 0 °C dann RT.

Nach der Abtrennung des durch oxidative Dimerisierung erhaltenen Triptycylenebutadiins und nicht umgesetztem Iodbaustein **67** wurde das erhaltene *alt*-OPPE **68₁** mit γ-MnO₂/KOH-Gemisch zum Alkin **69₁** entschützt, das nachfolgend mit 4-Iodphenol (**53**) gekuppelt wurde. An dieser Stelle erfolgte eine Umstellung der Kupplungsbedingungen auf das System Pd(PPh₃)₄/CuI in Toluol und Diisopropylamin.^[62,63,121] Dies geschah vornehmlich aus zwei Gründen. Zum einen nimmt die katalytische Aktivität unter Standard-Kupplungsbedingungen bei Verbindungen mit Triptycylenegerüst bei wachsender Kettenlänge stetig ab.^[62] Zum anderen war in Vorarbeiten an *all*-OPPE-Molekülen festgestellt worden, dass insbesondere die Kupplung von 4-Iodphenol (**53**)

mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysator oftmals unvollständig war. In Vorexperimenten wurde die notwendige Reaktionsdauer ermittelt. Nach einem Tag Reaktionszeit waren ca. 75% des 4-Iodphenols (**53**) umgesetzt. Der Anteil wurde erst durch eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse des Rohproduktes ersichtlich, da die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie einen vollständigen Umsatz anzeigte. In einem weiteren Experiment wurde daher die Reaktionsdauer unter NMR-Reaktionskontrolle auf fünf Tage ausgedehnt, was zu einer Erhöhung des Umsatzes auf 93% führte. Da die im Fall des ersten Testexperiments durchgeführte Auftrennung des Produktgemisches aus Produkt **70**₁, Glaser-Dimerisierungsprodukt und nicht umgesetztem 4-Iodphenol (**53**) gelang, wurde aufbauend auf den Ergebnissen des zweiten Testansatzes eine Kupplung mit größeren Mengen an Alkin **69**₁ und Iodkomponente **53** durchgeführt. Erstaunlicher Weise war der Umsatz nach drei Tagen Reaktionsdauer vollständig, was nach den vorherigen Ergebnissen nicht zu erwarten gewesen war. Die Auftrennung des Produktgemisches gelang ohne Probleme. Obwohl die beschriebene Syntheseroute das gewünschte Phenol **70**₁ lieferte, beinhaltete sie dennoch zwei Kupplungsschritte an einem bestehenden Triptycylerüst. Ein direkterer Weg zur Synthese von **70**₁ war die Kupplung von Alkin **66** mit dem aus dem vorherigen Abschnitt 4.2.3 bekannten THP-geschützten Baustein **61**. Da unter Verwendung der für die Herstellung des zu **71**₁ analogen *all*-OPPEs **63**₂ beschriebenen Standard-Kupplungsbedingungen kein Umsatz feststellbar war, wurde auch in diesem Fall das Katalysatorsystem auf $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{CuI}$ in Toluol und Diisopropylamin umgestellt. Im Gegensatz zu vergleichbaren Kupplungen wurde mit diesem System bereits nach einem Tag Reaktionszeit voller Umsatz erreicht. Während die Trennung des Kupplungsprodukts **71**₁ von ebenfalls entstandenem Butadiin mittels Säulenchromatographie kein Problem darstellte, wies das Produkt nach der Chromatographie immer noch Reste von Toluol auf. Die von Maag beschriebene Hartnäckigkeit in Bezug auf das Festhalten von Lösungsmittel durch Triptycylenverbindungen schien sich somit auch bei dieser Verbindung zu zeigen.^[62] Der zweite Schritt des Synthesewegs beinhaltete die Abspaltung der THP-Schutzgruppe, um Phenol **70**₁ zu erhalten. Vergleicht man beide Syntheserouten, so ist die zweite der ersten klar vorzuziehen, da sie die Anzahl der Kupplungsschritte an Triptycylerüsten minimiert und zu einer höheren Gesamtausbeute führt. Ausgehend von dem auf beiden Routen erhaltenen Phenol **70**₁ wurde als letzter Schritt die Acylierung der Hydroxyfunktion mit Initiatorbaustein **47** durchgeführt. Dabei gelang die Abtrennung des Nebenproduktes ohne Probleme.

Die Synthese des *alt*-OPPE-Initiators **27**₂ mit zwei alternierenden Phenylethynyl- und Triptycylenethynyleinheiten greift ebenfalls auf einen durch Maag beschriebenen Synthesebaustein zurück.^[62,63] Anders als bei dem im vorherigen Abschnitt beschrie-

benen Weg der finalen Verknüpfung zweier größerer Bausteine gibt es in diesem Fall keine Möglichkeit, den Grundkörper in zwei gleich große Untereinheiten zu zerlegen, um die Anzahl der durchzuführenden Kupplungsschritte mit Triptycyleneinheiten gering zu halten. So musste ausgehend von dem mit orthogonal abspaltbaren Schutzgruppen ausgestatteten *alt*-OPPE-Baustein **68₁** und Triptycylenalkin **66** (siehe Schema 4.4) zunächst über drei Stufen der Baustein **68₂** mit zwei alternierenden Wiederholungseinheiten aufgebaut werden. Dazu wurde Alkin **66** mit 1,4-Dihexyl-2,5-diiodbenzol (**56**) einfach gekuppelt um Zugang zu einer Iodkomponente mit alternierenden Einheiten zu erhalten. Diese wurde mit dem durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe aus *alt*-OPPE **68₁** erhaltenen Alkin zu der jeweils zwei alternierende Einheiten enthaltenen Verbindung **68₂** umgesetzt. Ausgehend von dem HOM-geschützten Baustein **68₂** wurde zunächst die Schutzgruppe mit γ -MnO₂/KOH entfernt (Schema 4.5). Die Spaltung verlief glatt und ohne das Auftreten von Nebenprodukten. Anschließend erfolgte die Kupplung mit THP-geschütztem Iodphenol **60**.



Schema 4.5: Synthese des Initiators **27₂** mit zwei Triptycylenuntereinheiten. a) γ -MnO₂, KOH, Et₂O, RT; b) Pd(PPh₃)₄, CuI, ⁱPr₂NH, Toluol, 60 °C; c) *p*-TsOH, THF, MeOH, RT; d) THF, NEt₃, 0 °C dann RT.

Trotz einiger Vorexperimente zu den Kupplungsbedingungen und Reaktionsdauern war die Kupplung unvollständig und ein Gemisch aus geschütztem Phenol **60**, Kupplungsprodukt **71₂** und Glaser-Dimerisierungsprodukt wurde erhalten. Bei der nachfolgenden Auftrennung des Gemisches mittels Säulenchromatographie gelang, wie sich später herausstellte, nur eine unvollständige Trennung der Komponenten. Zwar konnte nicht umgesetztes Iodid **60** als Mischfraktion mit Produkt **71₂** abgetrennt werden, jedoch ver-

blieben Spuren des Butadiins im Produkt, welches günstigerweise nicht zu Problemen führte. Nach der Folgestufe, der Abspaltung der THP-Schutzgruppe, war der Polaritätsunterschied zwischen Butadiin und Phenol **70₂** groß genug, um die vollständige Abtrennung zu erreichen. Der letzte Schritt der Synthese von Initiator **27₂** bestand in der Acylierung des Phenols **70₂** mit Carbonsäurebromid **47**. Das nach der Aufarbeitung vorhandene Nebenprodukt des Acylierungsreagenzes konnte ohne Probleme entfernt werden.

Als Resümee der Initiatorsynthesen lässt sich festhalten, dass die Synthese der Initiatoren **25_n**, **26₁** und **27_n** durch Nutzung einer divergent-konvergenten Synthesestrategie erfolgte. Dazu wurden die Zielverbindungen in geeignete Bausteine zerlegt,^[62,63,109,113,114,120] die einerseits einer Voreinstellung der OPPE-Gerütlänge und andererseits der Einführung einer geschützten Hydroxyfunktion dienten. Als letzter Schritt der Syntheseroute wurde das durch Haddleton vorgestellte Protokoll zur Verknüpfung eines Initiatorbausteins mit hydroxy-funktionalisierten Molekülen genutzt.^[106,107]

5 Synthese der Coil-rod-coil-Blockcopolymeren

Der Hauptteil der Ergebnispräsentation befasst sich mit den Synthesen der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren und zeitgleich durchgeführten Modellexperimenten, die einem besseren Verständnis der Copolymerisation von Styrol und Methylester-Comonomer **22** dienen. Der besseren Übersichtlichkeit halber erfolgt die Vorstellung der Ergebnisse in zwei voneinander getrennten Kapiteln.

5.1 Radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP)

Vor der Besprechung der Ergebnisse zur Herstellung der Zielverbindungen erfolgt an dieser Stelle zunächst eine kurze Einführung in die verwendete Polymerisationstechnik, die für das Verständnis der folgenden Kapitel unerlässlich ist. Seit der Vorstellung der *radikalischen Atom Transfer Polymerisation* (ATRP) im Jahre 1995 durch die Arbeitsgruppen von Matyjaszewski^[53] und Sawamoto^[54] hat sich die ATRP als wichtige kontrollierte radikalische Polymerisationstechnik (CRP-Technik) etabliert.^[68–73] Notwendige Komponenten der ATRP sind ein Initiatormolekül mit einer homolytisch spaltbaren Kohlenstoff-(Pseudo)Halogen-Bindung, das zu polymerisierende Vinylmonomer sowie ein Übergangsmetall-Ligand-Katalysatorkomplex, der die Polymerisation reguliert. Als Katalysatorkomplex kommen aufgrund der kostengünstigen Zugänglichkeit am häufigsten Kupferhalogenide in Kombination mit unterschiedlichen Aminliganden zum Einsatz, jedoch wurden in der Literatur ebenfalls Polymerisationen mit den Übergangsmetallen Titan, Molybdän, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Cobalt, Nickel und Palladium beschrieben.^[68–73,122] In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kupferbromide in Kombination mit den in Abb. 5.1 gezeigten Liganden verwendet.

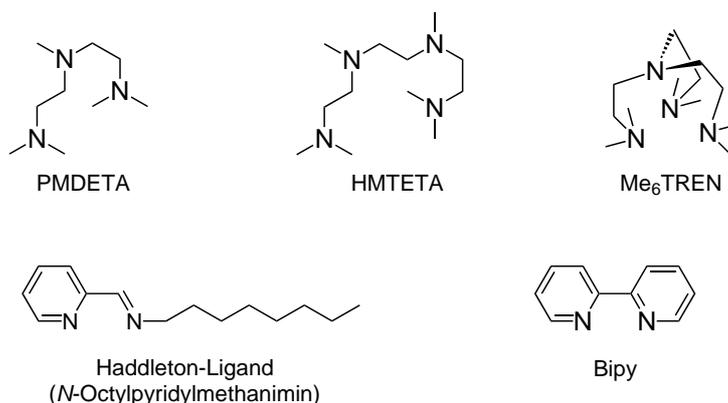
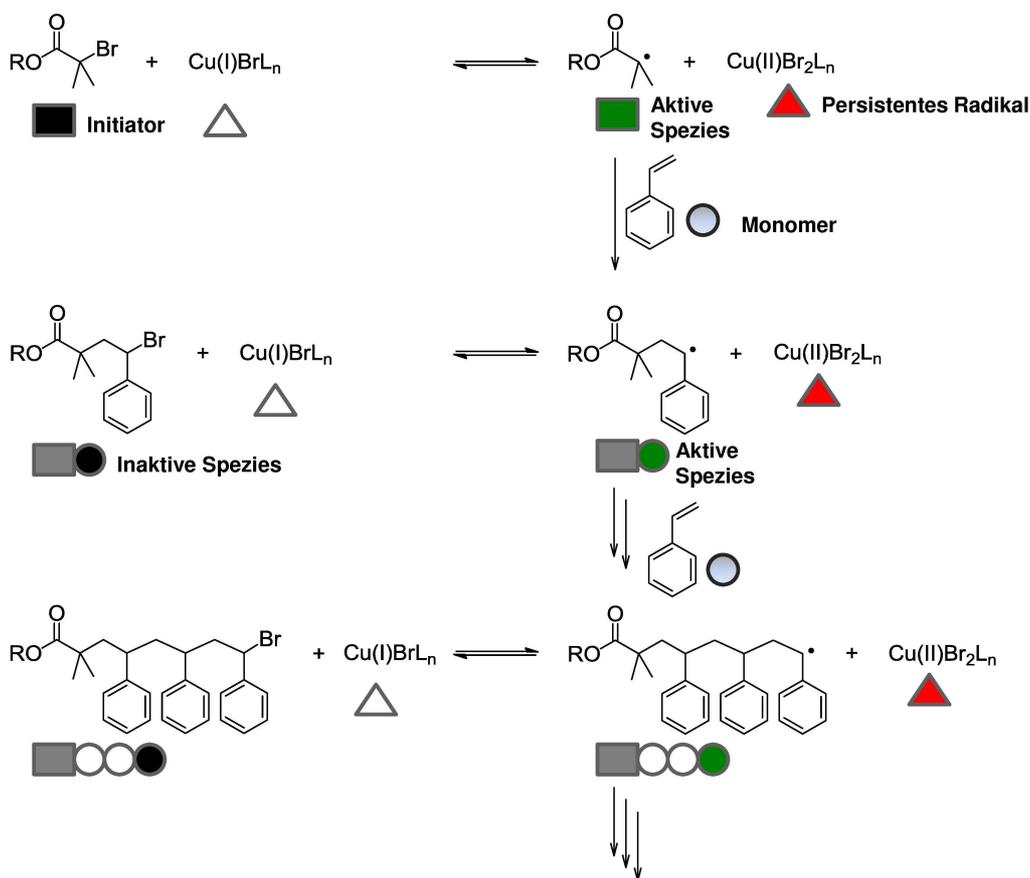


Abb. 5.1: In dieser Arbeit verwendete Stickstoff-basierende Liganden zur Herstellung des Kupfer-Katalysatorkomplexes.

Der Mechanismus der ATRP fußt auf dem Grundprinzip aller CRP-Reaktionen, bei dem durch die Ausbildung dynamischer Gleichgewichte zwischen einer aktiven und einer inaktiven Spezies die Zahl zeitgleich anwesender Radikale in der Reaktionsmischung begrenzt und folglich die Wahrscheinlichkeit für bimolekulare Terminierungsreaktionen minimiert wird. Schema 5.1 zeigt den Mechanismus einer Cu(I)-katalysierten ATRP am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Initiatorbausteins^[106] mit Styrol als Monomer. Der Start der Reaktion wird durch einen *Inner-Sphere-Electron-Transfer* Prozess (ISET) mit den vier parallel ablaufenden Schritten des homolytischen Bindungsbruchs, der Reduktion des Bromatoms unter Oxidation des Übergangsmetalls sowie der Koordination des Bromidions an den Übergangsmetallkomplex unter Aufweitung der Ligandensphäre eingeleitet.^[123,124]



Schema 5.1: Schematische Darstellung der dynamischen Gleichgewichte zwischen inaktiven und aktiven Spezies bei der *radikalischen Atom Transfer Polymerisation* von Styrol. Farbkodierung: Schwarz: Inaktive Spezies; Grün: Aktive Spezies bzw. aktives Kettenende; Rot: Persistente Spezies.

Das Resultat des ISET-Prozesses sind zwei Radikale. Das Kohlenstoffradikal stellt die aktive Spezies dar, die im weiteren Reaktionsverlauf an ein Monomermolekül addieren kann und so die Polymerisation einleitet. Der Cu(II)-Komplex ist als Metalloradikal kein Radikal im eigentlichen Sinne, wird jedoch als persistentes Radikal bezeichnet.^[125] Das selbst nicht an der Polymerisation teilnehmende persistente Radikal ist massgeblich für die Kontrolle der Reaktion verantwortlich. Nach Einbau eines oder mehrerer Monomere in die wachsende Kette erfolgt eine Rückübertragung des Bromatoms vom persistenten Radikal auf die aktive Spezies. Dies führt zur Neuausbildung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung und versetzt die Kette in einen inaktiven oder schlafenden Zustand. Liegt das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies sehr weit auf der inaktiven Seite, so ist die Konzentration an freien Radikalen zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation sehr gering und damit die Wahrscheinlichkeit für Kettenabbruchreaktionen drastisch verringert. Trotzdem auftretende Terminierungsreaktionen führen zu einer Akkumulation des persistenten Radikals, das die Gleichgewichte weiter in Richtung inaktiver Spezies verschiebt. Die Reaktion folgt den Gesetzen des *Persistent Radical Effekts* (PRE), dessen theoretische Beschreibung auf Hanns Fischer zurückgeht.^[125,126] Mit Hilfe der dynamischen Gleichgewichte wird jede inaktive Kette im zeitlichen Mittel gleich oft in den aktiven Zustand versetzt, addiert einige Monomereinheiten und kehrt anschließend in den inaktiven Zustand zurück. Dieser Prozess führt zu einem gleichmäßigen Wachstum der Ketten und sehr ähnlichen Kettenlängen. Sind alle beschriebenen Voraussetzungen erfüllt, weist der ATRP-Prozess folgende Merkmale auf:^[68]

1. Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p ist bezüglich des Logarithmus der Monomerkonzentration $[M]$ eine Funktion der Zeit t (Gl. 5.2)

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[P^*][M] \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[P^*]t \quad (5.2)$$

mit $[P^*]$ als Konzentration der aktiven Spezies und k_p als Propagationskonstante.

2. Vorhersagbarer Polymerisationsgrad DP_n . Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n ist eine lineare Funktion des Monomerumsatzes

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[I]_0}(\text{Umsatz}), M_n = DP_n \cdot M(\text{Monomer}) \quad (5.3)$$

mit $M(\text{Monomer})$ als molarer Masse des Monomers, $[M]_0$ als Monomerkonzentration zum Zeitpunkt null und $[I]_0$ als Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt null.

3. Die Voraussetzungen für den Erhalt einer engen Molekulargewichtsverteilung sind eine im Vergleich zum Propagationsschritt schnellere Initiierung und eine vernachlässigbare Anzahl an Terminierungsreaktionen. Dies führt zu einem kontrollierten gleichmäßigen Wachstum der Ketten.

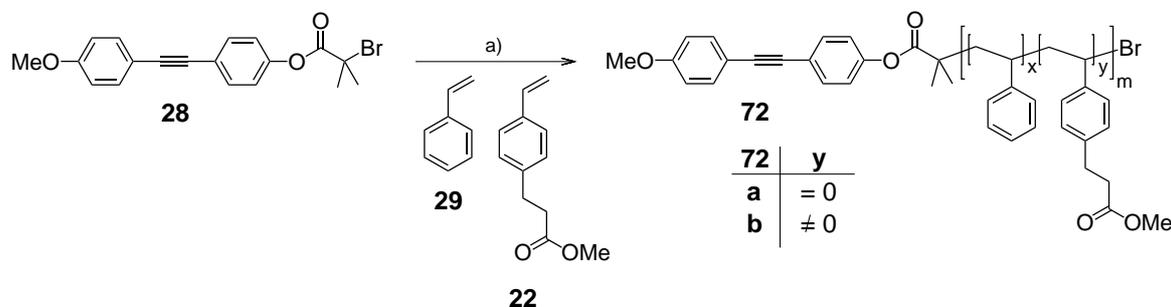
4. Aktive Kettenenden bleiben aufgrund der Minimierung der Terminierungsreaktionen weitestgehend erhalten und ermöglichen den Zugang zu spezifischen Endgruppen oder Blockcopolymeren.

Neben der gängigen, im weiteren Verlauf als *Standard-ATRP* bezeichneten Technik,^[53] die auf die Verwendung eines 1:1-Verhältnisses zwischen Cu(I)-Halogenid und Initiator setzt, sind in den letzten Jahren verschiedene Weiterentwicklungen der ATRP beschrieben worden. Hintergrund dieses Evolutionsprozesses war das Bestreben, die Menge an Katalysatorkomplex relativ zum Initiator zu reduzieren, Übergangsmetall-Ligand-Komplexe möglichst in ihrer stabilsten Form in die Reaktionsmischung einbringen zu können sowie der Wunsch, immer komplexere Polymerarchitekturen zu realisieren. Eine erste Alternative zur *Standard-ATRP* stellt die *Reverse-ATRP* dar,^[127,128] bei der der Katalysatorkomplex in seiner oxidierten Form als persistentes Radikal in die Reaktionsmischung eingebracht wird. Ausgehend von konventionellen Radikalstartern wie AIBN werden anschließend Radikale erzeugt, die durch das persistente Radikal sofort in den inaktiven Zustand überführt werden. Die Vorteile der *Reverse-ATRP* liegen in der Möglichkeit, den Katalysatorkomplex in der stabileren Oxidationsstufe einzusetzen sowie durch die Zugabe des persistenten Radikals von Beginn an Kontrolle über die Polymerisation zu erlangen, ohne Kettenverluste zum Aufbau der Cu(II)-Konzentration in Kauf nehmen zu müssen. Der Nachteil der Technik liegt in der Tatsache, dass auch hier äquimolare Mengen an Katalysatorkomplex in Bezug auf den Radikalstarter notwendig sind und eine nachträgliche Herstellung von Blockcopolymeren aufgrund der Reaktionsführung ausgeschlossen ist. Um trotzdem Zugang zu Blockcopolymeren zu erhalten, wurde die *Reverse-ATRP* zur *Simultaneous Reverse and Normal Initiation ATRP (SR&NI-ATRP)* erweitert.^[129] Der Prozess gleicht der *Reverse ATRP* mit dem Zusatz, dass ein Alkylhalogenid analog zur *Standard-ATRP* in die Reaktionsmischung eingebracht wird. Der konventionelle Radikalstarter dient lediglich der Generierung der Cu(I)-Spezies, während der ATRP-Prozess ausgehend von dem verwendeten Initiator startet. Diese Neuerung erlaubt zwar die Herstellung von Blockcopolymeren ausgehend von Makroinitiatoren und führt zu einer Reduktion des Katalysatoranteils, nimmt

dafür jedoch die Entstehung von Homopolymeren in Kauf, die bei der Verwendung konventioneller Radikalstarter unvermeidbar ist. Die nächste Weiterentwicklung, die *Activator Generated by Electron Transfer (AGET)-ATRP* nahm sich dieser Problematik an.^[130,131] Bei der *AGET-ATRP* wurde das aus der *SR&NI-ATRP* bekannte Konzept übernommen, der konventionelle Radikalstarter jedoch durch nicht-Kohlenstoff-Radikale generierende Reduktionsmittel wie Zinn(II)-di-(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{EH})_2$), Ascorbinsäure oder $\text{Cu}(0)$ ersetzt, die den aktiven $\text{Cu}(\text{I})$ -Katalysatorkomplex aus dem $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplex erzeugen. Während bei der *AGET-ATRP* das Reduktionsmittel in einem äquimolaren Verhältnis zum $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplex eingesetzt wird, ist der Anteil an Katalysatorkomplex bei der *Activator ReGenerated by Electron Transfer (ARGET)-ATRP* deutlich verringert.^[132] Im Bestfall konnte die Konzentration an $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplex auf einen Anteil von 5 ppm mit einem hundertfachen Überschuss an Reduktionsmittel reduziert werden. Der Überschuss an Reduktionsmittel wirkt dabei auftretenden Schwankungen des Gleichgewichts durch kontinuierlich ablaufende Terminierungsreaktionen entgegen und hilft zusätzlich, Spuren von Luft oder Oxidationsmitteln im Allgemeinen zu tolerieren.

5.2 Modellpolymere mit variierendem Anteil an Methylester-Comonomer

Neben dem Beginn der Arbeiten an den eigentlichen Zielsystemen der coil-rod-coil-Blockcopolymeren erfolgten Experimente, bei denen Modellverbindung **28** als Initiator genutzt wurde. Ziel der Studien war es, Erkenntnisse über den statistischen Einbau des Methylester-Comonomers **22** zu erhalten und die Möglichkeit der stufenlosen Variierbarkeit der Comonomerverhältnisse zu testen. Als Katalysatorsystem diente dabei in Analogie zu meiner Diplomarbeit CuBr in Kombination mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Ligand (Schema 5.2).^[67,133]



Schema 5.2: Synthese der Modellpolymere **72a,b**. a) CuBr , PMDETA, Toluol, 110 °C, 22h. $[\text{M}_{\text{gesamt}}]_0 / [\text{I}]_0 = 100$; $[\text{I}]_0 : [\text{Cu}(\text{I})]_0 : [\text{PMDETA}] = 1 : 1 : 1.1$.

Nach der Polymerisation wurden die Reaktionsmischungen zur Katalysatorabtrennung durch basisches Aluminiumoxid filtriert. Die finale Reinigung der Copolymerer erfolgte mittels Umfällung durch Eintropfen einer Polymerlösung in Methanol. Mit zunehmendem Anteil an Methylestergruppen in der Polymerkette gestaltete sich die Aufreinigung schwierig. Die Abtrennung des Kupfers war zumeist unvollständig, was sich in bläulich gefärbten Polymeren bemerkbar machte. Bei der Fällung der Polymerer wurden Gele erhalten, deren Filtration entweder langwierig oder sogar unmöglich war. Im letzteren Fall wurden die erhaltenen Gele daher mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ergebnisse der durchgeführten Copolymerisationen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Bestimmung des Polymerisationsgrads DP_n erfolgte über

| Polymer | Anteil an 22 in der Reaktionsmischung | Anteil an funktionellen Gruppen im Polymer ^b | DP_n (¹ H-NMR) ^a | M_n (GPC) | M_w (GPC) | PDI (GPC) | M_n (¹ H-NMR) ^c |
|-----------------|--|---|---|------------------------|------------------------|----------------------|--|
| 72a | 0% | 0% | 96 | 9340(RI) 9110(UV) | 9760(RI) 9580(UV) | 1.04(RI) 1.05(UV) | 10370 |
| 72b(20) | 20% | 16% | 85 | 10370(RI) 8640(UV) | 11700(RI) 10840(UV) | 1.13(RI) 1.25(UV) | 10430 |
| 72b(30) | 30% | 26% | 101 | 15400(RI) 13800(UV) | 17550(RI) 16620(UV) | 1.14(RI) 1.20(UV) | 13130 |
| 72b(40) | 40% | 35% | 97 | 14450(RI) 13750(UV) | 16090(RI) 15550(UV) | 1.11(RI) 1.13(UV) | 13400 |
| 72b(50) | 50% | 44% | 84 | 13140(RI) 12570(UV) | 14420(RI) 13960(UV) | 1.10(RI) 1.11(UV) | 12310 |
| 72b(60) | 60% | 55% | 111 | 17010(RI) 15780(UV) | 20120(RI) 19180(UV) | 1.18(RI) 1.22(UV) | 17100 |
| 72b(70) | 70% | 63% | 115 | 17520(RI) 16120(UV) | 20570(RI) 19620(UV) | 1.17(RI) 1.21(UV) | 18550 |
| 72b(100) | 100% | 100% | 60 | 18480(RI) 16010(UV) | 24330(RI) 21940(UV) | 1.32(RI) 1.37(UV) | 11790 |

Tab. 5.1: Copolymerisation von Styrol und Methylester-Monomer **22** durch ATRP mittels Cu-Br/PMDETA Katalyse. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1$. Reaktionstemperatur 110 °C, Reaktionszeit 22 h. GPC-Daten: Bestimmung mittels Brechungsindex (RI) und UV-Licht-Detektion (UV, 254 nm). ^a Die Bestimmung der DP_n -Werte erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale des Polymerrückgrats (CH- und CH₂-Gruppen) mit dem Integral des Signals der Methoxygruppe des rod-Segments. ^b Bestimmt durch Vergleich der Integrale der Signale des Polymerrückgrats mit den Integralen der Signale der Seitenkette des polaren Monomers. ^c M_n (NMR) = $M(\text{Initiator}) + [DP_n \cdot M(\text{Monomer})]$ unter Berücksichtigung des Anteils an eingebautem Comonomer **22**.

Endgruppenanalyse der Signale der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren. Durch einen Vergleich der Integrale des Signals der Methoxygruppe mit denen der Signale des Polymerrückgrats und denen der Methylestergruppen konnte der Anteil an eingebautem Methylester bestimmt werden. Der Anteil an eingebautem Methylester-Comonomer **22** liegt in allen Fällen leicht unter dem durch die Reaktionsstöchiometrie beabsichtigten Wert, im Extremfall beträgt die Abweichung 7% absolut. Die Polymerisationsgrade liegen nah an oder über dem Maximalwert von 100 Wiederholungseinheiten, der bei vollem Umsatz erreicht werden kann. Die Polydispersitäten (PDI), als Maßzahlen für die

Breite der Molekulargewichtsverteilungen, weisen durchgehend Werte von unter 1.20 (RI-Detektion) auf. Die mittels UV-Detektion ermittelten Molekulargewichte liegen deutlich unter den Werten der RI-Detektion. Im Extremfall liegt die Abweichung bei Polymer **72b(20)** bei ca. 1700 Masseneinheiten, was ungefähr 14 Wiederholungseinheiten entspricht.¹ Die Diskrepanz lässt sich mit Hilfe beschriebener Extinktionskoeffizienten für Polystyrol und unterschiedliche OPPE-Bausteine erklären. So liegen die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ für mit Initiator **28** vergleichbare OPPE-Bausteine mit Werten zwischen ca. $9 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $25 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (gemessen in CH_2Cl_2 , $\lambda = \text{ca. } 260 \text{ nm}$)^[120] deutlich über tabellierten Werten für Polystyrol in CHCl_3 von $186 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (269.5 nm).^[134] Dieser Unterschied hat eine große Auswirkungen auf das Erfassen von Oligomeren und kleineren Polymeren mittels UV-Detektion, die bei einer Wellenlänge von 254 nm durchgeführt wird. Deren zusätzlicher Beitrag verschiebt die berechneten M_n -Werte in Richtung kleinerer Molekülmassen. Die durch GPC-Analyse erhaltenen M_n -Werte weisen eine gute Übereinstimmung mit den durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhaltenen Werten auf. Dieser Befund war nicht von vorneherein zu erwarten, da bei der GPC-Analyse die Daten durch Referenzierung auf Polystyrol-Standards bekannter Molekülmasse erhalten werden.

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen, wenn nicht sogar das wichtigste, spiegeln die „nackten“ Zahlen leider nur unzureichend wider. Abbildung 5.2 zeigt die bei den GPC-Analysen der Copolymere **72a** und **72b** erhaltenen Elugramme.

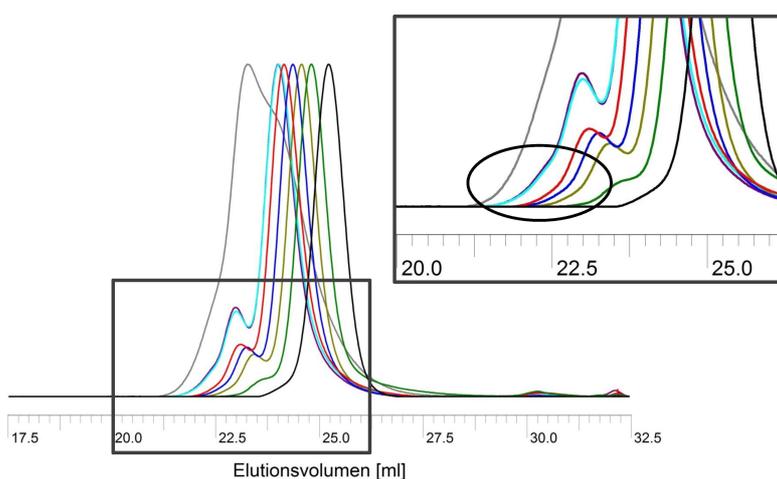


Abb. 5.2: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der Modell-Blockcopolymere **72a** und **72b** mit variierenden Anteilen an Methylester-Monomer **22**. Farbkodierung: — **72a**; — **72b(20)**; — **72b(30)**; — **72b(40)**; — **72b(50)**; — **72b(60)**; — **72b(70)**; — **72b(100)**.

¹Obwohl außer dem Brechungsindexdetektor noch weitere Detektoren wie UV-Detektoren oder Lichtstreuungsdetektoren auf dem Markt sind, dominieren Ergebnisse abgeleitet aus der RI-Detektion die Publikationen.

Wertet man die Elugramme der Polymere **72b(40)** und **72b(50)** als unrepräsentativ, ist innerhalb der Molekulargewichtsverteilungen mit wachsendem Comonomeranteil ein Trend zur Ausbildung einer Schulter ersichtlich, die bei Anteilen über 30% in ein zweites Maximum übergeht. Im Extremfall der Homopolymerisation von Methylester-Monomer **22** mündet dieser Verlauf in einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung mit ineinander geschachtelten Maxima ähnlicher Intensität. Ein genauerer Blick auf die Maxima im höhermolekularen Bereich offenbart zusätzliche Schultern, die auf weitere deutlich größere Polymere hindeuten. Eine grobe Auswertung der zusätzlichen Maxima mittels der GPC-Software ergab, dass deren Massen dem doppeltem, bzw. im Falle der Schultern, dem drei- oder vierfachen des ermittelten M_n -Wertes entsprechen. Die Zwischenbilanz der Modellexperimente fiel folglich zunächst ernüchternd aus. Positiven Ergebnissen wie der durch die Reaktionsstöchiometrie bestimmte Einbau des Methylester-Comonomers **22** und guten PDI-Werten unterhalb von 1.20 stand die Erkenntnis gegenüber, dass eine Erhöhung des Comonomeranteils Nebenreaktionen während der ATRP fördert. Während eine Verdopplung der M_n -Werte mit Hilfe der Radikal-Radikal-Rekombination erklärt werden kann, sind die Ursachen der Bildung größerer Polymere komplexer. Um dieses Problem näher zu untersuchen, wurden ergänzende Experimente zur Copolymerisation von Styrol und Methylester-Monomer **22** durchgeführt. In Zeitintervallen von 90 Minuten wurden der Reaktionsmischung Proben entnommen und direkt ohne Aufarbeitung einer Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unterworfen. Die Methoxygruppe des Initiators diente als interner Standard für die Umsatzbestimmung. Über einen Vergleich der Integrale der Signale der vinyli-schen Protonen (*cis* und *trans* zur vinyli-schen CH-Gruppe) mit dem Integral des Signals der Methoxygruppe wurde die Abnahme der Monomerkonzentration relativ zum Zeitpunkt null bestimmt. Im Falle der Umsatzuntersuchungen unter Zugabe von **22** wurde die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem 250 MHz Gerät durchgeführt. Wurden die Messungen bei 500 MHz durchgeführt, war das Referenzsignal durch den breiten ^{13}C -Satelliten des Methylester-Signals überlagert, was eine Auswertung der Spektren unmöglich machte. Zur Bestimmung der M_n -Werte wurde der Kupferkatalysator durch Filtration über Aluminiumoxid abgetrennt und die erhaltenen Polymere einer GPC-Analyse unterworfen. Abbildung 5.3a zeigt für die Homopolymerisation von Styrol eine semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Reaktionszeit. Die Funktion zeigt nach dem zweiten Messpunkt bei 180 Minuten einen linearen Verlauf, der auf eine konstante Anzahl Radikale hindeutet.^[68] Der Verlauf der Funktion bis zum ersten Messwert bei 90 Minuten lässt einen Knick oder eine Krümmung und damit einen anderen kinetischen Verlauf vermuten. Dies deutet auf Terminierungsreaktionen zu Beginn der Reaktion hin^[124] und ist eine mögliche Erklärung für die zu hohen DP_n -Werte der

Polymere. Die Auftragung der aus den Proben ermittelten M_n -Werte gegen den Mono-
merumsatz (Abb. 5.3b) zeigt eine lineare Abhängigkeit, die ein Indikator für eine kon-
stante Anzahl wachsender Ketten und einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation
ist.^[133] Im direkten Vergleich zu den theoretischen M_n -Werten zeigt sich eine deutliche

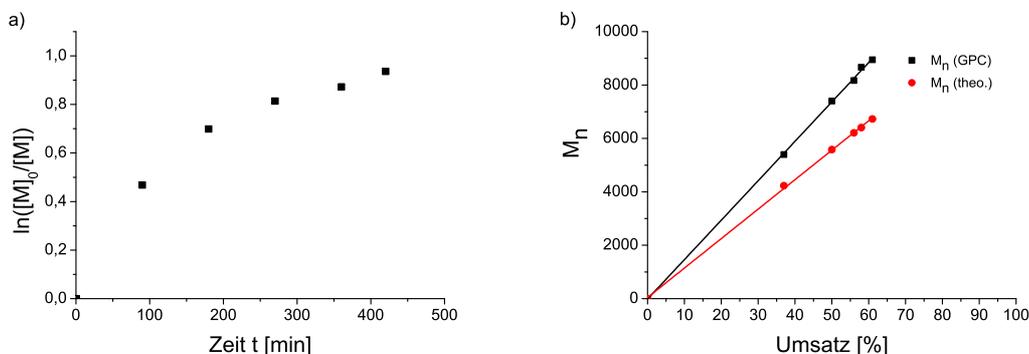


Abb. 5.3: a) Semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit für die ATRP von Styrol bei 110 °C. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1$. Die Konzentrationen wurden aus den mittels 1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Umsätzen berechnet. b) Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Umsatz. Die Umsatzbestimmung erfolgte mit Hilfe von 1H -NMR-Spektroskopie mit der Methoxygruppe der Verbindung **28** als interner Standard. Über einen Vergleich der Integrale der Signale der vinyli-
schen Protonen von Styrol zum Zeitpunkt t mit denen der Signale zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde die Abnahme an Monomer und damit der Umsatz bestimmt.

Abweichung, im Falle des ersten Messwertes bspw. um 20%, die mit steigendem Um-
satz größer wird.

Im Falle der Copolymerisation von Styrol und Methylester-Monomer **22** in einem An-
teil von 30% zeigt die semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration ge-
gen die Reaktionszeit für beide Monomere eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.4a).

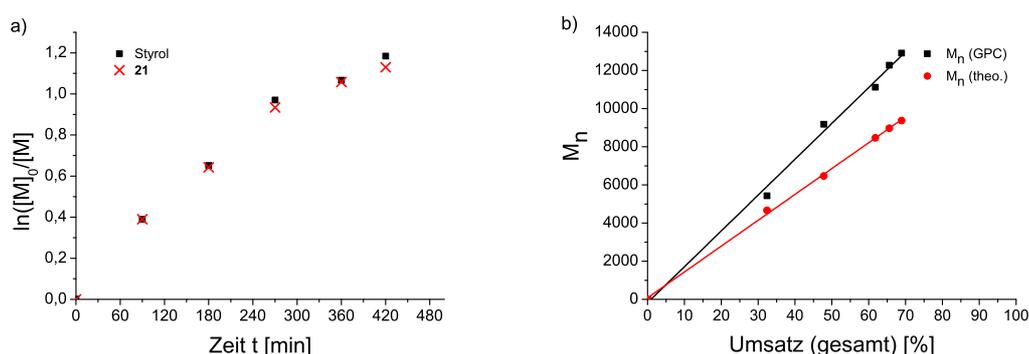


Abb. 5.4: a) Semilogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit für die ATRP von Styrol und Methylester-Monomer **22** in einem Anteil von 30% bei 110 °C. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1$. Die Konzentrationen wurden aus den mittels 1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Umsätzen berechnet. b) Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Um-
satz. Die Umsatzbestimmung erfolgte mit Hilfe von 1H -NMR-Spektroskopie mit der Methoxygruppe der Verbindung **28** als interner Standard. Über einen Vergleich der Integrale der Signale der vinyli-
schen Protonen des jeweiligen Monomers zum Zeitpunkt t mit denen der Signale zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde die Abnahme an Monomer und damit der Umsatz bestimmt.

Diese legt nahe, dass beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die wachsende Kette eingebaut werden. Die alternative Möglichkeit des Vorliegens eines Polymerblends aus Polystyrol und Poly-**22** erscheint aufgrund der Daten unwahrscheinlich. Während des gesamten Verlaufs zeigen beide Funktionen eine leichte Krümmung, die jedoch nicht so stark ausfällt wie bei der ATRP von reinem Styrol. Die Auftragung des Molekulargewichts gegen den Umsatz (Abb. 5.4b) zeigt wie bei der Styrolpolymerisation einen linearen Verlauf. Eine Betrachtung der bei demselben Experiment nach unterschiedlichen Zeitintervallen erhaltenen GPC-Eluogramme liefert wichtige Zusatzkenntnisse über den zeitlichen Verlauf der Terminierungsreaktionen (Abb. 5.5). Nach 90 Minuten ist bei einem Umsatz von ca. 30% die Molekulargewichtsverteilung monomodal und zeigt einige Signale im niedermolekularen Bereich, die durch UV-Detektion besser detektiert werden konnten. Die Signale deuten auf kleinere Oligomere hin und

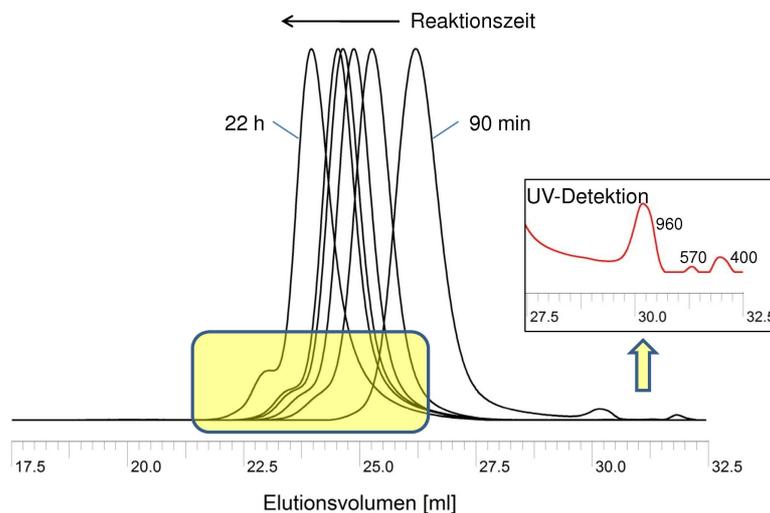


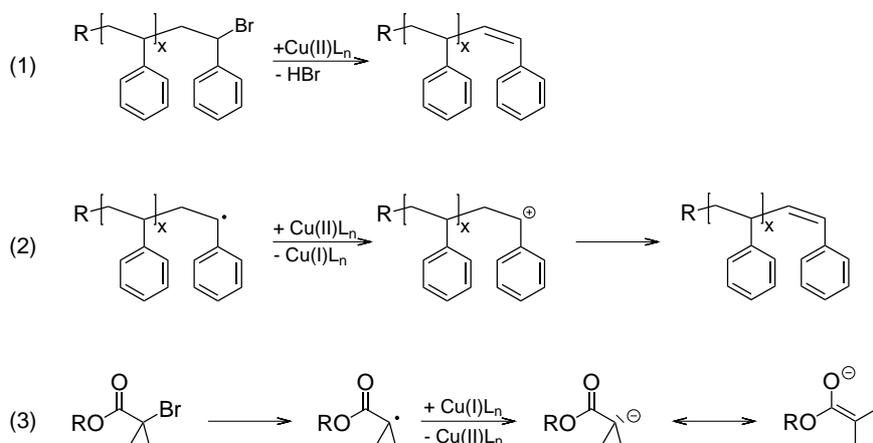
Abb. 5.5: Zeitliche Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung bei der Copolymerisation von Styrol und Methylester-Monomer **22** (30 % Anteil in der Reaktionsmischung). Die Zahlen in der eingeschobenen Abbildung geben die den Signalen zugehörigen Masseneinheiten wieder.

untermauern die Theorie der Terminierung von Polymerketten zu Beginn der Polymerisation. Obwohl die terminierten Spezies in der Reaktionsmischung verbleiben und auch bei nachfolgenden Proben zu detektieren sein müssten, misslang die Detektion aufgrund der relativ geringen Konzentrationen der Verbindungen relativ zu den wachsenden Polymerketten. Bei einem Umsatz von ca. 45% ist die Ausbildung einer Schulter deutlich zu erkennen. Diese wächst im weiteren Verlauf der Polymerisation an und wird intensitätsstärker. Mit sinkender Monomerkonzentration treten folglich erneut Abbruchreaktionen in den Vordergrund, die die durchschnittlichen Molekulargewichte hin zu höheren M_n -Werten verschieben. Wertet man die Schulterbereiche der Eluogramme aus, werden zu jedem Zeitpunkt M_n -Werte erhalten, die dem zwei- oder mehrfachen

Molekulargewicht der Hauptverteilung entsprechen.

Die in den zuvor vorgestellten Experimenten erhaltenen Daten lieferten folgende wichtige Erkenntnisse. Der Beginn der ATRP von Styrol ist sehr wahrscheinlich von den klassischen bimolekularen Terminierungsreaktionen der Radikal-Radikal-Rekombination und Disproportionierung geprägt, deren prozentualer Anteil über die in der Literatur für das Katalysatorsystem CuBr/2,2'-Bipyridin beschriebenen Werte^[68,135,136] von 4-6% zum Aufbau einer hinreichenden Konzentration an persistenten Radikal hinausgehen könnte. Oberhalb eines Umsatzes von 30% schreitet die Polymerisation vergleichsweise kontrolliert fort, was durch den linearen Verlauf der semilogarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Reaktionszeit gezeigt wird. Die GPC-Eluogramme der Polymerproben zeigen jedoch, dass wenige ablaufende Terminierungsreaktionen die ATRP in dieser Phase entscheidend beeinflussen. Da bei den erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen die Maxima im höhermolekularen Bereich stetig anwachsen, kann als Ursache die Radikal-Radikal-Rekombination ausgeschlossen werden. Hier sprechen die Daten für den Einbau von Polymeren mit ungesättigtem Kettenende in wachsende Polymerketten. Gegen die Disproportionierung als mögliche Ursache spricht die Tatsache, dass die bei der Disproportionierung entstehenden Äquivalente gesättigter Ketten nicht als Tailing in den erhaltenen Eluogrammen zu detektieren sind. Die Erklärung der Befunde muss folglich in Besonderheiten der ATRP-Technik liegen und mit der Anwesenheit eines Redoxsystems in der Reaktionsmischung erklärt werden können. Im Fall der Cu(I)/Cu(II)-katalysierten ATRP sind wichtige Nebenreaktionen die speziell in wässrigen Medien auftretende Tendenz zur Disproportionierung der Cu(I)-Spezies,^[137] die Koordination der Radikale an den Übergangsmetallkomplex,^[137,138] die Cu(II)-katalysierte Abspaltung von HBr aus dem Kettenende der inaktiven Spezies^[139] und die Möglichkeiten der Ausbildung einer carbokationischen^[139,140] oder carbanionischen^[137] Spezies (Schema 5.3). Alle beschriebenen Reaktionspfade sind abhängig von dem verwendeten Ligandensystem, der Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur und der anwesenden Gegenionen. Während bei den durchgeführten Modellexperimenten die Nebenreaktionen der Cu(I)-Disproportionierung und der Koordination der Radikale an den Katalysatorkomplex vernachlässigt werden können, sind die Auswirkungen der verbliebenen Reaktionspfade nicht zu unterschätzen. Die HBr-Abspaltung und Carbokationenbildung tritt bevorzugt bei höheren Cu(II)-Konzentrationen auf und wurde mit Hilfe eines Modellsystems bestehend aus 2-Brom-2-phenylethan als Initiator und einem CuBr/Bipy-Katalysatorkomplex als Beispiel für die ATRP von Styrol nachgewiesen.^[139] Beide Prozesse führen zur Ausbildung einer Doppelbindung am Kettenende. Im Falle des Carbokationen-Reaktionspfades stellt der Angriff des aromatischen Rings der benachbarten Styrol-Wiederholungseinheit (*back-*

biting), oder eines Nucleophils im Allgemeinen, eine Alternative zur Eliminierung dar. Das Resultat ist eine gesättigte „tote“ Kette.^[140]



Schema 5.3: Beispiele für Nebenreaktionen in der Kupfer katalysierten ATRP. (1) HBr-Abspaltung aus dem Kettenende; (2) Carbokationenbildung; (3) Carbanionenbildung.

Zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit der konkurrierenden Reaktionspfade geringer als die des ATRP-Deaktivierungsprozesses, jedoch nimmt die Wahrscheinlichkeit mit sinkender Monomerkonzentration zu, da die Geschwindigkeit der Terminierungsprozesse unabhängig von der Monomerkonzentration ist.^[139]

Die Ausbildung von Anionen wurde für verschiedene niedermolekulare Radikale untersucht. Radikale mit stark elektronenziehenden Substituenten in α -Position, wie es bei dem Initiator unseres Modellsystems der Fall ist, wirken oxidierend und zeigen eine Tendenz zur Elektronenaufnahme.^[137] Die Folgereaktion des Carbanions mit protischen Bestandteilen der Reaktionsmischung bzw. Elektrophilen im allgemeinen führt zu einer Deaktivierung des Initiators. Betrachtet man die Ergebnisse der Modellexperimente im Licht der literaturbekannten Nebenreaktionen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Eine Reduktion des Initiatorbausteins durch die Cu(I)-Spezies führt unter Generierung einer Cu(II)-Verbindung zu einem Carbanion, das durch in Spuren vorhandene Elektrophile abgefangen wird. Der Initiator wird deaktiviert und steht für die ATRP nicht mehr zur Verfügung. Diese Nebenreaktion ist eine mögliche Erklärung für die detektierten Signale bei GPC-Elutionszeiten oberhalb von 30 Minuten.

Bei abnehmender Monomerkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit zur HBr-Abspaltung und Carbokationenbildung zunehmend größer. Durch diese Reaktionspfade terminierte Ketten werden in aktive Ketten eingebaut, was sich in dem beobachteten sprunghaften Anstieg der M_n -Werte bemerkbar macht. Anschließend wächst das stark vergrößerte Polymer mit normaler Geschwindigkeit weiter. Interessant bleibt zusätzlich die Tatsache, dass die Anwesenheit von Methyl ester-Monomer **22** in der

Reaktionsmischung zu einer Zunahme der Nebenreaktionen führt. Die Deutung dieses Befundes ist ungleich schwieriger. Denkbar ist die Ausbildung konkurrierender Kupferkomplexe mit Methylester-Monomer **22** und dem Liganden PMDETA, die eine Auswirkung auf die bei der ATRP vorliegenden Gleichgewichte haben. Stichhaltige Fakten zur Untermauerung dieser These liegen jedoch zum jetzigen Zeitpunkt nicht vor.

Nachdem die wahrscheinlichsten Ursachen für die bimodalen Molekulargewichtsverteilungen bekannt waren, waren die Folgeexperimente der Problembekämpfung gewidmet. Als einfachste Stellschrauben der ATRP-Reaktionen wurden die Reaktionsparameter Temperatur und Lösungsmittel variiert. Abbildung 5.6 zeigt die bei den einzelnen Experimenten unter Variierung der genannten Parameter und Beibehaltung einer Reaktionszeit von 22 Stunden (mit einer Ausnahme) erhaltenen Elugramme der Polymerproben. Der Austausch von Toluol gegen *para*-Xylol lieferte vergleichbare

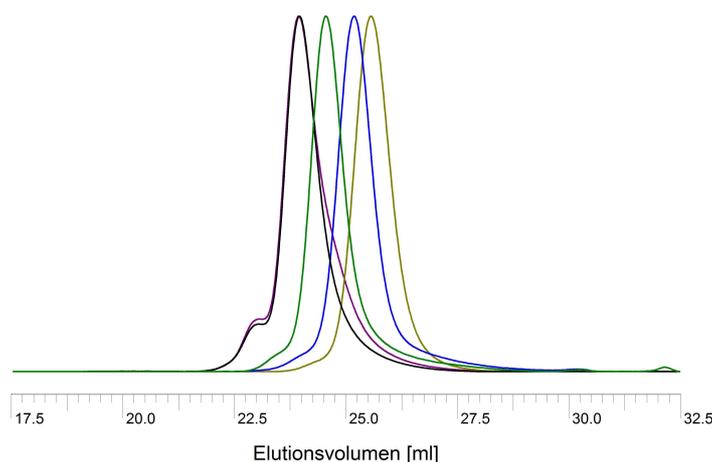


Abb. 5.6: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der Experimente zur Veränderung einfacher Reaktionsparameter bei der ATRP von Styrol und Methylester-Comonomer **22**. Anteil an Comonomer 30%. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1$. — Styrol : Toluol = 1 : 1.7 v/v, 110 °C, 22 h (Standardbedingungen); — Styrol : Toluol = 1 : 3.5 v/v, 110 °C, 22 h; — Styrol : Toluol = 1 : 1.7 v/v, 90 °C, 6 h; — Styrol : Toluol = 1 : 2.9 v/v, 90 °C, 22 h; — Styrol : *p*-Xylol = 1 : 1.7 v/v, 110 °C, 22 h.

Resultate, führte jedoch zu Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Lösungsmittels aus dem Polymer. Im Gegensatz dazu führte eine Erhöhung des Toluolvolumenanteils oder die Senkung der Reaktionstemperatur von 110 °C auf 90 °C zu einer deutlichen Reduzierung des Gesamtumsatzes an beiden Comonomeren. Die bei diesen Experimenten erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind mit denen der Experimente unter Standardbedingungen bei gleichem Umsatz vergleichbar. Lediglich ein Experiment unter gleichzeitiger Senkung der Temperatur und Erhöhung des Toluolvolumenanteils zeigte eine geringfügige Verbesserung. Die erhaltenen Resultate führten

zu der Erkenntnis, dass im Falle des Systems CuBr/PMDETA nur eine drastische Senkung des Umsatzes zu monomodalen Verteilungen führen würde. Diese Maßnahme ist jedoch mit Nachteilen behaftet. Ein Nachteil ist, dass eine Rückgewinnung des Methylester-Monomers **22** aus den Reaktionsmischungen zwar prinzipiell möglich ist, jedoch einen großen Arbeitsaufwand erfordert. Der zweite Nachteil liegt in der Tatsache begründet, dass die Einstellung der Kettenlänge und der Anteile an funktionellen Gruppen in der Polymerkette nur bei hohen Umsätzen über das Verhältnis der Initiator- zur Comonomerkonzentration reproduzierbar gelingt.

Der alternative Lösungsansatz lag im Austausch des verwendeten CuBr/PMDETA-Katalysatorsystems. Ausgangspunkt der Lösungsfindung waren die Arbeiten von Matyjaszewski, dessen Arbeitsgruppe eine Vielzahl in der Literatur verwendeter Kupfer-Ligand-Komplexe auf ihre Aktivität in der ATRP untersucht hat (Abb. 5.7).^[70,141,142] Wichtig für das Verständnis der gezeigten Abbildung ist zunächst die Klärung des Begriffs „Aktivität“ für einen ATRP-Katalysatorkomplex. Die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} für ein ATRP-System ist definiert als der Quotient aus der Geschwindigkeitskonstanten des Aktivierungsschrittes k_{akt} und des Deaktivierungsschrittes k_{deakt} .^[141,142]

$$K_{ATRP} = \frac{k_{akt}}{k_{deakt}} \quad (5.4)$$

Niedrige Werte von K_{ATRP} zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung wesentlich geringer ist als die der Deaktivierung. Die Folge ist eine langsame Generierung von Radikalen, eine langsame Akkumulation des persistenten Radikals und niedrige Polymerisationsgeschwindigkeiten. Diese Komplexe werden als Komplexe geringer Aktivität bezeichnet. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Komplexe höherer Aktivität durch die Generierung einer höheren Anzahl an Radikalen zu Beginn der Reaktion aus. Die generierten Radikale terminieren rasch und sorgen für eine schnelle Aufkonzentrierung des persistenten Radikals entsprechend dem *Persistent Radical Effekt*.^[126] Diese Option eröffnet den Zugang zu einer langsamen und kontrollierten Polymerisation mit der Einschränkung, dass im ungünstigsten Fall die Reaktion nach relativ geringem Umsatz vollständig zum Erliegen kommen kann.^[143]

Der in den zuvor beschriebenen Experimenten verwendete CuBr/PMDETA-Komplex ist auf der Aktivitätsskala in der Mitte anzusiedeln. Um die Zahl der gleichzeitig vorhandenen Radikale zu senken wurden Hexamethyltriethylentetraamin (HMTETA)^[133] und das von Haddleton beschriebene *N*-Octylpyridylmethanimin^[106,107] als Liganden ausgewählt. Während HMTETA kommerziell erhältlich war, wurde der Haddleton-Ligand in einer einstufigen Synthese durch Kondensation von Pyridin-2-carbaldehyd und *n*-Octylamin hergestellt.^[107]

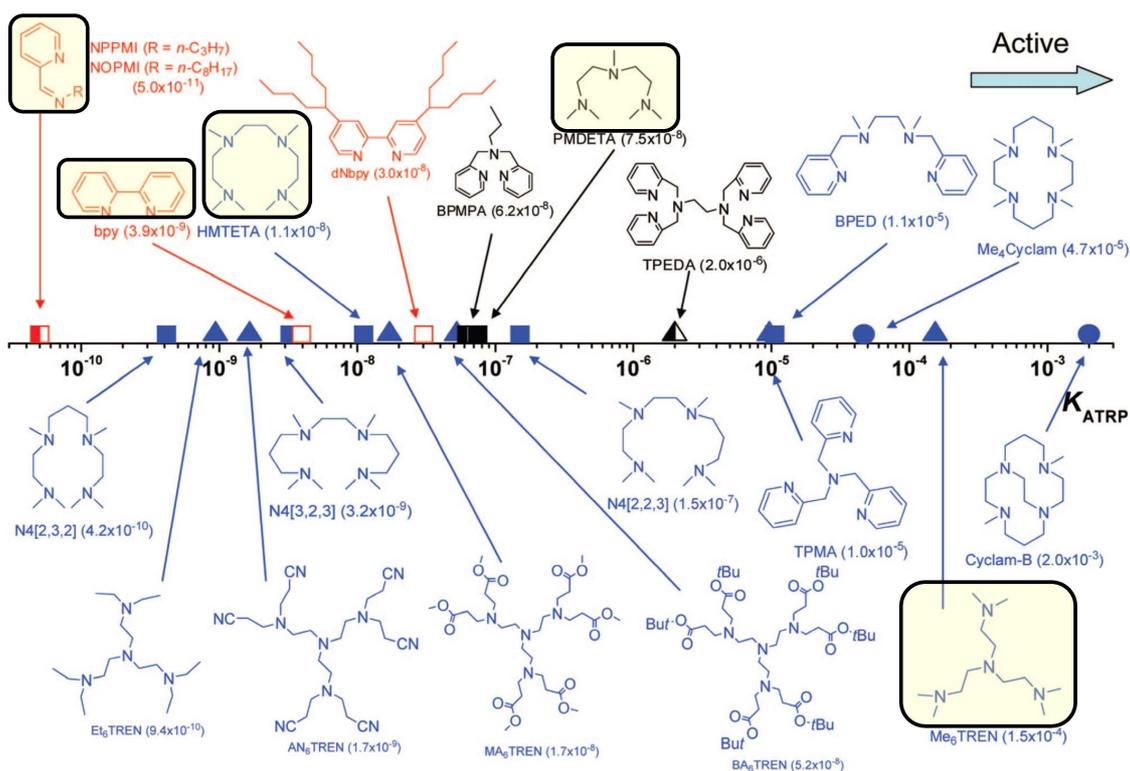


Abb. 5.7: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} für verschiedene CuBr/Ligand-Katalysatorsysteme. Die Bestimmung erfolgte mit dem Referenzsystem Ethylbrom-isobutyrat in Acetonitril bei 22 °C. Abbildung übernommen von Matyjaszewski.^[142] In dieser Arbeit verwendete Liganden sind hervorgehoben.

Die Ergebnisse der Polymerisationen mit den beiden Katalysatorsystemen waren er­nüchternd (Abb. 5.8). Die CuBr/HMTETA katalysierte Polymerisation von Styrol verlief bei Monomerumsätzen bis zu 30% kontrolliert. Im Zuge abnehmender Monomerkonzentration wird bei Umsätzen um 50% erneut die Zunahme der Nebenreaktionen registriert, die sich als stetig wachsende Schultern im höhermolekularen Bereich der Molekulargewichtsverteilung bemerkbar machen. Bei einem Endumsatz von 95% ist die Verteilung bimodal mit einem sehr intensitätsstarken zweiten Maximum. Der Befund deckt sich mit einer Studie Matyjaszewskis, die für geringe Monomerkonzentrationen gegen Ende der Polymerisation eine sehr deutliche Zunahme der Katalysator-spezifischen Terminierungsreaktionen beschreibt.^[139] Im Falle des Copolymerisationsexperiments mit Methylester-Comonomer **22** zeigte sich bereits bei niedrigen Umsätzen bis 25% die Entwicklung der Schulter, die bei einem hohen Umsatz von 99% ebenfalls in einer bimodalen Verteilung mündete. Durch die Verwendung des *N*-Octylpyridylmethanimin-Liganden wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt, was zu einem sehr geringen Gesamtumsatz von 14% führte. Die Homopolymerisation von Styrol verlief kontrolliert und ergab Polymere mit niedrigen

Molekulargewichten von ca. 2540 Masseneinheiten. Die Molekulargewichte der Polymere übersteigen jedoch die bei diesem Umsatz erwartete theoretische Masse um fast das Doppelte. Viele der Polymerketten scheinen demnach nicht gestartet oder bereits

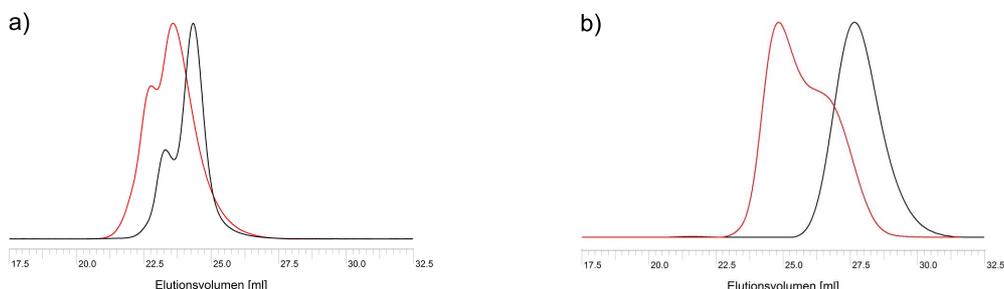


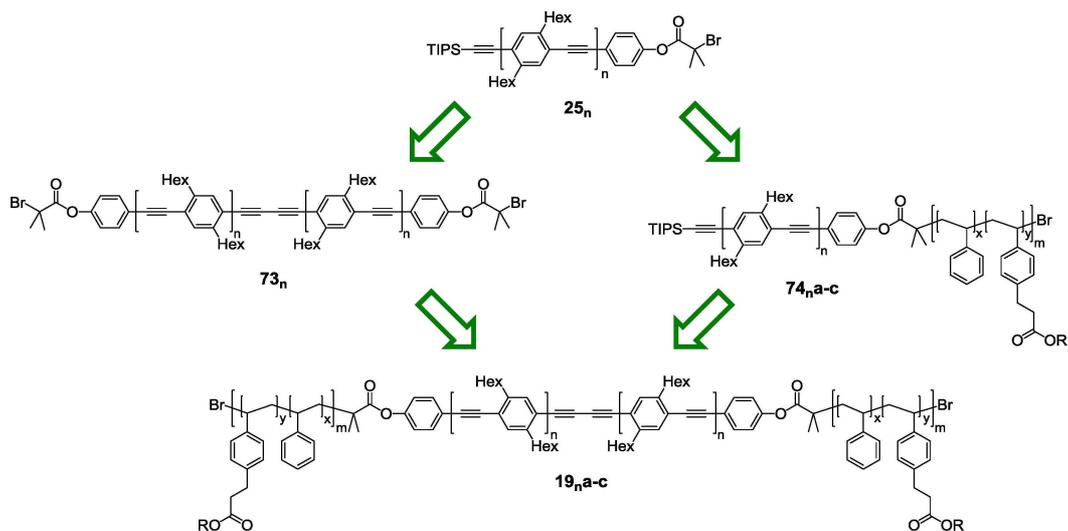
Abb. 5.8: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der bei Experimenten mit unterschiedlichen Liganden erhaltenen Polymere. a) HMTETA; $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{HMTETA}] = 1 : 1 : 1.1$. Farbkodierung: — Styrol, 110 °C, 21 h, Umsatz 94%; — Styrol und Methylester-Monomer **22** (Anteil 30%), 110 °C, 22 h, Umsatz jeweils 99%. b) *N*-Octylpyridylmethanimin $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [N\text{-Octylpyridylmethanimin}] = 1 : 1 : 2.05$. Farbkodierung: — Styrol, 110 °C, 22 h, Umsatz 14%; — Styrol und Methylester-Monomer **22** (Anteil 30%), 110 °C, 22 h, Umsatz 22%.

im Anfangsstadium terminiert worden zu sein. Unter Beimengung des Comonomers **22** war der Gesamtumsatz mit 22% nur geringfügig höher. Die erhaltene Molekulargewichtsverteilung war bimodal mit einem höheren Anteil an höhermolekularer Spezies.

Das Resümee der Modellexperimente lautet, dass die Experimente den statistischen Einbau von Methylester-Monomer **22** in die wachsende Polymerkette bei der Copolymerisation von Styrol und **22** belegen. Unter CuBr/PMDETA-Katalyse wurden die Blockcopolymeren **72a** und **72b** erhalten, deren Molekulargewichtsverteilungen mit zunehmendem Anteil an **22** einen zunehmend ausgeprägten bimodalen Verlauf zeigen. Die Gründe der Bimodalität liegen sehr wahrscheinlich in den für den ATRP-Prozess spezifischen Nebenreaktionen der HBr-Abspaltung vom Kettenende und der Carbokationenbildung. Die Versuche, die Kontrolle der ATRP durch Veränderung der Temperatur und der Konzentration oder Austausch des PMDETA-Liganden gegen HMTETA oder den *N*-Octylpyridylmethanimin-Liganden zu erhöhen, führten zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

5.3 Coil-rod-coil-Blockcopolymer

Bei den parallel durchgeführten Arbeiten an den Zielsystemen stellte sich zunächst die dringliche Frage nach der günstigsten synthetischen Vorgehensweise bei der Herstellung der coil-rod-coil-Blockcopolymer. Prinzipiell bietet die Literatur bereits zwei Alternativen, die anhand von Schema 5.4 für das Beispiel der coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_na-c** erläutert werden sollen. Ausgangspunkt beider Optionen ist der Initiator **25_n** mit einer TIPS-geschützten endständigen Alkin-Einheit. Bei der ersten Option wird die TIPS-Schutzgruppe von OPPE **25_n** entfernt und der spätere *all*-OPPE-Mittelblock der coil-rod-coil-Blockcopolymer durch oxidative Alkindimerisierung aufgebaut. Anschließend erfolgt die ATRP der Comonomere ausgehend von den erhaltenen Diinitiatoren **73_n**, bei der direkt beide coil-Segmente der coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_na-c** erhalten werden. Dieser Weg wurde bereits durch Kallitsis et al. für die Synthese kleiner Triblockcopolymer PS-*b*-OPPE-*b*-PS (**16**) beschrieben (siehe Kap. 1.1.3).^[52]

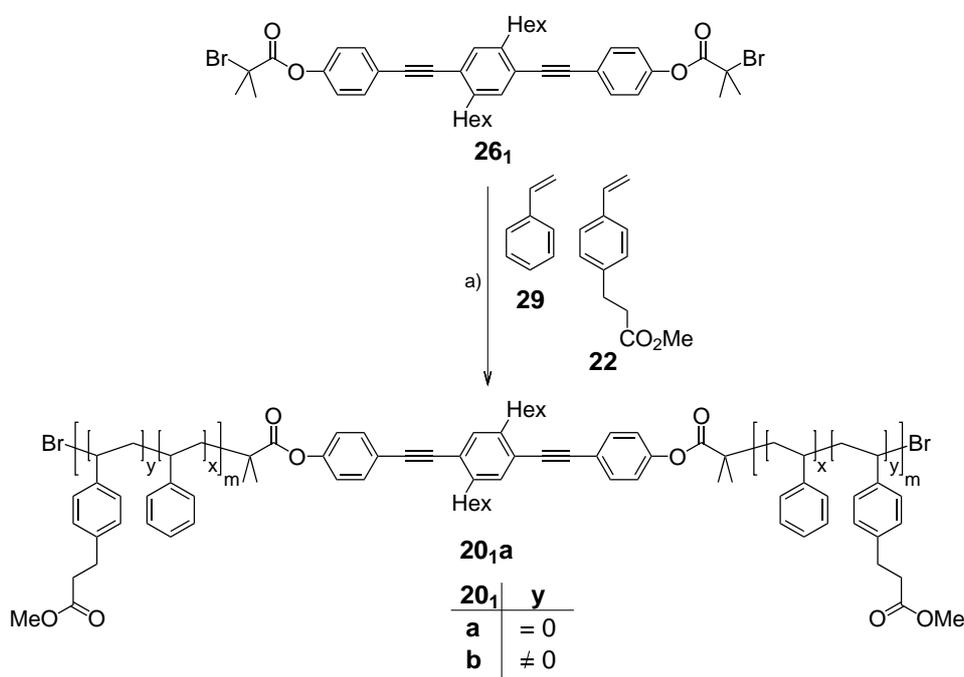


Schema 5.4: Mögliche Reaktionswege zur Synthese von coil-rod-coil-Blockcopolymeren.

Die zweite Option sieht zunächst die Herstellung der rod-coil-Blockcopolymer **74_na-c** vor. Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe und nachfolgende oxidative Dimerisierung der erhaltenen Alkinylpolymer überführt diese in die Zielverbindungen **19_na-c**. Ein vergleichbarer Weg, wenn auch ohne ATRP-Schritt, wurde durch Godt et al. für die Synthese des Triblockcopolymer Polyisopren-*b*-OPPE-*b*-Polyisopren (**14**) beschrieben (siehe Kap. 1.1.3).^[45] Die folgenden Unterkapitel widmen sich der Diskussion der Vor- und Nachteile der beiden Synthesemethoden.

5.3.1 Verwendung eines Diinitiators

Als Test für den Aufbau beider coil-Segmente ausgehend von einem bestehendem OPPE-Mittelblock wurde auf den Diinitiator **26₁** zurückgegriffen, der als kleinster Vertreter der diinitierenden *all*-OPPE-Moleküle **26_n** und **73_n** angesehen werden kann. Es war daher zu erwarten, dass die bei der Verwendung von OPPE **26₁** erhaltenen Ergebnisse auf die Arbeit mit den ähnlichen Initiatoren **73_n** übertragbar sein würden. Ausgehend von Initiator **26₁** wurden mehrere Experimente zur ATRP von Styrol und Comonomer **22** mit CuBr/PMDETA als Katalysatorsystem durchgeführt (Schema 5.5, Tabelle 5.2).



Schema 5.5: Herstellung der coil-rod-coil-Blockcopolymerer **20_{1a}** und **20_{1b}**(**30**). a) CuBr, PMDETA, Toluol, 90 oder 110 °C. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 200$; $[I]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{PMDETA}] = 1 : 2 : 2.2$.

In Analogie zu den Experimenten an den Modellpolymeren **72a** und **72b** wurde der Verlauf der ATRP durch Probenentnahme mit anschließender Bestimmung des Monomerumsatzes und der Molekulargewichtsverteilung überwacht. Im Falle der ATRP von Styrol zeigt die Molekulargewichtsverteilung bei einem Umsatz von 45% einen bimodalen Verlauf, der sich bis zu einem Umsatz von 60% deutlich intensiviert. Bei Umsätzen von 90% ist die Molekulargewichtsverteilung trimodal mit einer hohen Polydispersität von 1.74 (RI-Detektion) (Abb. 5.9). Wie nach den Modellexperimenten erwartet, führte die Zugabe von Methylester-Monomer **22** zu einer Zunahme der Nebenreaktionen. Bei 35% Gesamtumsatz zeigt die Molekulargewichtsverteilung ebenfalls eine Bimodalität

und geht bei einem Endumsatz von 92% in eine trimodale Verteilung über. In Folgeexperimenten wurde die Reaktionstemperatur auf 90 °C gesenkt, was zu einer Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und einer Senkung des Monomerumsatzes führte (siehe auch Kapitel 5.2). Durch die Senkung der Temperatur wurde die Zahl konkurrierender Nebenreaktionen augenscheinlich verringert, jedoch wurden trotz allem bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

| Polymer | Anteil an 22 in der Reaktions- mischung | Anteil an funktionellen Gruppen im Polymer | DP_n (1H -NMR) | M_n (GPC) | M_w (GPC) | PDI | M_n^e (1H -NMR) |
|--|---|---|-------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|
| 20₁a^a | 0% | 0% | - | 30260(RI) 28360(UV) | 52500(RI) 49600(UV) | 1.74(RI) 1.75(UV) | - |
| 20₁a^b | 0% | 0% | 332 ^c | 29890(RI) 29410(UV) | 35420(RI) 35410(UV) | 1.19(RI) 1.20(UV) | 35350 |
| 20₁b(30)^a | 30% | - | - | 34520(RI) 32030(UV) | 55030(RI) 51550(UV) | 1.59(RI) 1.61(UV) | - |
| 20₁b(30)^b | 30% | 25% | 119 ^d | 30870(RI) 30290(UV) | 35310(RI) 35030(UV) | 1.14(RI) 1.16(UV) | 15750 |

Tab. 5.2: Ergebnisse der ATRP von Styrol und Methylester-Monomer **22** ausgehend von Diinitiator **26₁**. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 200$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 2 : 2.2$. GPC-Analyse: Bestimmung mittels Brechungsindex (RI) und UV-Licht-Detektion (UV, 254 nm). ^a Reaktion bei 110 °C; ^b Reaktion bei 90 °C. ^c Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der benzylicischen Protonen der Hexylgruppen mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^d Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der aromatischen Protonen (Aryl-H von C_6H_2 und Ar-H *meta* zur Initiatoreinheit) mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^e M_n (NMR) = $M(\text{Initiator}) + [DP_n \cdot M(\text{Monomer})]$ unter Berücksichtigung des Anteils an eingebautem Comonomer **22**.

Bei der Bewertung der Ergebnisse gilt es zu bedenken, dass der verwendete Initiator **26₁** mit Spuren von CH_2Cl_2 verunreinigt war, das aufgrund seiner zwei Kohlenstoff-Chlor-Bindungen ebenfalls die ATRP initiieren kann. Im Falle der beiden konkurrierenden Initiatoren **26₁** und CH_2Cl_2 ist die Wahrscheinlichkeit der Bindungshomolyse der Kohlenstoff-Chlor-Bindung aufgrund der höheren Bindungsenergie jedoch deutlich geringer.^[53] Trotzdem besteht die Möglichkeit, dass Spuren von CH_2Cl_2 zu einer leichten Verfälschung der Ergebnisse geführt haben. Trotz dieser Einschränkung kann dennoch eine Einordnung der experimentellen Ergebnisse in den Kontext der Modellexperimente und literaturbekannter Problematiken mehrfach-initiiierender Systeme erfolgen. Der Verlauf der ATRP ist vergleichbar zu den Experimenten mit Modellinitiator **28** (siehe Kapitel 5.2). Durch die Anwesenheit zweier wachsender Ketten innerhalb desselben Moleküls sind die Auswirkungen ATRP-spezifischer Nebenreaktionen jedoch ungleich gravierender. Der Einbau eines einseitig terminierten coil-rod-coil-Blockcopolymers in die wachsende Kette eines zweiten Polymers führt nicht nur zu einer starken Vergrößerung der Molekülmasse, sondern auch zum Einbau einer zusätzlichen wachsenden Kette. Das resultierende Polymer ist mit einem dreiarmligen Stern vergleichbar und

wächst wesentlich schneller als zweiarmige Polymere. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den Arbeiten von Kallitsis et al. an gleichartigen diinitiierenden Systemen, so zeigen sich einige Übereinstimmungen.^[52] Die in den Arbeiten beschriebenen

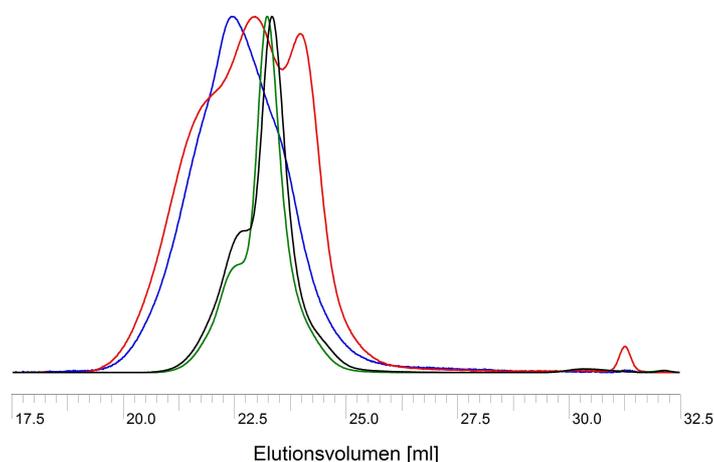


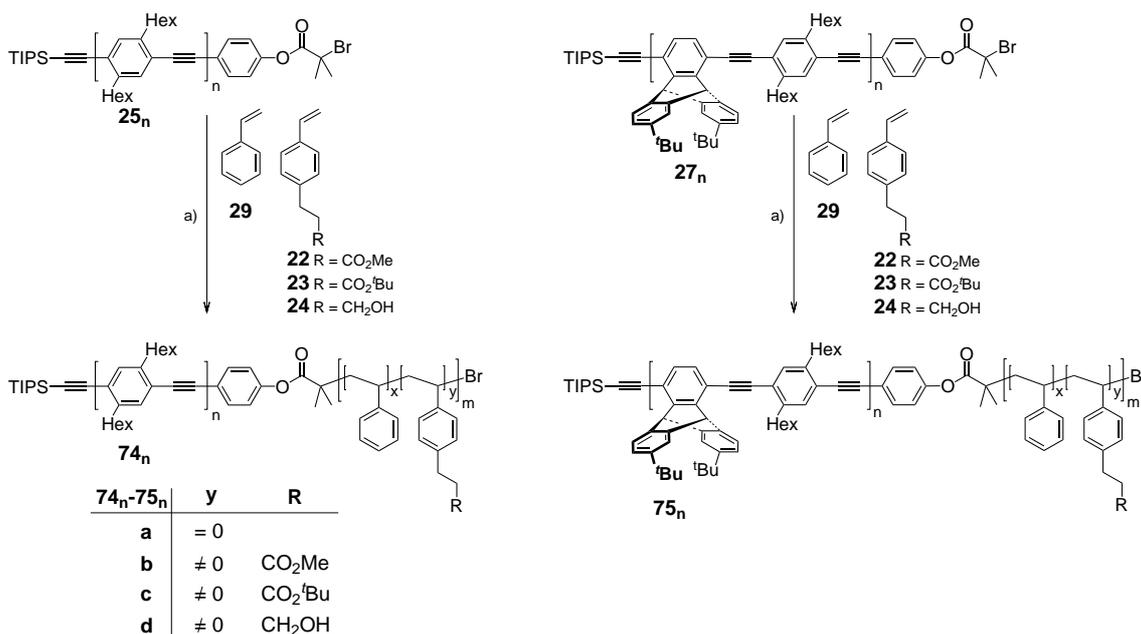
Abb. 5.9: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der bei ATRP-Experimenten mit Diinitiator **26₁** erhaltenen coil-rod-coil-Blockcopolymerer **20_{1a}** und **20_{1b(30)}**. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 200$; $[I]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{PMDETA}] = 1 : 2 : 2.2$. Farbkodierung: — **20_{1a}**, 90 °C, 22 h, keine Umsatzbestimmung durchgeführt; — **20_{1b(30)}**, 90 °C, 22 h, keine Umsatzbestimmung durchgeführt; — **20_{1a}**, 110 °C, 22 h, Umsatz 92%; — **20_{1b(30)}**, 110 °C, 22h, Umsatz 87%.

Polymere des Typs **19_{1a}** und **20_{1a}** wiesen ebenfalls breite multimodale Molekulargewichtsverteilungen und erhöhte PDI-Werte auf. Die Verteilungen zeigten größtenteils nur vage Konturen und waren nicht aufgelöst wie in diesem Fall. Leider beschränken sich die Autoren auf eine Beschreibung der experimentellen Daten und lassen eine Deutung offen. Entfernt man sich von den Zielsystemen hin zu literaturbekanntem, mehrfach-initiiierenden Systemen, wie sie in der *Core-first*-Methode zur Synthese von Sternpolymeren Anwendung finden,^[144,145] lassen sich ebenfalls Parallelen aufdecken. Gnanou und Mitarbeiter berichteten über Sternpolymere, die ausgehend von einem achtfach funktionalisierten Calix[8]aren hergestellt wurden.^[144] Überstieg der Monomerumsatz die Grenze von 20%, so war eine deutliche Tendenz zur Stern-Stern-Verknüpfung festzustellen. Matyjaszewski beschreibt ebenfalls eine Abhängigkeit der Stern-Stern-Verknüpfung (Kettenverknüpfung) vom Umsatz sowie von der Konzentration an Katalysator in der Reaktionsmischung.^[145] Ordnet man unsere Experimente in diesen Kontext ein, können die Blockcopolymerer **20_{1a}** und **20_{1b(30)}** im weitesten Sinne als Beispiel für Sternpolymere mit zwei Armen angesehen und folgendes Fazit gezogen werden. Im Falle der Verwendung von Initiatoren des Typs **26_n** und **73_n** muss eine deutliche Reduzierung des CuBr/PMDETA-Katalysatoranteils sowie eine drastische Senkung des Umsatzes erfolgen, damit die Chance auf den Erhalt von streng monomodalen Molekulargewichtsverteilungen besteht. Experimentell kann diese Vor-

gabe durch Abbruch der Reaktion zu einem durch Umsatzkontrolle zu bestimmten Zeitpunkt erreicht werden. Vor dem Hintergrund der schweren Zugänglichkeit des Methylester-Monomers **22** und der schwierigen Reisolierung aus Reaktionsmischungen ist diese Art der Reaktionsführung jedoch von großem Nachteil. Die Arbeiten an diinitiierenden Systemen wurde daher eingestellt und die Alternative über die Darstellung von rod-coil-Blockcopolymeren verfolgt (Kapitel 5.3.2).

5.3.2 Herstellung von rod-coil-Blockcopolymeren und anschließende oxidative Dimerisierung

Nach der Einstellung der Arbeiten an den Diinitiatorsystemen erfolgte zunächst die Herstellung der rod-coil-Blockcopolymeren **74_n** und **75_n**. Dieser Weg galt als viel versprechend, da während meiner Diplomarbeit gute Ergebnisse bei Experimenten mit Initiator **25₁** erzielt worden waren.^[67] Der Anteil an in die rod-coil-Blockcopolymeren **74_{1b}(20)** eingebautem Comonomer **22** betrug damals ca. 16% und die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen waren monomodal mit einer leichten Schulter im höhermolekularen Bereich.



Schema 5.6: Allgemeines Schema zur Herstellung der rod-coil-Blockcopolymeren **74_na-d** und **75_na-d** mit *all*- und *alt*-OPPE-Grundgerüst. a) CuBr, PMDETA, Toluol, 110 °C. [M]₀/[I]₀ = 100; [I]₀ : [CuBr]₀ : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1.

Auf diesem Ergebnis aufbauend wurden Experimente ausgehend von *all*-OPPE-Initiator **25₂** und dem *alt*-OPPE-Initiator **27₁** vergleichbarer Länge durchgeführt (Schema 5.6). Der Übergang zu Initiatoren mit jeweils zwei OPPE-Wiederholungseinheiten

erfolgte unter dem Gesichtspunkt, die Anwendbarkeit des CuBr/PMDETA-Katalysatorsystems an längeren OPPE-Gerüsten und insbesondere dem Zielsystem mit *alt*-OPPE-Mittelblock zu testen. Zusätzlich wurde die Palette der verwendeten Comonomere um die *tert*-Butylester- und Alkohol-Comonomere **23** und **24** erweitert und der Anteil der Comonomere in den Reaktionsmischungen auf 30% erhöht. Die Ergebnisse der ATRP-Experimente sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

| Polymer | Anteil an 22 , 23 , 24 in der Reaktionsmischung | Anteil an funktionellen Gruppen im Polymer | DP_n (1H -NMR) | M_n (GPC) | M_w (GPC) | PDI (GPC) | M_n^d (1H -NMR) |
|----------------------------|--|--|----------------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| 74₂a | 0% | 0% | 113 ^a | 13170(RI) 12280(UV) | 14330(RI) 13880(UV) | 1.09(RI) 1.13(UV) | 12730 |
| 74₂b(30) | 30% | 29% | 73 ^b | 14570(RI) 13980(UV) | 15850(RI) 15480(UV) | 1.09(RI) 1.11(UV) | 10370 |
| 74₂c(30) | 30% | 26% | 77 ^b | 14210(RI) 13850(UV) | 15240(RI) 14990(UV) | 1.07(RI) 1.08(UV) | 11540 |
| 74₂d(30) | 30% | - | - | - | - | - | - |
| 75₁a | 0% | 0% | 75 ^c | 9540(RI) 9390(UV) | 10180(RI) 10070(UV) | 1.07(RI) 1.07(UV) | 8890 |
| 75₁b(30) | 30% | 27% | 126 ^c | 17650(RI) 16770(UV) | 20060(RI) 19500(UV) | 1.14(RI) 1.16(UV) | 17130 |

Tab. 5.3: Polymerisationsexperimente ausgehend von den Initiatoren **25₂** und **27₁** unter Beimengung der Comonomere **22**, **23** und **24**. $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA] = 1 : 1 : 1.1$. Reaktionstemperatur 110 °C, Reaktionszeit 22 h. ^a Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der benzylicischen Protonen der Hexylgruppen mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^b Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der aromatischen Protonen (Aryl-H von C₆H₂ und Ar-H *meta* zur Initiatoreinheit) mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^c Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der Brückenkopf-Protonen der Triptyceneinheit mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^d M_n (NMR) = $M(\text{Initiator}) + [DP_n \cdot M(\text{Monomer})]$ unter Berücksichtigung des Anteils an eingebautem Comonomeren **22** und **23**.

Vor der Besprechung der Ergebnisse soll an dieser Stelle auf die erschwerte Ermittlung von DP_n - und M_n -Werten im Falle der *all*-OPPE-Polymeren durch 1H -NMR-Spektroskopie hingewiesen werden. Nahezu alle für die Endgruppen-Analyse in Betracht kommenden Signale sind teilweise durch Polymersignale oder in manchen Fällen durch Signale nicht vollständig abgetrennter Monomere überlagert. Dies erschwert die Festlegung auf ein einzelnes Kalibrationssignal. Dennoch hat sich die Kalibrierung auf die aromatischen Protonen des OPPE-Gerüsts zur Ermittlung der DP_n -Werte bewährt (siehe Anhang für Spektrenbeispiele).

Die bei der ATRP ausgehend von *all*-OPPE-Initiator **25₂** erhaltenen rod-coil-Blockcopolymeren **74₂a-c** besitzen enge Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten von unter 1.10 (RI-Detektion). Neben der Hauptverteilung weisen alle

Polymere eine sehr deutliche Schulter oder ein zweites Maximum im höhermolekularen Bereich auf (Abb. 5.10). Dieser Befund war im Falle des rod-coil-Blockcopolymer

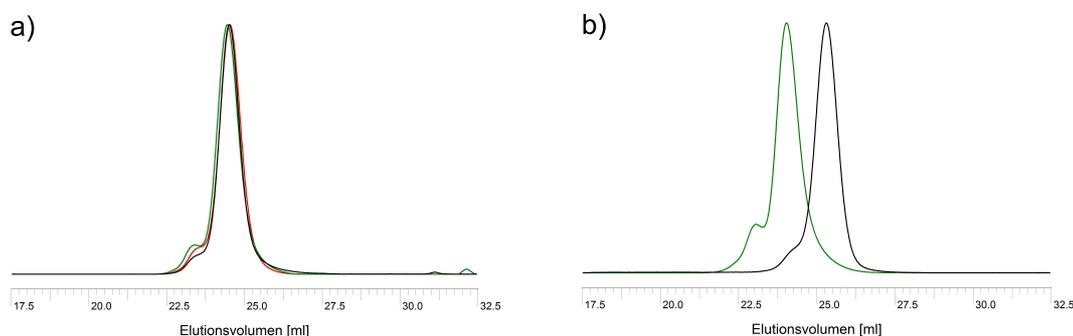


Abb. 5.10: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der rod-coil-Blockcopolymer **74₂a-c** und **75₁a,b**. a) — **74₂a**; — **74₂b(30)**; — **74₂c(30)**. b) — **75₂a**; — **75₂b(30)**.

74₂a mit reinem Styrol-Segment erstaunlich, da sowohl die Modellcopolymer **72a** als auch die während der Diplomarbeit hergestellten *all*-OPPE-Blockcopolymer **74₁a**^[67] monomodale Molekulargewichtsverteilungen besaßen. Wider der Erwartung hat eine Verlängerung des OPPE-Gerüsts offenbar eine Auswirkung auf den kontrollierten Verlauf der ATRP.

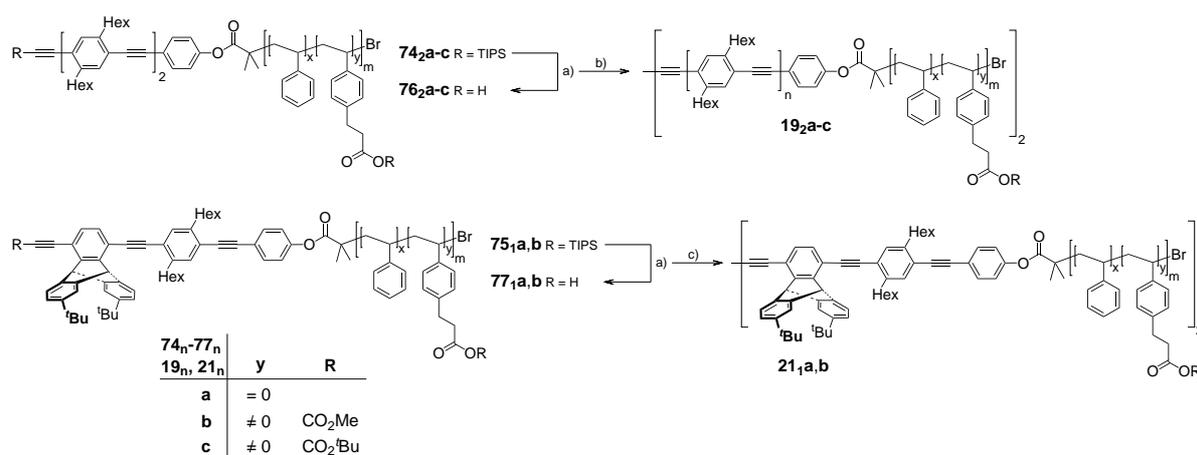
Durch Beimengung des Methylester- oder *tert*-Butylester-Comonomers **22** bzw. **23** wurden die statistischen Copolymer **74₂b(30)** und **74₂c(30)** erhalten. Der Polymerisationsgrad ist bei beiden Blockcopolymeren **74₂b,c** im Vergleich zum Homopolymer von Styrol **74₂a** drastisch gesenkt (im Fall des Blockcopolymer **74₂b(30)** um 40 Wiederholungseinheiten, bestimmt über ¹H-NMR-Spektroskopie). Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist folglich bei beiden Copolymerisationen deutlich geringer. Im Falle der Copolymerisation von Alkohol-Monomer **24** und Styrol wurde in mehreren Experimenten kein Umsatz festgestellt. Eine starke Verlangsamung der Copolymerisation im Vergleich zu den Monomeren **22** und **23** wurde bereits durch Oginski beschrieben.^[85] In den durch Oginski durchgeführten Modellexperimenten wurden Alkohol **24** und Styrol ausgehend von 2-Brom-2-phenylethan als Initiator unverdünnt im Bulk copolymerisiert. Eine Inhibierung der Polymerisation wurde jedoch unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Möglicherweise liegt gerade in der Verdünnung die Ursache der Inhibierung. Unter verdünnten Bedingungen in Toluol können beispielsweise Abbruchreaktion weiter forciert oder durch eine veränderte Gleichgewichtslage die Polymerisationsgeschwindigkeit auf null reduziert werden.

Vergleicht man die für die *all*-OPPE-Blockcopolymer erhaltenen Ergebnisse mit denen der *alt*-OPPE-Blockcopolymer **75₁a** und **75₁b(30)**, so zeigen sich einige Unterschiede. Das Styrol-*alt*-OPPE-Polymer **75₁a** ist um ca. 40 Wiederholungseinheiten kleiner als sein *all*-OPPE-Pendant **74₂a**, weist jedoch bei der Molekulargewichtsverteilung

lung vergleichbare Intensitätsverhältnisse zwischen Schulter und Hauptverteilung auf. Das statistische Blockcopolymer **75₁b(30)** mit Methylester-Monomer **22** besitzt den höchsten Polymerisationsgrad der zum Vergleich stehenden Polymere. Das zweite Maximum im höhermolekularen Bereich ist gegenüber den *all*-OPPE-Polymeren wesentlich deutlicher ausgeprägt. Zusätzlich schließt sich eine weitere Schulter an das zweite Maximum an.

Als Zwischenfazit der Experimente mit *all*- und *alt*-OPPE-Initiatoren lässt sich festhalten, dass eine Verlängerung des OPPE-Gerüsts eine Auswirkung auf die Kontrolle der ATRP-Reaktion hat. Der generelle Verlauf der ATRP unter Beimengung der Ester-Comonomere **22** und **23** ist vergleichbar zu den Modellexperimenten. Eine Erklärung der erhaltenen bimodalen Verteilungen kann erneut mit Hilfe der Konkurrenzreaktionen der HBr-Abspaltung vom Kettenende der inaktiven Spezies und der Carbokationenbildung erfolgen (siehe Kapitel 5.2).

Als Folgeaktion wurde nach der Herstellung der rod-coil-Diblockcopolymeren **74₂a-c** und **75₁a,b** die entständige TIPS-Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid abgespalten und die erhaltenen Alkynyl-Blockcopolymeren **76₂a-c** bzw. **77₁a,b** durch Pd/Cu-katalysierte oxidative Dimerisierung in die coil-rod-coil-Triblockcopolymeren **19₂a-c** und **21₁a,b** überführt (Schema 5.7). Während die Dimerisierung der *all*-OPPE-Blockcopolymeren unter Verwendung klassischer OPPE-Dimerisierungsbedingungen mit Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI in Piperidin/THF an Luft erfolgte,^[113,114] wurde zur Dimerisierung der Triptycylen-analogen Verbindungen auf die durch Maag empfohlenen Bedingungen mit Pd(PPh₃)₄ in Toluol/Diisopropylamin zurückgegriffen.^[62,63,121]



Schema 5.7: Syntheseroute zur Darstellung der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂a-c** und **21₁a,b**.
a) *n*-Bu₄NF, THF, 0 °C; b) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, THF, Piperidin, Luft, RT; c) Pd(PPh₃)₄, CuI, ⁱPr₂NH, Toluol, Luft, RT.

Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch die Elugramme der bei den einzelnen Syntheseschritten erhaltenen Blockcopolymere für den Fall des Triblockcopolymer **19₂a** mit *all*-OPPE-Gerüst sowie für das Triblockcopolymer **21₁b(30)** mit einer Triptycylen-Einheit. Wie erwartet hat die Abspaltung der endständigen TIPS-Schutzgruppe nur geringfügige

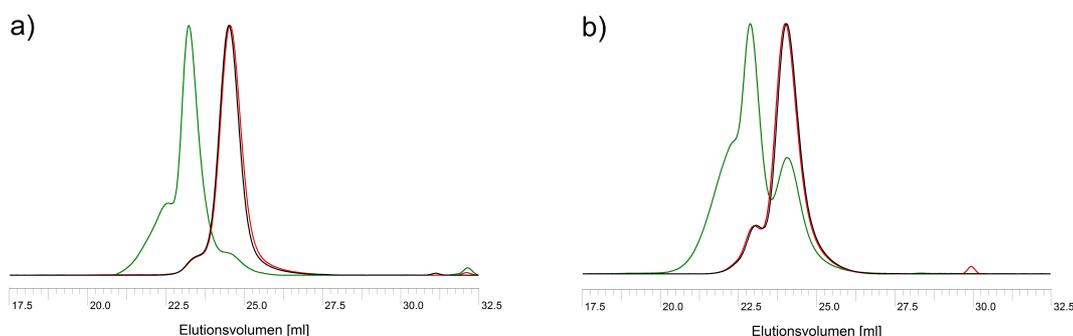


Abb. 5.11: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der bei der Synthesesequenz aus ATRP, Schutzgruppenabspaltung und oxidativer Dimerisierung erhaltenen Blockcopolymere. a) (—) **74₂a**; (—) **76₂a**; (—) **19₂a**. b) (—) **75₁b(30)**; (—) **77₁b(30)**; (—) **21₁b(30)**.

ge Auswirkung auf das hydrodynamische Volumen der Polymere, was sich in den nahezu deckungsgleichen Elugrammen der rod-coil-Blockcopolymere **74₂a** bzw. **75₁b(30)** und Alkynyl-Polymere **76₂a** bzw. **77₁b(30)** widerspiegelt. Die Elugramme der durch oxidative Dimerisierung erhaltenen coil-rod-coil-Triblockcopolymere **19₂a** und **21₁b(30)** zeigen eine trimodale Verteilung mit einer dominierenden Hauptverteilung in dem Bereich, der einer Verdopplung der Ausgangsmasse entspricht. Neben der Hauptverteilung liegen zwei zusätzliche Verteilungen im nieder- und höhermolekularen Bereich vor. Als Erklärung für die Anwesenheit von Molekülen mit einer den Diblockcopolymeren **74₂a** und **75₁b(30)** entsprechenden Molekülmasse können drei denkbare Ursachen dienen. Die erste und plausibelste Erklärung ist ein unvollständiger Verlauf der oxidativen Alkindimerisierung. In diesem Fall liegt die Abhilfe in einer Verlängerung der Reaktionszeit oder einer Anpassung des Katalysatorsystems. Die zweite Möglichkeit liegt in einer Spaltung der Bindung zwischen coil- und rod-Segment bei einem der auf die ATRP folgenden Reaktionsschritte. Die Folge ist ein Stäbchen-freies coil-Segment, das nicht mehr in der Lage ist, die oxidative Dimerisierung einzugehen. Die letzte Erklärung bieten während der ATRP-Reaktion durch Selbstinitiierung entstandene Polymerknäule.^[6] Diese Alternative ist relativ unwahrscheinlich, da auf diese Weise entstandene Polymere sehr breite Molekulargewichtsverteilungen zeigen sollten, die sich in jedem Fall in den Elugrammen der rod-coil-Blockcopolymere **74₂a-c** und **75₁a,b** bemerkbar gemacht hätten. Eine Unterscheidung der verbleibenden beiden Erklärungsansätze war durch eine Kombination von GPC- und ¹H-NMR-Analysen möglich. Bei der Durchführung der GPC-Analyse unter Zuhilfenahme der UV-Detektion bei einer

Wellenlänge von 380 nm wurden lediglich Polymermoleküle detektiert, die einen *all-* oder *alt-*OPPE-Molekülteil aufweisen. Unter diesen Analysebedingungen verschwindet bei allen Analysen das Signal der niedermolekularen Verteilung. Bei den detektierten Polymerketten handelt es sich folglich um reine coil-Segmente ohne einen zur Dimerisierung befähigenden rod-Teil. Eine unter diesem Gesichtspunkt durchgeführte genauere Betrachtung der nach Schutzgruppenabspaltungen erhaltenen Elugramme zeigt bei UV-Detektion intensitätsschwache Signale, deren Lage im Elugramm dem Molekulargewicht des Initiators entsprechen. Gestützt wird der Befund zusätzlich durch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der bei der Fällung der Alkinylpolymeren erhaltenen Filtrate. Die erhaltenen Signalmuster deuten auf OPPE-Moleküle mit freier Alkin- und Hydroxyfunktion hin, die durch gleichzeitig ablaufende Spaltung der TIPS-Schutzgruppe und Spaltung der Esterbindung erhalten werden.

Die Erklärung der Anwesenheit der höhermolekularen Spezies liegt in den Nebenreaktionen des ATRP-Prozesses. Wie in Kapitel 5.2 diskutiert, treten bei der ATRP neben den Terminierungsreaktionen der Disproportionierung und Radikal-Radikal-Rekombination bei sinkenden Monomerkonzentrationen ATRP-spezifische Nebenreaktionen auf. Die Auswirkungen der Carbokationenbildung und HBr-Abspaltung auf den finalen Schritt der oxidativen Alkindimerisierung sind dabei gravierend (Abb. 5.12). Der Einbau terminierter Polymere in wachsende Polymerketten führt zu stark vergrößerten Stern-artigen Blockcopolymeren mit mehreren geschützten Alkinfunktionen. Während der Alkindimerisierung werden die gleichartigen Polymere untereinander oder, aufgrund des Mengenverhältnisses sehr wahrscheinlicher, mit kontrolliert gewachsenen rod-coil-Blockcopolymeren verknüpft. Da jedes vergrößerte Blockcopolymer während des Dimerisierungsschrittes mindestens zwei Äquivalente rod-coil-Blockcopolymer verbraucht, wird bei den Molekulargewichtsverteilungen der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren eine Angleichung der Signalintensitäten beobachtet. Eine zusätzliche Untermauerung der Sternpolymer-Theorie lieferte ein Verseifungsexperiment. Die Verseifung der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren mit NaOH führte zum vollständigen Bruch der Esterbindungen und zerlegte die Blockcopolymeren in die einzelnen Segmente. Das nach der Spaltung erhaltene Elugramm ist nahezu deckungsgleich mit dem Elugramm des zugrunde liegenden rod-coil-Blockcopolymeren. Wird die GPC-Analyse bei einer Wellenlänge von 380 nm durchgeführt, verschwindet das Signal der coil-Segmente während die von der Hauptverteilung separierte niedermolekulare Verteilung verbleibt. Das mittels GPC-Software ermittelte Molekulargewicht der niedermolekularen Verteilung entspricht dem des bei der Dimerisierung entstandenen rod-Segments (Butadiins) unter Berücksichtigung der Referenzierung auf Polystyrol-Standards. Obwohl bei diesem Experiment kein struktureller Nachweis der OPPE-

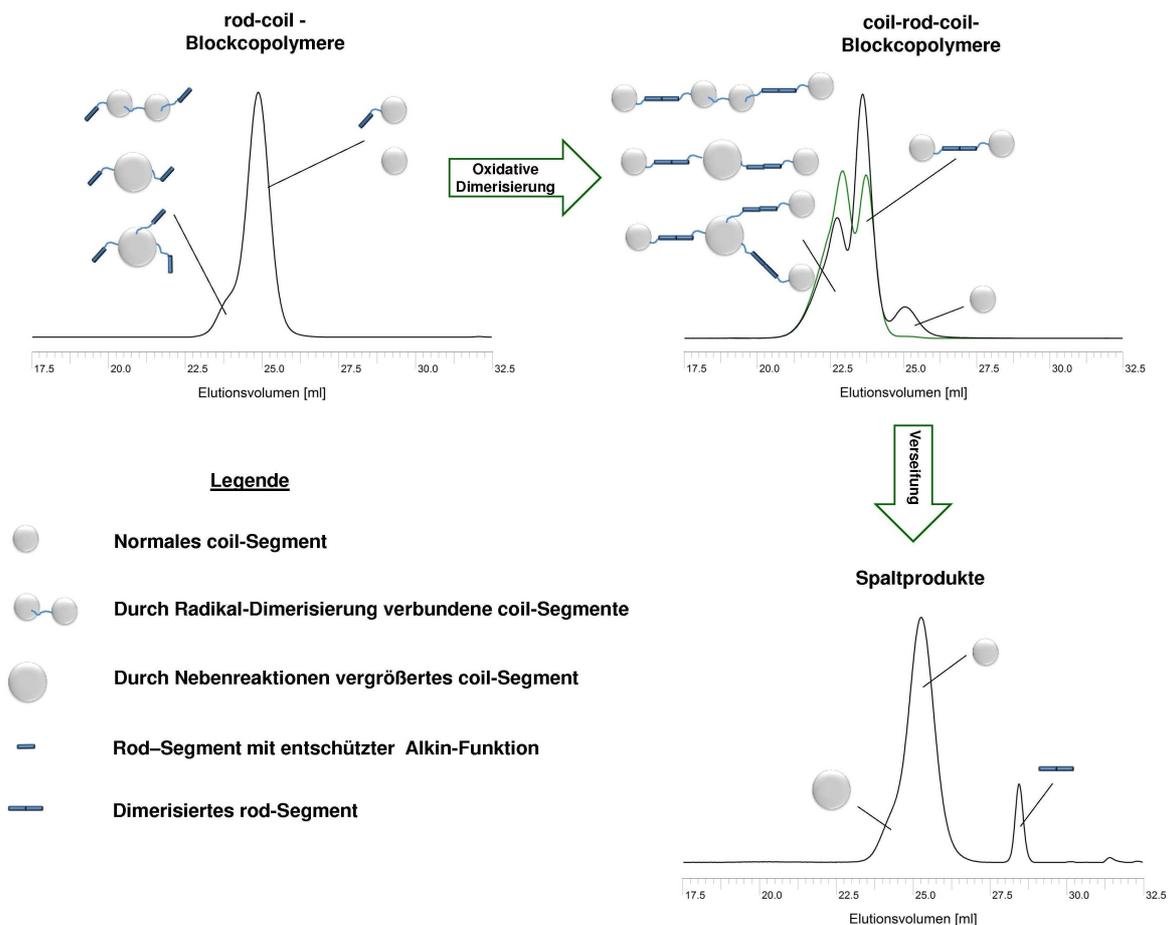


Abb. 5.12: Modellhafte Darstellung der bei den Schritten der ATRP und oxidativer Dimerisierung anwesenden Polymerspezies und deren experimenteller Nachweis mittels GPC-Analyse (RI-Detektion). Das Verseifungsexperiment wurde mit einer Polymerfraktion durchgeführt, bei der die höhermolekulare Spezies angereichert wurde (—).

Verbindung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgen konnte, können jedoch ältere Experimente zur Durchführung der Synthesesequenz als Nachweis dienen. Unter älteren TIPS-Spaltbedingungen wurden größere Mengen der rod-Segmente abgespalten und im Zuge der Dimerisierung in Butadiene überführt. In diesen Fällen gelang der Strukturnachweis mittels NMR-Spektroskopie und die mittels GPC-Analyse bestimmte Masse der rod-Segmente entsprach dem Molekulargewicht der erwarteten Butadiene mit zwei terminalen phenolischen OH-Gruppen. Betrachtet man abschließend die Synthesesequenz aus Polymerisation, Schutzgruppenabspaltung und oxidativer Dimerisierung unter den oben beschriebenen Gesichtspunkten, so liegt hier ein hochsensibles Sondensystem für Nebenreaktionen der ATRP vor.

Um einen Zugang zu monomodalen coil-rod-coil-Blockcopolymeren zu erhalten, wurden zunächst Versuche unternommen, die erhaltenen komplexen Polymergemische mittels präparativer GPC zu trennen. Die Trennungen gestalteten sich aufwendiger und schwieriger als erwartet. Obwohl eine Beladung der zur Verfügung stehenden semipräparativen Säule mit bis zu 100 mg Substanz prinzipiell möglich ist, gelangen die Trennungen lediglich in einem Maßstab von 30 mg pro Durchlauf. Die Einschränkung liegt im Erreichen der maximalen Detektorbelastungsgrenze begründet, oberhalb derer eine Differenzierung zwischen einzelnen Signalmaxima innerhalb des Gemisches unmöglich wird. Abbildung 5.13 zeigt die Elugramme der bei einer Trennung erhaltenen Fraktionen für das Beispiel des coil-rod-coil-Blockcopolymers **19_{2a}** mit reinem Styrol-Segment. Da innerhalb der trimodalen Molekulargewichtsverteilung die Übergänge der

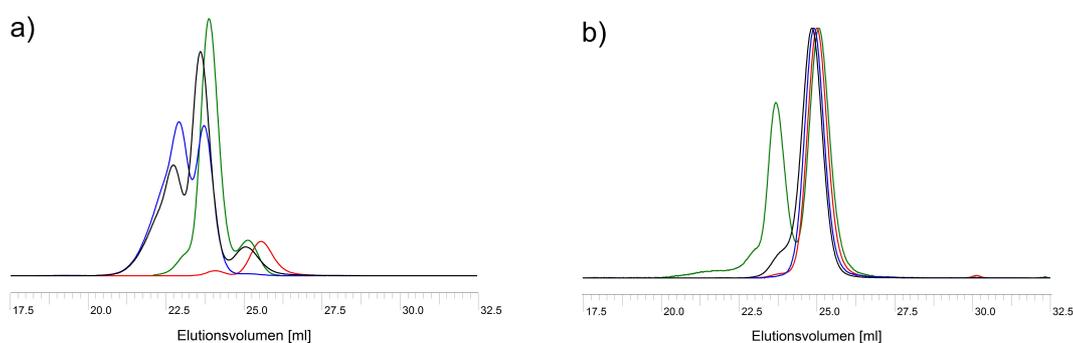


Abb. 5.13: a) GPC-Elugramme (RI-Detektion) der bei der semipräparativen GPC-Trennung des *all*-OPPE-coil-rod-coil-Blockcopolymers **19_{2a}** erhaltenen Fraktionen. (—) **19_{2a}**; — höhermolekulare Fraktion; (—) Hauptfraktion; (—) niedermolekulare Fraktion. b) GPC-Elugramme (RI-Detektion) eines Dimerisierungsexperiments, bei dem höhermolekulare Bestandteile des rod-coil-Blockcopolymers **74_{2a}** zunächst abgetrennt wurden. (—) rod-coil-Blockcopolymer **74_{2a}**; — **74_{2a}** nach Abtrennung höhermolekularer Bestandteile; (—) Alkinylpolymer **76_{2a}**; (—) coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_{2a}**.

einzelnen Verteilungen ineinander fließen, musste zur Abtrennung der höhermolekularen Bestandteile ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Zielverbindung **19_{2a}** mit abgetrennt werden. Als direkte Folge verschiebt sich die Molekulargewichtsverteilung des isolierten Polymers **19_{2a}** zu kleineren Molekulargewichten. Als letzte Fraktion wurden die niedermolekularen Bestandteile des Gemisches isoliert. Trotz aller Sorgfalt gelang es nicht, eine vollständige Abtrennung der unerwünschten Polymere in einem Schritt zu erreichen. Ein weiterer unschöner Aspekt war, dass durch die notwendige Trennung ein Großteil der Polymerprobe als Ausschuss verworfen werden musste. Um Verluste durch Trennvorgänge zu minimieren, wurden in einer alternativen Vorgehensweise höhermolekulare Bestandteile bereits auf der Stufe des rod-coil-Blockcopolymers **74_{2a}** abgetrennt (Abb. 5.13b). Dabei wurde eine Polymerfraktion mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung erhalten, die in der Folge nach der Abspaltung der

TIPS-Schutzgruppe oxidativ dimerisiert wurde. Lässt man den Aspekt einer unvollständigen oxidativen Dimerisierung außer Acht, zeigt das GPC-Elugramm des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19_{2a}** trotz der Vortrennung nach der Dimerisierung erneut eine Schulter im höhermolekularen Bereich. Eine Abtrennung aller Moleküle mit mehreren reaktiven Enden konnte folglich nicht erreicht werden.

Nachdem mit der Isolierung geringer Mengen reiner coil-rod-coil-Blockcopolymere ein Teilerfolg erzielt worden war, folgten weitere Experimente um den Kern des Problems zu lösen und mehr Kontrolle über den ATRP-Prozess zu erhalten. Da parallel durchgeführte Experimente an den Modellsystemen gezeigt hatten, dass durch den Austausch von PMDETA gegen Liganden geringerer Aktivität wie HMTETA oder *N*-Octylpyridylmethanimin keine Verbesserungen erzielt werden konnten, wurde Me₆TREN als weiterer Ligand ausgewählt. Das Katalysatorsystem CuBr/Me₆TREN ist eines der aktivsten Systeme überhaupt (siehe Abb. 5.7, Kapitel 5.2) und sollte einen schnellen Aufbau einer ausreichend hohen Cu(II)-Konzentration ermöglichen, die die Konzentration vorhandener freier Radikale verringert. Obwohl die Cu(II)-Spezies die Nebenreaktionen der HBr-Abspaltung und Carbokationbildung prinzipiell fördert,^[139] konnten Matyjaszewski et al. zeigen, dass für Redoxsysteme, die ein niedriges Redoxpotential aufweisen, die Wahrscheinlichkeit der Oxidation von Polystyrol-Radikalen zu Carbokationen verringert ist.^[137,140] Da Me₆TREN nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Tris(2-ethylamino)amin (TREN) hergestellt. Das Amin wurde zunächst durch Umsetzung mit konz. HCl in das Trihydrochlorid überführt, das nachfolgend mit Formaldehyd im Zuge einer Eschweiler-Clarke-Reaktion sechsfach methyliert wurde.^[146]

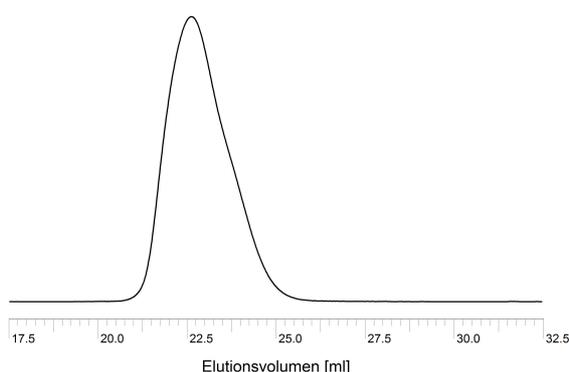


Abb. 5.14: GPC-Elugramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymeren **74_{2a}**(Me₆TREN). $[M]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [Cu(I)]_0 : [Me_6TREN] = 1 : 1 : 2$; Reaktionstemperatur 110 °C, Reaktionszeit 21 h.

Das bei der ATRP von Styrol mit Initiator **25₂** unter CuBr/Me₆TREN-Katalyse erhaltene rod-coil-Blockcopolymer **74_{2a}**(Me₆TREN) weist eine nicht streng monomodale Molekulargewichtsverteilung auf (Abb. 5.14). Das Molekulargewicht von ca. 30500

Masseneinheiten liegt um fast das dreifache über dem Zielwert von 11000. Zwar produziert der Komplex zu Beginn der Reaktion schnell und effizient Radikale, die durch Terminierung die Cu(II)-Konzentration erhöhen, jedoch sind dafür hohe Verluste an Initiator in Kauf zu nehmen. Im Hinblick auf die aufwendige Synthese der OPPE-Initiatoren ist dieser Aspekt natürlich gänzlich unerwünscht.

Die folgenden Experimente fokussierten sich daher auf eine Rückkehr zum CuBr/PMDETA-Katalysatorsystem. Neben dem kompletten Austausch des Katalysatorsystems liegt eine weitere Option zur Minimierung der Nebenreaktionen in der Reduzierung der eingesetzten Katalysatormenge.^[137] Um dies zu erreichen, wurde die Reaktionsführung von der *Standard-ATRP*-Technik auf die Methode der *AGET-ATRP* umgestellt (siehe Kapitel 5.1) und anstelle der Cu(I)-Spezies 0.1 Äquivalent CuBr₂ und Zinn(II)-di-(2-ethylhexanoat) Sn(EH)₂ als Reduktionsmittel zugesetzt.^[130,131] Der Vorteil der *AGET-ATRP* liegt in der Tatsache, dass das persistente Radikal in die Reaktionsmischung eingebracht wird und die aktivierende Cu(I)-Spezies durch das anwesende Reduktionsmittel ohne das Auftreten freier Radikale generiert wird. Abbildung 5.15a zeigt die GPC-Elugramme der bei der *AGET-ATRP* von Styrol und den Comonomeren **22** und **23** erhaltenen rod-coil-Blockcopolymerer **74₂a-c**(PMDETA, AGET) und **75₁a**(PMDETA, AGET). Unter AGET-Bedingungen weisen die rod-coil-

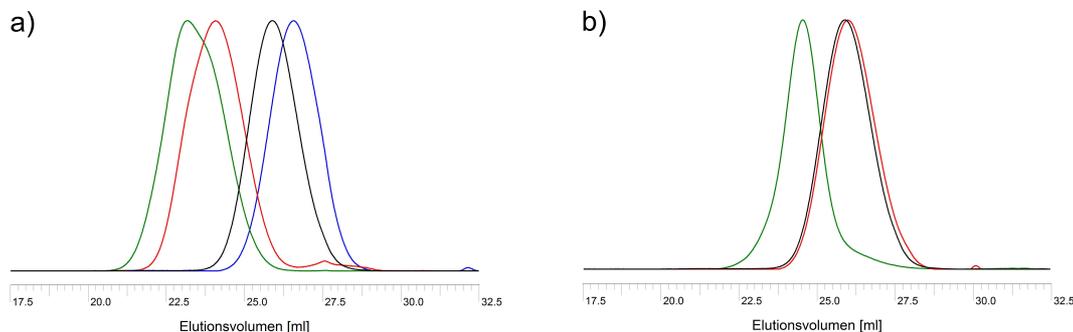


Abb. 5.15: a) GPC-Elugramme (RI-Detektion) der durch *AGET-ATRP* hergestellten rod-coil-Blockcopolymerer **74₂a-c**(PMDETA, AGET) und **75₁a**(PMDETA, AGET). $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [\text{CuBr}_2]_0 : [\text{PMDETA}] : [\text{Sn}(\text{EH})_2] = 1 : 0.1 : 0.1 : 0.1$; Reaktionstemperatur 110 °C, 22 h. Farbkodierung: — **74₂a**(PMDETA, AGET); — **74₂b(25)**(PMDETA, AGET); — **74₂c(25)**(PMDETA, AGET); — **75₁a**(PMDETA, AGET). b) Polymerisation, Schutzgruppenabspaltung und oxidative Dimerisierung am Beispiel des coil-rod-coil-Blockcopolymerers **19₂a**(PMDETA, AGET). Farbkodierung: — **74₂a**(PMDETA, AGET); — **76₂a**(PMDETA, AGET); — **19₂a**(PMDETA, AGET).

Blockcopolymerer **74₂a**(PMDETA, AGET) und **75₁a**(PMDETA, AGET) mit reinem Styrol-Segment monomodale Molekulargewichtsverteilungen auf. Der Polymerisationsgrad der Polymerketten sank im Vergleich zu unter Standard-Bedingungen hergestellten Polymeren deutlich um ca. 50 bzw. 40 Einheiten. Die Umstellung der Reaktionsbedingungen äußerte sich in einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit und gesenktem Umsatz, was zu einer höheren Kontrolle der ATRP führte. Die

durch Copolymerisation der Comonomere **22** und **23** mit Styrol erhaltenen rod-coil-Diblockcopolymeren **74₂b(25)**(PMDETA, AGET) und **74₂b(25)**(PMDETA, AGET) weisen zu den Polymeren **74₂a**(PMDETA, AGET) und **75₁a**(PMDETA, AGET) vergleichbare Umsätze und Polymerisationsgrade auf. Die Molekulargewichte sind infolge des Einbaus der Comonomere naturgemäß höher. Beide Molekulargewichtsverteilungen sind nicht streng monomodal und weisen kleinere Unregelmäßigkeiten auf. Um zu überprüfen, ob infolge der Umstellung der Reaktionsbedingungen auch eine Reduzierung der Nebenreaktionen erfolgt war, wurde nachfolgend an den rod-coil-Diblockcopolymeren **74₂a**(PMDETA, AGET) und **75₁a**(PMDETA, AGET) die TIPS-Schutzgruppe abgespalten und die erhaltenen Alkynylpolymere oxidative dimerisiert (Abb. 5.15b für das Bsp. **74₂a**(PMDETA, AGET)). Die oxidative Dimerisierung lieferte das entsprechende coil-rod-coil-Triblockcopolymer **19₂a**(PMDETA, AGET) mit dem erwarteten doppelten Molekulargewicht und monomodaler Molekulargewichtsverteilung. Die Abwesenheit jeglicher Schultern im höhermolekularen Bereich ist der Beweis für die verbesserte Kontrolle der ATRP durch die AGET-Bedingungen. Die Tatsache, dass abgespaltene coil-Segmente im niedermolekularen Bereich lediglich als Tailing in Erscheinung traten, war unerwartet, zeigte aber, dass bei genauer Kenntnis der Reaktionsbedingungen zur Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe die Nebenreaktion der Esterspaltung minimiert werden kann. Leider blieb die Anwendbarkeit der *AGET-ATRP* auf OPPE-

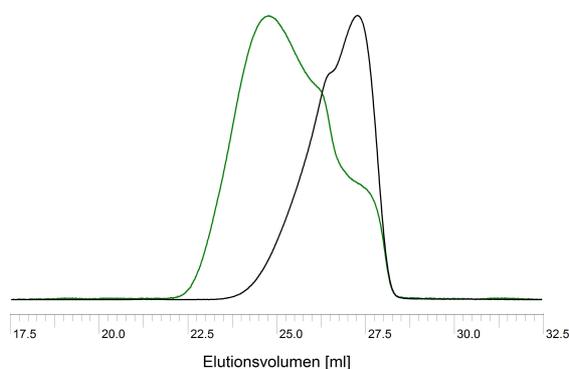


Abb. 5.16: GPC-Elugramme der durch *AGET-ATRP* hergestellten rod-coil-Blockcopolymeren **74₄a**(PMDETA, AGET) und **75₂a**(PMDETA, AGET). $[M_{\text{gesamt}}]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0 : [\text{CuBr}_2]_0 : [\text{PMDETA}] : [\text{Sn}(\text{EH})_2] = 1 : 0.1 : 0.1 : 0.1$; Reaktionstemperatur 110 °C, 22 h. Farbkodierung: — **74₄a**(PMDETA, AGET); — **75₂a**(PMDETA, AGET).

Gerüste mit zwei Wiederholungseinheiten beschränkt. Bereits bei der *AGET-ATRP* von Styrol ausgehend von dem vier Wiederholungseinheiten enthaltenen *all*-OPPE-Initiator **25₄** und dem *alt*-OPPE-Initiator **27₂** stellte sich erneut eine Multimodalität in den Molekulargewichtsverteilungen ein (Abb. 5.16). Dieses verwunderliche Ergebnis ist wahrscheinlich weniger auf ein Versagen der *AGET*-Technik im allgemeinen als vielmehr auf die Handhabung sehr kleiner Mengen der notwendigen Reagenzien

zurückzuführen. Zur Verdeutlichung ein Rechenbeispiel. Wird 60 mg Initiator **25₄** eingewogen, eine Menge die hinsichtlich der schweren Zugänglichkeit des Initiators gerade vertretbar ist, so werden für einen Polymerisationsansatz 0.8 mg CuBr₂, 0.7 μ L PMDETA und 1.2 μ L Sn(EH)₂ benötigt. Während die Einwaage des Kupferbromids und das Abmessen kleinster Mengen an PMDETA kein Problem darstellen, ist die Handhabung des Sn(EH)₂, das eine sirup-artige Konsistenz besitzt, in diesen Mengen kaum möglich. Eine Überdosierung des Reduktionsmittels ist fast zwangsläufig der Fall.

Wie in Kapitel 5.1 bei der Vorstellung gängiger ATRP-Techniken beschrieben, überführt eine Erhöhung des Anteils an Reduktionsmittel in der Reaktionsmischung die *AGET-ATRP* in die alternative Methode der *ARGET-ATRP*. Ein Experiment mit Initiator **25₂** und Styrol als Monomer zeigte, dass die *ARGET-ATRP* nur sehr eingeschränkt zur Herstellung von OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren geeignet ist. Bei dem Experiment wurden stark verbreiterte, nicht streng monomodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Ergänzend deutet ein Vergleich der durch die ¹H-NMR- und GPC-Analyse erhaltenen M_n-Werte auf Kettenabbruchreaktion durch HBr-Abspaltung vom Kettenende und Carbokationenbildung hin. Der mittels GPC-Analyse bestimmte Wert beträgt annähernd das Doppelte des mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Wertes.

Nachdem die Anwendung der *AGET-ATRP* bei den größeren Initiatoren **25₄** und **27₂** versagte, wurde ein letzter Versuch unternommen, allgemein anwendbare ATRP-Bedingungen zu finden. Da die Experimente mit sehr aktiven Katalysatorsystemen gezeigt hatten, dass diese lediglich durch Reduzierung der Katalysatormenge beherrschbar werden, rückte der Blick erneut auf Übergangsmetall-Ligand-Systeme geringerer Aktivität. Als letztes System fiel die Wahl auf den CuBr/2,2'-Bipyridin-Katalysatorkomplex (CuBr/Bipy),^[53] dessen Aktivität auf der Aktivitätsskala (Abb. 5.7, Kapitel 5.2) in der Mitte zwischen PMDETA und den sehr unaktiven *N*-Alkylpyridylmethanimin-Liganden liegt.^[142] Die Verwendung dieses Katalysatorsystems brachte den erhofften Durchbruch. Unter Anwendung der *Standard-ATRP*-Technik konnten ausgehend von allen zur Verfügung stehenden *all*-OPPE-Initiatoren **25_n** und *alt*-OPPE-Initiatoren **27_n** die Polymerisationen von Styrol sowie Copolymerisationen mit den Methylester- und *tert*-Butylester-Comonomeren **22** und **23** durchgeführt werden (Tabelle 5.4). Die Beimengung der Comonomere erfolgte dabei in Anteilen von 25% und 50%.

Bei den ATRP-Experimenten mit Comonomeren zeigte sich erneut, dass die Fällung von Blockcopolymeren mit hohem Comonomeranteil äußerst schwierig ist. Die Polymere wurden daher gelöst und durch Eintropfen in Methanol in eine gelartige Form überführt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die

5.3 Coil-rod-coil-Blockcopolymer

| Polymer | Anteil an funktionellen Gruppen im Polymer | DP_n (1H -NMR) | M_n (GPC) | PDI (GPC) | M_n^d (1H -NMR) | Umsatz ^e |
|---|--|----------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| 74₁a (Bipy) | 0% | 98 ^a | 9370(RI) 8500(UV) | 1.15(RI) 1.20(UV) | 10900 | 62% |
| 74₁b(25) (Bipy) | 30% | 27 ^b | 6830(RI) 6010(UV) | 1.10(RI) 1.16(UV) | 4190 | 41% |
| 74₁b(50) (Bipy) | 56% | 32 ^b | 7870(RI) 7590(UV) | 1.08(RI) 1.08(UV) | 5570 | 37% |
| 74₁c(25) (Bipy) | 28% | 25 ^b | 6320(RI) 5600(UV) | 1.19(RI) 1.22(UV) | 4190 | 48% |
| 74₁c(50) (Bipy) | 59% | 22 ^b | 6100(RI) 5690(UV) | 1.17(RI) 1.14(UV) | 4650 | - |
| 74₂a (Bipy) | 0% | 69 ^a | 8420(RI) 7440(UV) | 1.15(RI) 1.21(UV) | 8150 | 51% |
| 74₂b(25) (Bipy) | 30% | 44 ^b | 8620(RI) 7280(UV) | 1.15(RI) 1.25(UV) | 6660 | 51% |
| 74₂b(50) (Bipy) | 55% | 44 ^b | 9970(RI) 9560(UV) | 1.09(RI) 1.09(UV) | 7610 | 49% |
| 74₂c(25) (Bipy) | 30% | 27 ^b | 8150(RI) 6870(UV) | 1.17(RI) 1.26(UV) | 4460 | 49% |
| 74₂c(50) (Bipy) | 50% | 40 ^b | 9600(RI) 8890(UV) | 1.14(RI) 1.16(UV) | 7690 | 21% |
| 74₂bc(12.5/12.5) (Bipy) | 9%/13% | 88 ^b | 20690(RI) 19750(UV) | 1.13(RI) 1.14(UV) | 12310 | 66% |
| 74₄a (Bipy) | 0% | 45 ^a | 8000(RI) 7330(UV) | 1.13(RI) 1.15(UV) | 6180 | 44% |
| 74₄b(25) (Bipy) | 24% | 58 ^b | 10790(RI) 10380(UV) | 1.09(RI) 1.09(UV) | 8740 | 67% |
| 74₄c(25) (Bipy) | 25% | 56 ^b | 11660(RI) 11170(UV) | 1.10(RI) 1.11(UV) | 9120 | 43% |
| 74₄c(50) (Bipy) | 57% | 37 ^b | 10050(RI) 9450(UV) | 1.10(RI) 1.11(UV) | 8040 | 19% |
| 75₁a (Bipy) | 0% | 60 ^c | 10780(RI) 9490(UV) | 1.17(RI) 1.24(UV) | 7330 | 68% |
| 75₁b(25) (Bipy) | 22% | 107 ^c | 11310(RI) 10810(UV) | 1.12(RI) 1.13(UV) | 14290 | 69% |
| 75₁c(25) (Bipy) | 23% | 39 ^c | 7110(RI) 5980(UV) | 1.20(RI) 1.27(UV) | 6610 | 38% |
| 75₂a (Bipy) | 0% | 78 ^c | 9200(RI) 8320(UV) | 1.14(RI) 1.14(UV) | 9860 | 59% |
| 75₂b(25) (Bipy) | 23% | 82 ^c | 12320(RI) 11850(UV) | 1.11(RI) 1.12(UV) | 11910 | 70% |
| 75₂c(25) (Bipy) | 23% | 47 ^c | 8490(RI) 8120(UV) | 1.11(RI) 1.11(UV) | 8040 | 24% |

Tab. 5.4: Polymerisationsexperimente ausgehend von den Initiatoren **25_n** und **27_n** unter Verwendung des CuBr/Bipy-Katalysatorsystems. $[M]_0 / [I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [Bipy] = 1 : 1 : 3$. Styrol : Toluol = 1 : 1.8, 110 °C, 22 h. ^a Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der benzyliischen Protonen der Hexylgruppen mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^b Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der aromatischen Protonen (Aryl-H von C₆H₂ und Ar-H *meta* zur Initiatoreinheit) mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^c Die Bestimmung des DP_n -Wertes erfolgte über einen Vergleich der Integrale der Signale der Brückenkopf-Protonen der Triptyceneinheit mit den Integralen der Signale des Polymerrückgrats. ^d M_n (NMR) = M(Initiator) + $[DP_n \cdot M(\text{Monomer})]$ unter Berücksichtigung des Anteils an eingebautem Comonomer **22** bzw. **23**. ^e Die Umsatzbestimmung erfolgte mit Hilfe von 1H -NMR-Spektroskopie mit Anisol als internem Standard. Über einen Vergleich der Integrale der Signale der vinyliischen Protonen des jeweiligen Monomers zum Zeitpunkt t mit denen der Signale zum Zeitpunkt t = 0 wurde die Abnahme an Monomer und damit der Umsatz bestimmt.

erhaltenen rod-coil-Blockcopolymeren **74_na-c(Bipy)** und **75_na-c(Bipy)** weisen enge monomodale Molekulargewichtsverteilungen mit PDI-Werten unter 1.20 (RI-Detektion) sowie eine recht einheitliche Masse auf (Abb. 5.17). Einzige Ausnahme bildet das

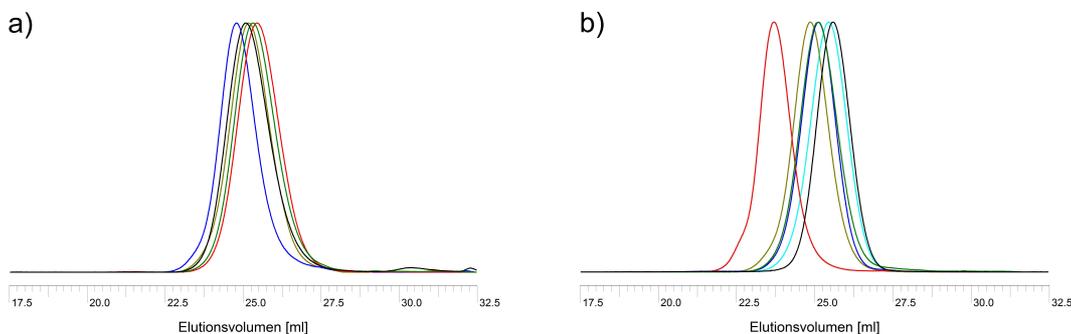


Abb. 5.17: a) GPC-Elugramme (RI-Detektion) der rod-coil-Blockcopolymeren **74_na(Bipy)** und **75_na(Bipy)**. $[M]_0 / [I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [Bipy] = 1 : 1 : 3$; Reaktionstemperatur 110 °C, 22 h. Farbkodierung: — **74₁a(Bipy)**; — **74₂a(Bipy)**; — **74₄a(Bipy)**; — **75₁a(Bipy)**; — **75₂a(Bipy)**. b) Ausgewählte GPC-Elugramme (RI-Detektion) der rod-coil-Blockcopolymeren **74_nb,c(Bipy)** und **75_nb,c(Bipy)**. $[M]_0 / [I]_0 = 100$; $[I]_0 : [CuBr]_0 : [Bipy] = 1 : 1 : 3$; Reaktionstemperatur 110 °C, 22 h. Farbkodierung: — **74₁b(50)(Bipy)**, — **74₂c(50)(Bipy)**; — **74₂bc(12.5/12.5)(Bipy)**; — **74₄c(50)(Bipy)**; — **75₁b(25)(Bipy)**; — **75₂c(25)(Bipy)**.

Blockcopolymer **74₂bc(12.5/12.5)(Bipy)**, bei dem Styrol und beide Comonomere **22** und **23** copolymerisiert wurden. Neben der monomodalen Molekulargewichtsverteilung ist eine Schulter im höhermolekularen Bereich sichtbar. Überraschender Weise ist das Polymer deutlich größer als vergleichbare Blockcopolymeren. Die Diskrepanz zwischen den durch GPC- und ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse erhaltenen M_n -Werten deutet darauf hin, dass die ATRP-spezifischen Nebenreaktionen eher gegen Ende der Reaktion ablaufen. Trotzdem beweist das Experiment, dass die gemeinsame Copolymerisation beider Comonomere **22** und **23** mit Styrol als zusätzliches Instrument zur Feinabstimmung der Polarität des coil-Segments genutzt werden kann. Eine besonders hervorzuhebende Auffälligkeit bei den hergestellten Blockcopolymeren ist der stark schwankende Polymerisationsgrad innerhalb einzelner Gruppen mit gleichlangem rod-Segment. Nimmt man die *all*-OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren **74₁a-c(Bipy)** mit einer Wiederholungseinheit als Beispiel, so weist das Blockcopolymer **74₁a(Bipy)** mit reinem Styrol-Segment einen hohen Polymerisationsgrad von 98 auf, während die Copolymeren **74₁b(Bipy)** und **74₁c(Bipy)** deutlich geringere DP_n -Werte aufweisen. Ein nicht ganz so deutlicher Unterschied zeigt sich innerhalb der *all*-OPPE-Gruppe mit zwei Wiederholungseinheiten. Bei den Systemen mit vier Wiederholungseinheiten lässt sich eine Umkehrung des Verhaltens feststellen. Eine nachhaltige Deutung der experimentellen Befunde muss an dieser Stelle entfallen, da eine Wiederholung der beschriebenen Einzelexperimente zu den Copolymerisationen in der Schlussphase dieser Arbeit nicht mehr möglich war. Eine zweite nennenswerte Auffälligkeit

betrifft die sinkende Menge der nach der Fällung isolierten Blockcopolymeren. Mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten im rod-Segment nimmt diese insbesondere bei den Experimenten zur ATRP mit den Comonomeren **22** und **23** sowie bei den Arbeiten mit den *alt*-OPPE-Systemen kontinuierlich ab. Während im Falle des *all*-OPPE-Blockcopolymeren **74₁a**(Bipy) mit reinem Styrol-Segment 318 mg Polymer isoliert wurden, betrug die Ausbeute im Falle des *alt*-OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren **75₂c(25)**(Bipy) lediglich 35 mg. Legt man im letzten Fall den Einsatz von 60 mg Initiator **27₂** und 200 mg *tert*-Butylester-Monomer **23** zugrunde, so stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Restmenge. In den nach der Fällung durch Eintropfen der Polymere in Methanol erhaltenen Filtrate konnten keine Edukte oder mögliche Nebenprodukte nachgewiesen werden. Bei der zusätzlich durchgeführten Extraktion des zur Abtrennung des Katalysators eingesetzten Aluminiumoxids wurden ebenfalls weder Edukte, Nebenprodukte noch Polymere extrahiert.

Nach Abschluss der ATRP-Experimente wurden ausgehend von den erhaltenen rod-coil-Blockcopolymeren **74_na-c**(Bipy) und **75_na-c**(Bipy) die Folgeschritte der Schutzgruppenabspaltung und oxidativen Dimerisierung durchgeführt. Anhand des Beispiels des Blockcopolymeren **74₁a**(Bipy) wurden zunächst die Reaktionsbedingungen für die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe optimiert. Bei den Experimenten zeigte sich, dass der Einsatz von 1.5 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid ausreichend ist, eine vollständige Entfernung der Schutzgruppe zu gewährleisten. Durch Beibehalten einer Reaktionstemperatur zwischen -10 und -5 °C und der Senkung der Reaktionsdauer auf eine Minute wird die Konkurrenzreaktion der Spaltung der Esterfunktion weitestgehend unterdrückt. Bei der Folgereaktion der oxidativen Dimerisierung wurde für die *all*-OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren **74_na-c**(Bipy) auf die bewährte Katalysator-Kombination aus Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI in THF/Piperidin an Luft sowie für die *alt*-OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren **75_na-c**(Bipy) auf Pd(PPh₃)₄/CuI in einem Diisopropylamin/Toluol Gemisch zurückgegriffen.^[62,63,113,114,121] Bei der Durchführung mehrerer Dimerisierungsexperimente mit *all*-OPPE-rod-coil-Blockcopolymeren unterschiedlicher Länge zeigte sich eine Uneinheitlichkeit in den Ergebnissen. Während einige Dimerisierungen nach drei Tagen Reaktionsdauer vollständig abgeschlossen waren, musste in manchen Fällen aufgearbeitet und erneut Katalysator zugegeben werden. Da aus den Arbeiten von Godt et al. über den Aufbau monodisperser OPPEs bekannt war, dass Pd(PPh₃)₂Cl₂ bei einigen Kupplungsreaktionen nur eingeschränkt anwendbar ist,^[120] wurde das Katalysator-System gegen ein Gemisch aus Pd₂(dba)₃, CuI und PPh₃ ausgetauscht. Diese Umstellung zahlte sich lediglich für den Fall der Dimerisierung der *all*-OPPE-coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19_na**(Bipy) mit reinem Styrol-Segment aus (Tabelle 5.5). Alle rod-coil-Blockcopolymeren **76_na**(Bipy)

5 Synthese der Coil-rod-coil-Blockcopolymeren

konnten problemlos innerhalb von drei Tagen in die entsprechenden coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19_na**(Bipy) überführt werden. Die oxidative Dimerisierung der Polymere mit polaren coil-Segmenten war weitaus schwieriger. Trotz der Umstellung des Katalysators verlief die Dimerisierung in diversen Fällen unvollständig (Abb. 5.18b).

| Polymer | M_n (GPC) | M_n (GPC) Alkynyl- polymer | M_n (GPC) rod-coil- Block- copolymer | Katalysator | Reaktions- dauer | Molekular- gewichts- verteilung |
|-----------------------------------|-------------|------------------------------------|---|--|---------------------|--|
| 19₁a (Bipy) | 20500(RI) | 10870(RI) | 10930(RI) | Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ | 3x 3d | monomodal |
| 19₁a (Bipy) | 20420(RI) | 10330(RI) | 10930(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal |
| 19₁b(25) (Bipy) | 12100(RI) | 6410(RI) | 6830(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal mit Tailing |
| 19₁b(50) (Bipy) | 11030(RI) | 7440(RI) | 7870(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | bimodal (nie- dermolekular) |
| 19₁c(25) (Bipy) | 11570(RI) | 6000(RI) | 6320(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal mit Tailing |
| 19₁c(50) (Bipy) | 10960(RI) | 5780(RI) | 6100(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal mit Tailing |
| 19₂a (Bipy) | 15730(RI) | 7880(RI) | 8420(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal |
| 19₂b(25) (Bipy) | 13890(RI) | 8390(RI) | 8620(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 2x 3d | bimodal (nie- dermolekular) |
| 19₂b(50) (Bipy) | 13580(RI) | 9830(RI) | 9970(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | bimodal (nie- dermolekular) |
| 19₂c(25) (Bipy) | 15590(RI) | 7970(RI) | 8150(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal |
| 19₂c(50) (Bipy) | 14380(RI) | 9230(RI) | 9600(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3x 3d | bimodal (nie- dermolekular) |
| 19₄a (Bipy) | 17800(RI) | 8180(RI) | 8270(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | monomodal mit Schulter |
| 19₄b(25) (Bipy) | 19330(RI) | 10110(RI) | 10790(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 2x 3d | bimodal mit Tailing |
| 19₄c(50) (Bipy) | 17030(RI) | 10010(RI) | 10050(RI) | Pd ₂ (dba) ₃ | 3d | bimodal mit Schulter |
| 21₁a (Bipy) | 20390(RI) | 10350(RI) | 10780(RI) | Pd(PPh ₃) ₄ | 3d | monomodal mit Tailing |
| 21₁b(25) (Bipy) | 18730(RI) | 10670(RI) | 11310(RI) | Pd(PPh ₃) ₄ | 2x 3d | bimodal (nie- dermolekular) |
| 21₂a (Bipy) | 19640(RI) | 8840(RI) | 9200(RI) | Pd(PPh ₃) ₄ | 3d | monomodal mit Schulter |
| 21₂b(25) (Bipy) | 26540(RI) | 11840(RI) | 12320(RI) | Pd(PPh ₃) ₄ | 3d | bimodal (hö- hermolekular) mit Tailing |
| 21₂c(25) (Bipy) | 17310(RI) | 8400(RI) | 8490(RI) | Pd(PPh ₃) ₄ | 3d | monomodal mit Schulter und Tailing |

Tab. 5.5: Durch Schutzgruppenabspaltung und oxidative Dimerisierung hergestellte coil-rod-coil-Triblockcopolymeren **19_na-c**(Bipy) und **21_na-c**(Bipy). Die Bestimmung der M_n -Werte erfolgte über RI-Detektion.

Eine Ausdehnung der Reaktionszeit unter Zugabe frischer Katalysatoren verbesserte das Ergebnis, führte jedoch nicht in allen Fällen zu monomodalen Molekulargewichtsverteilungen, da undimerisierte Reste zurückblieben. Trotzdem sollte die Anwesenheit geringer Anteile an rod-coil-Diblockcopolymer die Experimente zur Mustererkennung nicht weiter stören.

Während die *all*-OPPE-Triblockcopolymeren **19₁a**(Bipy) und **19₂a**(Bipy) eine monomodale Molekulargewichtsverteilung aufweisen, ist bei Triblockcopolymer **19₄a**(Bipy) mit dem längstem rod-Segment eine schwache Schulter im höhermolekularen Bereich erkennbar (Abb. 5.18). Eine leichte Schulter ist ebenfalls bei *alt*-OPPE-Triblockcopolymer-**21₁a**(Bipy) sowie in ausgeprägterer Form bei dem längeren *alt*-OPPE-coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₂a**(Bipy) zu erkennen. Während bei den *all*-

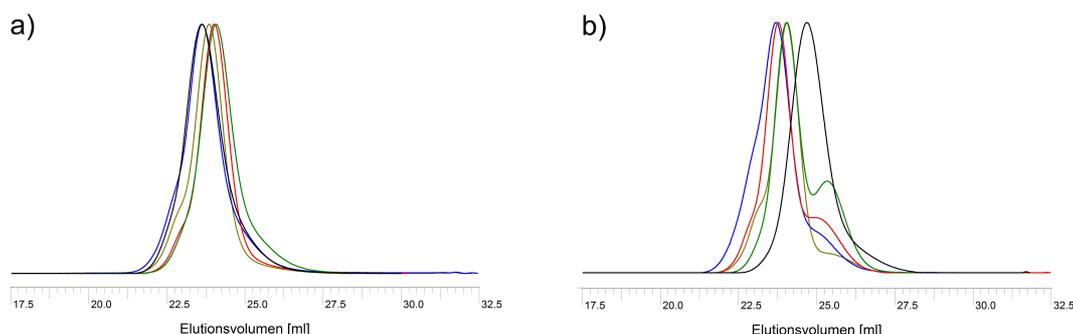


Abb. 5.18: a) GPC-Elugramme (RI-Detektion) der rod-coil-Blockcopolymeren **19_na**(Bipy) und **21_na**(Bipy). Farbkodierung: — **19₁a**(Bipy); — **19₂a**(Bipy); — **19₄a**(Bipy); — **21₁a**(Bipy); — **21₂a**(Bipy). b) Ausgewählte GPC-Elugramme (GPC-Detektion) der rod-coil-Blockcopolymeren **19_nb-c**(Bipy) und **21_nb-c**(Bipy). Farbkodierung: — **19₁c(50)**(Bipy), — **19₂b(50)**(Bipy); — **19₄c(50)**(Bipy); — **21₁b(25)**(Bipy); — **21₂c(25)**(Bipy).

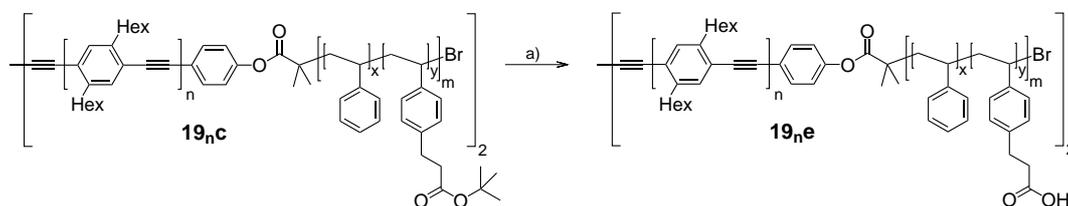
OPPE-coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₁b,c**(Bipy) und **19₂b,c**(Bipy) keine Anzeichen zusätzlicher Schultern oder Maxima im höhermolekularen Bereich erkennbar sind, ist bei den *alt*-OPPE-Blockcopolymeren **21₁b,c**(Bipy) eine leichte Schulter im höhermolekularen Bereich zu erkennen. Im Falle der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren **19₄b,c**(Bipy) und **21₂b,c**(Bipy) ist die Schulter sehr deutlich ausgeprägt und wie erwartet intensitätsstärker als bei vergleichbaren Polymeren mit reinem Styrol-Segment. Somit zeigte sich insbesondere bei den Polymeren mit langem rod-Segment erneut, dass der Dimerisierungsschritt ein hochsensibles Testverfahren für die während der ATRP ablaufenden Nebenreaktionen ist. Die Monomodalität der rod-coil-Blockcopolymeren **74₄a-c**(Bipy) und **75₂a-c**(Bipy) war folglich kein Garant für monomodale Molekulargewichtsverteilungen nach der Dimerisierung.

Das abschließende Endergebnis der Polymersynthesen lautet, dass die Synthese der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren **19_na-c** und **21_na-c** über die Zwischenstufe der rod-coil-Diblockcopolymeren **74_na-c** und **75_na-c** gelang. Schlüsselschritt der Syntheseroute ist die ATRP-Reaktion. Die ATRP-spezifischen Nebenreaktionen der HBr-Abspaltung vom Kettenende und der Carbokationenbildung führen im Falle der *Standard*-ATRP unter CuBr/PMDETA-Katalyse zur Ausbildung von Stern- oder Kamm-artigen Polymeren mit mehreren geschützten Alkinfunktionen. Die stark vergrößerten Polymere werden

auf der Stufe der oxidativen Dimerisierung zu großen Multiblockcopolymeren verknüpft. Durch Umstellung der ATRP-Technik auf die *AGET-ATRP* gelang es, die Nebenreaktionen unter CuBr/PMDETA-Katalyse für Initiatoren mit bis zu zwei Wiederholungseinheiten im OPPE-Gerüst zu minimieren. Die *Standard-ATRP* konnte durch einen Wechsel auf das CuBr/Bipy-Katalysatorsystems erfolgreich durchgeführt werden. Dieses System bietet die derzeit zuverlässigste Variante für alle Initiatorlängen und -arten, da sie auch im Falle der längsten OPPE Initiatoren **25₄** und **27₂** die vergleichsweise besten Ergebnisse liefert. Alle ATRP-Reaktionen zeigten unabhängig von der verwendeten ATRP-Technik eine Abhängigkeit des Ausmaßes der ablaufenden Nebenreaktion von der Gerüstlänge des Initiators, der Anwesenheit von Triptyceneinheiten sowie der Konzentration der Comonomere **22** und **23** in der Reaktionsmischung. Hier erwies sich die oxidative Alkindimerisierung der Alkinylpolymeren als hochsensibles SONDENSYSTEM zum Nachweis der Nebenreaktionen.

5.3.3 Spaltung der *tert*-Butylgruppen in Polymeren

Als letzter Schritt der an den Polymeren durchgeführten Modifikationen wurde die Freisetzung der Carboxylfunktionen in den coil-Segmenten der coil-rod-coil-Triblockcopolymeren **19_nc**(Bipy) untersucht.



Schema 5.8: Spaltung der *tert*-Butylester bei ausgewählten *all*-OPPE coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19_nc**(Bipy). a) TFA, CH₂Cl₂, RT, 3h.

Die Triblockcopolymeren **19₁c**(**25**)(Bipy), **19₁c**(**50**)(Bipy) und **19₂c**(**25**)(Bipy) wurden mit Trifluoressigsäure behandelt, um die im Polymer enthaltenen *tert*-Butylestergruppen zu spalten (Schema 5.8). Die erhaltenen Polymere waren löslich in Aceton und problemlos durch Eintropfen in Pentan fällbar, was bei der Vorgängerstufe nicht der Fall war. Während die erfolgte Abspaltung der *tert*-Butylgruppen durch das Fehlen des breiten Signals bei 1.43 ppm im ¹H-NMR-Spektrum belegt werden kann (Abb. 5.19), ist der Beweis für eine intakte Bindung zwischen rod- und coil-Segment schwerer zu erbringen. Nahezu alle Signale des OPPE-Gerüsts sind durch breite Signale des coil-Segments überdeckt. Lediglich bei 0.88 ppm sind Teile eines Triplet-artigen Signals zu erkennen, das charakteristisch für die Methylgruppen der Hexylketten ist. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass das Signal auf nach der Fällung nicht vollständig entferntes

Pentan zurückzuführen ist, wurde die Spaltung der *tert*-Butylestergruppen zusätzlich an Modellpolymer **72c(25)**(Bipy) durchgeführt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch die Spaltung erhaltenen Polymers **72e(25)**(Bipy) ist die Methoxygruppe des OPPE-Teils bei 3.80 ppm exponiert und klar erkennbar. Trotz des vorhandenen scharfen Signals für die Methoxygruppe sprechen zusätzliche stark verbreiterte Signale für die Anwesenheit zusätzlicher Spezies, die jedoch nicht näher identifiziert werden konnten. Folglich kann auch bei den Modellpolymeren die Intaktheit der Bindung nicht zweifelsfrei belegt werden.

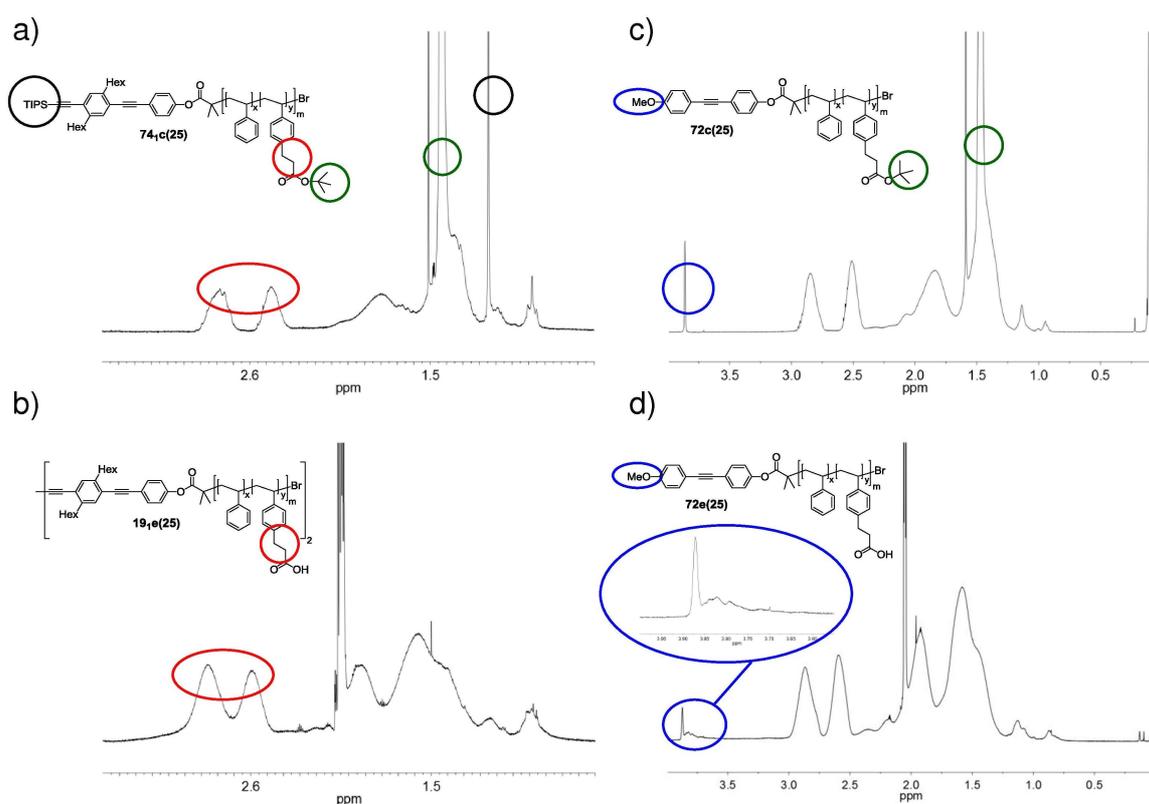


Abb. 5.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Blockcopolymere a) **74₁c(25)**(Bipy) in CDCl_3 (250 MHz, 30 °C); b) **19₁e(25)** in Aceton- d_6 (250 MHz, 30 °C); c) **72c(25)**(Bipy) in CDCl_3 (500 MHz, 30 °C); d) **72e(25)**(Bipy) in Aceton- d_6 (500 MHz, 30 °C). Anmerkung: In Ermangelung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des coil-rod-coil-Triblockcopolymers **19₁c(25)**(Bipy) wurde als Vergleich auf das Spektrum des entsprechenden rod-coil-Diblockcopolymers **74₁c(25)**(Bipy) zurückgegriffen.

Unterstützend wurden daher GPC-Analysen der erhaltenen Polymere **19_ne**(Bipy) durchgeführt. Die Analyse der Polymere verlief unerwartet schwierig, da die Detektion der Polymere mittels RI-Detektion bei nahezu allen untersuchten coil-rod-coil-Blockcopolymer- und Modellpolymer-Proben fehlschlug und die UV-Detektion lediglich für das Triblockcopolymer **19₂e(25)**(Bipy) nach einigen Wiederholungen der Analyse verlässlich auswertbare Daten lieferte (Abb. 5.20). Das GPC-Elugramm des coil-rod-coil-Blockcopolymers **19₂e(25)**(Bipy) zeigt eine stark verbreiterte bimodale

Molekulargewichtsverteilung mit einem PDI-Wert von 1.73. Die intensitätsstärkere Verteilung ist gegenüber der Molekulargewichtsverteilung der Vorgängerverbindung **19₂c(25)**(Bipy) in Richtung höherer Molekulargewichte verschoben. Augenscheinlich

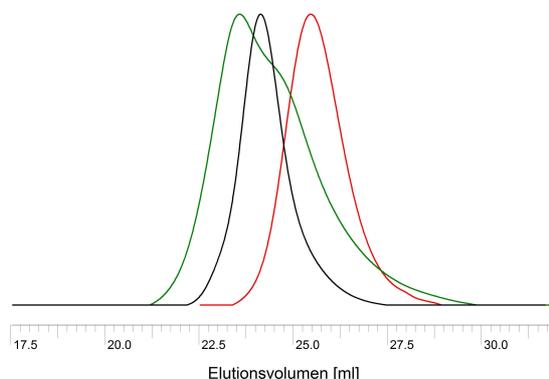


Abb. 5.20: GPC-Eluogramme (UV-Detektion, 254 nm) des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19_e(25)**(Bipy) und der relevanten Vorstufen **19₂c(25)**(Bipy) und **74₂c(25)**(Bipy). Farbkodierung: — **19_c(25)**(Bipy), — **19₂e(25)**(Bipy), — **74₂c(25)**(Bipy).

kommt es zu einer Aufweitung des Polymerknäules durch Neuordnung der polaren und unpolaren Bestandteile des coil-Segments, was zu einer Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens führt. Die zweite Verteilung weist eine ähnlich starke Verschiebung gegenüber Alkynylpolymer **76₂c(25)** auf. Im Gegensatz zur ¹H-NMR-Analyse belegen die erhaltenen Daten, dass ein nicht unerheblicher Teil der coil-Segmente von den rod-Segmenten abgespalten wurde. Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich bei der Spaltung der *tert*-Butylgruppen von Polymer **19₁c(25)** mit kleinerem rod-Segment. In diesem Fall schien das Ausmaß der Spaltung deutlich gravierender zu sein. Eine genaue Justierung der Reaktionsbedingungen ist daher zwingend notwendig.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von coil-rod-coil-Triblockcopolymeren mit unterschiedlicher rod-Länge als zentrale Komponenten eines Modellsystems zur chemischen und geometrischen Mustererkennung auf nanostrukturierten Oberflächen. Die sich in der Art des monodispersen rod-Segments unterscheidenden Blockcopolymerarten bestehen im Falle der *all*-OPPE-Triblockcopolymeren aus Phenylenethinyleneinheiten und bei den *alt*-OPPE-Polymeren aus einer alternierenden Abfolge von Phenylenethinyl- und Triptycylenethinyl-Untereinheiten. Die beiden unterschiedlichen Blockcopolymerarten weisen Polystyrole mit einem justierbaren Anteil an Methylester-, *tert*-Butylester- und Carboxylgruppen als coil-Segmente auf. Die Synthesestrategie zur Herstellung der Triblockcopolymeren basiert auf der Herstellung der rod-Segmente mit Hilfe der Sonogashira-Hagihara-Reaktion und dem Aufbau der coil-Segmente durch *radikalische Atom Transfer Polymerisation* (ATRP) mit dem rod-Segment als Initiator.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt eine neue Strategie zur Herstellung von Styrol-derivaten mit einer Methylester-, *tert*-Butylester- und Alkoholfunktion. Ausgehend von 4-Vinylbenzylchlorid erfolgte die Synthese der Monomere über die Herstellung von 4-Vinylbenzylalkohol, der durch Mukaiyama-Redoxkondensation in verschiedene Benzylhalogenide überführt wurde. 4-Vinylbenzylbromid und 4-Vinylbenzyljodid wurden zur Alkylierung der Lithium-Esterenolate von Essigsäuremethylester und Essigsäure-*tert*-butylester eingesetzt. Die resultierenden Monomere mit Methylester- und *tert*-Butylesterfunktion wurden durch Reduktion in das Alkoholderivat überführt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Synthese der *all*-OPPE- und *alt*-OPPE-rod-Segmente mit einer endständigen ATRP-Initiatoreinheit beschrieben. Die zusätzlich vorhandene geschützte Alkinfunktion gestattet eine spezifische Modifikation der rod-coil-Blockcopolymeren nach der ATRP. Durch Verknüpfung kleiner OPPE-Bausteine wurde ein Zugang zu *all*- und *alt*-OPPE-Verbindungen mit terminalen THP-geschützten phenolischen OH-Gruppen erhalten, die nach der Abspaltung der THP-Schutzgruppe nach dem Protokoll von Haddleton mit dem Initiatorbaustein 2-Brom-2-methylpropansäurebromid acyliert wurden.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der statistischen Copolymerisation von Styrol und den Styrol-derivaten mit Methylester-, *tert*-Butylester und Alkoholfunktion ausgehend von rod-Initiatoren unterschiedlicher Länge mit Hilfe verschiedener ATRP-Techniken. Die *Standard-ATRP*-Experimente ausgehend von einem Modellinitiator unter CuBr/PMDETA-Katalyse zeigten, dass die Copolymerisation von Styrol und dem Styrol-derivat mit Methylesterfunktion statistisch verläuft und der Anteil an polaren funktionellen Gruppen im coil-Segment durch den Anteil an Styrol-derivat in der Reaktions-

mischung bestimmt wird. Kinetische Analysen der Polymerisation deuten darauf hin, dass die Reaktion überwiegend kontrolliert verläuft, jedoch ATRP-spezifische Nebenreaktionen, die in der Konsequenz zu einer HBr-Abspaltung vom Kettenende und der Ausbildung einer C=C-Doppelbindung führen, mit zunehmendem Anteil an Styrolderivat in der Reaktionsmischung und sinkender Monomerkonzentration dominant werden. Auf diese Weise terminierte Polymerstränge mit endständiger C=C-Doppelbindung werden in wachsende Polymerketten eingebaut und führen zu einem sprunghaften Anstieg der Molekülmasse. Bei ATRP-Experimenten unter CuBr/PMDETA-Katalyse zur Herstellung von rod-coil-Diblockcopolymeren ausgehend von *all*- und *alt*-OPPE-rod-Segmenten unterschiedlicher Länge wurde festgestellt, dass eine Verlängerung des OPPE-Gerüsts der Initiatoren mit einer Zunahme der Bimodalität der Molekulargewichtsverteilungen und folglich einer Zunahme der Nebenreaktionen einhergeht. Die ATRP von Styrol und dem Styrolderivat mit einer *tert*-Butylesterfunktion ist hinsichtlich des Umsatzes und der Molekulargewichtsverteilung mit der ATRP des Styrolderivats mit Methylsterfunktion und Styrol vergleichbar. Bei der ATRP unter Verwendung des Styrolderivats mit Alkoholfunktion erfolgte eine Inhibierung der Polymerisation.

Die Überführung der *all*- und *alt*-OPPE-rod-coil-Diblockcopolymeren in die coil-rod-coil-Triblockcopolymeren ist Gegenstand des letzten Teils der Arbeit und erfolgte durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe und nachfolgende Pd/Cu-katalysierte oxidative Dimerisierung. Es zeigte sich, dass der Dimerisierungsschritt als hochsensibles Sensorsystem für während der ATRP auftretende Terminierungsreaktionen fungieren kann. Bei der *Standard-ATRP* unter CuBr/PMDETA-Katalyse entstandene rod-coil-Diblockcopolymeren mit mehreren reaktiven Alkinfunktionen werden auf der Stufe der oxidativen Dimerisierung zu Multiblockcopolymeren verknüpft, deren Massen von denen der Zielverbindungen stark abweichen. Obwohl durch die Anwendung der *AGET-ATRP*-Technik der Anteil der Nebenreaktionen deutlich verringert werden konnte, blieb die Anwendung jedoch auf rod-Segmente mit bis zu zwei OPPE-Wiederholungseinheiten beschränkt. Durch den Einsatz von CuBr/Bipyridin als Katalysatorsystem wurden unter *Standard-ATRP*-Bedingungen *all*- und *alt*-OPPE-rod-coil-Diblockcopolymeren mit monomodalen Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Die Anteile an funktionellen Gruppen betragen 0%, 25% und 50%. Die Überführung in die coil-rod-coil-Triblockcopolymeren gelang in den meisten Fällen, war jedoch bei rod-coil-Diblockcopolymeren mit steigendem Anteil polarer Gruppen im coil-Segment teilweise unvollständig. Während die GPC-Elugramme der *all*-OPPE-coil-rod-coil-Triblockcopolymeren mit bis zu zwei Wiederholungseinheiten im rod-Segment monomodale Molekulargewichtsverteilungen zeigen, sind bei den *all*-OPPE-Triblockcopolymeren mit vier Wiederholungseinheiten bzw. bei den *alt*-OPPE-

Triblockcopolymeren Ansätze von Schultern im höhermolekularen Bereich erkennbar. Dieser Befund unterstreicht die Abhängigkeit der auftretenden Nebenreaktionen von der OPPE-Gerüstlänge und zusätzlich von der Art des OPPE-Rückgrats.

Aus den erhaltenen *all*-OPPE-Triblockcopolymeren mit *tert*-Butylester-Gruppen im coil-Segment wurden durch Behandlung mit Trifluoressigsäure die entsprechenden Triblockcopolymere mit freier Carboxylfunktion erhalten. Die Reaktion ist begleitet von einer Spaltung der Esterbindung zwischen rod- und coil-Segment in erheblichem Ausmaß.

7 Summary

In this work the synthesis of coil-rod-coil triblock copolymers exhibiting different monodisperse rod lengths and two types of rod architectures is presented. The copolymers serve as essential components of a model system for chemical and geometrical pattern recognition. While the rod segment consists of phenyleneethynylene repeating units in case of *all*-OPPE triblock copolymers, *alt*-OPPE triblock copolymers show an alternating sequence of phenyleneethynylene and triptyceneethynylene moieties. Both types of block copolymers bear polystyrenes with an adjustable amount of methylester, *tert*-butylester and carboxyl groups as coil segments. The underlying synthetic strategy relies on the synthesis of suitable rod segment precursors using the Sonogashira reaction and the assembly of the coil segment using statistical *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) with the rod segment acting as initiator.

The first part of this work describes a novel strategy for the synthesis of styrenic monomers featuring methylester, *tert*-butylester and hydroxy functions. Starting from 4-vinylbenzyl chloride, 4-vinylbenzyl alcohol was prepared as a key intermediate for the preparation of different benzyl halides by Mukaiyama redox condensation. 4-Vinylbenzyl bromide and 4-vinylbenzyl iodide were used in the alkylation of the lithium esterolates of acetic acid methylester and acetic acid *tert*-butylester. Both monomers with methylester and *tert*-butylester groups were used for the preparation of the alcohol derivative by reduction.

The second part of the work deals with the preparation of *all*-OPPE and *alt*-OPPE rod segments with an ATRP initiating site at one end of the molecule. Additionally all initiators bear a terminal protected alkyne function which allows for a specific modification of the resulting rod-coil diblock copolymers after the ATRP process. Sonogashira coupling of smaller OPPE building blocks gave access to *all*- and *alt*-OPPE compounds with terminal THP-protected phenolic hydroxy groups. Cleavage of the THP protecting groups gave access to the corresponding hydroxy compounds which were treated with 2-bromoisobutryl bromide according to Haddletons procedure to introduce the ATRP initiating sites.

Within the third part of the thesis the statistical copolymerization of styrene and styrene derivatives bearing methylester, *tert*-butylester and hydroxy functions using different ATRP techniques as well as rod initiators of different lengths and architectures is described. ATRP copolymerization experiments using a model rod compound as initiator and CuBr/PMDETA as catalyst system showed that the amount of methylester derivative incorporated into the coil segment was governed by the ratio of methylester monomer relative to styrene in the reaction mixture. Kinetic analysis of the ATRP process revealed an overall controlled polymerization with few arbitrate termination

reactions. These become increasingly dominant with increasing ratio of polar styrene derivative in the reaction mixture and decreasing absolute monomer concentration. The aforementioned termination reactions are unique to the ATRP process and lead as a consequence to the cleavage of HBr from the chain end resulting in the formation of a C=C-double bond. Furthermore, terminated polymer chains bearing terminal C=C-double bonds are incorporated into growing chains and lead to an escalation of molecular weight. ATRP experiments using *all*- and *alt*-OPPE initiators of different length showed that an increase in rod length is accompanied with an increase in bimodality which can be related to an increase in ATRP specific side reactions. The ATRP of styrene and the styrene derivative bearing a *tert*-butyl group was comparable to the copolymerization of the methylester derivative and styrene with respect to conversion and molecular weight distribution. The copolymerization of the hydroxy functionalized derivative and styrene lead to complete inhibition of the ATRP process.

The transfer of *all*- and *alt*-OPPE rod-coil diblock copolymers into the corresponding coil-rod-coil triblock copolymers is the topic of the last part of the thesis. After cleavage of the terminal TIPS protecting group the resulting alkyne polymers were transferred into the corresponding coil-rod-coil triblock copolymers using Pd/Cu catalysed oxidative dimerization. It became evident that the oxidative dimerization can be considered a highly sensitive probing system for side reactions within the ATRP process. At this final step polymers containing multiple alkyne moieties, which were formed for example if CuBr/PMDETA was used as a catalyst system, are connected to multiblock copolymers with masses strongly deviating from the target molecules. Switching the ATRP-process to the *AGET-ATRP* technique led to a decrease in side reactions but was limited to rod segments with up to two OPPE repeating units. Deployment of the CuBr/bipy catalyst system under *Standard-ATRP* conditions finally gave access to rod-coil block copolymers with monomodal molecular weight distributions. The ratios of functional groups within the coil segment were 0%, 25% and 50%, respectively. The transformation of the rod-coil diblock copolymers into the coil-rod-coil triblock copolymers was achieved in most of the cases, merely oxidative dimerization of diblock copolymers with high ratios of polar functional groups within the coil segment was sometimes incomplete resulting in mixtures of diblock and triblock copolymers. While the resulting SEC-chromatograms of *all*-OPPE triblock copolymers with up to two repeating units in the rod segment show monomodal molecular weight distributions, *all*-OPPE polymers with four repeating units as well as all *alt*-OPPE polymers exhibit shoulders in higher molecular weight areas. This result underlines the aforementioned finding of the dependence between the length of the OPPE scaffold and side reactions occurring during the ATRP process and additionally on the type of rod segment architecture.

To obtain triblock copolymers with free carboxyl groups within the coil segment *all*-OPPE triblock copolymers with *tert*-butyl groups were treated with trifluoroacetic acid. The deprotection is accompanied by a cleavage of the esterbond between rod- and coil-segment to a substantial degree.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel THF und Et₂O wurden über Natrium/Benzophenon destilliert. CH₂Cl₂ und Piperidin wurden über CaH₂ destilliert. THF (unstabilisiert) für die GPC-Analysen wurde über die Firma ProLabo in HPLC-Qualität bezogen. DMF wurde in p.A. Qualität (Roth) ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Kommerziell erhältliche Chemikalien Styrol (Fluka, ≥ 99%) wurde vor Gebrauch über CaH₂ destilliert und bei -24 °C unter Argon gelagert. 3-Phenylpropionsäure (Acros, 98%), 4-Vinylbenzylchlorid (Sigma-Aldrich, 90%), 4-Iodphenol (Avocado, 99%), 4-Iodanisol (Acros, 98%), Kupfer(I)bromid (Fluka, 99%), Kupfer(II)bromid (ABCR, 99%) und Zinn(II)di(ethylhexanoat) (Sn(EH)₂) (Acros, 95%) wurden ohne Vorbehandlung direkt verwendet. Alle weiteren Chemikalien wurden über die Firmen Acros Organics, Fluka oder Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

OPPE-Bausteine Das THP geschützte Iodphenol **60**,^[108] der THP geschützte Iodbaustein **61**,^[114] das THP geschützte Phenol **63**₁ mit einer Wiederholungseinheit,^[113] das THP geschützte Phenol **63**₄ mit vier Wiederholungseinheiten,^[114] sowie das OPPE Diphenol **55**^[113] wurden nach Literatur-bekanntem Vorschriften hergestellt.

Triptycylen-Bausteine Der TIPS/TMS geschützte Triptycylenbaustein **65**,^[63] der TIPS/HOM geschützte Baustein mit einer alternierenden Triptycyleneinheit **68**₁^[63] und der TIPS/HOM geschützte Baustein **68**₂ mit zwei alternierenden Triptycyleneinheiten^[63] wurden nach Literatur-bekanntem Vorschriften hergestellt.

8.2 Analytische Methoden

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in offenen Kapillaren und sind unkorrigiert.

NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Bruker ARX 250 (250 MHz, Messung bei 30 °C) sowie einem Bruker DRX 500 (500 MHz, Messung bei 27 °C) aufgenommen. Im Falle der ¹³C-NMR-Spektren erfolgte die Aufnahme ¹H-breitbandenkoppelt. Zur Bestimmung der Kohlenstoff Multiplizitäten wurden zusätzlich DEPT-135 Experimente durchgeführt. Bei allen Experimenten wurde der Anteil an nicht deuteriertem Lösungsmittel als interner Standard verwendet. Zur Signalzuordnung der Triptycyleneinheiten enthaltenden Verbindungen wurden die Atome nach Maag et al. beschriftet (Abbildung 8.1).^[63]

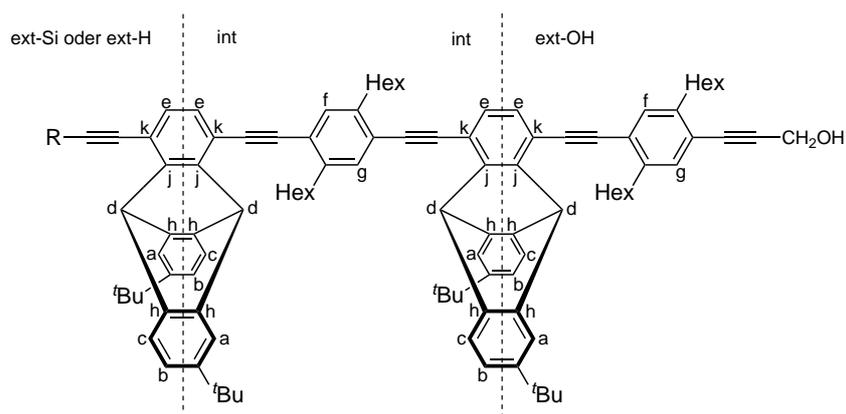


Abb. 8.1: Beschriftung der einzelnen Atome in *alt*-OPPE Molekülen als Zuordnungshilfe bei der Interpretation von NMR-Spektren.^[63]

Massenspektrometrie

EI Massenspektren wurden an einem Autospec X Magnetsektorfeld Massenspektrometer mit EBE Geometrie (Vacuum Generators, Manchester, UK), ausgestattet mit einer Standard EI Quelle (70 eV), aufgenommen. Die Ionen wurden mit Hilfe einer Schubstange in Aluminiumtiegel eingbracht und mit 8 kV beschleunigt. Die Aufnahme der ESI Massenspektren erfolgte an einem Esquire 3000 Ionenfallen Massenspektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland), ausgestattet mit einer Standard ESI Quelle. Die Proben wurden direkt mit Hilfe einer Spritzpumpe eingeführt. Der als Zerstreungs- und Trocknungsgas dienende Stickstoff wurde mit Hilfe eines Bruker NGM 11 Stickstoff Generators erzeugt. Zur Kühlung der Ionenfalle wurde Heliumgas verwendet. MALDI-TOF Massenspektren wurde an einem VoyagerTM DE Instrument (PE Biosystems GmbH, Weiterstadt, Deutschland), ausgestattet mit einer 1.2 m Flugröhre, aufgenommen. Die Ionisation wurde mittels eines LSI Stickstoff-Lasers (337 nm Wellenlänge, 3 ns Pulsbreite, 3 Hz Wiederholungsrate) erzielt. Als Matrix für Molekulargewichtsbestimmungen wurde 1,8,9-Anthraceniol verwendet. Im Falle der Bestimmung von exakten Massen diente 2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril (DCTB) als Matrix.

Gel-Permeationschromatographie Messungen

GPC-Analysen wurden an einer Agilent Anlage (1200 Series) ausgestattet mit Polymer Standard Services (PSS) Säulen (Porengröße 10^5 Å, 10^3 Å und 10^2 Å) in einer Konzentration von 1 mg/mL in THF als mobiler Phase (Flussrate 1 mL/min) bei 30 °C durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit Hilfe von Brechungsindex- (RI) und UV-Licht Detektoren (UV, 254 nm). Als Kalibrationsstandards zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilungen, M_n -Werte, M_w -Werte und der resultierenden Polydispersitäten (PDI) dienten Polystyrol-Standards der Firma PSS.

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alkynyl-Aryl-Kupplungen

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Reaktionsmischungen wurden durch mindestens drei Freeze-Pump-Thaw Zyklen entgast. Anschließend wurden die Katalysatoren zugegeben und die Reaktionsmischungen über den angegebenen Zeitraum gerührt.

Aufarbeitung von Kupplungsreaktionen

a) *THF/Piperidin als Lösungsmittelgemisch.* Bei der Verwendung von THF/Piperidin bildete sich während der Reaktion ein farbloser Feststoff. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit Et₂O und H₂O versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3x). Die organische Phase wurde mit 2N HCl-Lösung (2x) und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

b) *Diethylamin als Lösungsmittel.* Bei der Verwendung von HNEt₂ bildete sich während der Reaktion eine zweite flüssige Phase. Zur Aufarbeitung wurde das HNEt₂ durch Kurzwegdestillation entfernt, der erhaltene Rückstand in Et₂O und H₂O gelöst und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3x). Die organische Phase wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen (3x), über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

c) *Toluol/Diisopropylamin als Lösungsmittelgemisch.* Bei der Verwendung von Toluol/Diisopropylamin bildete sich während der Reaktion ein dunkler Feststoff. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH₂Cl₂ und H₂O versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x), die organische Phase mit H₂O (3x), ges. NH₄Cl-Lösung (3x) und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Abspaltung der THP-Schutzgruppe

Bei der Durchführung der Reaktionen wurde die Schlenktechnik verwendet. Die THP-geschützte Verbindung wurde in trockenem THF und Methanol gelöst. Anschließend wurde *para*-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Reaktionsmischung bis zur vollständigen Abspaltung der Schutzgruppe gerührt (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie). Zur Aufarbeitung wurden Et₂O und H₂O zugefügt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (3x) und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Acylierungen mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid 47

Bei der Durchführung der Reaktionen wurde die Schlenktechnik verwendet. Die phenolische Komponente wurde in THF und NEt_3 gelöst und im Eisbad gekühlt. Das Säurebromid **47** wurde langsam zugetropft, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und für einige Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Lösungsmittel des gesammelten Filtrats wurde im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, mit ges. Na_2CO_3 -Lösung (2x), 2N HCl-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Polymerisationen mittels ATRP

Bei der Durchführung der ATRP wurde die Schlenktechnik verwendet.

Methode A: Der Initiator wurde in Toluol gelöst und mit Styrol, Comonomer, Anisol, Kupferhalogenid, Ligand und, bei Bedarf, Reduktionsmittel versetzt. Nach dem Entgasen durch mindestens drei Freeze-Pump-Thaw Zyklen wurde die Reaktionsmischung in ein auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheiztes Ölbad getaucht und für den angegebenen Zeitraum gerührt.

Methode B: Kupferhalogenid und Ligand wurden in der Hälfte des verwendeten Lösungsmittelvolumens gelöst und für 30 min gerührt. Während dieser Zeit wurden Styrol, Comonomer und Anisol zugegeben. Nach Ablauf der Komplexbildungszeit wurde der Initiator als Feststoff zugegeben und mit der restlichen Lösungsmittelmenge etwaige an der Gefäßwandung haftende Feststoffreste in die Lösung gespült. Die Reaktionsmischung wurde sofort durch drei Freeze-Pump-Thaw Zyklen entgast, das Reaktionsgefäß in ein auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheiztes Ölbad getaucht und die Mischung für den angegebenen Zeitraum gerührt.

Methode C: Kupferhalogenid und Ligand wurden in der Hälfte des verwendeten Lösungsmittelvolumens gelöst und für 30 min gerührt. Während dieser Zeit wurden Styrol, Comonomer und Anisol zugegeben. Der Initiator wurde in der zweiten Hälfte der Lösungsmittelmenge gelöst und nach Ablauf der Komplexbildungszeit zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde sofort durch drei Freeze-Pump-Thaw Zyklen entgast, des Reaktionsgefäß in ein auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheiztes Ölbad getaucht und die Mischung für den angegebenen Zeitraum gerührt.

Aufarbeitung: Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mit wenig CH_2Cl_2 versetzt, über basisches Aluminiumoxid filtriert und das Polymer mit CH_2Cl_2 eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der erhaltene ölige Rückstand

mit wenig CH_2Cl_2 versetzt und das Polymer durch Eintropfen in MeOH (im Falle der unpolaren Polymere) bzw. Pentan (im Falle der polaren Polymere) ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig MeOH (oder Pentan) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe aus Polymeren

Bei der Durchführung der Spaltungen wurde die Schlenktechnik verwendet. Das TIPS-geschützte Rod-Coil Blockcopolymer wurde in THF gelöst und im Eisbad (Kältemischung Eis/NaCl, -5 bis -10 °C) für mindestens 30 min gekühlt. Anschließend wurde ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$ (1M in THF) zugefügt und die gelbe Lösung für exakt 1 min gerührt. Der Ansatz wurde auf H_2O gegeben, mit CH_2Cl_2 versetzt und für kurze Zeit (ca. 5-10 min) im Kältebad gerührt. Die farblosen Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Oxidative Dimerisierung von Rod-Coil Blockcopolymeren

Das Alkynylpolymer wurde in der angegebenen Menge an Lösungsmittel und Aminbase gelöst. Nach Zugabe des Palladiumkatalysators und CuI wurde die Lösung an Luft für 1-3 d bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit CH_2Cl_2 und H_2O versetzt, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit 2N HCl Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohpolymer wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und unter starkem Rühren auf MeOH getropft, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit MeOH gewaschen.

Spaltung der *tert*-Butylestergruppen

Das Polymer wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittelgemisch durch Kurzwegdestillation entfernt, der erhaltene Rückstand in wenig Aceton gelöst und das Polymer durch langsames Eintropfen in Pentan ausgefällt. Anmerkung: Wird das Acetonvolumen zu groß gewählt "klumpt" das Polymer während der Fällung zu einer schleimigen Masse zusammen und wird unfiltrierbar.

Entfernen des Lösungsmittels

Die Lösungsmittel wurden bei 40 °C unter vermindertem Druck an einem Rotationsverdampfer entfernt. Letzte Spuren von Lösungsmitteln wurden an einer Vakuumpumpe bei einem Unterdruck von maximal 0.003 mbar entfernt.

Säulenchromatographische Trennungen

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten unter leichtem Überdruck mit Kieselgel (Merck, 40-63 μm oder Acros Organics, 35-70 μm) als fester Phase. In manchen Fällen war eine Adsorption des Rohprodukts an Kieselgel notwendig. Dazu wurde das Rohprodukt in wenig CH_2Cl_2 gelöst, Kieselgel zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, max. 15 mbar) entfernt. Die Auftragung des Adsorbates auf die Säule erfolgte durch Gießen des frei fließenden Pulvers auf eine kleine Flüssigkeitsschicht über der Kieselgelsäule.

8.4 Synthese der Comonomere

8.4.1 Darstellung des Methylester-Monomers

3-Phenylpropansäuremethylester (32)^[67] Zu einer Lösung aus 3-Phenylpropansäure (**31**) (51.36 g, 0.342 mol) in MeOH (100 mL) wurde konzentrierte H₂SO₄ (2.50 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 19 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in Et₂O (100 mL) gelöst. Anschließend wurde vorsichtig ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) zugefügt, die wässrige Phase mit Et₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aufreinigung des gelblichen Rohprodukts durch Vakuumdestillation (10 mbar, Sdp. = 96 °C) ergab Methylester **32** (51.17 g, 91%) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH₂), 2.95 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, Ar-CH₂), 3.67 (s, 3H, CH₃), 7.16-7.32 (m, 5H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 30.9 (CH₂), 51.5 (OCH₃), 126.2 (ArCH), 128.2 (ArCH), 128.5 (ArCH), 140.5 (ArC), 173.3 (CO₂). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164.1 (**32**) [**32**], 104.1 (100), 91.1 (62) [**32**-CH₂CO₂Me]. Elementaranalyse berechnet für C₁₀H₁₂O₂: C, 73.15; H, 7.37. Gefunden: C, 72.49; H, 7.30.

3-(4-Acetylphenyl)propansäuremethylester (33)

Methode a:^[67] Methylester **32** (38.98 g, 237.4 mmol) wurde langsam unter Schutzgas zu einer Suspension aus AlCl₃ (79.20 g, 594.0 mmol) in CH₂Cl₂ (165 mL) bei 0 °C gegeben. Danach wurde Acetylchlorid (22.75 mL, 318.8 mmol) langsam über einen Zeitraum von 20 min zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend für 5 h zum Sieden erhitzt. Die braune Reaktionsmischung wurde im Eisbad abgekühlt und vorsichtig auf halbkonz. HCl-Lösung (200 mL konz. HCl, 240 g Eis) gegossen, mit CH₂Cl₂ (140 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2x 85 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (200 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (200 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das braune ölige Rohprodukt wurde mit n-Pentan versetzt, die Mischung unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend bei 4 °C gelagert. Die an der Glaswandung haftenden Kristalle wurden mit einem Spatel abgetrennt und diese Prozedur mehrere Male wiederholt. Wiederholte Umkristallisation ergab reines *para*-Produkt **33** (29.75 g, 61%) als farblose Nadeln. Mp: 28 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.56 (s, 3H, CH₃), 2.64 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH₂), 3.00 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, ArCH₂), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 7.28 und 7.87 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 26.5 (CH₃), 30.8 (CH₂), 35.1 (ArCH₂), 51.7 (OCH₃), 128.5 (ArCH), 128.6 (ArCH), 135.5 (ArCCH₂), 146.1 (ArCCO), 172.9 (CO₂), 197.6 (CO). MS

(EI, 70 eV): m/z (%) = 206.1 (27) [**33**], 191.1 (100) [**33**-CH₃], 133.1 (20), 131.1 (24). Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₄O₃: C, 69.88; H, 6.84. Gefunden: C, 69.89; H, 6.91.

Methode b: Methylester **32** (20.01 g, 121.8 mmol) wurde langsam unter Schutzgas zu einer Suspension aus AlCl₃ (32.47 g, 243.5 mmol) in CH₂Cl₂ (80 mL) bei 0 °C gegeben. Danach wurde Acetylchlorid (11.70 mL, 164.7 mmol) langsam über einen Zeitraum von 7 min zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend für 5.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde die Mischung vorsichtig auf halbkonz. HCl-Lösung (130 mL konz. HCl, 170 g Eis) gegossen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2x) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aufreinigung des braunen Rohproduktes durch Vakuumdestillation ($p = 0.03\text{--}0.006$ mbar, Sdp. = 110 °C) ergab Isomerenmischung **33** (18.9 g, 92%) als farblose Flüssigkeit.

Anmerkung: Die Durchführung der Umkristallisation nach *Methode a* kann durch vorherige Destillation des Rohproduktes erleichtert werden.

3-(4-Vinylphenyl)propansäuremethylester (**22**)

Weg a: Reine *para*-Verbindung **33** (10.00 g, 48.49 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (55 mL) und MeOH (10 mL) gelöst und unter Eisbadkühlung in Portionen mit NaBH₄ (2.070 g, 54.72 mmol) versetzt. Die resultierende farblose Suspension wurde für 1 h im Eisbad und anschließend für 3.5 h bei RT gerührt, verbliebenes NaBH₄ mit 2N HCl-Lösung hydrolysiert (50 mL) und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit H₂O (2x 60 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde Alkohol **34** (9.424 g, 93%) als nahezu farblose Flüssigkeit. Destillation von Alkohol **34** über KHSO₄ (0.520 g, 5.5 Gewichts-%) im Vakuum ($p = 0.16$ mbar, Sdp. = 100 °C) unter Beigabe eines Tropfens Pikrinsäure-Lösung als Radikalfänger ergab Methylester-Monomer **22** (7.10 g, 77%) als farblose Flüssigkeit, die bei 4 °C schnell erstarrte. **Alkohol 34** ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.47$ (d, ³J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 2.61 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH₃), 2.93 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, ArCH₃), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 4.86 (q, ³J = 6.5 Hz, 1H, ArCH), 7.17 und 7.29 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH). **Methylester-Monomer 22** Mp: 31 °C. $R_F = 0.19$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.62$ (t-artig, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH₂), 2.94 (t, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArCH₂), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 5.20 (dd, ³J = 10.9 Hz, ²J = 1.0 Hz, 1H, C=CH_{cis}), 5.70 (dd, ³J = 17.6 Hz, ²J = 1.0 Hz, 1H, C=CH_{trans}), 6.68 (dd, ³J = 10.9 Hz, ³J = 17.6 Hz, 1H, CH=), 7.15 und 7.13 (AA'XX' Spinsystem, 4H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.6$ (CH₂), 35.6 (ArCH₂), 51.6 (OCH₃), 113.2 (=CH₂), 126.3 (ArC *meta*

zu CH₂), 128.4 (ArC *ortho* zu CH₂), 135.7 (CH=), 136.7 (ArC-CH=), 140.2 (ArC-Alkyl), 173.2 (CO₂). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 190.1 (44) [**22**], 159.1 (6) [**22**-CH₃O], 130.1 (100) [**22**-CH₃O], 117.1 [**22**-CH₂COOMe]. Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₄O₂: C, 75.76; H, 7.42. Gefunden: C, 75.67; H, 7.52.

Weg b: Das Konstitutionsisomerengemisch von Verbindung **33** (9.98 g, 48.4 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (58 mL) und MeOH (11 mL) gelöst und unter Eisbadkühlung in Portionen mit NaBH₄ (2.01 g, 53.2 mmol) versetzt. Die resultierende farblose Suspension wurde für 1 h im Eisbad gerührt, auf RT gebracht und für weitere 5 h gerührt. Verbliebenes NaBH₄ wurde mit 2N HCl-Lösung (50 mL) hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen (2x), über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des erhaltenen Alkohols **34** (8.77g, 87%) über KHSO₄ (0.48 g, 5.5 w%) im Vakuum (0.07 mbar, Sdp. = 95-97 °C) ergab das Gemisch der Konstitutionsisomere von Monomer **22** (5.87 g, 64%) als farblose Flüssigkeit. Wiederholte Umkristallisation des Gemisches durch Zugabe von *n*-Hexan zum Rohprodukt und anschließende Lagerung bei -24 °C über Nacht ergab reine *para*-Verbindung **22** (3.57 g, 39%) als farblosen Feststoff.

8.4.2 Darstellung der Comonomere über Lithium-Esterenolate

Natrium-4-nitrobenzoat (39) 4-Nitrobenzoesäure (50.00 g, 299.2 mmol) wurde in H₂O (300 mL) suspendiert, mit NaOH (11.99 g, 299.8 mmol) versetzt und für 16.5 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde weitestgehend im Vakuum entfernt, der ausgefallene farblose Feststoff in Aceton (80 mL) suspendiert, abfiltriert, mit Aceton (90 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt, der Rückstand in Aceton (15 mL) suspendiert, abfiltriert, mit Aceton gewaschen (10 mL) und im Vakuum getrocknet. Aus beiden Produktfraktionen wurde Natrium-4-nitrobenzoat (**39**) (56.5 g, 99%) als farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.03 und 8.12 (AA'XX'Spinsystem, 4H, ArH).

4-Nitrobenzoesäure-(4-vinylbenzyl)ester (40) 4-Vinylbenzylchlorid (**35**) (25.0 mL, 159.7 mmol) und Natrium-4-nitrobenzoat (**39**) (33.21 g, 175.6 mmol) wurden in DMF (375 mL) gegeben und die schwer rührbare Suspension für 18 h bei 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde H₂O (530 mL) zugegeben, der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und mit H₂O (500 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde in CH₂Cl₂ (500 mL) gelöst, die Lösung mit H₂O (3x 300 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation des farblosen Rückstands aus Cyclohexan (22 mL/g Rohprodukt) ergab Benzylester **40** (41.4 g, 92%)

als farblosen Feststoff. Mp: 117-119 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.28 (dd, 3J = 10.8 Hz, 2J = 0.9 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.38 (s, 2H, CH_2O), 5.77 (dd, 3J = 17.6 Hz, 2J = 0.9 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6.73 (dd, 3J = 10.8 Hz, 3J = 17.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.38 und 7.46 (AA'BB'-Spinsystem, 4H, ArH *ortho* und *meta* zu CH_2O), 8.19-8.30 (AA'BB'-Spinsystem, 4H, ArH *ortho* und *meta* zu NO_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 67.6 (CH_2O), 114.7 ($=\text{CH}_2$), 123.5 (ArC *ortho* zu NO_2), 126.5 (ArC *meta* zu CH_2O), 128.7 (ArC *ortho* zu CH_2O), 130.8 (ArC *meta* zu NO_2), 134.7 (ArC- CH_2), 136.2 ($\text{CH}=\text{}$), 138.1 (ArC- $\text{CH}=\text{}$), 150.6 (ArC- NO_2), 164.5 (CO_2). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283.0 (82) [40], 150.0 (44) [NO_2PhCO], 134.0 (13) [37], 117.1 (100) [40- $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4$]. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_4$: C, 67.84; H, 4.63; N, 4.94. Gefunden: C, 67.82; H, 4.68; N, 4.95.

4-Vinylbenzylalkohol (37) Zu einer Lösung aus NaOH (10.04 g, 251.1 mmol) in MeOH (275 mL) wurde unter Schutzgas Benzylester **40** (10.00 g, 35.42 mmol) gegeben und die Suspension für 2.5 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wurde mit Et_2O (480 mL) versetzt, das ausgefallene Nitrobenzoat **39** abfiltriert, mit Et_2O (80 mL) gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Der grünlich-schwarze Rückstand wurde mit Et_2O (75 mL) und H_2O (100 mL) versetzt, die wässrige Phase mit Et_2O (4x 75 mL) extrahiert, die organische Phase mit ges. NH_4Cl -Lösung (2x 55 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ Et_2O 1:1) ergab 4-Vinylbenzaldehyd (**38**) (47 mg, 1%) als gelbes Öl und 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (5.193 g, 88%) als farblose Flüssigkeit, die bei 4 °C schnell erstarrte. **4-Vinylbenzylalkohol (37)**: R_F = 0.28 (*n*-Pentan/ Et_2O 1:1). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.66 (s, 1H, OH), 4.67 (s, 2H, CH_2) 5.28 (dd, 3J = 10.9 Hz, 2J = 1.0 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.75 (dd, 3J = 17.6 Hz, 2J = 1.0 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6.71 (dd, 3J = 10.9 Hz, 3J = 17.6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.32-7.40 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 65.0 (CH_2), 113.8 ($=\text{CH}_2$), 126.4 (ArC *meta* zu CH_2), 127.2 (ArC *ortho* zu CH_2), 136.5 (ArC- $\text{CH}=\text{}$), 137.0 ($\text{CH}=\text{}$), 140.4 (ArC- CH_2). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 134.1 (99) [37], 105.1 (100), [37- H_2 , -CHO], 79.1 (51). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$: C, 80.56; H, 7.51. Gefunden: C, 79.99; H, 7.92.

4-Vinylbenzaldehyd (38): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.43 (dd, 3J = 10.9 Hz, 2J = 0.7 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.90 (dd, 3J = 17.6 Hz, 2J = 0.7 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6.76 (dd, 3J = 10.9 Hz, 3J = 17.6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.54 und 7.83 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH), 9.98 (s, 1H, CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 117.4 ($=\text{CH}_2$), 126.7 (ArC *meta* zu CHO), 130.0 (ArC *ortho* zu CHO), 135.7 (ArC- $\text{CH}=\text{}$), 135.9 ($\text{CH}=\text{}$), 143.4 (ArC-CHO), 191.6 (CHO).

4-Vinylbenzylchlorid (35) 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (1.524 g, 11.36 mmol) und PPh_3 (5.872 g, 22.39 mmol) wurden unter Schutzgas in CCl_4 (10.80 mL, 111.8 mmol) und CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst und für 22 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orange-braune Rückstand erneut in CH_2Cl_2 (25 mL) gelöst und das Lösungsmittel entfernt. Auftrennung des orangenen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ Et_2O 1:1) ergab 4-Vinylbenzylchlorid (**35**) (1.40 g, 82%) als blass-gelbe Flüssigkeit. $R_F = 0.70$ (*n*-Pentan/ Et_2O 1:1). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.58$ (s, 2H, CH_2) 5.27 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^2J = 0.9$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.76 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^2J = 0.9$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 6.71 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^3J = 17.6$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.34 und 7.40 (AA'BB'-Spinsystem, 4H, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.0$ (CH_2), 114.5 ($=\text{CH}_2$), 126.5 (ArC *meta* zu CH_2Cl), 128.8 (ArC *ortho* zu CH_2Cl), 136.2 ($\text{CH}=\text{}$), 136.9 (ArC- $\text{CH}=\text{}$), 137.8 (ArC- CH_2Cl). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152.0 (16) [**35**], 117.1 (100) [**35-Cl**]. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$: C, 70.83; H, 5.94. Gefunden: C, 70.67; H, 6.07.

4-Vinylbenzylbromid (42)

Methode a: Zu einer Lösung aus PPh_3 (1.228 g, 4.682 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) unter Schutzgas wurde Brom (240 μL , 4.658 mmol) bei 0 °C zugegeben und die gelbe Suspension für 10 min gerührt. Danach wurde Imidazol (0.317 g, 4.658 mmol) zugegeben und die Mischung für weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (0.500 g, 3.726 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) über einen Zeitraum von 6 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gerührt. Et_2O (50 mL) und H_2O (30 mL) wurden zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O (2x 15 mL) extrahiert, die organische Phase mit ges. Na_2CO_3 -Lösung (25 mL) und H_2O (20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde eine Mischung aus 4-Vinylbenzylbromid (**42**) (0.51 g, 70%) und Br_2 -Addukt **44** (Anteil 37%) als farbloser Feststoff.

Methode b: Zu einer Lösung aus 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (0.232 g, 1.729 mmol) und CBr_4 (0.728 g, 2.196 mmol) in CH_2Cl_2 (4.0 mL) wurde unter Schutzgas bei 0 °C PPh_3 (0.698 g, 2.663 mmol) in kleinen Portionen von 78 mg alle 10 min zugegeben. Nach der letzten Zugabe wurde die Mischung für kurze Zeit gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ Et_2O 1:1) ergab mit HBr -Addukt **43** (2%) verunreinigtes 4-Vinylbenzylbromid (**42**) (0.29 g, 86%) als farblosen Feststoff.

Methode c:^[94] Zu einer Lösung aus 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (2.996 g, 22.33 mmol) in trockenem Et₂O (250 mL) wurde unter Schutzgas bei 0 °C eine Lösung aus PBr₃ (3.20 mL, 34.0 mmol) in trockenem Et₂O (5 mL) über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 0 °C für 1 h gerührt, nochmals PBr₃ (3.20 mL, 34.0 mmol) zugefügt und die Lösung für 1 h bei RT gerührt. Überschüssiges PBr₃ wurde mit H₂O (50 mL) hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (2x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des farblosen Rückstandss durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab mit HBr-Addukt **43** (2%) verunreinigtes 4-Vinylbenzylbromid (**42**) (2.62 g, 59%) als farblosen Feststoff.

Methode d: Eine gekühlte Lösung aus PPh₃ (7.96 g, 30.0 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (95 mL) wurde unter Schutzgas bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (3.36 g, 25.0 mmol) in CH₂Cl₂ (95 mL) getropft und die Lösung für 1 h gerührt. NBS (5.39 g, 30.3 mmol) wurde in kleinen Portionen über 20 min zugesetzt und die erhaltene Suspension für 2 h bei RT gerührt. Die Mischung wurde auf Pentan (630 mL) gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab mit Br₂-Addukt **44** (1%) verunreinigtes 4-Vinylbenzylbromid (**42**) (4.46 g, 90%) als leicht gelbe Flüssigkeit. $R_F = 0.62$ (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.49$ (s, 2H, CH₂) 5.27 (dd, ³ $J = 11.0$ Hz, ² $J = 0.9$ Hz, 1H, C=CH_{cis}), 5.76 (dd, ³ $J = 17.6$ Hz, ² $J = 0.8$ Hz, 1H, C=CH_{trans}), 6.70 (dd, ³ $J = 11.0$ Hz, ³ $J = 17.6$ Hz, 1H, CH=), 7.34 und 7.38 (AA'BB'-Spinsystem, 4H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 33.3$ (CH₂), 114.6 (=CH₂), 126.6 (ArC *meta* zu CH₂), 129.3 (ArC *ortho* zu CH₂), 136.2 (CH=), 137.2 (ArC-CH=), 137.8 (ArC-CH₂). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196.0 (5) [**42**], 117.1 (100) [**42**-Br], 91.1. Elementaranalyse berechnet für C₉H₉Br: C, 54.85; H, 4.60. Gefunden: C, 54.96; H, 4.93.

4-Vinylbenzyljodid (36) Iod (9.891 g, 38.97 mmol) wurde unter Schutzgas zu einer im Eisbad gekühlten Lösung aus PPh₃ (10.22 g, 38.95 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) gegeben und die erhaltene Suspension für 10 min gerührt. Nach Zugabe von Imidazol (2.657 g, 39.03 mmol) wurde eine Lösung aus 4-Vinylbenzylalkohol (**37**) (4.18 g, 31.2 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) über 5 min zugetropft und die resultierende orange-braune Suspension für 2.5 h gerührt. H₂O (50 mL) und CH₂Cl₂ (70 mL) wurden zugegeben, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x 20 mL), die organische Phase mit ges. Na₂CO₃-Lösung (40 mL) und ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) gewaschen, über MgSO₄

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab 4-Vinylbenzylidiodid (**36**) (6.11 g, 80%) als braunes Öl. $R_F = 0.75$ (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.46$ (s, 2H, CH₂) 5.25 (dd, ³*J* = 10.9 Hz, ²*J* = 0.9 Hz, 1H, C=CH_{cis}), 5.75 (dd, ³*J* = 17.6 Hz, ²*J* = 0.9 Hz, 1H, C=CH_{trans}), 6.67 (dd, ³*J* = 10.8 Hz, ³*J* = 17.6 Hz, 1H, CH=), 7.33 (s-artig, 4H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.61$ (CH₂), 114.4 (=CH₂), 126.7 (ArC *meta* zu CH₂), 128.9 (ArC *ortho* zu CH₂), 136.2 (CH=), 137.3 (ArC-CH=), 138.8 (ArC-CH₂). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 244.0 (2) [**36**], 117.1 (100) [**36**-I], 91.1. Elementaranalyse berechnet für C₉H₉I: C, 44.29; H, 3.72. Gefunden: C, 44.50; H, 3.69.

4-Vinylbenzylidiodid (36) durch Finkelstein Reaktion NaI (12.45 g, 83.06 mmol) wurde unter Schutzgas in trockenem Aceton (45 mL) suspendiert, 4-Vinylbenzylchlorid (**35**) (9.50 mL, 66.7 mol) zugegeben und die Suspension für 5 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, der farblose Feststoff abfiltriert, mit Aceton (7x 10 mL) gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der grünliche Rückstand wurde in Et₂O und H₂O gelöst, die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (2x), die organische Phase mit 10%iger Na₂S₂O₄-Lösung (2x) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde 4-Vinylbenzylidiodid (**36**) (15.53 g) als orangenes Öl.

3-(4-Vinylphenyl)propansäure-*tert*-butylester (23) Zu einer Lösung aus ⁱPr₂NH (3.40 mL, 24.2 mmol) in trockenem THF (10 mL) wurde unter Schutzgas bei 0 °C *n*-BuLi (16.0 mL, 25.6 mmol) tropfenweise zugegeben, die Lösung 5 min gerührt, auf -78 °C abgekühlt und anschließend mit *tert*-Butylacetat (3.30, 24.4 mmol) versetzt. In einem zweiten Kolben wurde 4-Vinylbenzylidiodid (**36**) (5.66 g, 32.2 mmol) in trockenem THF (25 mL) und DMSO (3.1 mL, 43.6 mmol) gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde die Lithium-Esterenolat-Lösung langsam zugetropft, was zum Ausfall eines farblosen Feststoffs führte, und die Suspension für 40 min bei -60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung (55 mL) hydrolysiert, anschließend Et₂O (50 mL) und H₂O (20 mL) zugefügt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (3x 30 mL) und ges. NaCl-Lösung (55 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1) ergab 4-Vinylbenzylidiodid (**36**) (0.15 g, 3%) als braunes Öl und 3-(4-Vinylphenyl)propansäure-*tert*-butylester (**23**) (4.65 g, 86%) als schwach gelbe Flüssigkeit. $R_F = 0.37$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.41$ (s, 9H, CH₃), 2.52 (t-artig, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH₂), 2.89 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-CH₂),

5.19 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1H, C=CH_{cis}), 5.69 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1H, C=CH_{trans}), 6.68 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^3J = 17.6$ Hz, 1H, CH=), 7.15 und 7.32 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.1$ (CH₃), 30.8 (CH₂), 37.0 (Ar-CH₂), 80.4 (CCH₃), 113.1 (=CH₂), 126.2 (ArC *meta* zu CH₂), 128.5 (ArC *ortho* zu CH₂), 136.6 (CH=), 136.6 (ArC-CH=), 140.5 (ArC-CH₂), 172.2 (CO₂). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232.1 (15) [**23**], 176.1 (100) [**23**-^tBu], 159.1 (21) [**23**-O^tBu], 117.1 [**23**-CH₂COO^tBu]. Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₀O₂: C, 77.55; H, 8.68. Gefunden: C, 77.65; H, 8.60.

3-(4-Vinylphenyl)propansäuremethylester (22) Zu einer Lösung aus ⁱPr₂NH (3.60 mL, 25.6 mmol) in trockenem THF (10 mL) wurde unter Schutzgas bei 0 °C *n*-BuLi (17.0 mL, 27.2 mmol) tropfenweise zugegeben, die Lösung 15 min gerührt, auf -78 °C abgekühlt und anschließend mit Methylacetat (2.10, 26.4 mmol) versetzt. In einem zweiten Kolben wurde 4-Vinylbenzyljodid (**36**) (6.07 g, 24.9 mmol) in trockenem THF (25 mL) und DMSO (3.3 mL, 46.5 mmol) gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde die Lithium-Esterenolat-Lösung langsam zugetropft, was zum Ausfall eines farblosen Feststoffs führte, und die Suspension für 50 min bei -60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, anschließend Et₂O (50 mL) und H₂O (20 mL) zugefügt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (3x 30 mL) und ges. NaCl-Lösung (55 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1) ergab 4-Vinylbenzyljodid (**36**) (1.33 g, 22%) als braunes Öl und 3-(4-Vinylphenyl)propansäuremethylester (**22**) (3.00 g, 63%) als schwach gelbe Flüssigkeit.

3-(4-Vinylphenyl)propanol (24) Zu einer Suspension aus LiAlH₄ (900 mg, 23.72 mmol) in trockenem Et₂O (200 mL) wurde unter Schutzgas über einen Zeitraum von 20 min eine Lösung aus *tert*-Butylester-Monomer **23** (4.092 g, 17.61 mmol) in trockenem Et₂O (150 mL) zugetropft. Anschließend wurde die Mischung für 2 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Eisbad gekühlt und mit H₂O (150 mL) hydrolysiert. Das erhaltene Zweiphasengemisch wurde mit H₂SO₄ (100 mL, w = 5%) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3x). Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des farblosen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:2) ergab 3-(4-Vinylphenyl)propanol (**24**) (2.68 g, 94%) als gelbe Flüssigkeit. $R_F = 0.25$ (*n*-Pentan/Et₂O 1:2). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.33$ (s, 1H, OH), 1.89 (tt,

$^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, CH₂), 2.70 (t-artig, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-CH₂), 3.67 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, CH₂OH), 5.19 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1H, C=CH_{cis}), 5.70 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1H, C=CH_{trans}), 6.69 (dd, $^3J = 10.9$ Hz, $^3J = 17.6$ Hz, 1H, CH=), 7.16 und 7.33 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH).

Anmerkung: Alternativ zu *tert*-Butylester **23** kann auch Methylester **22** unter den gleichen Bedingungen als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.

8.5 Synthese des Modellinitiators

3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol (49) 4-Iodanisol (**48**) (10.00 g, 42.73 mmol) und Propinol (2.91 mL, 49.31 mmol) wurden in THF (20 mL) und Piperidin (9.40 mL) unter Zugabe von Pd(PPh₃)₂Cl₂ (30 mg, 0.043 mmol) und Cul (16 mg, 0.086 mmol) gekuppelt. Die Reaktionszeit betrug 16 h. Auftrennung des braunen öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (Adsorption an Kieselgel, *n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab 3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol (**49**) (6.34 g, 91%) als schwach orangen Feststoff. $R_F = 0.19$ (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.64$ (t, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, OH), 3.80 (s, 3H, CH₃), 4.47 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, CH₂), 6.83 und 7.37 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH).

2-Methyl-4-(4-Methoxyphenyl)but-3-in-2-ol (51) 4-Iodanisol (**48**) (20.02 g, 85.50 mmol) und 2-Methylbut-3-in-2-ol (9.50 mL, 97.2 mmol) wurden in THF (50 mL) und Piperidin (20 mL) unter Zugabe von Pd(PPh₃)₂Cl₂ (60 mg, 0.085 mmol) und Cul (32 mg, 0.168 mmol) gekuppelt. Die Reaktionsdauer betrug 17 h. Auftrennung des braunen öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (CH₂Cl₂) ergab 2-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)but-3-in-2-ol (**51**) (13.83 g, 85%) als orange-farbene Kristalle. $R_F = 0.13$ (CH₂Cl₂). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.60$ (s, 6H, CH₃), 2.01 (s, 1H, OH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.82 und 7.34 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH).

2-(4-Methoxyphenyl)ethin (50)

Methode a: Ausgehend von 49. HOM-geschütztes Alkin **49** (5.006 g, 30.9 mmol) wurde unter Schutzgas in trockenem Et₂O (200 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 4 h portionsweise mit einer Mischung aus γ -MnO₂ (21.68 g, 249.4 mmol) und gepulvertem KOH (7.260 g, 129.4 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben, das Produkt mit Et₂O eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aufreinigung des gelben öligen Rückstands durch Kurzwegdestillation im Vakuum ($p = 0.046$ mbar, Badtemperatur 50 °C) ergab Alkin **50** (3.48 g, 86%) als farblosen Feststoff. $R_F = 0.67$ (CH₂Cl₂). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.98$ (s,

1H, \equiv CH), 3.80 (s, 3H, CH₃), 6.84 und 7.42 (AA'XX'-Spinsystem, 4H, ArH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 55.3 (CH₃), 75.7 (\equiv CH), 83.7 (C \equiv), 113.9 (ArC *ortho* zu OMe), 114.2 (ArC-C \equiv), 133.6 (ArC *meta* zu OMe), 160.0 (ArC-OMe). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 132.1 (100) [**50**], 117.0 (35) [**50**-H-CH₃].

Methode b: Ausgehend von 51. HOP-geschütztes Alkin **51** (13.12 g, 68.97 mmol) wurde in Toluol (200 mL) gelöst, mit KOH (39.00 g, 695.1 mmol) versetzt und für 22 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Eisbad gekühlt, mit 2N HCl-Lösung (370 mL) und Et₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3x), die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des braunen öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (CH₂Cl₂) ergab Alkin **50** (8.12 g, 89%) als gelbe Flüssigkeit.

4-[2-(4-Methoxyphenyl)ethinyl]phenol (54) Alkin (**50**) (1.416 g, 10.71 mmol) und 4-Iodphenol (**53**) (2.223 g, 10.10 mmol) wurden in THF (10 mL) und Piperidin (5 mL) unter Zugabe von Pd(PPh₃)₂Cl₂ (72 mg, 0.10 mmol) und CuI (39 mg, 0.02 mmol) gekuppelt. Die Reaktionsdauer betrug 15 h. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab Kupplungsprodukt **54** (2.03 g, 90%) als farblosen Feststoff. *R_F* = 0.30 (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.82 (s, 3H, CH₃), 4.84 (s, 1H, OH), 6.79 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OH), 6.86 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OMe), 7.40 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH oder OMe), 7.44 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH oder OMe). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 55.3 (OCH₃), 87.8 und 87.9 (C \equiv C), 113.9 (ArC *ortho* zu OH oder OMe), 115.4 (ArC *ortho* zu OH oder OMe), 115.6 (ArC-C \equiv), 115.9 (ArC-C \equiv), 132.9 (ArC *meta* zu OH oder OMe), 133.1 (ArC *meta* zu OH oder OMe), 155.4 (ArC-OH), 159.4 (ArC-OMe). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 223.1 (100) [**54**-H], 208.0 (61) [**54**-H-CH₃], 180.1 (18), 152.0 (10). Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₁₂O₂: C, 80.34; H, 5.39. Gefunden: C, 79.67; H, 5.51.

Modellinitiator 28 Phenol **54** (1.504 g, 6.707 mmol) wurde in trockenem THF (13 mL) und NEt₃ (1.00 mL, 7.16 mmol) gelöst und mit Säurebromid **47** (0.90 mL, 7.31 mmol) acyliert. Auftrennung des Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab Modellinitiator **28** (1.960 g, 78%) als farblosen Feststoff. *R_F* = 0.62 (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.06 (s, 6H, CH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 6.87 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OMe), 7.11 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OR), 7.46 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OMe), 7.54 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H,

ArH *meta* zu OR). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.6$ (CH_3), 55.2 (CBrMe_2), 55.3 (OCH_3), 87.1 und 89.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.0 (ArC *ortho* zu OMe), 115.1 (ArC- $\text{C}\equiv$), 121.1 (ArC *ortho* zu OR), 121.7 (ArC- $\text{C}\equiv$), 132.6 und 133.0 (ArC *meta* zu OMe oder OR), 150.3 (ArC-OR), 159.7 (ArC-OMe), 170.0 (CO_2). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372.0 (48) [28], 224.0 (100) [28-CBr(CH_3) $_2$ CO], 209.0 (26) [28-CBr(CH_3) $_2$ CO, - CH_3], 152.0 (21). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$: C, 61.14; H, 4.59. Gefunden: C, 61.14; H, 4.58.

8.6 Synthese des OPPE-Diinitiators

Diinitiator 26₁ Diphenol $^{[113]}$ **55** (0.527 g, 1.101 mmol) wurde in trockenem THF (10 mL) und NEt_3 (0.34 mL, 2.42 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (300 μL , 2.420 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 1 h im Eisbad und anschließend für 4.5 h bei RT gerührt. Der nach der wässrigen Aufarbeitung erhaltene schwach gelbe Rückstand wurde in Stabilisator-freiem Et_2O (20 mL) suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit wenig Et_2O gewaschen. Erhalten wurde Diinitiator **26₁** (336 mg, 43%) als farbloser Feststoff. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (2 t-artige, jeweils 3H, CH_3), 1.20-1.75 (2m, 16H, CH_2), 2.07 (s, 12H, CBrCH_3), 2.79 (2 t-artige, jeweils 2H, ArCH_2), 7.14 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 4H, ArH *ortho* zu OR), 7.35 (s, 2H, ArH von C_6H_2), 7.56 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 4H, ArH *meta* zu OR). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 22.6 und 29.2 (CH_2), 30.61 ($\text{CBr}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.63, 31.7 und 34.1 (CH_2), 55.2 (CBr), 88.7 und 93.0 (ArC \equiv CAr), 121.3 (ArC *ortho* zu OR), 121.6 und 122.5 (ArC- $\text{C}\equiv$), 132.3 and 132.7 (ArCH und ArC *meta* zu OR), 142.3 (ArC-Hex), 150.6 (ArC-OR), 170.0 (CO_2).

8.7 Synthese der TIPS-geschützten all-OPPE-Initiatoren

Phenol 64₁ Das THP-geschützte Phenol $^{[113]}$ **63₁** (0.884 g, 1.409 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) und MeOH (25 mL) gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure (29 mg, 0.152 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 17 h bei RT gerührt. Auftrennung des rötlichen öligen Rückstandss durch Säulenchromatographie (CH_2Cl_2) ergab Phenol **64₁** (736 mg, 96%) als farbloses Öl. $R_F = 0.35$ (CH_2Cl_2). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (2 t-artige, jeweils 3H, CH_3), 1.14 (s, 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25-1.42 (m, 12H, CH_2), 1.56-1.72 (m, 4H, CH_2), 2.72 und 2.77 (2 t-artige, jeweils 2H, ArCH_2), 4.89 (s, 1H, OH), 6.81 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OH), 7.27 (s, 1H, ArH von C_6H_2), 7.28 (s, 1H, ArH von C_6H_2), 7.40 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.1 (CH_3), 18.7

(CH(CH₃)₂), 22.6, 29.29, 29.34, 30.7, 30.8, 31.7, 31.8, 34.2 und 34.4 (CH₂), 87.2 und 93.6 (ArC≡CAr), 95.0 und 105.8 (C≡C-TIPS), 115.5 (ArC *ortho* zu OH), 116.0, 122.5 und 122.8 (ArC-C≡C), 132.0, 132.9 und 133.1 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OH), 141.9 und 142.5 (ArC-Hex), 155.6 (ArC-OH). HRMS (ESI): *m/z* = 541.38735 [M-H], berechnet für C₃₇H₅₃OSi (541.38712). Elementaranalyse berechnet für C₃₇H₅₄OSi: C, 81.85; H, 10.03. Gefunden: C, 82.26; H, 10.33.

All-OPPE-Initiator 25₁ Phenol **64₁** (0.643 g, 1.184 mmol) wurde in trockenem THF (35 mL) und NEt₃ (0.35 mL, 2.52 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (290 μL, 2.370 mmol) unter Eisbadkühlung wurde die Mischung auf RT gebracht und für 22 h gerührt. Auftrennung des öligen farblosen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 1:1) ergab Initiator **25₁** (679 mg, 85%) als farbloses Öl. *R_F* = 0.74 (*n*-Pentan/Et₂O 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (2 t-artige, jeweils 3H, CH₃), 1.14 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.25-1.42 (m, 12H, CH₂), 1.57-1.72 (m, 4H, CH₂), 2.07 (s, 6H, CBrCH₃), 2.73 und 2.78 (2 t-artige, jeweils 2H, ArCH₂), 7.13 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OR), 7.28 (s, 1H, ArH von C₆H₂), 7.31 (s, 1H, ArH von C₆H₂), 7.54 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OR). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH), 14.1 (CH₃), 18.7 (CH(CH₃)₂), 22.6, 29.29, 29.34 (CH₂), 30.6 (CBr(CH₃)₂), 30.7, 30.8, 31.7, 31.8, 34.2 und 34.4 (CH₂), 55.2 (CBr), 88.8 und 92.8 (ArC≡CAr), 95.3 und 105.7 (C≡C-TIPS), 121.3 (ArC *ortho* zu OR), 121.6, 122.3 und 123.0 (ArC-C≡C), 132.2, 132.6 und 133.0 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OR), 142.2 und 142.6 (ArC-Hex), 150.5 (ArC-OR), 170.0 (CO₂). MS (MALDI-TOF, 20 kV): *m/z* = 690.92 [M+H]⁺; C₄₁H₅₉BrO₂Si (690.35). Elementaranalyse berechnet für C₄₁H₅₉BrO₂Si: C, 71.17; H, 8.60. Gefunden: C, 71.27; H, 8.77.

THP-geschütztes Phenol 63₂ Der THP-geschützte Iodbaustein^[114] **61** (2.194 g, 3.832 mmol) und Alkin **62₁** (1.901 g, 4.217 mmol) wurden in HNet₂ (80 mL) gelöst. Nach dem Entgasen wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (27 mg, 0.038 mmol) und CuI (16 mg, 0.084 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 22 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung des roten öligen Rückstands (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1) ergab die THP-geschützte Verbindung **63₂** (3.24 g, 94%) als rotes Öl. *R_F* = 0.37 (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (m, 12H, CH₃), 1.15 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.27-1.43 (m, 24H, CH₂), 1.59-1.78 (m, 11H, CH₂), 1.84-2.11 (m, 3H, CH₂), 2.79 (m, 8H, ArCH₂), 5.45 (t-artig, 1H, O₂CH), 7.04 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OTHP), 7.30, 7.31, 7.34 und 7.34 (4s, jeweils 1H, ArH von C₆H₂), 7.45 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OTHP). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH), 14.1 (CH₃), 18.7 (CH(CH₃)₂), 22.6,

25.2, 29.27, 29.33, 29.37, 30.3, 30.6, 30.7, 30.8, 30.9, 31.77, 31.83, 34.2 und 34.4 (CH₂), 62.0 (OCH₂), 87.3, 92.8, 93.0 und 94.1 (ArC≡CAr), 96.3 (O₂CH), 95.2 und 105.8 (C≡CTIPS), 116.5 (ArC *ortho* zu OTHP), 122.4, 122.7, 122.88 und 122.90 (ArC-C≡C), 132.1, 132.36, 132.40, 132.8 und 132.9 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OTHP), 141.78, 141.85, 142.0 und 142.6 (ArC-Hex), 157.2 (ArC-OTHP). MS (MALDI-TOF, 20 kV): *m/z* = 896.08 [M+H]⁺, 811.12 [M-THP+H]⁺; C₆₂H₉₀O₂Si (894.67). Elementaranalyse berechnet für C₆₂H₉₀O₂Si: C, 83.16; H, 10.13. Gefunden: C, 83.12; H, 10.46.

Phenol 64₂ THP-geschützte Verbindung **63₂** (3.170 g, 3.470 mmol) wurde in trockenem THF (70 mL) und MeOH (50 mL) gelöst. Nach der Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure (67 mg, 0.389 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 5 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung (CH₂Cl₂) des roten öligen Rückstands ergab Phenol **64₂** (2.92 g) als farbloses Öl. *R_F* = 0.45 (CH₂Cl₂). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.14 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.26-1.45 (m, 24H, CH₂), 1.58-1.75 (m, 8H, CH₂), 2.78 (m, 8H, ArCH₂), 4.79 (s, 1H, OH), 6.82 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OH), 7.29 und 7.30 (2s, jeweils 1H, ArH von C₆H₂), 7.33 (s, 2H, ArH von C₆H₂), 7.42 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH), 14.1 (CH₃), 18.7 (CH(CH₃)₂), 22.62, 22.64, 22.7, 29.26, 29.33, 29.37, 30.6, 30.7, 30.8, 30.9, 31.76, 31.80, 31.82, 34.2 und 34.4 (CH₂), 87.2, 92.9, 93.0 und 93.8 (ArC≡CAr), 95.2 und 105.8 (C≡C-TIPS), 115.6 (ArC *ortho* zu OH), 116.0, 122.5, 122.76, 122.81 und 122.9 (ArC-C≡C), 132.1, 132.36, 132.41, 132.9 und 133.1 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OH), 141.8, 141.9, 142.0 und 142.6 (ArC-Hex), 150.7 (ArC-OH). HRMS (MALDI-TOF, 20 kV): *m/z* = 810.61146, berechnet für C₅₇H₈₂OSi (810.61295). Elementaranalyse berechnet für C₅₇H₈₂OSi: C, 84.38; H, 10.19. Gefunden: C, 84.93; H, 10.34.

All-OPPE-Initiator 25₂ Phenol **64₂** (2.790 g, 3.439 mmol) wurde in trockenem THF (100 mL) und NEt₃ (1.02 mL, 7.36 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (853 μL, 6.901 mmol) unter Eisbadkühlung wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für 15 h gerührt. Auftrennung des beigen öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) ergab Initiator **25₂** (2.49 g, 75%) als gelbliches Öl. *R_F* = 0.74 (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (m, 12H, CH₃), 1.15 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.23-1.48 (m, 24H, CH₂), 1.59-1.76 (m, 8H, CH₂), 2.08 (s, 6H, CBr(CH₃)₂), 2.79 (m, 8H, ArCH₂), 7.15 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OR), 7.30, 7.31, 7.35 und 7.36 (4s, jeweils 1H, ArH von C₆H₂), 7.56 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OR). ¹³C-NMR

(250 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.1 (CH_3), 18.7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.6, 29.26, 29.33 und 29.37 (CH_2), 30.61 ($\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$), 30.65, 30.8, 30.9, 31.75 und 31.82 (CH_2), 55.2 (CBr), 88.8, 92.8, 92.9 und 93.1 ($\text{ArC}\equiv\text{CAr}$), 95.3 und 105.7 ($\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 121.3 (ArC *ortho* zu OR), 121.6, 122.3, 122.78, 122.84 und 123.0 ($\text{ArC-C}\equiv\text{C}$), 132.3, 132.4, 132.5, 132.7 und 132.9 (ArCH von C_6H_2 und ArC *meta* zu OR), 141.8, 141.9, 142.3 und 142.6 (ArC-Hex), 150.6 (ArC-OR), 170.0 (CO_2). MS (MALDI-TOF, 20 kV): $m/z = 959.36$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 879.15 $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 810.15 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}]^+$; $\text{C}_{61}\text{H}_{87}\text{BrO}_2\text{Si}$ (958.57). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{87}\text{BrO}_2\text{Si}$: C, 76.29; H, 9.13. Gefunden: C, 76.13; H, 9.08.

Phenol 64₄ THP-geschützte Verbindung **63₄**^[114] (681 mg, 0.475 mmol) wurde in trockenem THF (12 mL) und MeOH (10 mL) gelöst. Nach der Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure (9 mg, 0.052 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 4 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung (CH_2Cl_2) des gelben Rückstands ergab Phenol **64₄** (603 mg, 94%) als gelben Feststoff. $R_F = 0.46$ (CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (4 t-artige, jeweils 6H, CH_3), 1.14 (s, 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28-1.45 (m, 48H, CH_2), 1.60-1.73 (m, 16H, CH_2), 2.74-2.84 (m, 16H, ArCH_2), 4.93 (s, 1H, OH), 6.82 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OH), 7.29, 7.31, 7.34 und 7.35 (5s, jeweils 1H, ArH von C_6H_2), 7.36 (s, 3H, ArH von C_6H_2), 7.42 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.1 (CH_3), 18.7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.7, 29.30, 29.33, 29.37, 30.6, 30.7, 30.8, 30.9, 31.77, 31.83, 34.2 und 34.4 (CH_2), 87.2, 92.90, 92.92, 93.1, 93.2, 93.76 und 93.82 ($\text{ArC}\equiv\text{CAr}$), 95.3 und 105.8 ($\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 115.6 (ArC *ortho* zu OH), 116.0, 122.5, 122.77, 122.80, 122.82 und 122.86 ($\text{ArC-C}\equiv\text{C}$), 132.1, 132.4, 132.9 und 133.1 (ArCH von C_6H_2 und ArC *meta* zu OH), 141.82, 141.88, 141.92, 142.0 und 142.6 (ArC-Hex), 155.7 (ArC-OH). HRMS (MALDI-TOF, 20 kV): $m/z = 1347.05023$, berechnet für $\text{C}_{97}\text{H}_{138}\text{OSi}$ (1347.05115). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{97}\text{H}_{138}\text{OSi}$: C, 86.41; H, 10.32. Gefunden: C, 88.39; H, 10.25.

All-OPPE-Initiator 25₄ Phenol **64₄** (0.558 g, 0.414 mmol) wurde in trockenem THF (15 mL) und NEt_3 (122 μL , 0.874 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (102 μmL , 0.825 mmol) unter Eisbad-Kühlung wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für 18 h gerührt. Auftrennung des gelben öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 1:1) ergab Initiator **25₄** (543 mg, 88%) als gelben Feststoff. $R_F = 0.79$ (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 1:1). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (4 t-artige, jeweils 6H, CH_3), 1.15 (s, 21H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25-1.44 (m, 48H, CH_2), 1.58-1.77 (m, 16H, CH_2), 2.07 (s, 6H, $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$), 2.72-2.86 (m, 16H, ArCH_2), 7.14 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OR), 7.29 und 7.31 (2s, je-

weils 1H, ArH von C₆H₂), 7.36 (s, 6H, ArH von C₆H₂), 7.56 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OR). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH), 14.1 (CH₃), 18.7 (CH(CH₃)₂), 22.7, 29.30, 29.34 und 29.37 (CH₂), 30.6 (CBr(CH₃)₂), 30.7, 30.8, 30.9, 31.76, 31.83, 34.2 und 34.4 (CH₂), 55.2 (CBr), 88.8, 92.92, 92.97, 93.02, 93.07 und 93.12 (ArC≡CAr), 95.3 und 105.8 (C≡C-TIPS), 121.3 (ArC *ortho* zu OR), 121.6, 122.3, 122.79, 122.84 und 123.0 (ArC-C≡C), 132.3, 132.37, 132.44, 132.7 und 132.9 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OR), 141.8, 141.9, 142.3 und 142.6 (ArC-Hex), 150.6 (ArC-OR), 170.0 (CO₂). MS (MALDI-ToF, 20 kV): *m/z* = 1494.68 [M]⁺, 1414.14 [M-Br]⁺, 1345.56 [M-C₄H₆BrO]⁺; C₁₀₁H₁₄₃BrO₂Si (1495.00). Elementaranalyse berechnet für C₁₀₁H₁₄₃BrO₂Si: C, 81.02; H, 9.63. Gefunden: C, 80.77; H, 9.76.

8.8 Synthese der TIPS-geschützten *alt*-OPPE-Initiatoren

TIPS-geschütztes Triptycylenalkin 66^[62] TIPS/TMS-geschützte Verbindung **65** (1.000 g, 1.555 mmol) wurde in trockenem THF (4.2 mL) und MeOH (12.5 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (268 mg, 1.939 mmol) versetzt. Die gelbe Suspension wurde für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O (40 mL) und H₂O (30 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (4x 30 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde Alkin **66** (936 mg) als farbloser Schaum. *R_F* = 0.39 (*n*-Pentan/Et₂O 80:11). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 und 1.26 (2s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 3.40 (s, 1H, C≡CH), 5.85 und 5.93 (2s, jeweils 1H, H_d), 7.01 und 7.03 (2m, 4H, H_b, H_e), 7.28 und 7.35 (2d, ³*J* = 7.8 Hz, jeweils 1H, H_c). 7.39 und 7.45 (2d, ⁴*J* = 1.9 Hz, jeweils 1H, H_a).

Alkin 69₁ HOM-geschütztes Alkin **68₁**^[63] (498 mg, 0.573 mmol) wurde in trockenem Et₂O (25 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 3 h portionsweise mit einer Mischung aus γ-MnO₂ (400 mg, 4.601 mmol) und gepulvertem KOH (260 mg, 4.634 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben, das Produkt mit Et₂O eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des erhaltenen gelben öligen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1) ergab Alkin **69₁** (435 mg, 90%) als farblosen Schaum. *R_F* = 0.56 (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 und 0.90 (2 t-artige, jeweils 3H, CH₃), 1.247 und 1.253 (2s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.15-1.54 (m, 12H, CH₂), 1.70 und 1.83 (2m, jeweils 2H, ArCH₂CH₂), 2.80 und 2.99 (2 t-artige, jeweils 2H, ArCH₂), 3.32 (s, 1H, C≡CH), 5.90 und 5.95 (2s, jeweils 1H, H_d), 7.02 und 7.04 (2dd,

$^3J = 5.3$ Hz, $^2J = 1.9$ Hz, jeweils 1H, H_b), 7.05 und 7.09 (AB-Spinsystem, $^3J = 8.2$ Hz, jeweils 1H, H_e), 7.30 und 7.33 (2d, $^3J = 8.0$ Hz, jeweils 1H, H_{c, ext OH} und H_{c, ext Si}). 7.40 und 7.43 (wahrscheinlich 2d, jeweils 1H, H_a), 7.40 and 7.44 (2s, jeweils 1H, H_g und H_f). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.05 und 14.10 (CH₃), 18.8 (CH(CH₃)₂), 22.62, 22.63, 29.2, 29.3, 30.6 und 30.7 (CH₂), 31.4 und 31.5 (C(CH₃)₃), 31.7, 31.9, 33.9 und 34.2 (CH₂), 34.54 und 34.59 (CMe₃), 52.1 (C_d), 81.6 und 82.5 (C≡CH), 91.9 und 92.5 (ArC≡CAr), 95.5 und 104.8 (C≡CTIPS), 118.5 und 118.7 (ArC-C≡C), 121.1 und 121.2 (C_a), 121.6 (ArC-C≡C), 121.9 und 122.1 (C_b), 123.2 (ArC-C≡C), 123.3 und 123.4 (C_c), 127.7 und 127.8 (C_e), 132.5 und 133.2 (ArCH von C₆H₂), 141.84, 141.85, 141.89 und 143.0 (ArC-Hex und C_{h meta} zu ^tBu), 144.6 und 144.7 (C_{h para} zu ^tBu), 147.4, 148.4 und 148.5 (C_i und ArC-^tBu). HRMS (MALDI-TOF, 20 kV): $m/z = 838.58589$, berechnet für C₆₁H₇₈Si (838.58673).

THP-geschütztes alt-OPPE 71₁ THP-geschützter Iodbaustein **61** (781 mg, 1.364 mmol) und TIPS-geschütztes Triptycylenalkin **66** (817 mg, 1.431 mmol) wurden in ⁱPr₂NH (57 mL) und Toluol (85 mL) gelöst. Nach dem Entgasen wurden Pd(PPh₃)₄ (170 mg, 0.147 mmol) und CuI (163 mg, 0.856 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 19 h bei 60 °C gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung des orangenen Rückstands (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) ergab die THP-geschützte Verbindung **71₁** (1.12 g, 81%) als farblosen Schaum. $R_F = 0.77$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.84$ und 0.89 (2 t-artige, jeweils 3H, CH₃), 1.25 und 1.260 (2s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.264 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.28-2.05 (m, 22H, CH₂), 2.85 (t-artig, 2H, ArCH₂), 3.02 (m, 2H, ArCH₂), 3.63 und 3.90 (2m, jeweils 1H, OCH₂), 5.47 (t-artig, 1H, O₂CH), 5.92 und 5.96 (2s, jeweils 1H, H_d), 7.02 und 7.04 (2dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^2J = 1.8$ Hz, jeweils 1H, H_b), 7.06 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OTHP), 7.07 und 7.09 (AB-Spinsystem, $^3J = 8.1$ Hz, jeweils 1H, H_e), 7.31 und 7.35 (2d, $^3J = 7.8$ Hz, jeweils 1H, H_{c, ext OTHP} und H_{c, ext Si}), 7.41 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H_{a, ext OTHP}), 7.43 (s, 1H, H_g), 7.45 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H_{a, ext Si}), 7.46 (s, 1H, H_f), 7.49 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OTHP). ^{13}C -NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.07 und 14.11 (CH₃), 18.7 (CH₂), 18.8 (CH(CH₃)₂), 22.6, 25.2, 29.3, 30.3, 30.66 und 30.74 (CH₂), 31.4 und 31.5 (C(CH₃)₃), 31.8, 32.0, 34.2 und 34.3 (CH₂), 34.5 und 34.6 (CMe₃), 52.1 (C_d), 62.0 (OCH₂), 87.2, 91.7, 92.9 und 94.2 (ArC≡CAr), 96.3 (O₂CH), 95.4 und 104.8 (C≡CTIPS), 116.47 (ArC-C≡C), 116.53 (ArC *ortho* zu OTHP), 118.6 und 118.7 (ArC-C≡C), 121.2 (C_a), 122.0 und 122.1 (C_b), 122.3 und 123.2 (ArC-C≡C), 123.3 (C_c), 127.7 und 127.8 (C_e), 132.3, 132.6 und 132.9 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OTHP), 141.86, 141.89, 141.94 und 142.2 (ArC-Hex und C_{h meta} zu ^tBu), 144.67 und 144.72 (C_{h para} zu ^tBu), 147.3, 148.42, 148.46 und 148.48 (C_i und ArC-^tBu), 157.2 (ArC-OTHP). MS (MALDI-ToF, 20 kV): $m/z = 1015.55$ [M+H]⁺, 930.97

[M-THP+H]⁺; C₇₂H₉₀O₂Si (1014.67). Elementaranalyse berechnet für C₇₂H₉₀O₂Si: C, 85.15; H, 8.93. Gefunden: C, 85.10; H, 8.93.

***Alt*-OPPE Phenol **70**₁**

Methode a: Durch Kupplung von Alkin **69**₁ und 4-Iodphenol(**53**). 4-Iodphenol (**53**) (90 mg, 0.409 mmol) und TIPS-geschütztes Alkin **69**₁ (365 mg, 0.435 mmol) wurden in *i*Pr₂NH (14 mL) und Toluol (21 mL) gelöst. Nach dem Entgasen wurden Pd(PPh₃)₄ (47 mg, 0.041 mmol) und CuI (49 mg, 0.257 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 25 h bei 60 °C gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung des orange-braunen Rückstands (CH₂Cl₂) ergab Phenol **70**₁ (354 mg, 93%) als orangefarbenen Feststoff.

Methode b: Durch Abspaltung der THP-Schutzgruppe von Verbindung **71**₁. THP-geschütztes *alt*-OPPE **71**₁ (1.053 g, 1.037 mmol) wurde in trockenem THF (28 mL) und MeOH (21 mL) gelöst. Nach der Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure (21 mg, 0.110 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 5 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) des gelben Rückstands ergab Phenol **70**₁ (937 mg, 97%) als farblosen Schaum. *R*_F = 0.23 (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 und 0.89 (2 t-artige, jeweils 3H, CH₃), 1.25 und 1.258 (2s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.262 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.28-1.53 (m, 12H, CH₂), 1.74 und 1.86 (2m, jeweils 2H, ArCH₂CH₂), 2.85 (t-artig, 2H, ArCH₂), 3.01 (m, 2H, ArCH₂), 4.96 (s, 1H, OH), 5.92 und 5.96 (2s, jeweils 1H, H_d), 6.84 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OH), 7.02 und 7.04 (2dd, ³J = 7.8 Hz, ²J = 1.9 Hz, jeweils 1H, H_b), 7.07 und 7.09 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, jeweils 1H, H_e), 7.30 und 7.35 (2d, ³J = 7.7 Hz, jeweils 1H, H_{c, ext OH} und H_{c, ext Si}), 7.41 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, H_{a, ext OH}), 7.42 (s, 1H, H_g), 7.445 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, H_{a, ext Si}), 7.448 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OH), 7.46 (s, 1H, H_f). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH), 14.07 und 14.11 (CH₃), 18.8 (CH(CH₃)₂), 22.6, 29.30, 29.32, 30.3, 30.65 und 30.73 (CH₂), 31.4 und 31.5 (C(CH₃)₃), 31.8, 31.9, 34.2 und 34.3 (CH₂), 34.5 und 34.6 (CMe₃), 52.1 (C_d), 87.2, 91.7, 92.8 und 94.0 (ArC≡CAr), 95.4 und 104.8 (C≡CTIPS), 115.6 (ArC *ortho* zu OH), 115.9, 118.6 und 118.7 (ArC-C≡C), 121.2 (C_a), 121.9 und 122.1 (C_b), 122.3 und 123.1 (ArC-C≡C), 123.3 (C_c), 127.7 und 127.8 (C_e), 132.3, 132.6 und 133.2 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OH), 141.86, 141.90, 141.93 und 142.2 (ArC-Hex und C_h *meta* zu ^tBu), 144.66 und 144.72 (C_h *para* zu ^tBu), 147.3, 148.4, 148.47 und 148.49 (C_i und ArC-^tBu), 155.9 (ArC-OH). MS (MALDI-ToF, 20 kV): *m/z* = 930.78 [M]⁺; C₆₇H₈₂OSi (930.61). Elementaranalyse berechnet für C₆₇H₈₂OSi: C, 86.39; H, 8.87. Gefunden: C, 86.02; H, 8.73.

Alt-OPPE-Initiator 27₁ Phenol **70₁** (883 mg, 0.948 mmol) wurde in trockenem THF (32 mL) und NEt₃ (280 μ L, 1.992 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (235 μ L, 1.901 mmol) unter Eisbad-Kühlung wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für 17 h gerührt. Auftrennung des farblosen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) ergab Initiator **27₁** (877 mg, 86%) als farblosen Schaum. $R_F = 0.77$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85$ und 0.90 (2 t-artige, jeweils 3H, CH₃), 1.26 und 1.267 (2s, jeweils 9H, C(CH₃)₃), 1.272 (s, 21H, CH(CH₃)₂), 1.30-1.57 (m, 12H, CH₂), 1.70-1.93 (m, 4H, ArCH₂CH₂), 2.09 (s, 6H, CBr(CH₃)₂), 2.87 und 3.03 (2 t-artige, jeweils 2H, ArCH₂), 5.92 und 5.96 (2s, jeweils 1H, H_d), 7.03 und 7.05 (2dd, ³J = 7.7 Hz, ²J = 1.9 Hz, jeweils 1H, H_b), 7.07 und 7.10 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, jeweils 1H, H_e), 7.17 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *ortho* zu OR), 7.31 und 7.35 (2d, ³J = 7.8 Hz, jeweils 1H, H_{c, ext OR} und H_{c, ext Si}), 7.41 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H_{a, ext OR}), 7.450 (s, 1H, H_g), 7.46 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H_{a, ext Si}), 7.48 (s, 1H, H_f), 7.59 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, ArH *meta* zu OR). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.4$ (SiCH), 14.07 und 14.11 (CH₃), 18.8 (CH(CH₃)₂), 22.6, 29.30, 29.32 (CH₂), 30.6 (CBr(CH₃)₂), 30.7 (CH₂), 31.4 und 31.5 (C(CH₃)₃), 31.8, 31.9, 34.2 und 34.3 (CH₂), 34.5 und 34.6 (CMe₃), 52.1 (C_d), 55.2 (CBr), 88.8, 92.0, 92.7 und 93.1 (ArC \equiv CAr), 95.5 und 104.8 (C \equiv CTIPS), 118.6 und 118.7 (ArC-C \equiv C), 121.15 und 121.18 (C_a), 121.3 (ArC *ortho* zu OR), 121.6 (ArC-C \equiv C), 121.9 und 122.1 (C_b), 122.6 und 122.8 (ArC-C \equiv C), 123.3 und 123.4 (C_c), 127.7 und 127.8 (C_e), 132.5, 132.6 und 132.7 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OR), 141.8, 141.9, 142.0 und 142.5 (ArC-Hex und C_h *meta* zu ^tBu), 144.65 und 144.71 (C_h *para* zu ^tBu), 147.4, 148.44 und 148.49 (C_i und ArC-^tBu), 150.6 (ArC-OR), 170.0 (CO₂). MS (MALDI-ToF, 20 kV): $m/z = 1078.92$ [M+H]⁺, 929.47 [M-C₄H₆BrO]⁺; C₇₁H₈₇BrO₂Si (1078.57). Elementaranalyse berechnet für C₇₁H₈₇BrO₂Si: C, 78.93; H, 8.12. Gefunden: C, 79.11; H, 8.12.

Alt-OPPE Alkin 69₂ HOM-geschützte Verbindung **68₂** (872 mg, 0.571 mmol) wurde in trockenem Et₂O (40 mL) gelöst und portionsweise über 6 h mit einer Mischung aus γ -MnO₂ (813 mg, 9.351 mmol) und gepulvertem KOH (975 mg, 17.38 mmol) versetzt. Anschließend wurde die Suspension für 16 h bei RT gerührt. Die Mischung wurde über eine Schicht Kieselgel filtriert, das Produkt mit Et₂O eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auftrennung des schwach braunen Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1) ergab Alkin **69₂** (652 mg, 72%) als farblosen Schaum. $R_F = 0.62$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.82$ -0.94 (m, 12H, CH₃), 1.26-1.28 (m, 57H, C(CH₃)₃ and CH(CH₃)₂), 1.01-2.00 (m, 32H, CH₂), 2.81, 3.01 und 3.09 (3 t-artige, 2H, 2H und 4H, ArCH₂), 3.34 (s, 1H, C \equiv CH), 5.95 und 5.97 (2s, jeweils 2H, H_d), 7.02-7.08 (m, 4H, H_b), 7.09 und 7.12 (AB-Spinsystem, ³J =

8.1 Hz, 2H, H_e), 7.15 und 7.19 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.32, 7.37 und 7.39 (3d, ³J = 7.7 Hz, 1H, 2H und 1H, H_c), 7.42 (wahrscheinlich d, 1H, H_a), 7.42 und 7.46 (2s, jeweils 1H, H_{f,ext} und H_{g,ext}), 7.47 und 7.49 (2d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H und 1H, H_a), 7.56 (s, 2H, H_{f,int} und H_{g,int}). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.5 (SiCH), 14.06, 14.09 und 14.11 (CH₃), 18.9 (CH(CH₃)₂), 22.63, 22.66, 22.69, 29.19, 29.30, 29.38, 30.6, 30.7 und 30.8 (CH₂), 31.46 und 31.54 (C(CH₃)₃), 31.7, 31.9, 32.0, 33.9, 34.3 und 34.4 (CH₂), 34.56 und 34.62 (CMe₃), 52.2 (C_d), 81.6 und 82.5 (C≡CH), 92.0, 92.11, 92.12, 92.66, 92.72 und 92.9 (ArC≡CAr), 95.5 und 104.8 (C≡CTIPS), 118.55, 118.57, 118.65 und 118.71 (ArC-C≡C), 121.17 und 121.23 (C_a), 121.7 (ArC-C≡C), 121.9 und 122.1 (C_b), 122.9, 123.0 und 123.2 (ArC-C≡C), 123.3 und 123.4 (C_c), 127.7, 127.8 und 128.0 (C_e), 132.6, 132.8, und 133.2 (ArCH von C₆H₂), 141.86, 141.92, 142.14 und 143.0 (ArC-Hex und C_h *meta* zu ^tBu), 144.66 und 144.72 (C_h *para* zu ^tBu), 147.4, 147.6, 148.4, 148.5 und 148.6 (C_i und ArC-^tBu). HRMS (MALDI-TOF, 20 kV): *m/z* = 1495.02451, berechnet für C₁₁₁H₁₃₄Si (1495.02493).

THP-geschütztes *alt*-OPPE 71₂ THP-geschütztes Iodphenol **60** (180 mg, 0.592 mmol) und TIPS-geschütztes Alkin **69₂** (594 mg, 0.397 mmol) wurden in *i*Pr₂NH (20 mL) und Toluol (30 mL) gelöst. Nach dem Entgasen wurden Pd(PPh₃)₄ (68 mg, 0.059 mmol) und CuI (71 mg, 0.373 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 17.5 h bei 60 °C gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung des orange-braunen Rückstands (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1) ergab THP-geschützte Verbindung **71₂** (604 mg, 91%) als farblosen Schaum. *R_F* = 0.53 (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 2:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.82-0.93 (m, 12H, CH₃), 1.26-1.28 (m, 57H, C(CH₃)₃ and CH(CH₃)₂), 1.01-2.05 (m, 38H, CH₂), 2.87, 3.04 und 3.09 (3 t-artige, 2H, 2H und 4H, ArCH₂), 3.63 und 3.91 (2m, jeweils 1H, OCH₂), 5.47 (t-artig, 1H, O₂CH), 5.95 und 5.97 (2s, 1H und 3H, H_d), 7.02-7.08 (m und Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 4H und 2H, H_b und H_n), 7.09 und 7.13 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.15 und 7.19 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.32 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, H_c), 7.36-7.44 (m, 5H, H_c, H_a und H_g), 7.46-7.50 (m und Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 4H und 2H, H_a, H_f und H_m), 7.56 (s, 2H, H_{f,int} und H_{g,int}). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.5 (SiCH), 14.09 und 14.12 (CH₃), 18.7 (CH₂), 18.9 (CH(CH₃)₂), 22.68, 22.69, 25.2, 29.33, 29.35, 29.39, 30.3, 30.67, 30.77 und 30.80 (CH₂), 31.46 und 31.54 (C(CH₃)₃), 31.8, 32.0, 34.26, 34.35 und 34.39 (CH₂), 34.56 und 34.62 (CMe₃), 52.2 (C_d), 62.1 (OCH₂), 87.2, 91.7, 92.1, 92.2, 92.7, 92.8, 93.1 und 94.3 (ArC≡CAr), 96.3 (O₂CH), 95.5 und 104.8 (C≡CTIPS), 116.47 (ArC-C≡C), 116.54 (ArC *ortho* zu OTHP), 118.5, 118.6, 118.7 und 118.8 (ArC-C≡C), 121.17 und 121.22 (C_a), 122.0 und 122.1 (C_b), 122.3, 122.9 und 123.3 (ArC-C≡C), 123.4 (C_c), 127.7, 127.8 und 128.0 (C_e), 132.3, 132.6, 132.8 und 132.9 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OTHP), 141.87, 141.88, 141.91, 142.1 und 142.2 (ArC-Hex und

C_h *meta* zu ^tBu), 144.66, 144.69, 144.71 und 144.73 (C_h *para* zu ^tBu), 147.4, 147.55, 147.60, 148.47, 148.52 und 148.57 (C_i und ArC-^tBu), 157.2 (ArC-OTHP). MS (MALDI-ToF, 20 kV): $m/z = 1672.08 [M+H]^+$, 1587.11 [M-THP+H]⁺; C₁₂₂H₁₄₆O₂Si (1671.11). Elementaranalyse berechnet für C₁₂₂H₁₄₆O₂Si: C, 87.61; H, 8.80. Gefunden: C, 87.51; H, 8.91.

Alt-OPPE Phenol 70₂ THP-geschütztes **alt-OPPE 71₂** (530 mg, 0.317 mmol) wurde in trockenem THF (8 mL) und MeOH (7 mL) gelöst. Nach der Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure (6 mg, 0.032 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 4 h bei RT gerührt. Säulenchromatographische Auftrennung (CH₂Cl₂) des gelben Rückstands ergab Phenol **70₂** (472 mg, 94%) als gelben Schaum. $R_F = 0.50$ (CH₂Cl₂). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.83-0.92$ (m, 12H, CH₃), 1.26-1.28 (m, 57H, C(CH₃)₃ and CH(CH₃)₂), 1.01-1.98 (m, 32H, CH₂), 2.86, 3.03 und 3.09 (3 t-artige, 2H, 2H und 4H, ArCH₂), 4.91 (s, 1H, OH), 5.94, 5.96 und 5.97 (3s, 1H, 1H und 2H, H_d), 6.84 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, H_n), 7.02-7.08 (m, 4H, H_b), 7.08 und 7.13 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.15 und 7.19 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.31 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, H_c), 7.35-7.44 (m, 5H, H_c, H_a und H_g), 7.46 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, H_m), 7.46-7.49 (m, 4H, H_a und H_f), 7.56 (s, 2H, H_{f,int} und H_{g,int}). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.5$ (SiCH), 14.09 und 14.12 (CH₃), 18.9 (CH(CH₃)₂), 22.67, 22.69, 29.31, 29.35, 29.38, 30.66, 30.76 und 30.80 (CH₂), 31.46 und 31.54 (C(CH₃)₃), 31.8, 32.0, 34.24, 34.35 und 34.39 (CH₂), 34.56 und 34.62 (CMe₃), 52.2 (C_d), 87.2, 91.8, 92.1, 92.2, 92.7, 92.9, 93.0 und 94.0 (ArC≡CAr), 95.5 und 104.8 (C≡CTIPS), 115.6 (ArC *ortho* zu OH), 116.0, 118.54, 118.56, 118.70 und 118.75 (ArC-C≡C), 121.16 und 121.22 (C_a), 121.9 und 122.1 (C_b), 122.3, 122.9 und 123.2 (ArC-C≡C), 123.33 und 123.37 (C_c), 127.7, 127.8 und 128.0 (C_e), 132.3, 132.6, 132.8 und 133.2 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OH), 141.87, 141.88, 141.90, 141.92, 142.1 und 142.2 (ArC-Hex und C_h *meta* zu ^tBu), 144.66, 144.69, 144.70 und 144.73 (C_h *para* zu ^tBu), 147.4, 147.56, 147.60, 148.47, 148.52, 148.55 und 148.57 (C_i und ArC-^tBu), 155.7 (ArC-OH). MS (MALDI-ToF, 20 kV): $m/z = 1585.93 [M-H]^+$; C₁₁₇H₁₃₈OSi (1587.05). Elementaranalyse berechnet für C₁₁₇H₁₃₈OSi: C, 88.47; H, 8.76. Gefunden: C, 88.49; H, 8.75.

Alt-OPPE-Initiator 27₂ Phenol **70₂** (430 mg, 0.271 mmol) wurde in trockenem THF (10 mL) und NEt₃ (080 μ L, 0.577 mmol) gelöst. Nach der Zugabe des Säurebromids **47** (67 μ L, 0.542 mmol) unter Eisbad-Kühlung wurde die Reaktionsmischung auf RT gebracht und für 18.5 h gerührt. Auftrennung des gelben Rückstands durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1) ergab Initiator **27₂** (429 mg, 91%) als gelben Schaum. $R_F = 0.78$ (*n*-Pentan/CH₂Cl₂ 1:1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta =$

0.83-0.93 (m, 12H, CH₃), 1.26-1.28 (m, 57H, C(CH₃)₃ and CH(CH₃)₂), 1.01-1.99 (m, 32H, CH₂), 2.09 (s, 6H, CBr(CH₃)₂), 2.87, 3.04 und 3.09 (3 t-artige, 2H, 2H und 4H, ArCH₂), 5.94, 5.96, 5.97 und 5.98 (4s, jeweils 1H, H_d), 7.02-7.08 (m, 4H, H_b), 7.09 und 7.13 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.16 und 7.19 (AB-Spinsystem, ³J = 8.1 Hz, 2H, H_e), 7.17 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, H_n), 7.32 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, H_c), 7.35-7.42 (m, 4H, H_c und H_a), 7.46-7.49 (m, 5H, H_a, H_f und H_g), 7.56 (s, 2H, H_{f,int} und H_{g,int}), 7.59 (Hälfte eines AA'XX'-Spinsystems, 2H, H_m). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 11.5 (SiCH), 14.09 und 14.12 (CH₃), 18.9 (CH(CH₃)₂), 22.66, 22.68, 22.69, 29.31, 29.35 und 29.38 (CH₂), 30.6 (CBr(CH₃)₂), 30.72, 30.75 und 30.80 (CH₂), 31.46 und 31.54 (C(CH₃)₃), 31.8, 32.0, 34.25, 34.34 und 34.4 (CH₂), 34.56 und 34.63 (CMe₃), 52.2 (C_d), 55.2 (CBr), 88.8, 92.0, 92.1, 92.7, 92.9 und 93.2 (ArC≡CAr), 95.5 und 104.8 (C≡CTIPS), 118.56, 118.62, 118.66 und 118.71 (ArC-C≡C), 121.17, 121.23 und 121.3 (C_a und ArC *ortho* zu OR), 121.6 (ArC-C≡C), 122.0 und 122.1 (C_b), 122.6, 122.8, 122.92 und 122.95 (ArC-C≡C), 123.4 (C_c), 127.7, 127.8 und 128.0 (C_e), 132.5, 132.7 und 132.8 (ArCH von C₆H₂ und ArC *meta* zu OR), 141.87, 141.93, 142.0, 142.1 und 142.5 (ArC-Hex und C_h *meta* zu ^tBu), 144.66, 144.68 und 144.73 (C_h *para* zu ^tBu), 147.4, 147.59, 147.62, 148.47, 148.52 und 148.57 (C_i und ArC-^tBu), 150.6 (ArC-OR), 170.0 (CO₂). MS (MALDI-ToF, 20 kV): *m/z* = 1735.20 [M]⁺, 1585.34 [M-C₄H₆BrO]⁺; C₁₂₁H₁₄₃BrO₂Si (1735.00). Elementaranalyse berechnet für C₁₂₁H₁₄₃BrO₂Si: C, 83.65; H, 8.30. Gefunden: C, 83.68; H, 8.30.

8.9 Ligandensynthese

***N*-Octyl-2-pyridinylmethanimin^[107]**

Unter Schutzgas wurde Pyridin-2-carbaldehyd (4.50 mL, 47.10 mmol) in Et₂O (20 mL) gelöst und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde *n*-Octylamin (11.6 mL, 70.19 mmol) über 15 min langsam zugetropft und die Reaktionsmischung bei 0 °C für 4 h gerührt. Die Mischung wurde mit MgSO₄ (2.50 g, 20.8 mmol) versetzt, für weitere 2 h gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des gelben flüssigen Rohprodukts im Vakuum (p = 0.019 mbar, T = 86-90 °C) ergab *N*-Octyl-2-pyridinylmethanimin (7.47 g, 73%) als gelbe Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t-artig, 3H, CH₃), 1.27 (m, 10H, CH₂), 1.71 (quin-artig, 2H, CH₂), 3.65 (dt, ²J = 1.4 Hz, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 7.28 (dd-artig, 1H, ArH *para* zu C=N-), 7.71 (dt-artig, 1H, ArH *para* zu N), 7.97 (2 t-artige, 1H, ArH *ortho* zu C=N-), 8.35 (m, 1H, CH=N-), 8.62 (m, 1H, ArH *ortho* zu N).

Me₆TREN

Tris(2-ethylamino)amin-Trihydrochlorid Tris(2-ethylamino)amin (3.00 mL, 20.04 mmol) wurde in EtOH (15 mL) gelöst und die schwach gelblich Lösung im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde konz. HCl (5.50 mL, 66.1 mmol) langsam zugetropft und die erhaltene Suspension für weitere 2.5 h im Eisbad gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit EtOH (15 mL) gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde Tris(2-ethylamino)amin-Trihydrochlorid (4.86 g, 95%) als farbloser Feststoff. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ = 2.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H, CH₂), 3.23 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H, CH₂).

Me₆TREN^[146] Tris(2-ethylamino)amin-Trihydrochlorid (4.841 g, 19.01 mmol) wurde in H₂O (18 mL) gelöst und mit Ameisensäure (13.3 mL, 350 mmol) und *para*-Formaldehyd (4.355 g, 144.9 mmol) versetzt. Die milchig-trübe Reaktionsmischung wurde für 7 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt und flüchtige Bestandteile im Vakuum durch Kurzwegdestillation entfernt. Der gelb-orange feste Rückstand wurde mit NaOH-Lösung (w = 10%, 100 mL) und Et₂O (40 mL) versetzt, die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3x 40 mL und 4x 25mL), die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des gelben flüssigen Rohprodukts im Vakuum (0.01 mbar, 50-54 °C) ergab Me₆TREN (1.53 g, 35%) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 18H, CH₃), 2.36 (m, 6H, CH₂), 2.61 (m, 6H, CH₂).

8.10 Synthese der Modellpolymere

Polymer 72a mit reinem Styrol-Segment

72a(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (1.2 mL, 10.7 mmol), CuBr (15.3 mg, 0.107 mmol), PMDETA (22.4 μ L, 0.107 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 20 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 10370$ ($DP_n = 96$). GPC: $M_n = 9340$ (RI), 9110 (UV); $M_w = 9760$ (RI), 9580 (UV); PDI = 1.04 (RI), 1.05 (UV).

72a(Bipy), *Methode B* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (1.2 mL, 10.7 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), 2,2'-Bipyridin (50 mg, 0.320 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 7460$ ($DP_n = 68$). GPC: $M_n = 6600$ (RI), 5710 (UV); $M_w = 7940$ (RI), 7240 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.27 (UV).

Copolymere mit Methylester-Monomer 22 und Styrol

PMDETA als Ligand

72b(20)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (990 μ L, 8.61 mmol), Methylester-Monomer **22** (408 mg, 2.14 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 10430$ ($DP_n = 85$, 16% Einbau). GPC: $M_n = 10370$ (RI), 8640 (UV); $M_w = 11700$ (RI), 10840 (UV); PDI = 1.13 (RI), 1.25 (UV).

72b(30)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (860 μ L, 7.48 mmol), Methylester-Monomer **22** (612 mg, 3.22 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 13130$ ($DP_n = 101$, 26% Einbau). GPC: $M_n = 15400$ (RI), 13800 (UV); $M_w = 17550$ (RI), 16620 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.20 (UV).

72b(40)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (740 μ L, 6.44 mmol), Methylester-Monomer **22** (817 mg, 4.29 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 13400$ ($DP_n = 97$, 35% Einbau). GPC: $M_n = 14460$ (RI), 13790 (UV); $M_w = 16100$ (RI), 15550 (UV); PDI = 1.11 (RI), 1.13 (UV).

72b(50)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (620 μ L, 5.39 mmol), Methylester-Monomer **22** (1.020 g, 5.36 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 12310$ ($DP_n = 84$, 44% Einbau). GPC: $M_n = 13140$ (RI), 12570 (UV); $M_w = 14420$ (RI), 13960 (UV); PDI = 1.10 (RI), 1.11 (UV).

72b(60)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (490 μ L, 4.26 mmol), Methylester-Monomer **22** (1.224 g, 6.43 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 17100$ ($DP_n = 111$, 56% Einbau). GPC: $M_n = 17020$ (RI), 15900 (UV); $M_w = 20120$ (RI), 19180 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.21 (UV).

72b(70)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (370 μ L, 3.22 mmol), Methylester-Monomer **22** (1.428 g, 7.51 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 18550$ ($DP_n = 115$, 63% Einbau). GPC: $M_n = 17520$ (RI), 16120 (UV); $M_w = 20570$ (RI), 19620 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.21 (UV).

72b(100)(PMDETA), *Methode A* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Methylester-Monomer **22** (2.039 g, 10.71 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), PMDETA (25 μ L, 0.118 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 11790$ ($DP_n = 60$). GPC: $M_n = 18480$ (RI), 16010 (UV); $M_w = 24330$ (RI), 21940 (UV); PDI = 1.32 (RI), 1.37 (UV).

Bipyridin als Ligand

72b(25)(Bipy), *Methode B* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (930 μ L, 8.09 mmol), Methylester-Monomer **22** (511 mg, 2.69 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), 2,2'-Bipyridin (50 mg, 0.322 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 11330$ ($DP_n = 92$, 17% Einbau). GPC: $M_n = 9020$ (RI), 8230 (UV); $M_w = 10190$ (RI), 9580 (UV); PDI = 1.13 (RI), 1.26 (UV).

72b(50)(Bipy), *Methode B* Initiator **28** (40 mg, 0.107 mmol), Styrol (620 μ L, 5.39 mmol), Methylester-Monomer **22** (1.019 g, 5.36 mmol), CuBr (15 mg, 0.107 mmol), 2,2'-Bipyridin (50 mg, 0.322 mmol), Toluol (1.5 mL). Reaktionszeit 22 h. GPC: $M_n = 6750$ (RI), 5100 (UV); $M_w = 8280$ (RI), 7140 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.34 (UV).

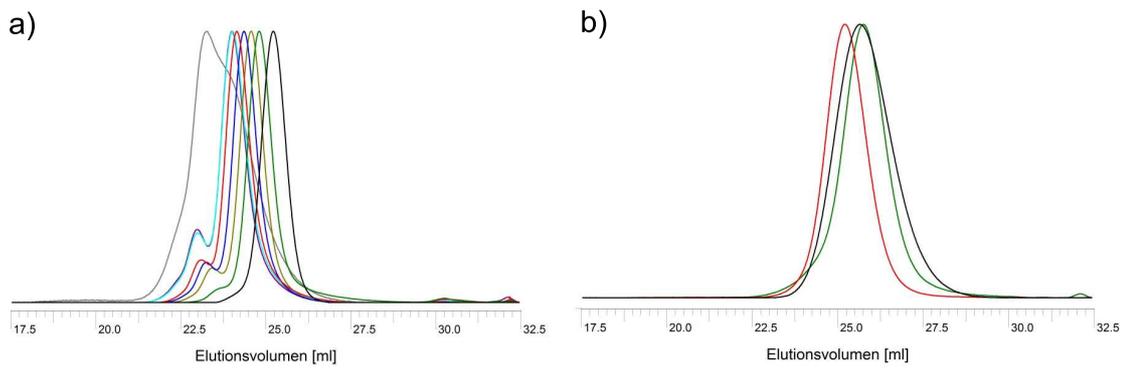


Abb. 8.2: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der Modell-Blockcopolymere **72a** und **72b** mit variierenden Anteilen an Methylester-Monomer **22**. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind den vorherigen Abschnitten zu entnehmen. a) PMDETA als Ligand. Farbkodierung: — **72a**(PMDETA); — **72b(20)**(PMDETA); — **72b(30)**(PMDETA); — **72b(40)**(PMDETA); — **72b(50)**(PMDETA); — **72b(60)**(PMDETA); — **72b(70)**(PMDETA); — **72b(100)**(PMDETA). b) 2,2'-Bipyridin als Ligand. Farbkodierung: — **72a**(Bipy); — **72b(25)**(Bipy), — **72b(50)**(Bipy).

8.11 Polymere auf *all*-OPPE-Basis

8.11.1 *All*-OPPE-Blockcopolymerer mit einer Wiederholungseinheit

Coil-rod-coil-Blockcopolymerer **20₁a**(PMDETA) und **20₁b(30)**(PMDETA)

20₁a(PMDETA), *Methode A* Initiator **26₁** (20 mg, 0.026 mmol), Styrol (590 μ L, 5.150 mmol), CuBr (7 mg, 0.049 mmol), PMDETA (12 μ L, 0.0567 mmol), Toluol (1.00 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 378 mg farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 35350$ ($DP_n = 332$). GPC: $M_n = 29890$ (RI), 29410 (UV); $M_w = 35420$ (RI), 35410 (UV); PDI = 1.19 (RI), 1.20 (UV).

20₁b(30)(PMDETA), *Methode A* Initiator **26₁** (20 mg, 0.026 mmol), Styrol (410 μ L, 3.605 mmol), Methylester-Monomer **22** (298 mg, 1.566 mmol), CuBr (7 mg, 0.049 mmol), PMDETA (12 μ L, 0.0567 mmol), Toluol (1.00 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 366 mg farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 15750$ ($DP_n = 119$, 25% Einbau). GPC: $M_n = 30870$ (RI), 30290 (UV); $M_w = 35310$ (RI), 35030 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.16 (UV).

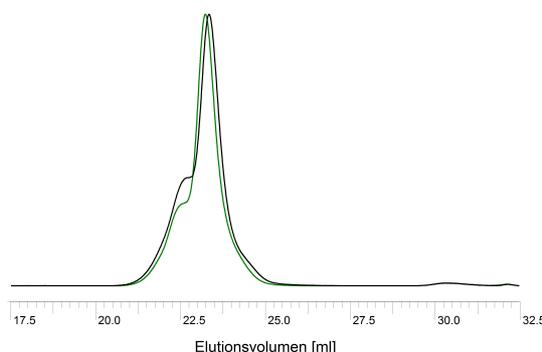


Abb. 8.3: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymerer **20₁a**(PMDETA) (---) und **20₁b(30)**(PMDETA) (—). Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

Coil-rod-coil-Blockcopolymerer **19₁a** mit reinem Styrol-Segment

74₁a(Bipy), *Methode C* Initiator **25₁** (40 mg, 0.058 mmol), Styrol (648 μ L, 5.66 mmol), CuBr (8.2 mg, 0.057 mmol), 2,2'-Bipyridin (27 mg, 0.173 mmol), Anisol (6.3 μ L, 0.058 mmol), Toluol (810 μ L). Reaktionszeit 22h.

74₁a Polymer A (Bipy) Ausbeute: 367 mg farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 9750$ ($DP_n = 87$). GPC: $M_n = 10930$ (RI), 10030 (UV); $M_w = 12890$ (RI), 12370 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.23 (UV).

74₁a Polymer B (Bipy) Ausbeute: 318 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 10900 (DP_n = 98). GPC: M_n = 9370 (RI), 8500 (UV); M_w = 10730 (RI), 10210 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.20 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁a Polymer A (Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **74₁a Polymer A (Bipy)** (50 mg, 0.0046 mmol), *n*-Bu₄NF (6.9 μL, 0.0069 mmol), THF (3.5 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 49 mg farbloser Film. GPC: M_n = 10870 (RI), 9140 (UV); M_w = 13130 (RI), 11650 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.27 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁a Polymer B (Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **74₁a Polymer A (Bipy)** (100 mg, 0.009 mmol), *n*-Bu₄NF (13.8 μL, 0.014 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 106 mg farbloser Film. GPC: M_n = 10330 (RI), 9120 (UV); M_w = 12290 (RI), 11610 (UV); PDI = 1.19 (RI), 1.27 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁a Polymer A (Bipy)** Alkynyl-Polymer **76₁a Polymer A (Bipy)** (48 mg, 0.0044 mmol), THF (3.6 mL), Piperidin (54 μL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.446 mg, 0.0006 mmol), CuI (0.244 mg, 0.0013 mmol). Reaktionszeit 3x 3 d, nach jeweils 3d Aufarbeitung und Zugabe neuer Katalysatoren. Ausbeute: 42 mg gelber Feststoff. GPC: M_n = 20500 (RI), 20110 (UV); M_w = 25040 (RI), 24640 (UV); PDI = 1.22 (RI), 1.23 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁a Polymer B (Bipy)** Alkynyl-Polymer **76₁a Polymer B (Bipy)** (100 mg, 0.010 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μL), Pd₂(dba)₃ (0.918 mg, 0.001 mmol), CuI (0.418 mg, 0.002 mmol), PPh₃ (1.087 mg, 0.004 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 57 mg schwach beiger Feststoff. GPC: M_n = 20420 (RI), 19780 (UV); M_w = 24500 (RI), 24010 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.21 (UV).

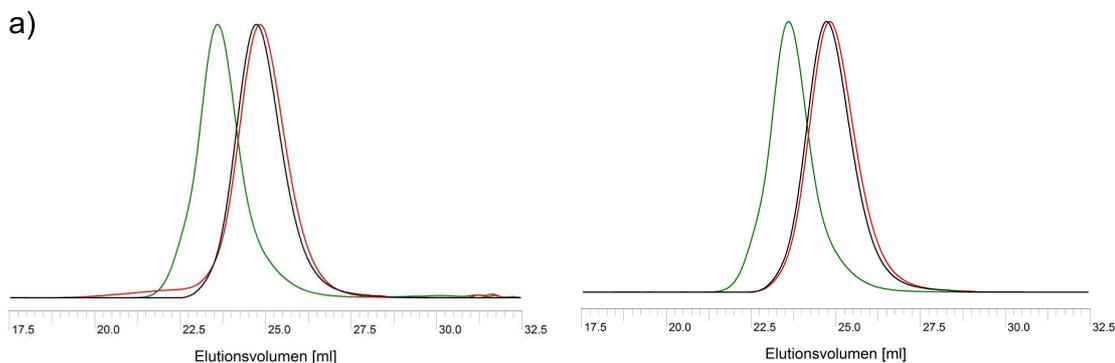


Abb. 8.4: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₁a(Bipy)** und der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Polymer A; b) Polymer B. Farbkodierung: — **74₁a(Bipy)**, — **76₁a(Bipy)**, — **19₁a(Bipy)**.

Coil-rod-coil-Blockcopolymer 19₁b

74₁b(25)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₁** (40 mg, 0.058 mmol), Styrol (486 μ L, 4.25 mmol), Methylester-Monomer **22** (278 mg, 1.47 mmol), CuBr (8.3 mg, 0.058 mmol), 2,2'-Bipyridin (27 mg, 0.173 mmol), Anisol (6.3 μ L, 0.058 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 291 mg schwach grünlicher Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 4190$ ($DP_n = 27$, 30% Einbau). GPC: $M_n = 6830$ (RI), 6010 (UV); $M_w = 7510$ (RI), 6970 (UV); PDI = 1.10 (RI), 1.16 (UV).

74₁b(50)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₁** (40 mg, 0.058 mmol), Styrol (331 μ L, 2.89 mmol), Methylester-Monomer **22** (553 mg, 2.91 mmol), CuBr (8.3 mg, 0.058 mmol), 2,2'-Bipyridin (27 mg, 0.173 mmol), Anisol (6.3 μ L, 0.058 mmol), Toluol (1.166 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 61 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 5570$ ($DP_n = 32$, 56% Einbau). GPC: $M_n = 7870$ (RI), 7590 (UV); $M_w = 8520$ (RI), 8220 (UV); PDI = 1.08 (RI), 1.08 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁b(25)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₁b(25)**(Bipy) (100 mg, 0.015 mmol), *n*-Bu₄NF (22.4 μ L, 0.022 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 105 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 6410$ (RI), 5660 (UV); $M_w = 7340$ (RI), 6790 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.20 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁b(50)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₁b(50)** (48 mg, 0.006 mmol), *n*-Bu₄NF (9.1 μ L, 0.009 mmol), THF (3.5 mL). Reaktionszeit 1 min (Die Reaktion wurde zweimal durchgeführt). Rohprodukt: 47 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 7440$ (RI), 7160 (UV); $M_w = 8010$ (RI), 7740 (UV); PDI = 1.08 (RI), 1.08 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁b(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₁b(25)** (96 mg, 0.015 mmol), THF (10 mL), Piperidin (135 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.34 mg, 0.0015 mmol), CuI (0.72 mg, 0.0038 mmol), PPh₃ (1.79 mg, 0.0068 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 71 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 12100$ (RI), 11490 (UV); $M_w = 14070$ (RI), 13560 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.18 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁b(50)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₁b(50)** (45 mg, 0.006 mmol), THF (5.0 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (0.564 mg, 0.0006 mmol), CuI (0.248 mg, 0.0013 mmol), PPh₃ (0.807 mg, 0.0031 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 38 mg hellbrauner Film. GPC: $M_n = 11030$ (RI), 10740 (UV); $M_w = 13044$ (RI), 12780 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.19 (UV).

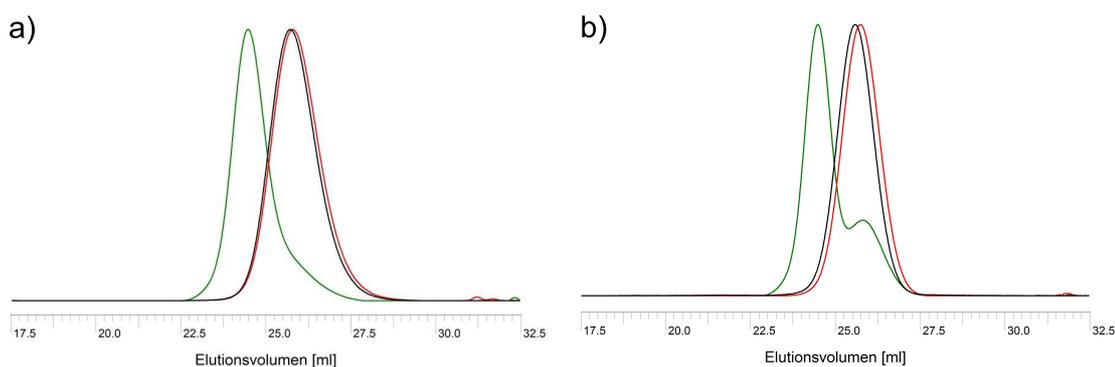


Abb. 8.5: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₁b(25)(Bipy)** und **19₁b(50)(Bipy)** sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₁b(25)(Bipy)**, — **76₁b(25)(Bipy)**, — **19₁b(25)(Bipy)**. b) Farbkodierung: — **74₁b(50)(Bipy)**, — **76₁b(50)(Bipy)**, — **19₁b(50)(Bipy)**.

Coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₁c**

74₁c(25)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₁** (40 mg, 0.058 mmol), Styrol (486 μ L, 4.25 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (341 mg, 1.47 mmol), CuBr (8.3 mg, 0.058 mmol), 2,2'-Bipyridin (27 mg, 0.173 mmol), Anisol (6.3 μ L, 0.058 mmol), Toluol (1.166 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 157 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 4190$ ($DP_n = 25$, 28% Einbau). GPC: $M_n = 6320$ (RI), 5600 (UV); $M_w = 7540$ (RI), 6850 (UV); PDI = 1.19 (RI), 1.22 (UV).

74₁c(50)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₁** (40 mg, 0.058 mmol), Styrol (331 μ L, 2.89 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (664 mg, 2.86 mmol), CuBr (8.3 mg, 0.058 mmol), 2,2'-Bipyridin (27 mg, 0.173 mmol), Anisol (6.3 μ L, 0.058 mmol), Toluol (1.166 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 266 mg farbloser Schaum. ¹H-NMR: $M_n = 4650$ ($DP_n = 22$, 59% Einbau). GPC: $M_n = 6100$ (RI), 5690 (UV); $M_w = 7140$ (RI), 6510 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.14 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁c(25)(Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **74₁c(25)(Bipy)** (100 mg, 0.016 mmol), *n*-Bu₄NF (23.8 μ L, 0.024 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 99 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 6000$ (RI), 5340 (UV); $M_w = 7100$ (RI), 6420 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.20 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₁c(50)(Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **74₁c(50)(Bipy)** (100 mg, 0.016 mmol), *n*-Bu₄NF (24.6 μ L, 0.025 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 101 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 5780$ (RI), 5170 (UV); $M_w = 6890$ (RI), 6340 (UV); PDI = 1.19 (RI), 1.23 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁c(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₁c(25)**(Bipy) (98 mg, 0.016 mmol), THF (9.7 mL), Piperidin (144 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.505 mg, 0.0016 mmol), Cul (0.627 mg, 0.0033 mmol), PPh₃ (1.796 mg, 0.0068 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 96 mg beiger Schaum. GPC: M_n = 11570 (RI), 11260 (UV); M_w = 13570 (RI), 12980 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.15 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁c(50)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₁c(50)**(Bipy) (100 mg, 0.017 mmol), THF (10 mL), Piperidin (155 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.59 mg, 0.0017 mmol), Cul (0.69 mg, 0.0036 mmol), PPh₃ (1.95 mg, 0.0074 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 94 mg gelb-bräunlicher Film. GPC: M_n = 10960 (RI), 10320 (UV); M_w = 12940 (RI), 12320 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.19 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁e(25)**(Bipy) mit freien COOH-Gruppen. Blockcopolymer **19₁c(25)**(Bipy) (70 mg, 0.006 mmol), TFA (3 mL), CH₂Cl₂ (3 mL). Ausbeute: 49 mg beiger Feststoff. GPC: M_n = 4840 (RI), 6120 (UV); M_w = 10370 (RI), 10310 (UV); PDI = 2.14 (RI), 1.67 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₁e(50)**(Bipy) mit freien COOH-Gruppen. Blockcopolymer **19₁c(50)**(Bipy) (93 mg, 0.006 mmol), TFA (3 mL), CH₂Cl₂ (3 mL). Ausbeute: 62 mg beiger Feststoff.

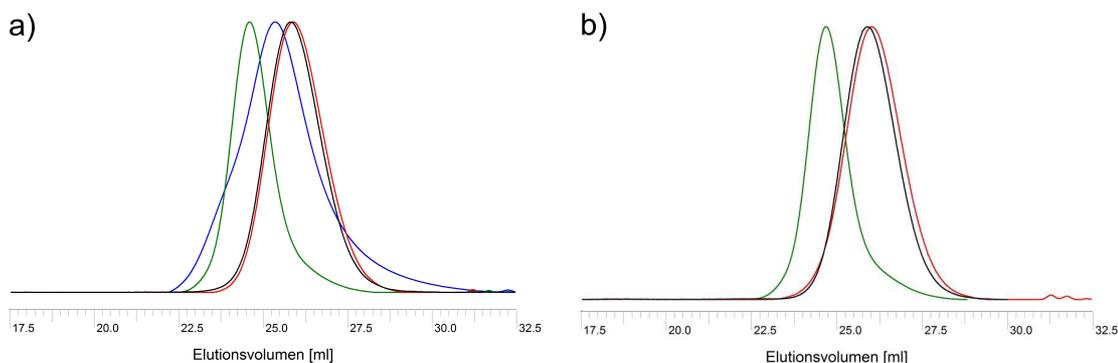


Abb. 8.6: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₁c(25)**(Bipy), **19₁e(25)**(Bipy) (UV-Detektion) und **19₁c(50)**(Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₁c(25)**(Bipy), — **76₁c(25)**(Bipy), — **19₁c(25)**(Bipy), — **19₁e(25)**(Bipy). b) Farbkodierung: — **74₁c(50)**(Bipy), — **76₁c(50)**(Bipy), — **19₁c(50)**(Bipy).

8.11.2 All-OPPE-Blockcopolymere mit zwei Wiederholungseinheiten

Coil-rod-coil-Blockcopolymere **19₂a** mit reinem Styrol-Segment**PMDETA als Ligand**

74₂a(PMDETA), *Methode A* Initiator **25₂** (72 mg, 0.075 mmol), Styrol (860 μ L, 7.497 mmol), CuBr (11 mg, 0.075 mmol), PMDETA (17 μ L, 0.082 mmol), Toluol (1 mL). Zusätzlich wurde ein OPPE-Standard zur Umsatzbestimmung zugesetzt. Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 354 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 12730$ ($DP_n = 113$). GPC: $M_n = 13170$ (RI), 12280 (UV); $M_w = 14330$ (RI), 13880 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.13 (UV).

74₂a(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (718 μ L, 6.25 mmol), CuBr₂ (1.4 mg, 0.006 mmol), PMDETA (1.3 μ L, 0.006 mmol), Sn(EH)₂ (2.1 μ L, 0.006 mmol), Toluol (1 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 147 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 7630$ ($DP_n = 64$). GPC: $M_n = 6290$ (RI), 5700 (UV); $M_w = 7290$ (RI), 6690 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.17 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂a**(PMDETA) TIPS-geschütztes Polymer **74₂a**(PMDETA) (70 mg, 0.005 mmol), *n*-Bu₄NF (60 μ L, 0.06 mmol), THF (5 mL). Reaktionszeit 5 min. Produkt: 62 mg farbloser Feststoff. GPC: $M_n = 12790$ (RI), 12040 (UV); $M_w = 13990$ (RI), 13630 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.13 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂a**(PMDETA, AGET) -TIPS geschütztes Polymer **74₂a**(PMDETA, AGET) (80 mg, 0.010 mmol), *n*-Bu₄NF (86 μ L, 0.086 mmol), THF (5.4 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 81 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 5950$ (RI), 5340 (UV); $M_w = 6890$ (RI), 6350 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.19 (UV).

coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂a**(PMDETA) Alkynyl-Polymer **76₂a**(PMDETA) (51 mg, 0.004 mmol), THF (3 mL), Piperidin (50 μ L), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (1 mg, 0.001 mmol), CuI (0.5 mg, 0.003 mmol). Reaktionszeit 18 h. Ausbeute: 13 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 27630$ (RI), 27290 (UV); $M_w = 33060$ (RI), 32960 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.21 (UV).

coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂a**(PMDETA, AGET) Alkynyl-Polymer **76₂a**(PMDETA, AGET) (76 mg, 0.0013 mmol), THF (4 mL), Piperidin (30 μ L), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.8 mg, 0.0011 mmol), CuI (0.5 mg, 0.0026 mmol). Reaktionszeit 21 h. Ausbeute: 67 mg gelblicher Feststoff. GPC: $M_n = 12720$ (RI), 12280 (UV); $M_w = 15340$ (RI), 14850 (UV); PDI = 1.21 (RI), 1.21 (UV).

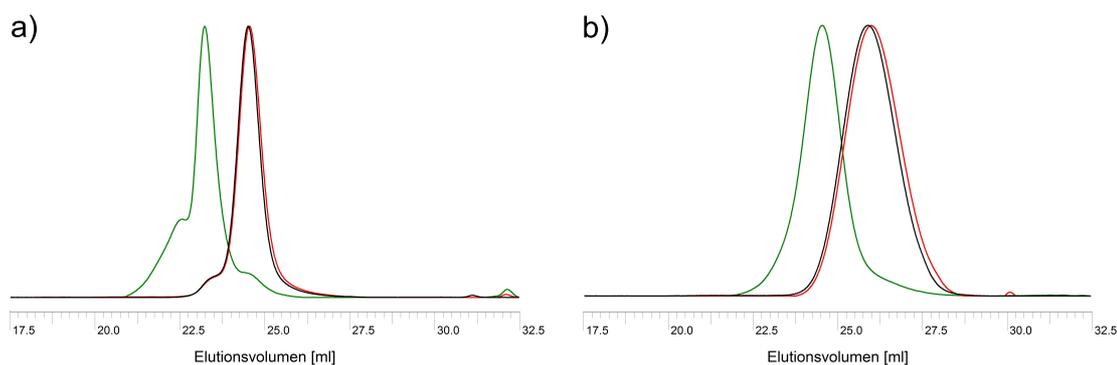


Abb. 8.7: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂a**(PMDETA) und **19₂a**(PMDETA, AGET) mit den zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₂a**(PMDETA), — **76₂a**(PMDETA), — **19₂a**(PMDETA). b) Farbkodierung: — **74₂a**(PMDETA, AGET), — **76₂a**(PMDETA, AGET), — **19₂a**(PMDETA, AGET).

Me₆TREN als Ligand

74₂a(Me₆TREN), *Methode A* Initiator **25₂** (60 mg, 0.0625 mmol), Styrol (718 μ L, 6.248 mmol), CuBr (8.8 mg, 0.0625 mmol), Me₆TREN (33 μ L, 0.1250 mmol), Toluol (1.0 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 174 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 21060$ ($DP_n = 193$). GPC: $M_n = 31390$ (RI), 29050 (UV); $M_w = 39600$ (RI), 37240 (UV); PDI = 1.26 (RI), 1.28 (UV).

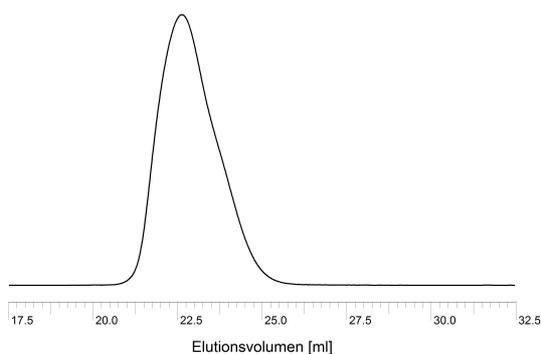


Abb. 8.8: GPC-Elugramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymers **74₂a**(Me₆TREN). Die Bedingungen, unter denen das Polymer hergestellt wurde, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

Bipyridin als Ligand

74_{2a}(Bipy), Methode C Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (715 μ L, 6.25 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.063 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.063 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h.

74_{2a} Polymer A (Bipy) Ausbeute: 298 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 6170$ ($DP_n = 50$). GPC: $M_n = 6640$ (RI), 5990 (UV); $M_w = 7680$ (RI), 7130 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.19 (UV).

74_{2a} Polymer B (Bipy) Ausbeute: 377 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 8150$ ($DP_n = 69$). GPC: $M_n = 8420$ (RI), 7440 (UV); $M_w = 9650$ (RI), 8990 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.21 (UV).

Alkynyl-Polymer **76_{2a} Polymer A** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74_{2a} Polymer A** (Bipy) (100 mg, 0.015 mmol), *n*-Bu₄NF (22.7 μ L, 0.023 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 104 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 5990$ (RI), 5570 (UV); $M_w = 7370$ (RI), 6700 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.20 (UV).

Alkynyl-Polymer **76_{2a} Polymer B** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74_{2a} Polymer B** (Bipy) (100 mg, 0.012 mmol), *n*-Bu₄NF (17.9 μ L, 0.018 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 103 mg farbloser Schaum. GPC: $M_n = 7880$ (RI), 7030 (UV); $M_w = 9190$ (RI), 8590 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.22 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_{2a} Polymer A** (Bipy) Alkynyl-Polymer **76_{2a}(Bipy)** (100 mg, 0.017 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.533 mg, 0.002 mmol), CuI (0.675 mg, 0.004 mmol), PPh₃ (1.795 mg, 0.007 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 54 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 12970$ (RI), 12700 (UV); $M_w = 15250$ (RI), 14840 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.17 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_{2a} Polymer B** (Bipy) Alkynyl-Polymer **76_{2a}(Bipy)** (100 mg, 0.013 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.166 mg, 0.001 mmol), CuI (0.487 mg, 0.003 mmol), PPh₃ (1.347 mg, 0.005 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 62 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 15730$ (RI), 15730 (UV); $M_w = 18780$ (RI), 18440 (UV); PDI = 1.19 (RI), 1.17 (UV).

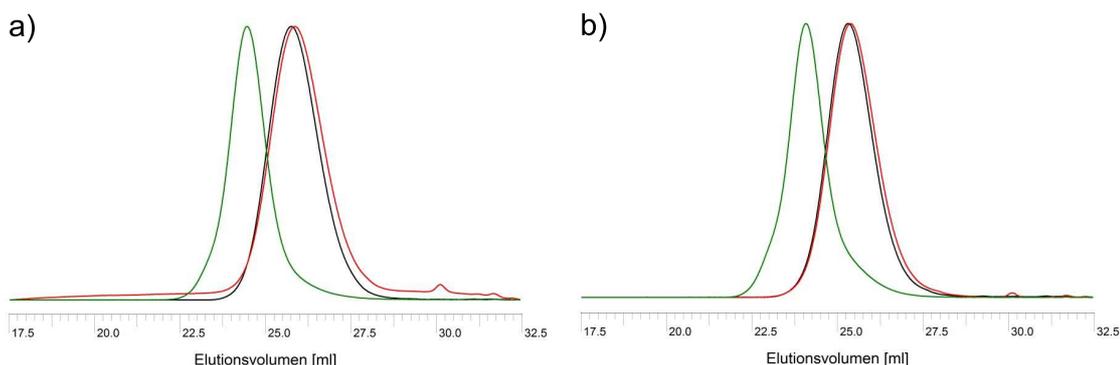


Abb. 8.9: GPC-Eluogramme (RI-Detektion) zweier coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂a**(Bipy) und der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Polymer A; b) Polymer B. Farbkodierung: — **74₂a**(Bipy), — **76₂a**(Bipy), — **19₂a**(Bipy).

Coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂b**

PMDETA als Ligand

74₂b(30)(PMDETA), *Methode C* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (502 μ L, 4.373 mmol), Methylester-Monomer **22** (360 mg, 1.892 mmol), CuBr (8.9 mg, 0.062 mmol), PMDETA (13 μ L, 0.062 mmol), Toluol (1 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 308 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 10370$ ($DP_n = 73$, 29% Einbau). GPC: $M_n = 14570$ (RI), 13980 (UV); $M_w = 15850$ (RI), 15480 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.11 (UV).

74₂b(25)(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (540 μ L, 4.686 mmol), Methylester-Monomer **22** (297 mg, 1.562 mmol), CuBr₂ (1.4 mg, 0.006 mmol), PMDETA (1.3 μ L, 0.006 mmol), Sn(EH)₂ (2.1 μ L, 0.006 mmol), Toluol (1 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 94 mg farbloser Feststoff. GPC: $M_n = 16700$ (RI), 15600 (UV); $M_w = 20650$ (RI), 19410 (UV); PDI = 1.24 (RI), 1.24 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂b(30)**(PMDETA) TIPS-geschütztes Polymer **74₂b(30)**(PMDETA) (100 mg, 0.007 mmol), *n*-Bu₄NF (86 μ L, 0.086 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 5 min. Rohprodukt: 96 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 14040$ (RI), 13480 (UV); $M_w = 15340$ (RI), 15010 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.11 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂b(30)**(PMDETA) Alkynyl-Polymer **76₂b(30)**(PMDETA) (100 mg, 0.007 mmol), THF (8 mL), Piperidin (30 μ L), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.6 mg, 0.0009 mmol), CuI (0.4 mg, 0.0021 mmol). Reaktionszeit 1 d. Ausbeute: 71 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 28020$ (RI), 28530 (UV); $M_w = 37860$ (RI), 37620 (UV); PDI = 1.35 (RI), 1.32 (UV).

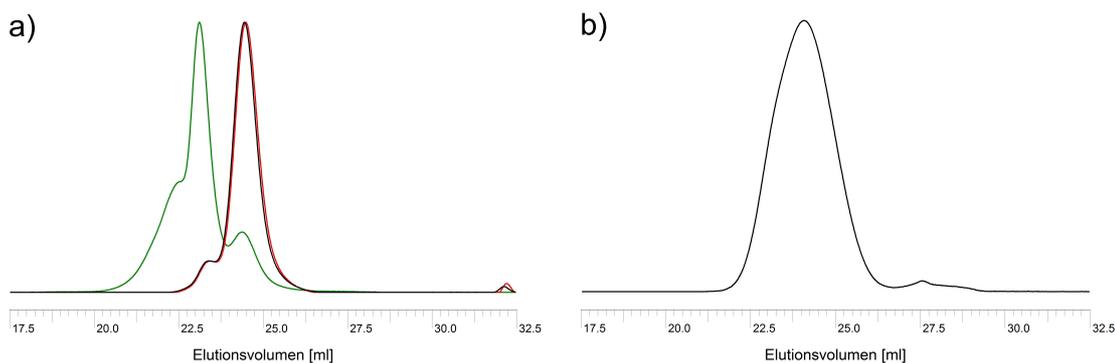


Abb. 8.10: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymers **19₂b(30)**(PMDETA) und des rod-coil-Blockcopolymers **74₂b(25)**(PMDETA, AGET) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₂b(30)**(PMDETA), — **76₂b(30)**(PMDETA), — **19₂b(30)**(PMDETA). b) Farbkodierung: — **74₂b(25)**(PMDETA, AGET).

Bipyridin als Ligand

74₂b(25)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (536 μ L, 4.69 mmol), Methylester-Monomer **22** (297 mg, 1.56 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.062 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.063 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 409 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 6660$ ($DP_n = 44$, 30% Einbau). GPC: $M_n = 8620$ (RI), 7280 (UV); $M_w = 9890$ (RI), 9060 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.25 (UV).

74₂b(50)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (355 μ L, 3.10 mmol), Methylester-Monomer **22** (598 mg, 3.14 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.062 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.062 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 154 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 7610$ ($DP_n = 44$, 55% Einbau). GPC: $M_n = 9970$ (RI), 9590 (UV); $M_w = 10830$ (RI), 10450 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.09 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂b(25)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₂b(25)**(Bipy) (100 mg, 0.012 mmol), *n*-Bu₄NF (17.4 μ L, 0.017 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 97 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 8390$ (RI), 7130 (UV); $M_w = 9640$ (RI), 8860 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.24 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂b(50)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₂b(50)**(Bipy) (100 mg, 0.010 mmol), *n*-Bu₄NF (15.0 μ L, 0.015 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 96 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 9830$ (RI), 9530 (UV); $M_w = 10620$ (RI), 10270 (UV); PDI = 1.08 (RI), 1.08 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂b(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₂b(25)**(Bipy) (96 mg, 0.011 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.106 mg, 0.001 mmol und 1.115 mg, 0.001 mmol), CuI (0.449 mg, 0.002 mmol und 0.505 mg, 0.003 mmol), PPh₃ (1.442 mg, 0.005 mmol und 1.460 mg, 0.006 mmol), Reaktionszeit 2x 3 d. Ausbeute: 97 mg brauner Schaum. GPC: M_n = 13890 (RI), 13060 (UV); M_w = 17360 (RI), 16940 (UV); PDI = 1.25 (RI), 1.30 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂b(50)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₂b(25)**(Bipy) (98 mg, 0.011 mmol), THF (10 mL), Piperidin (250 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.025 mg, 0.0011 mmol), CuI (0.444 mg, 0.0023 mmol), PPh₃ (1.194 mg, 0.0046 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 88 mg gelber Film. GPC: M_n = 13580 (RI), 13520 (UV); M_w = 16530 (RI), 16460 (UV); PDI = 1.22 (RI), 1.22 (UV).

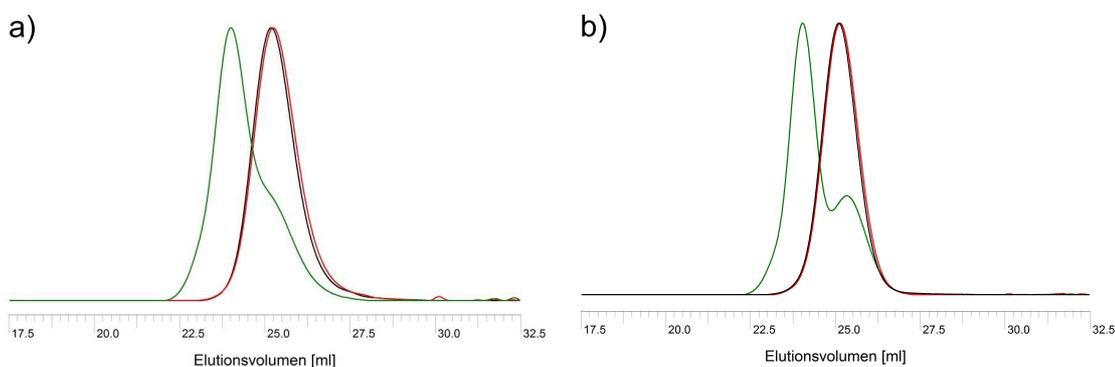


Abb. 8.11: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂b(25)**(Bipy) und **19₂b(50)**(Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₂b(25)**(Bipy), — **76₂b(25)**(Bipy), — **19₂b(25)**(Bipy). b) Farbkodierung: — **74₂b(50)**(Bipy), — **76₂b(50)**(Bipy), — **19₂b(50)**(Bipy).

Coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₂c**

PMDETA als Ligand

74₂c(30)(PMDETA), *Methode C* Initiator **25₂** (59 mg, 0.062 mmol), Styrol (503 μ L, 4.373 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (434 mg, 1.868 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.063 mmol), PMDETA (13 μ L, 0.062 mmol), Toluol (1 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 391 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 11150 (DP_n = 72, 29% Einbau). GPC: M_n = 14210 (RI), 13850 (UV); M_w = 15240 (RI), 14990 (UV); PDI = 1.07 (RI), 1.08 (UV).

74₂c(25)(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (540 μ L, 4.686 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (368 mg, 1.584 mmol), CuBr₂ (1.4 mg, 0.0062 mmol), PMDETA (1.3 μ L, 0.0062 mmol), Sn(EH)₂ (2.1 μ L, 0.0062 mmol), Toluol (1 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 482 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 9860 (DP_n = 67, 22% Einbau). GPC: M_n = 23020 (RI), 21550 (UV); M_w = 29580 (RI), 28230 (UV); PDI = 1.29 (RI), 1.31 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂b(30)**(PMDETA) TIPS-geschütztes Polymer **74₂b(30)**(PMDETA) (100 mg, 0.007 mmol), *n*-Bu₄NF (86 μ L, 0.086 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 114 mg farbloser Film. GPC: M_n = 14240 (RI), 13850 (UV); M_w = 15310 (RI), 15030 (UV); PDI = 1.08 (RI), 1.09 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂b(30)**(PMDETA) Alkynyl-Polymer **76₂b(30)**(PMDETA) (112 mg, 0.008 mmol), THF (8 mL), Piperidin (30 μ L), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.5 mg, 0.007 mmol), CuI (0.3 mg, 0.0016 mmol). Reaktionszeit 1 d. Ausbeute: 74 mg beiger Feststoff. GPC: M_n = 27340 (RI), 27950 (UV); M_w = 35200 (RI), 35530 (UV); PDI = 1.29 (RI), 1.27 (UV).

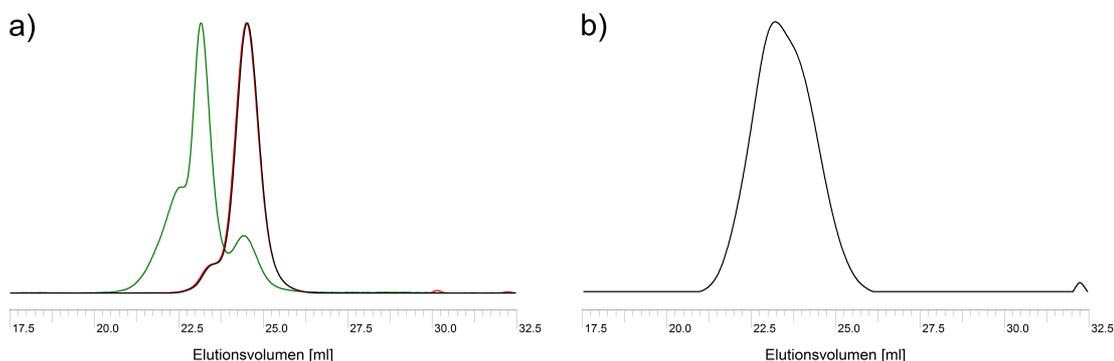


Abb. 8.12: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymers **19₂c(30)**(PMDETA) und des rod-coil-Blockcopolymers **74₂c(25)**(PMDETA, AGET) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₂c(30)**(PMDETA), — **74₂c(30)**(PMDETA), — **19₂c(30)**(PMDETA). b) Farbkodierung: — **74₂c(25)**(PMDETA, AGET).

Bipyridin als Ligand

74₂c(25)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (536 μ L, 4.69 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (350 mg, 1.51 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.062 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.063 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 352 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 4460 (DP_n = 27, 30% Einbau). GPC: M_n = 8150 (RI), 6870 (UV); M_w = 9510 (RI), 8680 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.26 (UV).

74₂c(50)(Bipy), *Methode C* Initiator **25₂** (60 mg, 0.062 mmol), Styrol (355 μ L, 3.10 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (721 mg, 3.10 mmol), CuBr (9.0 mg, 0.062 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.062 mmol), Toluol (1.287 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 96 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 7690$ ($DP_n = 40$, 50% Einbau). GPC: $M_n = 9600$ (RI), 8890 (UV); $M_w = 10930$ (RI), 10320 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.16 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂c(25)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₂c(25)**(Bipy) (100 mg, 0.012 mmol), *n*-Bu₄NF (18.1 μ L, 0.018 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 106 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 7970$ (RI), 7140 (UV); $M_w = 9260$ (RI), 8590 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.20 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₂c(50)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₂c(50)**(Bipy) (85 mg, 0.009 mmol), *n*-Bu₄NF (13.1 μ L, 0.013 mmol), THF (6 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 82 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 9230$ (RI), 8750 (UV); $M_w = 10300$ (RI), 9780 (UV); PDI = 1.12 (RI), 1.12 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂c(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₂c(25)**(Bipy) (100 mg, 0.013 mmol), THF (10 mL), Piperidin (120 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.34 mg, 0.0015 mmol), Cul (0.58 mg, 0.0030 mmol), PPh₃ (1.51 mg, 0.0058 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 102 mg bräunlicher Film. GPC: $M_n = 15590$ (RI), 14400 (UV); $M_w = 18410$ (RI), 17610 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.22 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂c(50)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76₂c(50)**(Bipy) (81 mg, 0.009 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (0.909 mg, 0.0010 mmol), Cul (0.453 mg, 0.0023 mmol), PPh₃ (1.073 mg, 0.0041 mmol), Reaktionszeit 3x 3 d (Aufarbeitung + Neuzugabe der Reagenzien). Ausbeute: 74 mg hellbrauner Film. GPC: $M_n = 14380$ (RI), 13630 (UV); $M_w = 17750$ (RI), 17300 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.27 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₂e(25)**(Bipy) mit freien COOH-Gruppen. Blockcopolymer **19₂c(25)**(Bipy) (100 mg, 0.0064 mmol), TFA (3 mL), CH₂Cl₂ (3 mL). Ausbeute: 67 mg beiger Feststoff. GPC: $M_n = 9390$ (RI), 11470 (UV); $M_w = 17830$ (RI), 19900 (UV); PDI = 1.90 (RI), 1.74 (UV).

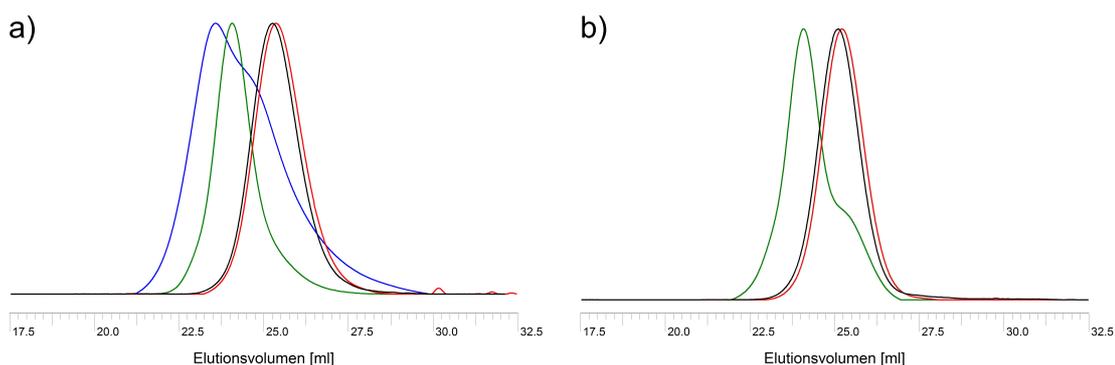


Abb. 8.13: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymere **19₂c(25)**(Bipy), **19₂e(25)**(Bipy) (UV-Detektion, 254 nm) und **19₂c(50)**(Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₂c(25)**(Bipy), — **76₂c(25)**(Bipy), — **19₂c(25)**(Bipy), — **19₂e(25)**(Bipy). b) Farbkodierung: — **74₂c(50)**(Bipy), — **76₂c(50)**(Bipy), — **19₂c(50)**(Bipy).

Rod-coil-Blockcopolymer **74₂bc(12.5/12.5)**(Bipy)

74₂bc(12.5/12.5)(Bipy) Initiator **25₂** (58 mg, 0.060 mmol), Styrol (540 μ L, 4.69 mmol), Methylester-Monomer **22** (149 mg, 0.78 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (184 mg, 0.79 mmol), CuBr (8.9 mg, 0.062 mmol), 2,2'-Bipyridin (29 mg, 0.186 mmol), Anisol (6.8 μ L, 0.063 mmol), Toluol (1.00 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 234 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 12310$ ($DP_n = 88$, 9% Einbau Methylester, 13% *tert*-Butylester). GPC: $M_n = 20690$ (RI), 19750 (UV); $M_w = 23290$ (RI), 22530 (UV); PDI = 1.13 (RI), 1.14 (UV).

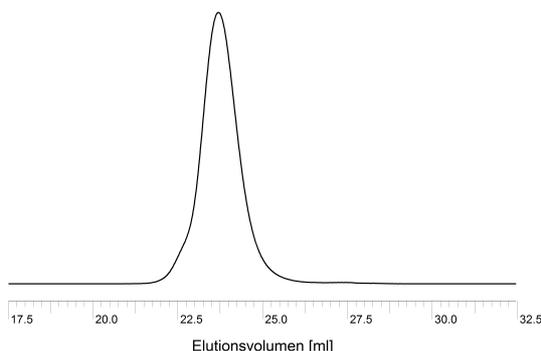


Abb. 8.14: GPC-Elugramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymeren **74₂bc(12.5/12.5)**(Bipy) mit zwei unterschiedlichen polaren Gruppen. Die Bedingungen, unter denen das Polymer hergestellt wurde, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

8.11.3 All-OPPE-Blockcopolymer mit vier Wiederholungseinheiten

Coil-rod-coil-Blockcopolymer 19₄a mit reinem Styrol-Segment**PMDETA als Ligand**

74₄a(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **25₄** (60 mg, 0.040 mmol), Styrol (462 μ L, 4.007 mmol), CuBr₂ (0.9 mg, 0.004 mmol), PMDETA (0.9 μ L, 0.004 mmol), Sn(EH)₂ (1.4 μ L, 0.004 mmol), Toluol (0.724 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 94 mg farbloser Feststoff. GPC: M_n = 4490 (RI), 4060 (UV); M_w = 5410 (RI), 4730 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.17 (UV).

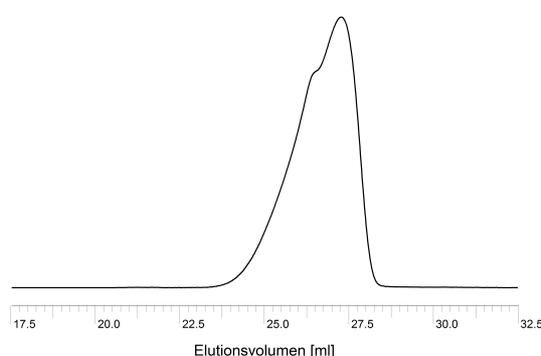


Abb. 8.15: GPC-Eluogramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymers **74₄a**(PMDETA, AGET). Die Bedingungen, unter denen das Polymer hergestellt wurde, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

Bipyridin als Ligand

74₄a(Bipy), *Methode B* Initiator **25₄** (60 mg, 0.040 mmol), Styrol (461 μ L, 4.03 mmol), CuBr (5.7 mg, 0.040 mmol), 2,2'-Bipyridin (19 mg, 0.122 mmol), Anisol (4.4 μ L, 0.040 mmol), Toluol (860 μ L). Reaktionszeit 22 h.

74₄a Polymer A (Bipy) Ausbeute: 226 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 6180 (DP_n = 45). GPC: M_n = 8000 (RI), 7330 (UV); M_w = 9060 (RI), 8440 (UV); PDI = 1.13 (RI), 1.15 (UV).

74₄a Polymer B (Bipy) Ausbeute: 216 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 7230 (DP_n = 55). GPC: M_n = 8270 (RI), 7560 (UV); M_w = 9450 (RI), 8810 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.17 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₄a Polymer B** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74₄a Polymer B** (Bipy) (93 mg, 0.011 mmol), *n*-Bu₄NF (16.9 μ L, 0.017 mmol), THF (6.5 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 94 mg gelblicher Film. GPC: M_n = 8180 (RI), 7550 (UV); M_w = 9350 (RI), 8660 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.15 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_{4a}**, **Polymer B** (Bipy) Alkynyl-Polymer **76_{4a}** **Polymer B** (Bipy) (93 mg, 0.011 mmol), THF (6.5 mL), Piperidin (97 μ L), Pd₂(dba)₃ (1.088 mg, 0.0012 mmol), CuI (0.513 mg, 0.0027 mmol), PPh₃ (1.271 mg, 0.0048 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 91 mg gelber Film. GPC: M_n = 17800 (RI), 17460 (UV); M_w = 20330 (RI), 19870 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.14 (UV).

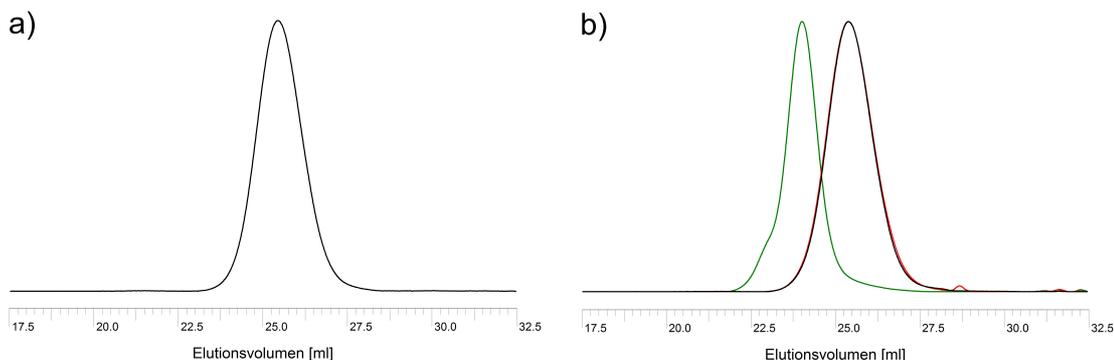


Abb. 8.16: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymers **74_{2a}** **Polymer A** (Bipy) und des coil-rod-coil-Blockcopolymers **19_{2a}** **Polymer B** (Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74_{2a}** **Polymer A** (Bipy); b) Farbkodierung: — **74_{2a}** **Polymer B** (Bipy), — **76_{2a}** **Polymer B** (Bipy), — **19_{2a}** **Polymer B** (Bipy).

Coil-rod-coil-Blockcopolymere **19_{4b}**

74_{4b(25)}(Bipy), *Methode B* Initiator **25₄** (58 mg, 0.039 mmol), Styrol (344 μ L, 3.01 mmol), Methylester-Monomer **22** (191 mg, 1.00 mmol), CuBr (5.7 mg, 0.040 mmol), 2,2'-Bipyridin (19 mg, 0.122 mmol), Anisol (4.4 μ L, 0.040 mmol), Toluol (0.850 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 77 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: M_n = 8740 (DP_n = 58, 24% Einbau). GPC: M_n = 10790 (RI), 10380 (UV); M_w = 11740 (RI), 11340 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.09 (UV).

Alkynyl-Polymer **76_{4b(25)}**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **74_{4b(25)}**(Bipy) (67 mg, 0.006 mmol), *n*-Bu₄NF (9.3 μ L, 0.009 mmol), THF (5 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 69 mg farbloser Film. GPC: M_n = 10110 (RI), 9710 (UV); M_w = 11010 (RI), 10650 (UV); PDI = 1.09 (RI), 1.10 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19_{4b(25)}**(Bipy) Alkynyl-Polymer **76_{4b(25)}**(Bipy) (67 mg, 0.007 mmol), THF (10 mL), Piperidin (150 μ L), Pd₂(dba)₃ (0.666 mg, 0.0007 mmol), CuI (0.288 mg, 0.0015 mmol), PPh₃ (0.951 mg, 0.0036 mmol), Reaktionszeit 2x 3 d (Aufarbeitung + Neuzugabe der Reagenzien). Ausbeute: 65 mg gelber Feststoff. GPC: M_n = 19330 (RI), 19980 (UV); M_w = 23750 (RI), 23760 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.19 (UV).

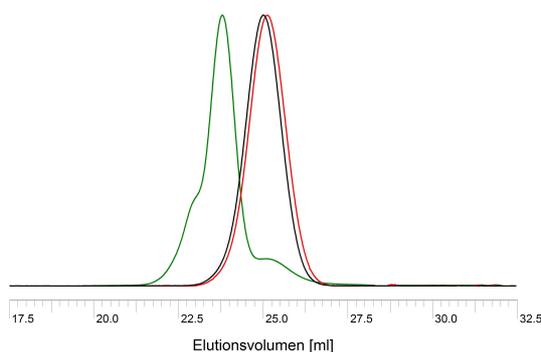


Abb. 8.17: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₄b(25)(Bipy)** sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Farbkodierung: — **74₄b(25)(Bipy)**, — **76₄b(25)(Bipy)**, — **19₄b(25)(Bipy)**.

Coil-rod-coil-Blockcopolymere **19₄c**

74₄c(25)(Bipy), *Methode B* Initiator **25₄** (60 mg, 0.040 mmol), Styrol (343 μ L, 3.00 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (236 mg, 1.02 mmol), CuBr (5.7 mg, 0.040 mmol), 2,2'-Bipyridin (19 mg, 0.122 mmol), Anisol (4.4 μ L, 0.040 mmol), Toluol (0.860 mL). Reaktionszeit 22 h. Rohausbeute: 82 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 9120$ ($DP_n = 56$, 25% Einbau). GPC: $M_n = 11660$ (RI), 11170 (UV); $M_w = 12880$ (RI), 12400 (UV); PDI = 1.10 (RI), 1.11 (UV).

74₄c(50)(Bipy), *Methode B* Initiator **25₄** (60 mg, 0.040 mmol), Styrol (229 μ L, 2.00 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (468 mg, 2.01 mmol), CuBr (5.7 mg, 0.040 mmol), 2,2'-Bipyridin (19 mg, 0.122 mmol), Anisol (4.4 μ L, 0.040 mmol), Toluol (0.850 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 48 mg gelblicher Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 8040$ ($DP_n = 37$, 57% Einbau). GPC: $M_n = 10050$ (RI), 9450 (UV); $M_w = 11100$ (RI), 10520 (UV); PDI = 1.10 (RI), 1.11 (UV).

Alkynyl-Polymer **76₄c(50)(Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **74₄c(50)(Bipy)** (37 mg, 0.004 mmol), *n*-Bu₄NF (5.6 μ L, 0.006 mmol), THF (3 mL). Reaktionszeit 1 min (Prozedur 2x durchgeführt und Polymer aus MeOH gefällt). Produkt: 21 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 10010$ (RI), 9470 (UV); $M_w = 11010$ (RI), 10460 (UV); PDI = 1.10 (RI), 1.10 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **19₄c(50)(Bipy)** Alkynyl-Polymer **76₄c(50)(Bipy)** (21 mg, 0.0021 mmol), THF (3 mL), Piperidin (100 μ L), Pd₂(dba)₃ (0.397 mg, 0.0004 mmol), CuI (0.190 mg, 0.0030 mmol), PPh₃ (0.519 mg, 0.0020 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 26 mg gelber Film. GPC: $M_n = 17030$ (RI), 16860 (UV); $M_w = 20970$ (RI), 20930 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.24 (UV).

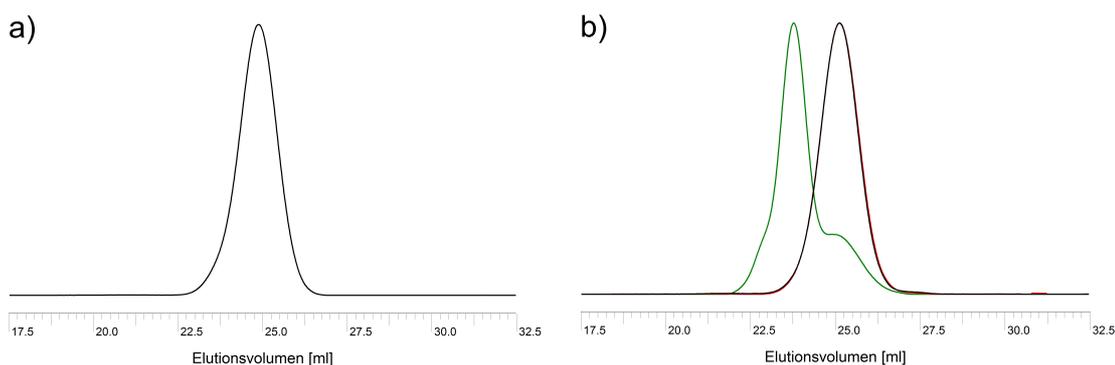


Abb. 8.18: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymeren **74₄c(25)**(Bipy) und des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **19₄c(50)**(Bipy) mit dazugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **74₄c(25)**(Bipy); b) Farbkodierung: — **74₄c(50)**(Bipy), — **76₄c(50)**(Bipy), — **19₄c(50)**(Bipy).

8.12 Polymere auf *alt*-OPPE Basis

8.12.1 *Alt*-OPPE-Blockcopolymere mit einer Wiederholungseinheit

Coil-rod-coil-Blockcopolymere **21₁a** mit reinem Styrol-Segment

PMDETA als Ligand

75₁a(PMDETA), *Methode A* Initiator **27₁** (60 mg, 0.056 mmol), Styrol (640 μ L, 5.557 mmol), CuBr (7.9 mg, 0.0552 mmol), PMDETA (11.6 μ L, 0.0556 mmol), Toluol (1.0 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 146 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 8890$ ($DP_n = 75$). GPC: $M_n = 9540$ (RI), 9390 (UV); $M_w = 10180$ (RI), 10070 (UV); PDI = 1.07 (RI), 1.07 (UV). Anschließend Trennung mittels präparativer GPC. Ausbeute 25 mg farbloser Feststoff. GPC: $M_n = 8930$ (RI), 8640 (UV); $M_w = 9330$ (RI), 9110 (UV); PDI = 1.04 (RI), 1.05 (UV).

75₁a(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **27₁** (60 mg, 0.056 mmol), Styrol (640 μ L, 5.557 mmol), CuBr₂ (1.2 mg, 0.0056 mmol), PMDETA (1.2 μ L, 0.0056 mmol), Sn(EH)₂ (1.9 μ L, 0.0056 mmol), Toluol (1 mL), Anisol (6 μ L, 0.0556 mmol). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 94 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 4930$ ($DP_n = 37$). GPC: $M_n = 4650$ (RI), 4210 (UV); $M_w = 5300$ (RI), 4860 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.15 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁a**(PMDETA) TIPS-geschütztes Polymer **75₁a**(PMDETA) (25 mg, 0.0028 mmol), *n*-Bu₄NF (21.5 μL, 0.0215 mmol), THF (2.5 mL). Reaktionszeit 1 min. Ausbeute: 23 mg farbloser Feststoff. GPC: M_n = 8470 (RI), 8210 (UV); M_w = 8900 (RI), 8710 (UV); PDI = 1.05 (RI), 1.06 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁a**(PMDETA, AGET) TIPS-geschütztes Polymer **75₁a**(PMDETA, AGET) (65 mg, 0.014 mmol), *n*-Bu₄NF (70 μL, 0.070 mmol), THF (4.5 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 66 mg farbloser Film. GPC: M_n = 4390 (RI), 3950 (UV); M_w = 5070 (RI), 4620 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.17 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₁a**(PMDETA) Alkynyl-Polymer **77₁a**(PMDETA) (20 mg, 0.0024 mmol), Toluol (3 mL), ⁱPr₂NH (2 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.3 mg, 0.0003 mmol), CuI (0.4 mg, 0.0021 mmol). Reaktionszeit 1 d. Ausbeute: 20 mg gelblicher Film. GPC: M_n = 13020 (RI), 13270 (UV); M_w = 15960 (RI), 16190 (UV); PDI = 1.23 (RI), 1.22 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₁a**(PMDETA, AGET) Alkynyl-Polymer **77₁a**(PMDETA, AGET) (63 mg, 0.014 mmol), Toluol (3.6 mL), ⁱPr₂NH (2.4 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.6 mg, 0.0052 mmol), CuI (0.6 mg, 0.0032 mmol). Reaktionszeit 5 d. Ausbeute: 32 mg gelblicher Feststoff. GPC: M_n = 10030 (RI), 9440 (UV); M_w = 11310 (RI), 10960 (UV); PDI = 1.13 (RI), 1.16 (UV).

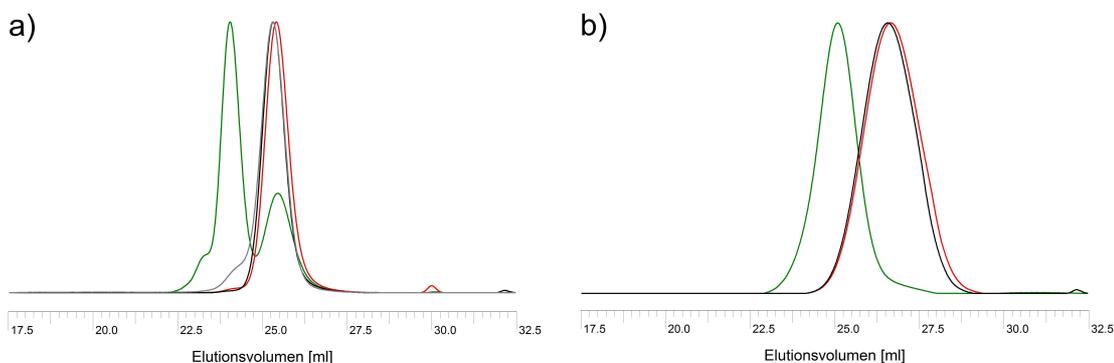


Abb. 8.19: GPC-Elugramme (RI-Detektion) der coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₁a**(PMDETA) und **21₁a**(PMDETA, AGET) mit den zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Farbkodierung: — **75₁a**(PMDETA), — **75₁a**(PMDETA) nach Trennung mittels präparativer GPC, — **77₂a**(PMDETA), — **21₁a**(PMDETA). b) Farbkodierung: — **75₁a**(PMDETA, AGET), — **77₂a**(PMDETA, AGET), — **21₁a**(PMDETA, AGET).

Bipyridin als Ligand

75₁a(Bipy), *Methode B* Initiator **27₁** (60 mg, 0.056 mmol), Styrol (640 μ L, 5.55 mmol), CuBr (7.9 mg, 0.056 mmol), 2,2'-Bipyridin (26 mg, 0.167 mmol), Anisol (6 μ L, 0.056 mmol), Toluol (Polymer A 1 mL; Polymer B 1.2 mL). Reaktionszeit 22 h.

75₁a Polymer A (Bipy) Ausbeute: 369 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 7330$ ($DP_n = 60$). GPC: $M_n = 10780$ (RI), 9490 (UV); $M_w = 12560$ (RI), 11780 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.24 (UV).

75₁a Polymer B (Bipy) Ausbeute: 251 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 5560$ ($DP_n = 43$). GPC: $M_n = 6090$ (RI), 5770 (UV); $M_w = 7110$ (RI), 6510 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.13 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁a Polymer A** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₁a Polymer A** (Bipy) (100 mg, 0.009 mmol), *n*-Bu₄NF (13.9 μ L, 0.014 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 101 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 10350$ (RI), 9090 (UV); $M_w = 12110$ (RI), 11410 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.25 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁a Polymer B** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₁a Polymer A** (Bipy) (100 mg, 0.016 mmol), *n*-Bu₄NF (24.6 μ L, 0.025 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 106 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 5800$ (RI), 5210 (UV); $M_w = 6790$ (RI), 6290 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.21 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₁a Polymer A** (Bipy) Alkynyl-Polymer **77₁a Polymer A** (Bipy) (100 mg, 0.010 mmol), Toluol (6 mL), ⁱPr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.37 mg, 0.0012 mmol), CuI (1.28 mg, 0.0067 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 80 mg beige-gelber Feststoff. GPC: $M_n = 20390$ (RI), 19780 (UV); $M_w = 25560$ (RI), 25250 (UV); PDI = 1.25 (RI), 1.28 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **20₁a Polymer A** (Bipy) Alkynyl-Polymer **77₁a Polymer B** (Bipy) (100 mg, 0.017 mmol), Toluol (6 mL), ⁱPr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.97 mg, 0.0017 mmol), CuI (2.05 mg, 0.011 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 77 mg beige-gelber Feststoff. GPC: $M_n = 12260$ (RI), 11910 (UV); $M_w = 14680$ (RI), 14380 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.21 (UV).

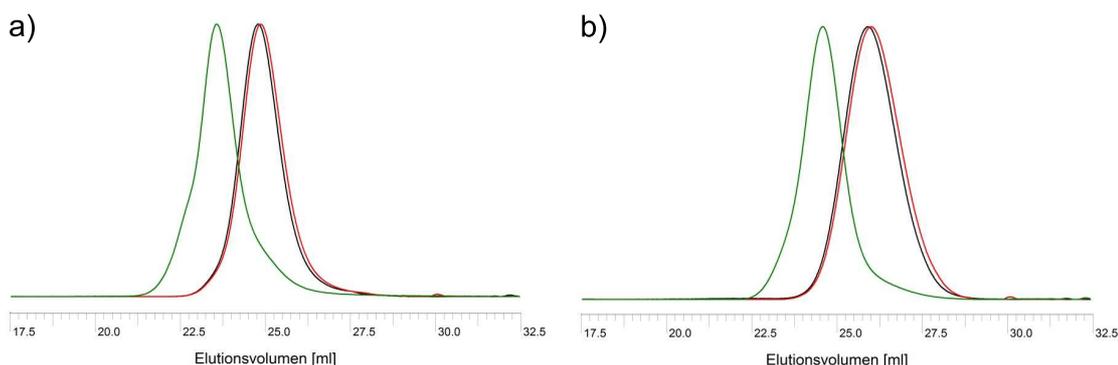


Abb. 8.20: GPC-Elugramme (RI-Detektion) zweier coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₁a**(Bipy) und der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Polymer A; b) Polymer B. Farbkodierung: — **75₁a**(Bipy), — **77₁a**(Bipy), — **21₁a**(Bipy).

Coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₁b**

PMDETA als Ligand

75₁b(30)(PMDETA), *Methode A* Initiator **27₁** (66 mg, 0.061 mmol), Styrol (492 μ L, 4.279 mmol), Methylester-Monomer **22** (349 mg, 1.834 mmol), CuBr (8.8 mg, 0.0611 mmol), PMDETA (12.7 μ L, 0.0611 mmol), Toluol (1.0 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 397 mg farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 17130$ ($DP_n = 126$, 27% Einbau). GPC: $M_n = 17650$ (RI), 16770 (UV); $M_w = 20060$ (RI), 19500 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.16 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁b(30)**(PMDETA) TIPS-geschütztes Polymer **75₁b(30)**(PMDETA) (100 mg, 0.0057 mmol), *n*-Bu₄NF (86 μ L, 0.086 mmol), THF (7.0 mL). Reaktionszeit 1 min. Produkt: 90 mg farbloser Feststoff. GPC: $M_n = 18060$ (RI), 17110 (UV); $M_w = 20510$ (RI), 19980 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.17 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₁b(30)**(PMDETA) Alkynyl-Polymer **77₁b(30)**(PMDETA) (90 mg, 0.005 mmol), Toluol (5 mL), $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (3 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.7 mg, 0.0006 mmol), CuI (0.6 mg, 0.0032 mmol). Reaktionszeit 1 d. Ausbeute: 73 mg hell-beiger Feststoff. GPC: $M_n = 28560$ (RI), 28780 (UV); $M_w = 40450$ (RI), 41140 (UV); PDI = 1.42 (RI), 1.43 (UV).

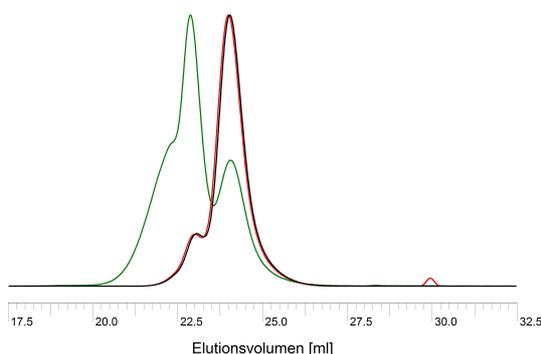


Abb. 8.21: GPC-Eluogramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymers **21₁b(30)**(PMDETA) und der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Farbkodierung: — **75₁b(30)**(PMDETA), — **77₁b(30)**(PMDETA), — **21₁b(30)**(PMDETA).

Bipyridin als Ligand

75₁b(25)(Bipy), *Methode B* Initiator **27₁** (60 mg, 0.056 mmol), Styrol (477 μ L, 4.17 mmol), Methylester-Monomer **22** (264 mg, 1.39 mmol), CuBr (8.0 mg, 0.056 mmol), 2,2'-Bipyridin (26 mg, 0.166 mmol), Anisol (6.0 μ L, 0.055 mmol), Toluol (1.145 mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 182 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 14290$ ($DP_n = 107$, 22% Einbau). GPC: $M_n = 11310$ (RI), 10810 (UV); $M_w = 12640$ (RI), 12210 (UV); PDI = 1.12 (RI), 1.13 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₁b(25)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₁b(25)**(Bipy) (100 mg, 0.009 mmol), *n*-Bu₄NF (13.3 μ L, 0.013 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 96 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 10670$ (RI), 10170 (UV); $M_w = 11910$ (RI), 11530 (UV); PDI = 1.12 (RI), 1.13 (UV).

Coil-rod-coil Blockcopolymer **21₁b(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **77₁b(25)** (95 mg, 0.009 mmol), Toluol (6 mL), *i*Pr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.115 mg, 0.001 mmol), CuI (1.087 mg, 0.006 mmol). Reaktionszeit 2x 3 d (Aufarbeitung und Neuzugabe der Reagenzien). Ausbeute: 106 mg gelber Feststoff. GPC: $M_n = 18730$ (RI), 18510 (UV); $M_w = 23320$ (RI), 23510 (UV); PDI = 1.25 (RI), 1.27 (UV).

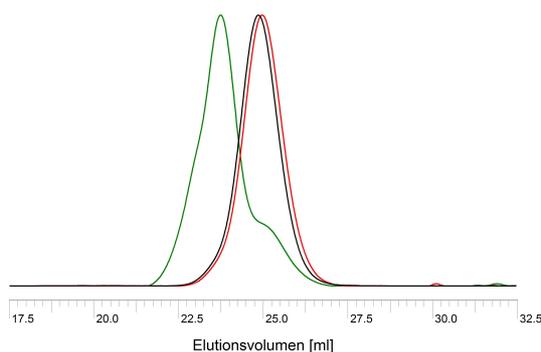


Abb. 8.22: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₁b(25)**(Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Farbkodierung: — **75₁b(25)**(Bipy), — **77₁b(25)**(Bipy), — **21₁b(25)**(Bipy).

Rod-coil-Blockcopolymer **75₁c**

75₁c(25)(Bipy), *Methode B* Initiator **27₁** (60 mg, 0.056 mmol), Styrol (480 μ L, 4.17 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (329 mg, 1.42 mmol), CuBr (7.9 mg, 0.056 mmol), 2,2'-Bipyridin (26 mg, 0.167 mmol), Anisol (6.0 μ L, 0.056 mmol), Toluol (750 μ L). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 120 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 6610$ ($DP_n = 39$, 23% Einbau). GPC: $M_n = 7110$ (RI), 5980 (UV); $M_w = 8530$ (RI), 7610 (UV); PDI = 1.20 (RI), 1.27 (UV).

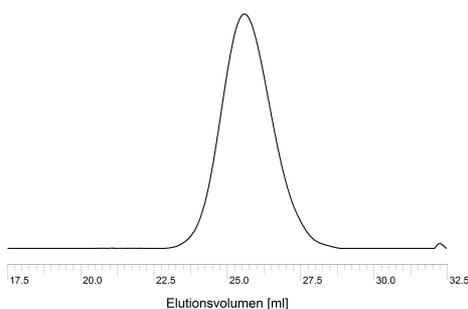


Abb. 8.23: GPC-Elugramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymeren **75₁c(25)**(Bipy). Die Bedingungen, unter denen das Polymer hergestellt wurde, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

8.12.2 Alt-OPPE-Blockcopolymere mit zwei Wiederholungseinheiten

Coil-rod-coil-Blockcopolymere **21₂a** mit reinem Styrol-Segment**PMDETA als Ligand**

75₁a(PMDETA, AGET), *Methode A* Initiator **27₂** (60 mg, 0.035 mmol), Styrol (400 μ L, 3.453 mmol), CuBr₂ (0.8 mg, 0.0035 mmol), PMDETA (0.7 μ L, 0.0035 mmol), Sn(EH)₂ (1.2 μ L, 0.0035 mmol), Toluol (400 μ L), Anisol (3.8 μ L, 0.0035 mmol). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 152 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 6530$ ($DP_n = 46$). GPC: $M_n = 7730$ (RI), 5970 (UV); $M_w = 11740$ (RI), 9080 (UV); PDI = 1.52 (RI), 1.52 (UV).

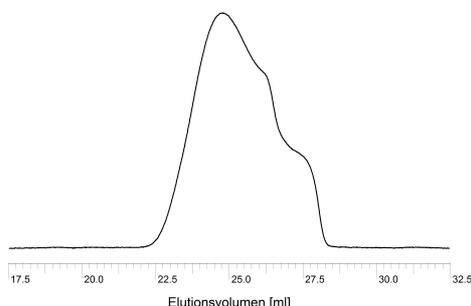


Abb. 8.24: GPC-Elugramm (RI-Detektion) des rod-coil-Blockcopolymeren **75₂a**(PMDETA, AGET). Die Bedingungen, unter denen das Polymer hergestellt wurde, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

Bipyridin als Ligand

75₂a(Bipy), *Methode B* Initiator **27₂** (60 mg, 0.035 mmol), Styrol (397 μ L, 3.45 mmol), CuBr (4.9 mg, 0.35 mmol), 2,2'-Bipyridin (16 mg, 0.104 mmol), Anisol (4 μ L, 0.035 mmol), Toluol (750 μ L). Reaktionszeit 22 h.

75₂a Polymer A (Bipy) Ausbeute: 212 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 9860$ ($DP_n = 78$). GPC: $M_n = 9200$ (RI), 8320 (UV); $M_w = 10510$ (RI), 9780 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.14 (UV).

75₂a Polymer B (Bipy) Ausbeute: 179 mg farbloser Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 7990$ ($DP_n = 60$). GPC: $M_n = 7510$ (RI), 6930 (UV); $M_w = 8610$ (RI), 8000 (UV); PDI = 1.15 (RI), 1.15 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₂a Polymer A** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₂a Polymer A** (Bipy) (103 mg, 0.011 mmol), *n*-Bu₄NF (16.8 μL, 0.017 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 109 mg hell-gelber Feststoff. GPC: M_n = 8840 (RI), 8060 (UV); M_w = 10210 (RI), 9460 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.17 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₂a Polymer B** (Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₂a Polymer B** (Bipy) (100 mg, 0.014 mmol), *n*-Bu₄NF (20.5 μL, 0.021 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 101 mg gelber Film. GPC: M_n = 7110 (RI), 6580 (UV); M_w = 8080 (RI), 7470 (UV); PDI = 1.14 (RI), 1.14 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₂a Polymer A** (Bipy) Alkynyl-Polymer **77₂a Polymer A** (Bipy) (108 mg, 0.012 mmol), Toluol (6 mL), *i*Pr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.420 mg, 0.0012 mmol), CuI (1.539 mg, 0.0081 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 85 mg gelber Feststoff. GPC: M_n = 19640 (RI), 19070 (UV); M_w = 22970 (RI), 22440 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.18 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₂a Polymer B** (Bipy) Alkynyl-Polymer **77₂a Polymer B** (Bipy) (100 mg, 0.014 mmol), Toluol (6 mL), *i*Pr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.739 mg, 0.0015 mmol), CuI (1.801 mg, 0.0095 mmol), Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 77 mg gelber Feststoff. GPC: M_n = 15710 (RI), 15380 (UV); M_w = 18220 (RI), 17780 (UV); PDI = 1.16 (RI), 1.16 (UV).

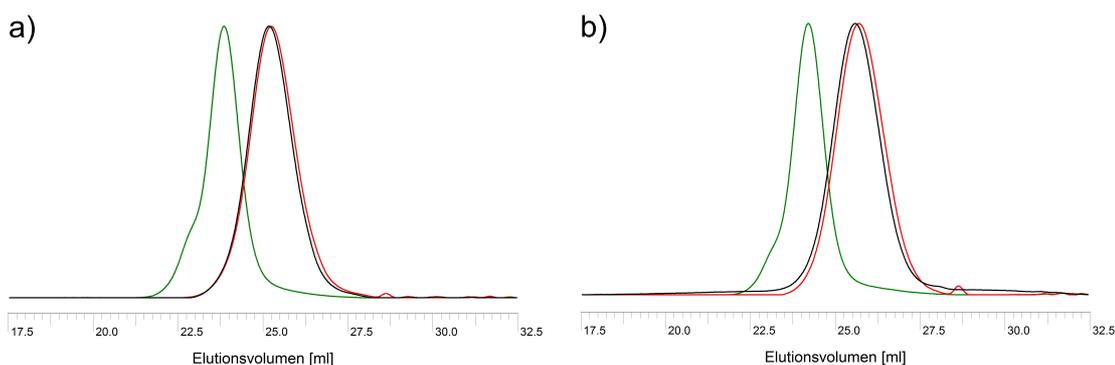


Abb. 8.25: GPC-Elugramme (RI-Detektion) zweier coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₂a**(Bipy) und der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. a) Polymer A; b) Polymer B. Farbkodierung: — **75₂a**(Bipy), — **77₂a**(Bipy), — **21₂a**(Bipy).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer 21₂b

75₂b(25)(Bipy) Initiator **27₂** (60 mg, 0.035 mmol), Styrol (296 μ L, 2.59 mmol), Methylester-Monomer **22** (164 mg, 0.86 mmol), CuBr (4.9 mg, 0.034 mmol), 2,2'-Bipyridin (16 mg, 0.102 mmol), Anisol (4.0 μ L, 0.037 mmol), Toluol (750 μ mL). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 112 mg gelblicher Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 11910$ ($DP_n = 82$, 23% Einbau). GPC: $M_n = 12320$ (RI), 11850 (UV); $M_w = 13700$ (RI), 13250 (UV); PDI = 1.11 (RI), 1.12 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₂b(25)(Bipy)** TIPS-geschütztes Polymer **75₂b(25)(Bipy)** (100 mg, 0.008 mmol), *n*-Bu₄NF (12.2 μ L, 0.012 mmol), THF (7 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 101 mg farbloser Film. GPC: $M_n = 11840$ (RI), 11360 (UV); $M_w = 13180$ (RI), 12780 (UV); PDI = 1.11 (RI), 1.12 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₂b(25)(Bipy)** Alkynyl-Polymer **77₂b(25)(Bipy)** (100 mg, 0.008 mmol), Toluol (6 mL), *i*Pr₂NH (4 mL), Pd(PPh₃)₄ (1.096 mg, 0.0009 mmol), CuI (1.264 mg, 0.0066 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 110 mg gelber Feststoff. GPC: $M_n = 26540$ (RI), 26040 (UV); $M_w = 31430$ (RI), 31440 (UV); PDI = 1.18 (RI), 1.21 (UV).

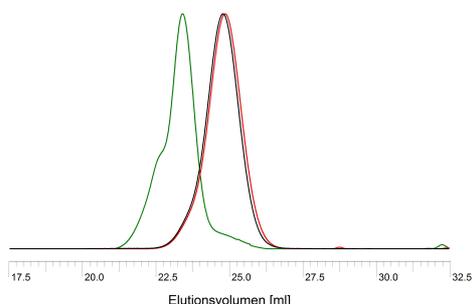


Abb. 8.26: GPC-Elugramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymeren **21₂b(25)(Bipy)** sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Farbkodierung: — **75₂b(25)(Bipy)**, — **77₂b(25)(Bipy)**, — **21₂b(25)(Bipy)**.

Coil-rod-coil-Blockcopolymer 21₂c

75₂c(25)(Bipy) Initiator **27₂** (60 mg, 0.035 mmol), Styrol (296 μ L, 2.59 mmol), *tert*-Butylester-Monomer **23** (201 mg, 0.86 mmol), CuBr (4.9 mg, 0.034 mmol), 2,2'-Bipyridin (16 mg, 0.102 mmol), Anisol (4.0 μ L, 0.037 mmol), Toluol (750 μ L). Reaktionszeit 22 h. Ausbeute: 35 mg gelblicher Feststoff. ¹H-NMR: $M_n = 8040$ ($DP_n = 47$, 23% Einbau). GPC: $M_n = 8490$ (RI), 8120 (UV); $M_w = 9400$ (RI), 9000 (UV); PDI = 1.11 (RI), 1.11 (UV).

Alkynyl-Polymer **77₂c(25)**(Bipy) TIPS-geschütztes Polymer **75₂c(25)** (25 mg, 0.003 mmol), *n*-Bu₄NF (4.4 μ L, 0.004 mmol), THF (2 mL). Reaktionszeit 1 min. Rohprodukt: 22 mg gelber Film. GPC: $M_n = 8400$ (RI), 8020 (UV); $M_w = 9290$ (RI), 8900 (UV); PDI = 1.11 (RI), 1.11 (UV).

Coil-rod-coil-Blockcopolymer **21₂c(25)**(Bipy) Alkynyl-Polymer **77₂c(25)**(Bipy) (21 mg, 0.0025 mmol), Toluol (1.5 mL), *i*Pr₂NH (1 mL), Pd(PPh₃)₄ (0.623 mg, 0.0005 mmol), Cul (0.661 mg, 0.0034 mmol). Reaktionszeit 3 d. Ausbeute: 27 mg gelber Film. GPC: $M_n = 17310$ (RI), 17090 (UV); $M_w = 20250$ (RI), 20030 (UV); PDI = 1.17 (RI), 1.17 (UV).

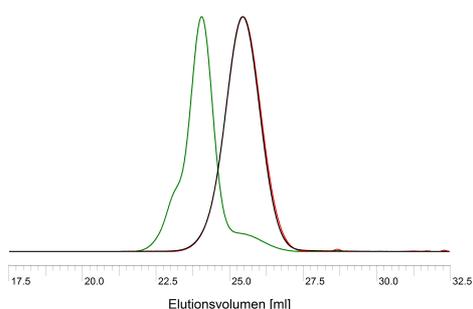


Abb. 8.27: GPC-Eluogramme (RI-Detektion) des coil-rod-coil-Blockcopolymers **21₂c(25)**(Bipy) sowie der zugehörigen Vorstufen. Die Bedingungen, unter denen die Polymere hergestellt wurden, sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen. Farbkodierung: — **75₂c(25)**(Bipy), — **77₂c(25)**(Bipy), — **21₂c(25)**(Bipy).

9 Anhang

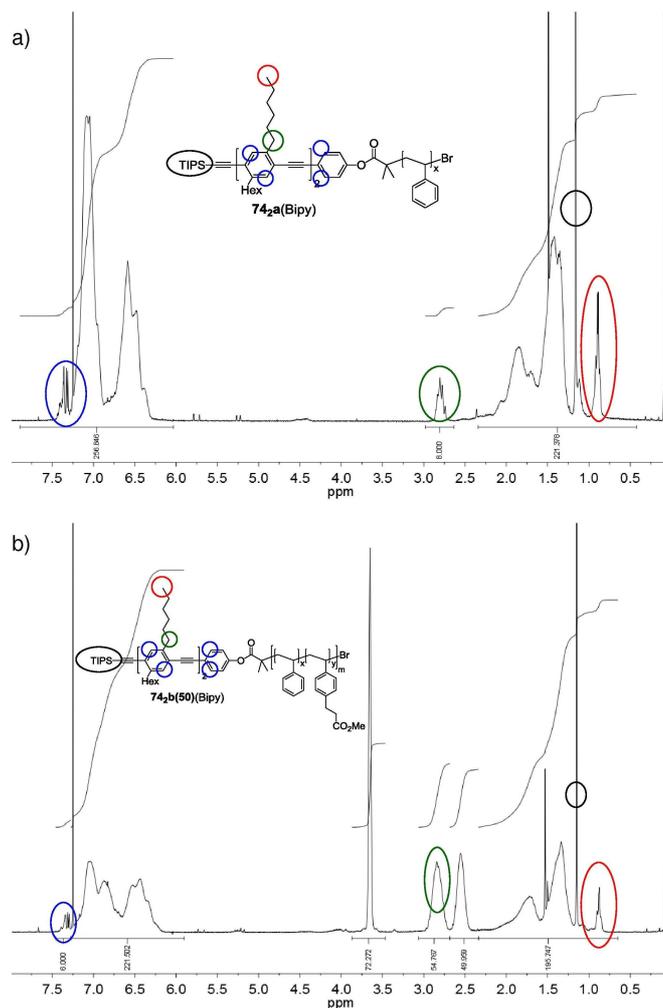


Abb. 9.1: ¹H-NMR-Spektren der *all*-OPPE-rod-coil-Diblockcopolymeren a) **74₂a(Bipy)** und b) **74₂b(50)(Bipy)**. Während bei Blockcopolymer **74₂a(Bipy)** das Signal der benzylichen CH₂-Gruppe (—) zur Bestimmung des DP_n-Wertes genutzt werden kann, ist dieses Vorgehen bei Blockcopolymer **74₂b(50)(Bipy)** aufgrund der Überlagerung von Signalen der Methylesterseitenkette nicht möglich. Eine Kalibration auf die Signale der CH₃-Gruppen der Hexylketten (—) scheidet ebenfalls aufgrund der Überlagerung mit Signalen des Styrol-Rückgrats aus. Im Falle der Blockcopolymeren mit polaren Seitenketten ist eine Kalibration auf die Signale der aromatischen Protonen (—) am zuverlässigsten. Bei der Berechnung des DP_n-Wertes ist in allen Fällen die Überlagerung der Signale des Polymerrückgrats mit den Signalen der TIPS-Gruppe und den Signalen der CH₂-Gruppen der Hexylketten zu berücksichtigen.

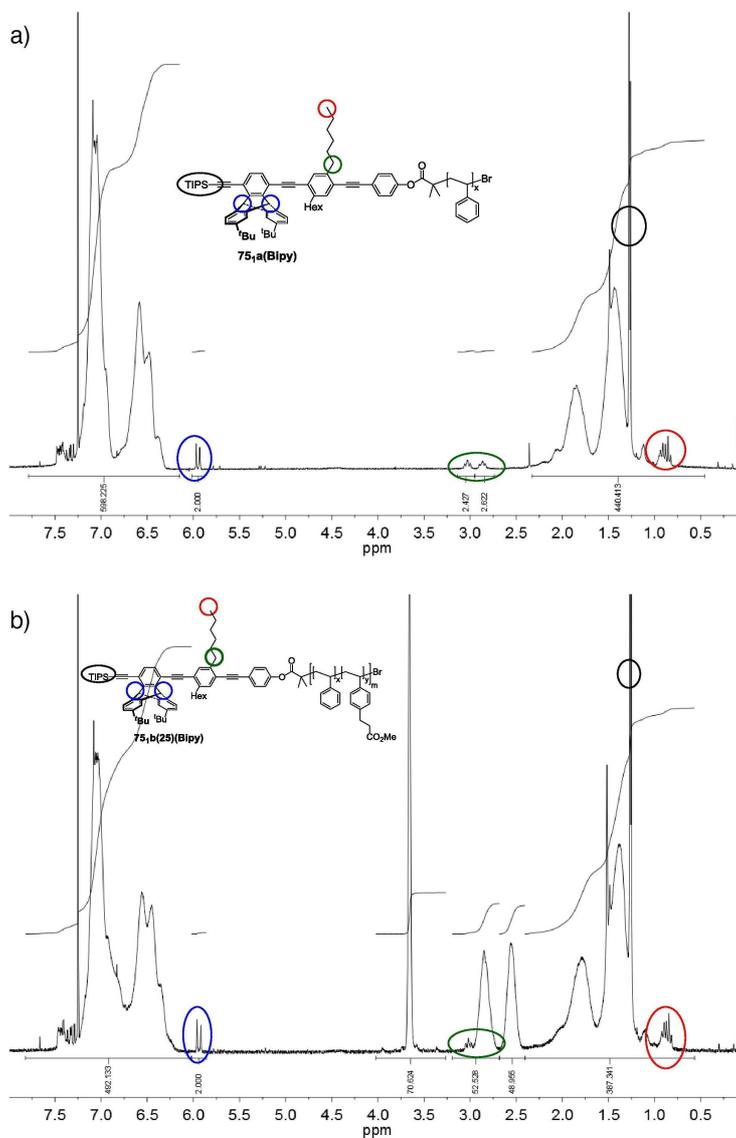


Abb. 9.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *alt*-OPPE-rod-coil-Diblockcopolymere a) **75₁a(Bipy)** und b) **75₁b(25)(Bipy)**. Bei beiden Blockcopolymeren kann das Signal der Brückenkopf-H-Atome des Triptycylengerüsts (—) zur Bestimmung des DP_n -wertes genutzt werden. Im Falle des Styrol-Homopolymers **75₁a(Bipy)** kann eine Überprüfung der berechneten Werte zusätzlich mit Hilfe des Signals der benzylichen CH_2 -Gruppen (—) erfolgen. Eine Kalibration auf die Signale der CH_3 -Gruppen der Hexylketten (—) scheidet aufgrund der Überlagerung mit Signalen des Styrol-Rückgrats bei beiden Blockcopolymeren aus. Bei der Berechnung des DP_n -wertes ist in allen Fällen die Überlagerung der Signale des Polymerrückgrats mit den Signalen der TIPS-Gruppe, der *tert*-Butylgruppen des Triptycylengerüsts und den Signalen der CH_2 -Gruppen der Hexylketten zu berücksichtigen.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Palmer, *GfU Mitteilungen* **2007**, 16, 75–83.
- [2] http://de.wikipedia.org/wiki/Gummi_arabicum **2010**.
- [3] http://www.goodyear.com/corporate/history/history_story.html **2010**.
- [4] H. Allcock, F. W. Lampe, J. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*, Pearson Education, Inc., **2003**.
- [5] J. R. Fried, *Polymer Science & Technology*, Pearson Education Inc., **2003**.
- [6] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc., **2004**.
- [7] R. A. Segalman, *Mater. Sci. Eng., R* **2005**, 48, 191–226.
- [8] M. Lee, B. K. Cho, W. C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869–3892.
- [9] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525–557.
- [10] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32–38.
- [11] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401–1404.
- [12] T. Xu, H. C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C. M. Stafford, T. P. Russell, *Polymer* **2001**, 42, 9091–9095.
- [13] K. Shin, K. A. Leach, J. T. Goldbach, D. H. Kim, J. Y. Jho, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Nano Lett.* **2002**, 2, 933–936.
- [14] E. Jeoung, T. H. Galow, J. Schotter, M. Bal, A. Ursache, M. T. Tuominen, C. M. Stafford, T. P. Russell, V. M. Rotello, *Langmuir* **2001**, 17, 6396–6398.
- [15] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000–1005.
- [16] E. Sulman, V. Matveeva, A. Usanov, Y. Kosivtsov, G. Demidenko, L. Bronstein, D. Chernyshov, P. Valetsky, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 146, 265–269.
- [17] O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 426–431.
- [18] M. V. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 923–931.

- [19] J. P. Spatz, S. Mossmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H. G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Langmuir* **2000**, *16*, 407–415.
- [20] B. D. Olsen, R. A. Segalman, *Mater. Sci. Eng., R* **2008**, *62*, 37–66.
- [21] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, **1998**.
- [22] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533–1556.
- [23] J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653–687.
- [24] U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772–805.
- [25] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- [26] Y. B. Lim, K. S. Moon, M. Lee, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2909–2918.
- [27] D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3561–3568.
- [28] T. W. Schleuss, R. Abbel, M. Gross, D. Schollmeyer, H. Frey, M. Maskos, R. Berger, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2969–2975.
- [29] J. P. Billot, A. Douy, B. Gallot, *Makromolekulare Chemie-macromolecular Chemistry and Physics* **1977**, *178*, 1641–1650.
- [30] H. A. Klok, J. F. Langenwalter, S. Lecommandoux, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7819–7826.
- [31] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G. P. Mao, *Science* **1996**, *273*, 343–346.
- [32] M. Lee, Y. S. Yoo, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2161–2168.
- [33] L. H. Radzilowski, J. L. Wu, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1993**, *26*, 879–882.
- [34] L. H. Radzilowski, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7747–7753.
- [35] M. U. Pralle, C. M. Whitaker, P. V. Braun, S. I. Stupp, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3550–3556.
- [36] M. Lee, N. K. Oh, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1079–1086.
- [37] M. S. Lee, N. K. Oh, W. C. Zin, *Chem. Commun.* **1996**, 1787–1788.
- [38] M. Lee, B. K. Cho, H. Kim, W. C. Zin, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 638–640.

- [39] M. Lee, B. K. Cho, H. Kim, J. Y. Yoon, W. C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9168–9179.
- [40] J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7389–7398.
- [41] D. Marsitzky, T. Brand, Y. Geerts, M. Klapper, K. Mullen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 385–389.
- [42] D. Marsitzky, M. Klapper, K. Mullen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685–8688.
- [43] V. Francke, H. J. Rader, Y. Geerts, K. Mullen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275–281.
- [44] P. Leclere, A. Calderone, D. Marsitzky, V. Francke, Y. Geerts, K. Mullen, J. L. Bredas, R. Lazzaroni, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1042–1046.
- [45] H. Kukula, U. Ziener, M. Schops, A. Godt, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5160–5163.
- [46] H. B. Wang, H. H. Wang, V. S. Urban, K. C. Littrell, P. Thiyagarajan, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855–6861.
- [47] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6332–6335.
- [48] X. L. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4610–4612.
- [49] K. Li, Q. Wang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1172–1174.
- [50] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998–1010.
- [51] K. Li, H. Guo, Z. Q. Liang, P. Thiyagarajan, Q. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6007–6019.
- [52] P. K. Tsolakis, J. K. Kallitsis, A. Godt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5758–5762.
- [53] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- [54] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [55] K. Y. Pu, X. Y. Qi, Y. L. Yang, X. M. Lu, T. C. Li, Q. L. Fan, C. Wang, B. Liu, H. S. O. Chan, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1205–1215.
- [56] K. Xu, Y. Wang, R. K. Bai, W. Q. Lu, C. Y. Pan, *Polymer* **2005**, *46*, 7572–7577.
- [57] A. Polotsky, F. Schmid, A. Degenhard, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6246–6256.
- [58] A. Polotsky, F. Schmid, A. Degenhard, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4853–4864.

- [59] F. Schmid, A. Degenhard, H. Behringer, *Tätigkeitsbericht und Neuantrag des Teilprojekts A4*, Sonderforschungsbereich 613, Universität Bielefeld, **2008**.
- [60] Z. G. Zhu, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3471–3474.
- [61] T. M. Long, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14113–14119.
- [62] D. Maag, *Gemästete Oligo(para-phenylenethinylene)*, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2009**.
- [63] D. Maag, T. Kottke, M. Schulte, A. Godt, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7733–7742.
- [64] A. Beyer, A. Godt, I. Amin, C. T. Nottbohm, C. Schmidt, J. Zhao, A. Gölzhauser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 7233–7238.
- [65] M. Schnietz, A. Turchanin, C. T. Nottbohm, A. Beyer, H. H. Solak, P. Hinze, T. Weimann, A. Gölzhäuser, *Small* **2009**, 5, 2651–2655.
- [66] A. Godt, A. Gölzhäuser, *Tätigkeitsbericht und Neuantrag des Teilprojekts A6*, Sonderforschungsbereich 613, Universität Bielefeld, **2008**.
- [67] C. Schmidt, *Rod-Coil-Blockcopolymere durch Atom Transfer Radikalische Polymerisation*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2006**.
- [68] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [69] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 159, 1–169.
- [70] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2270–2299.
- [71] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93–146.
- [72] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3745.
- [73] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4963–5050.
- [74] J. Brandrup, E. Immergut (Eds.), *Polymer Handbook, Third Edition*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc, **1989**.
- [75] E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polym. Bull.* **1979**, 1, 529–534.
- [76] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, 15, 909–914.
- [77] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661–3688.
- [78] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559–5562.

- [79] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379–410.
- [80] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347–5393.
- [81] L. Angiolini, M. Biesemans, D. Caretti, E. Salatelli, R. Willem, *Polymer* **2000**, *41*, 3913–3924.
- [82] H. Dalil, M. Biesemans, M. Teerenstra, R. Willem, L. Angiolini, E. Salatelli, D. Caretti, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1266–1272.
- [83] H. Dalil, M. Biesemans, R. Willem, L. Angiolini, E. Salatelli, D. Caretti, N. A. Chaniotakis, K. Perdikaki, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 852–866.
- [84] L. Angiolini, D. Caretti, E. Salatelli, L. Mazzocchetti, R. Willem, M. Biesemans, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, *18*, 236–245.
- [85] B. Oginski, *Synthese funktionalisierter Styrolderivate und ihre Copolymerisation mittels ATRP*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2005**.
- [86] C. Schmidt, D. Maag, M. Schulte, A. Godt, *Zwischenbericht: Synthese der Rod-Coil-Blockcopolymeren*, Sonderforschungsbereich 613, Universität Bielefeld, **2009**.
- [87] M. W. Rathke, A. Lindert, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2318–2320.
- [88] M. W. Rathke, J. Deitch, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2953–2956.
- [89] M. W. Rathke, A. Lindert, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3995–3998.
- [90] M. W. Rathke, D. F. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3050–3051.
- [91] N. Piché, *Funktionalisierte und geformte Copolymeren aus Styrol und Styrolderivaten für Rod-Coil-Blockcopolymeren*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2008**.
- [92] A. Kowalczyk-Bleja, B. Trzebicka, H. Komber, B. Voit, A. Dworak, *Polymer* **2004**, *45*, 9–18.
- [93] E. M. Doerffler, T. E. Patten, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8911–8914.
- [94] O. Shimomura, B. S. Lee, S. Meth, H. Suzuki, S. Mahajan, R. Nomura, K. D. Janda, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12160–12167.
- [95] G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247–1251.

- [96] G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225–2277.
- [97] G. R. Sun, C. Cheng, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2007**, *40*, 793–795.
- [98] P. J. Garegg, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc. D* **1979**, 978–980.
- [99] T. Yoshitomi, R. Suzuki, T. Mamiya, H. Matsui, A. Hirayama, Y. Nagasaki, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 1792–1798.
- [100] E. Yoshida, T. Tanaka, *Colloid. Polym. Sci.* **2006**, *285*, 135–144.
- [101] A. K. Podichetty, S. Wagner, S. Schroer, A. Faust, M. Schafers, O. Schober, K. Kopka, G. Haufe, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 3484–3495.
- [102] A. A. Poeylout-Palena, E. G. Mata, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 791–794.
- [103] I. Heesemann, *Synthese funktionalisierter Styrolderivate für rod-coil-Blockcopolymere*, Bachelorarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, **2008**.
- [104] S. Edizer, B. Veronesi, O. Karahan, V. Aviyente, I. Degirmenci, A. Galbiati, D. Pardini, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1860–1866.
- [105] S. C. Olugebefola, S. W. Ryu, A. J. Nolte, M. F. Rubner, A. M. Mayes, *Langmuir* **2006**, *22*, 5958–5962.
- [106] D. M. Haddleton, C. Waterson, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8732–8739.
- [107] A. Limer, D. M. Haddleton, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1353–1358.
- [108] A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7471–7474.
- [109] D. Sahoo, S. Thiele, M. Schulte, N. Ramezani, A. Godt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 57.
- [110] J. G. Rodriguez, J. Esquivias, A. Lafuente, C. Diaz, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8120–8128.
- [111] S. Goeb, A. De Nicola, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1518–1529.
- [112] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc., **1999**.
- [113] A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7575–7582.
- [114] A. Godt, M. Schulte, H. Zimmermann, G. Jeschke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7722–7726.

- [115] O. Lavastre, L. Ollivier, P. H. Dixneuf, S. Sibandhit, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5495–5504.
- [116] A. Mayr, M. Srisailas, Q. Zhao, Y. A. Gao, H. D. Hsieh, M. Hoshmand-Kochi, N. S. Fleur, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8206–8217.
- [117] T. Ljungdahl, K. Pettersson, B. Albinsson, J. Martensson, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3087–3096.
- [118] J. S. Zhang, D. J. Pesak, J. L. Ludwick, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4227–4239.
- [119] L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388–1410.
- [120] H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277–286.
- [121] J. S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864–11873.
- [122] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 155–164.
- [123] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1998**, *134*, 105–118.
- [124] <http://www.cmu.edu/maty/chem/fundamentals-atrp/atrp.html> **2010**.
- [125] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672.
- [126] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- [127] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572–7573.
- [128] J. H. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7692–7696.
- [129] J. Gromada, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664–7671.
- [130] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139–4146.
- [131] K. Min, H. F. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825–3830.
- [132] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39–45.
- [133] J. H. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697–7700.
- [134] M. Nencioni, S. Russo, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1982**, *A17*, 1255–1261.
- [135] K. Matyjaszewski, A. Kajiwara, *Macromolecules* **1998**, *31*, 548–550.
- [136] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. H. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674–680.

- [137] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3212–3222.
- [138] R. Poli, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5180–5192.
- [139] K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, M. L. Wei, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321–15329.
- [140] W. Jakubowski, B. Kirci-Denizli, R. R. Gil, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 32–39.
- [141] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 4953–4959.
- [142] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702–10713.
- [143] W. Tang, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1598–1604.
- [144] S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **1998**, 31, 7218–7225.
- [145] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, *Macromolecules* **1999**, 32, 6526–6535.
- [146] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 41–44.