

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

Kontrollierte Aggregation von Gold- Nanopartikeln

**Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymer, sternförmige
Triknäuel-Blockcopolymer und Acetyl-geschützte Dithiole als
strukturegebende Moleküle zur Anordnung von Gold-Nanopartikeln**

vorgelegt von

Ingo Heesemann

Bielefeld 2014

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Frau Prof. Dr. Adelheid Godt
im Zeitraum November 2010 bis August 2014
an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

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

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier °° ISO 9706

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	2
1.1	GNP-Dimere durch molekulare Verbrückung	2
1.2	Darstellung Blockcopolymer-vermittelter GNP-Aggregate und Erweiterung des Wissens über Dithiol-verbrückte GNP-Dimere	6
2	Ergebnisse und Diskussion	8
2.1	Polymere und deren Einsatz zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden .	8
2.1.1	Übersicht zur Darstellung von KSK-Blockcopolymeren	8
2.1.2	Klassische und kontrollierte radikalische Polymerisation	10
2.1.2.1	Klassische radikalische Polymerisation	10
2.1.2.2	Kontrollierte radikalische Polymerisation	11
2.1.3	NMP-Initiatoren	15
2.1.4	Styrol-basierte Polymere und Blockcopolymere	22
2.1.4.1	Darstellung von Polystyrolen durch NMP und Analysen	22
2.1.4.2	Alkoxyamin 3c stört die Polymerisation nicht	24
2.1.4.3	Darstellung von Stäbchen-Knäuel Blockcopolymeren und Umsetzung zu Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren	26
2.1.5	Funktionalisierte Copolymere und deren Einsatz zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden	36
2.1.5.1	Comonomere	37
2.1.5.2	Copolymerisationsparameter	38
2.1.5.3	Synthese von Gold-Nanopartikel-Dispersionen und deren Vorbereitung zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden	40
2.1.5.4	GNP-Polymer-Hybride mit <i>tert</i> -Butylester-funktionalisierten Copolymeren	42
2.1.5.5	Zwischenfazit	53
2.1.5.6	Synthese Chlormethyl-funktionalisierter Copolymere und Versuche zu deren Überführung in Ammoniumsalz-funk- tionalisierte Copolymere	54

2.1.5.7	Versuche zur Darstellung Ammoniumsalz-funktionalisierter Copolymere durch Copolymerisation von Styrol (1a) mit einem Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer	59
2.1.5.8	Amin-funktionalisierte Copolymere	63
2.1.5.9	Sulfonat-funktionalisierte Polymere	67
2.1.6	Untersuchungen zum Aufbau der Nanopartikel-Polymer-Hybride	69
2.1.6.1	Phosphor-markierte KSK-Blockcopolymere	70
2.1.6.2	Trimere	81
2.1.6.3	Lamellenschnitt eines großen Polymeraggregats mit eingelagerten GNP zur Untersuchung der Partikelverteilung	101
2.1.7	Zusammenfassung der Untersuchungen zum Aufbau der GNP-Polymer-Hybriden	103
2.2	Stäbchenförmige Acetyl-geschützte Dithiole als strukturgebende Bausteine zur Darstellung von GNP-Dimeren und Spektroskopie an GNP-Aggregaten	106
2.2.1	Stäbchenförmige und Acetyl-geschützte Thiole mit Hexyl-Seitenketten	106
2.2.2	Dithiol-verbrückte GNP-Dimere	111
2.2.3	Strukturaufklärung Dithiol-verbrückter GNP-Dimere	117
2.2.3.1	Strukturaufklärung Dithiol-verbrückter GNP-Dimere durch EDX- und EELS	117
2.2.3.2	Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung	120
2.2.4	Stäbchenförmige Acetyl-geschützte Dithiole mit Nitril-Funktionen als Raman-Sonden in den Seitenketten	129
2.2.4.1	Synthese Acetyl-geschützter Dithiole mit Nitril-Funktionen als Raman-Sonden in den Seitenketten	130
2.2.4.2	Kommentar zur Kupplung von Acetylthio-funktionalisierten Bausteinen	135
2.2.4.3	Darstellung und Raman-spektroskopische Untersuchungen von Dispersionen mit doppelt Raman-Sonden-markierten GNP-Dimeren	135
2.2.4.4	Vergleich der Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Dispersionen mit Dithiol-verbrückten Dimeren mit Dispersionen mit Polymer-vermittelten Dimeren und Trimeren	140
2.2.5	Entwicklung eines Modells zum Aufbau der Dithiol-verbrückten GNP-Dimere	143

2.2.6	Berechnung der Inkremente eines Acetylthio-Substituenten	145
2.3	Experimente an Oberflächen	149
2.3.1	Theoretischer Aufbau eines Experimentes zur Photostrom-Spektroskopie an GNP-Dimeren	149
2.3.2	Versuche zur Realisierung eines Experimentes zur Photostrom- Spektroskopie an GNP und GNP-Dimeren	151
3	Zusammenfassung	162
4	Ausblick	164
5	Experimental Section	165
5.1	general	165
5.2	OPPE building blocks	168
5.3	Tripods	173
5.4	NMP initiators	178
5.5	Actely protected Thiols	185
5.6	Phosphor labeled NMP initiators	198
5.7	Monomer	204
5.8	Polymers	205
5.8.1	Polystyrene	207
5.8.2	<i>Tert</i> -butyl ester functionalized copolymers	208
5.8.3	Benzyl chloride functionalized copolymers	217
5.8.4	Pyridine functionalized copolymers	220
5.8.5	Amine functionalized copolymers	222
5.8.6	Sulfonic acid sodium salt functionalized copolymers	224
5.8.7	Tried synthesis of NOct ₃ functionalized copolymers	225
5.8.8	NMR data for polymers	226
5.8.9	Phosphor labeled and <i>tert</i> -butyl ester functionalized copolymers .	227
5.8.10	Tricoil- and coil-rod-coil block copolymers through substitution .	228
5.9	Gold nanoparticle hybrid materials.	229
6	Literaturverzeichnis	234
7	Eidesstattliche Erklärung	243
8	Anhang	244

Abstract

Copolymers of styrene with respectively *tert*-butyl-3-(4-vinylphenyl)propanoate, 4-vinylaniline, 4-vinylpyridine and sodium 4-vinylbenzene sulfonate were brought in contact with gold nanoparticles (GNP). *Tert*-butyl ester functionalized copolymers gave GNP with a thin coating of the polymer. The other polymers gave polymer aggregates with embedded GNP. The aggregates are a result of the insufficient solubility of the polymers in acetone, the solvent used for the preparation of GNP-polymer hybrid materials.

Rod-like molecules with two *tert*-butyl ester functionalized copolymers as terminal attached functional groups were used to arrange GNP to polymer bridged GNP dimers. The copolymers bind to the GNP and the rod segment separates the GNP. To proof this picture star-shaped tricoil block copolymers were used to arrange GNP. Consequentially the GNP were arranged in significant amount to GNP trimers in triangular form.

For the coil-rod-coil (crc) block copolymers the degree of functionalized repeating units (fru) in the coil segments and the length of the rod segment were adjusted on each other. *I.e.* crc block copolymers with short rod segments (3.3 nm) and coils with 20 % of fru and a degree of polymerization (\overline{P}_n) of ca. 100-150 (each coil) and a crc block copolymer with a long rod segment (6.3 nm) and coils with 50 % fru and a \overline{P}_n of ca. 100 (each coil) were brought in contact with GNP and dispersions with polymer bridged GNP dimers were obtained. For the GNP dimers it was found that the length of the rod segment does not affect the average distance between the particles, which was determined to be 2.0 nm, but it affects the amount of formed dimers. Due to calculations the assumption was made that a long rod segment inhibits an intramolecular interaction between both coils of a crc block copolymer, so that the coils can bind to GNP separately and make the formation of dimers more probable. If the coils incur intramolecular interaction due to a short rod segment, the formation of single particles with a coating of crc block copolymers is preferred.

Rod-like molecules with two terminal attached acetyl protected thiol groups were used to arrange GNP to dithiol bridged GNP dimers. The functional groups bind to the GNP and the rod segment separates the GNP. Through electron microscopy the existence of several linkers in the gap of the dithiol bridged GNP dimers was determined. Through multi-wavelength surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of a dispersion containing dithiol bridged dimers the accumulation of the linkers in the gap, the place of highest enhancement, was confirmed. The highest intensity of the Raman signal was achieved if the SERS excitation wavelength was resonant with the coupled plasmon resonance of the dimers. As reference a dispersion of monothiol coated GNP was analyzed. The monothiol is unable to bridge two GNP to a dimer and with this sample no distinct Raman enhancement was observed. That proves that the enhancement is a result of the dimer structure.

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine grundlegende Herausforderung in der Nanotechnologie ist es Bausteine, wie etwa Nanopartikel, gezielt geometrisch zu organisieren. Dabei stellt die gezielte Verknüpfung von zwei Bausteinen zu Dimeren den ersten Schritt in Richtung komplexer Gebilde dar.

Zur Erforschung der kontrollierten Aggregation von Nanopartikeln kommen in erster Linie gut handhabbare Partikel in Frage, wie Siliciumoxid- oder Edelmetall-Nanopartikel. Darunter zeichnen sich besonders Gold-Nanopartikel (GNP) durch ihre einfache Zugänglichkeit und durch ihre hohe Stabilität aus.

Zwei GNP, die durch eine molekulare Verbrückung paarweise angeordnet wurden, bilden ein sogenanntes Dimer. GNP-Dimere sind wertvolle Bausteine, welche den ersten Schritt zu optoelektronischen Einheiten darstellen und mögliche Substrate für die molekulare Elektronik sind. Desweiteren sind sie verknüpfte Oszillatoren mit gekoppelter Plasmonresonanz^[1,2], was dazu führt, dass die optische Resonanz dieser Antennen durch den Partikelabstand innerhalb eines Dimers einstellbar^[3-6] ist. Diese Eigenschaften machen GNP-Dimere für den Einsatz in spektroskopischen Methoden^[7,8] und für den Einsatz als Substrat und Verstärker für nicht-lineare optische Spektroskopie interessant.

1.1 GNP-Dimere durch molekulare Verbrückung

Die gezielte Aggregation von GNP wird seit etwa 20 Jahren beforscht und gelang auf verschiedene Arten. Einer der ersten Erfolge war, GNP aggregieren zu lassen, auf deren Oberfläche DNA über Thiol-Funktionen aufgebracht worden war (Abb. 1.1).^[9-12] Dabei wurden verschiedene Arbeitshypothesen verfolgt (Abb. 1.1). Einer der beschrittenen Wege war, die Oberfläche von zwei GNP mit komplementären DNA-Strängen zu versehen. Diese Partikel bildeten Dimere, wenn sie vermischt wurden und die DNA-Stränge zu einer Doppelhelix verschmolzen (Abb. 1.1a). Ebenso war es möglich unter Verwendung von doppelhelicalen DNA-Strängen Dimere herzustellen (Abb. 1.1b). Diese Doppelhelix wurde über Thiol-Funktionen an die Oberfläche zweier GNP gebunden. Der dritte und aufwändigste Weg, um DNA-verbrückte Aggregate herzustellen, setzte drei DNA-Stränge voraus. Zwei dieser DNA-Stränge waren nicht komplementär zueinander und wurden auf der Ober-

fläche von zwei GNP aufgebracht. Wurden diese GNP vermischt, waren sie nicht in der Lage, DNA-vermittelt zu aggregieren. Erst durch Zugabe eines dritten DNA-Strangs, der komplementär zu beiden auf den GNP aufgetragenen DNA-Strängen war, bildeten sich die gewünschten Aggregate aus (Abb. 1.1c).

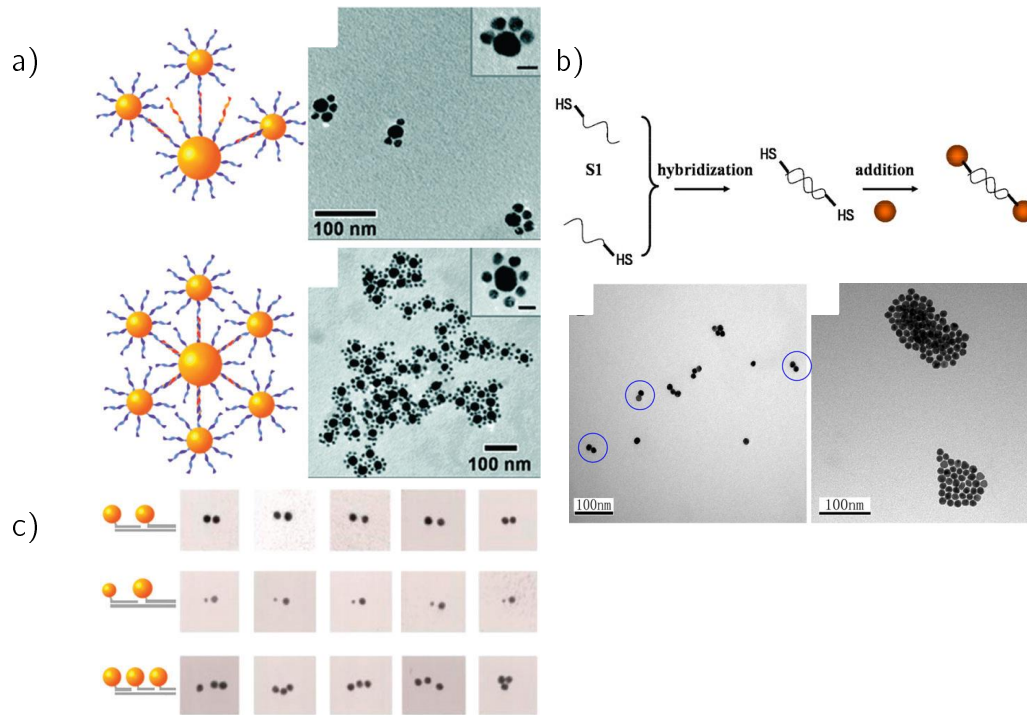


Abbildung 1.1: DNA-basierte Aggregate von GNP. Die Ausbildung der Aggregate beruht auf der Verschmelzung komplementärer DNA-Stränge, die über Thiol-Funktionen auf die GNP-Oberflächen aufgebracht wurden. Die Abbildungen wurden aus Veröffentlichungen von Duguet *et al.*^[13] und Yao *et al.*^[14] entnommen.

In der Folgezeit gelang die gezielte Darstellung von GNP-Dimeren und weiteren GNP-Aggregaten auch mit vollsynthetischen Molekülen. Feldheim *et al.*^[15–17] griffen die Arbeiten zu den DNA-vermittelten GNP-Aggregaten auf und nutzen Moleküle, welche vergleichbare Eigenschaften aufweisen wie die in den oben beschriebenen Experimenten genutzten DNA-Moleküle. Als wichtige Eigenschaften wurden die Starrheit der Moleküle und die terminalen Funktionalisierungen mit Schwefel-Atomen ausgemacht. Daraufhin wurden Phenylethylen-basierte Moleküle, welche die zuvor genannten Eigenschaften aufweisen, synthetisiert und zur gezielten Darstellung von GNP-Aggregaten genutzt (Abb. 1.2). Als Ankergruppen für Anbindung der Moleküle an GNP nutzten Feldheim *et al.* Acetylgeschützte Thiol-Funktionen. Zur Darstellung von GNP-Dimeren nutzten sie Oligo(*para*-phenylethylen) (OPPEs), für die Darstellung von GNP-Trimeren fanden Moleküle mit drei OPPE-basierten Armen Einsatz und für die Darstellung von GNP-Tetrameren wurden mit vier OPPE-basierten Armen ausgestattete Porphyrin-basierte Moleküle sowie Methan, welches vier OPPE-Arme trägt, verwendet (Abb. 1.2a).^[15–17] In der ersten Publikation^[15]

zu diesem Thema beschreiben Feldheim *et al.* die Verbrückung von GNP zu Dimeren durch OPPEs. Die eingesetzten OPPEs tragen keine Seitenketten, welche für eine gute Löslichkeit der Moleküle unerlässlich sind. Ferner nutzten sie eine 3:1-Mischung aus Wasser und Ethanol als Reaktionsmedium, in dem die eingesetzten Moleküle höchstwahrscheinlich nahezu unlöslich sind. Darüber hinaus werden keine elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt, welche einen Überblick über die Zusammensetzung der Probe erlauben. Lediglich ein Verhältnis von Monomeren zu Dimeren von 1:2.3 ist angegeben und weder Trimere noch höhere Aggregate waren laut Angabe der Autoren Bestandteil der erstellten Probe. Die zuvor genannten Gründe führen dazu, dass die Vertrauenswürdigkeit der präsentierten Ergebnisse sowie deren Reproduzierbarkeit angezweifelt werden. In der Folgezeit wurden von Feldheim *et al.* zwei neue Publikationen^[16,17] veröffentlicht. In diesen Publikation wird der Einsatz von einer 2:3-Mischung aus THF/Ethanol als Reaktionsmedium und der Einsatz der selben verbrückend wirkenden Moleküle, also z. B. OPPEs ohne Seitenketten, in diesem Reaktionsmedium beschrieben. Dass die OPPEs in einer 2:3-Mischung aus THF/Ethanol löslich sind, ist wahrscheinlich, was dazu führt, dass die Ergebnisse weniger zweifelhaft sind. Allerdings werden in den zwei neueren Publikationen erneut keine elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt, die einen Überblick über die Zusammensetzungen der Proben erlauben.

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[18] wurden Dithiol-verbrückte GNP-Dimere selbst dargestellt und eine Prozedur entwickelt, die es erlaubt zuverlässig GNP-Dimer-angereicherte Dispersionen zu erhalten. Dazu wurde ein Acetyl-geschütztes Dithiol in Aceton gelöst und ein durch Zentrifugation gewonnenes Konzentrat Citrat-stablisierter GNP zugegeben. Proben der erhaltenen Dispersionen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und Dimere in den Proben in hoher Anzahl nachgewiesen (Abb. 1.2b).^[18] Verglichen mit den von Feldheim *et al.*^[16,17] eingesetzten Molekülen zur Darstellung von GNP-Dimeren, unterscheidet sich das selbst eingesetzte verbrückende Molekül durch zwei Aspekte: Die selbst eingesetzten Moleküle haben aus synthetischen Gründen eine Butadiin-Einheit in der Mitte des Moleküls und tragen an das Rückgrat angebrachte Seitenketten, welche die Löslichkeit dieser Moleküle in organischen Lösungsmitteln deutlich erhöhen.

Diese vorgestellten Darstellungsmethoden für GNP-Dimere können auf zwei wesentliche Aspekte reduziert werden. Es wurden stäbchenförmige Moleküle verwendet, welche durch ihre Form zwei Partikel auf Abstand halten können und darüber hinaus funktionelle Gruppen tragen, die eine Anbindung der stäbchenförmigen Moleküle an Gold-Oberflächen ermöglichen. In den hier beschriebenen Fällen wurden Thiol-Gruppen als funktionelle Gruppe genutzt.

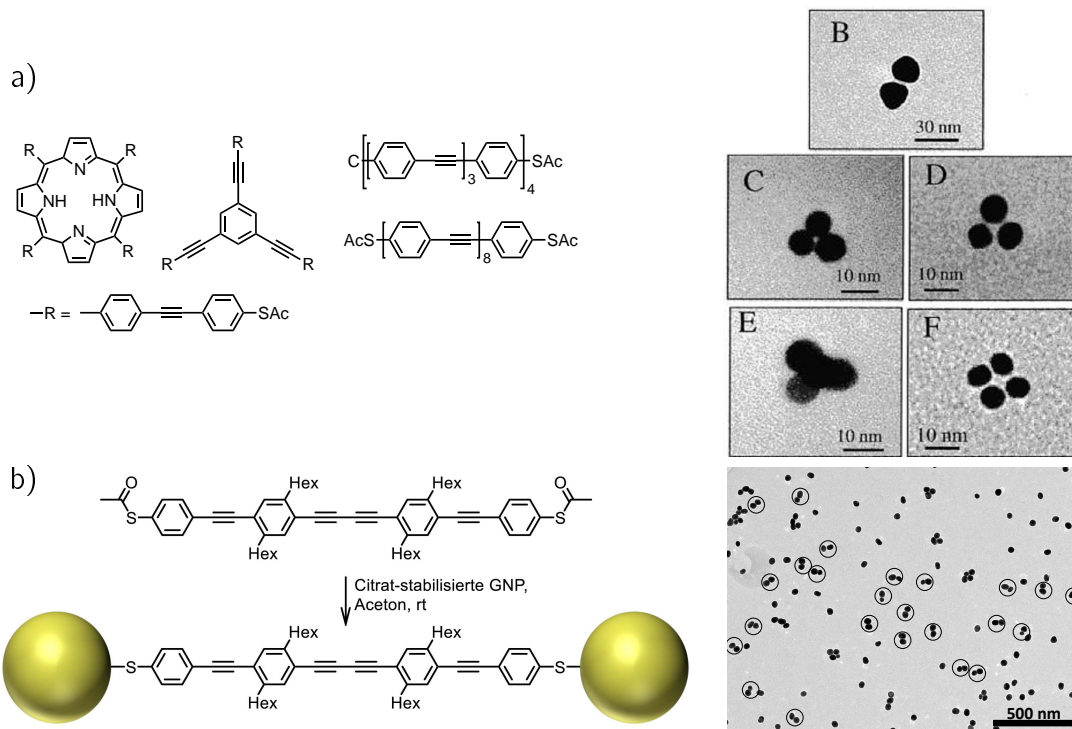


Abbildung 1.2: a) Acetylthio-funktionalisierte OPPE- und Porphyrin-basierte Moleküle, deren Einsatz von Feldheim *et. al* zur Anordnung von GNP zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren beschrieben wird. ^[16,17] Als Beleg für die erhaltenen Strukturen dienen die unter a) abgebildeten TEM-Bilder, welche aus den Publikationen von Feldheim *et al.* ^[16,17] übernommen wurden. Die zugrunde liegenden Moleküle sind links abgebildet. b) In eigenen Vorarbeiten ^[18] wurde das mit Hexyl-Seitenketten versehene Acetyl-geschützte Dithiol genutzt, um GNP zu Dimeren zu verbrücken. Die zugehörige TEM-Aufnahme zeigt einen repräsentativen Ausschnitt einer Probe von einer an Dithiol-verbrückten Dimeren angereicherten Dispersion, welche durch in Kontakt bringen von Citrat-stabilisierten GNP mit dem links abgebildeten Acetyl-geschützten Dithiol erhalten worden war. In den erhaltenen Dispersionen liegen neben Dimeren auch Monomere, Trimere, Tetramere und höhere Aggregate von GNP vor. Das TEM-Bild wurde aus der eigenen Masterarbeit ^[18] entnommen.

Aus der Synthese von GNP ^[19–21] ist bekannt, dass Gold-Nanopartikel Stabilisatoren auf ihren Oberflächen tragen, wobei insbesondere Natriumcitrat Verwendung findet. Das Citrat bildet um die Partikel eine stabilisierende Hülle, welche bei Aufeinandertreffen von zwei Partikeln mit derselben Hülle zu einer elektrostatische Abstoßung führt, wodurch ein Verschmelzen der Partikel verhindert wird. ^[22] Es wurde die Arbeitshypothese entwickelt, dass Moleküle, welche die selben funktionellen Gruppen wie die Stabilisatoren aufweisen, als Stabilisator für GNP geeignet sein sollten. Sind diese Moleküle geeignete Stabilisatoren, sollten diese Moleküle bei Zugabe zu GNP die vorhandenen Stabilisatoren imitieren und partiell verdrängen können und folglich an GNP-Oberflächen anbinden können.

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit ^[18] wurden die genannten Aspekte der zu den Carboxylat-Funktionen des Citrats ähnlichen funktionellen Gruppe und Formtreue kombiniert und es wurden stäbchenförmige Moleküle mit Carbonsäure-Funktionalitäten genutzt, um GNP zu Dimeren zu verknüpfen. Es wurde angenommen, dass polydentate Liganden bes-

ser an GNP-Oberflächen binden können als Liganden mit einzelnen funktionellen Gruppen. Mit dem Ziel der gezielten Verbrückung von GNP zu hantelförmigen Dimeren (Abb. 1.3) führte dies zum Einsatz von Knäuel-Stäbchen-Knäuel (KSK)-Blockcopolymeren mit Carbonsäure-funktionalisierten Wiederholungseinheiten im Knäuel-Segment. Aufgrund der durch die Polymerstruktur vorliegenden hohen Anzahl an Carbonsäure-Funktionen wurden die Knäuel-Segmente als polydentate Liganden aufgefasst. Zur Darstellung von Dispersionen mit diesen GNP-Polymer-Hybriden wurde die selbst gefundene und oben beschriebene Prozedur zur Gewinnung der GNP-Dimer-angereicherten Dispersionen genutzt. Die Hypothese, wie die Bildung der Dimere unter Verwendung von KSK-Blockcopolymeren erfolgt, ist, dass die Knäuel-Segmente des KSK-Blockcopolymers mit ihren Carbonsäuren die funktionellen Gruppen des Stabilisators Citrat imitieren, dieses partiell verdrängen und dadurch an Partikel binden, wobei die GNP durch das Stäbchen-Segment auf Abstand gehalten werden.^[18] Die Polymere, welche sich auf den Oberflächen befinden, übernehmen die Funktion als Stabilisator und sorgen durch eine entropische Stabilisierung für eine Stabilität der Partikel-Dispersion.

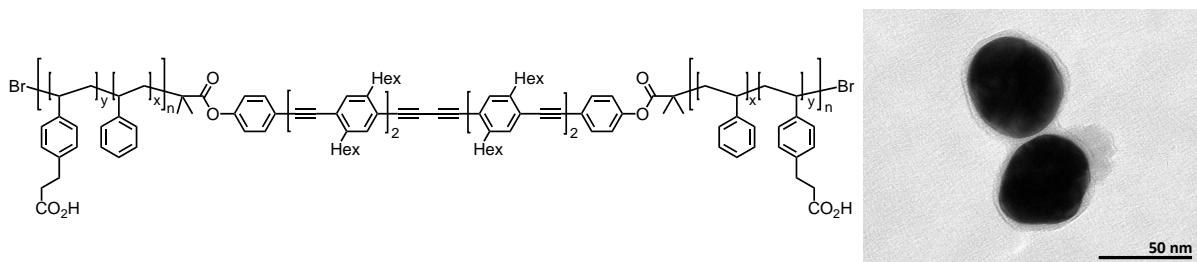


Abbildung 1.3: Das abgebildete Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymer mit Carbonsäure-funktionalisierten Knäuel-Segmenten wurde im Rahmen der eigenen Masterarbeit zur Darstellung von GNP-Dimer-angereicherten Dispersionen genutzt.^[18] Rechts ist eine TEM-Aufnahme eines solchen Dimers dargestellt. Die Aufnahme wurde aus der eigenen Masterarbeit^[18] entnommen.

Es wurde demonstriert, dass es möglich ist GNP mit KSK-Blockcopolymeren zu Dimeren zu verbrücken. Der Anteil an GNP-Dimeren war im Fall der KSK-Blockcopolymer-vermittelten Dimeren jedoch geringer, als im Fall der Dithiol-verbrückten GNP-Dimere.

1.2 Darstellung Blockcopolymer-vermittelter GNP-Aggregate und Erweiterung des Wissens über Dithiol-verbrückte GNP-Dimere

Die KSK-Blockcopolymer-verbrückten GNP-Dimere sind in der Literatur derzeit nicht beschrieben und wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter erforscht. Insbesondere die

Rolle der Knäuel-Segmente und die Rolle des Stäbchen-Segments auf die Dimer-Bildung wurden untersucht.

Mit dem Ziel herauszufinden, welchen Einfluss die Funktionalisierung der Knäuel-Segmente auf die Ausbildung der GNP-Polymer-Hybride hat, wurden Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere und KSK-Blockcopolymere mit anderen Funktionalitäten als Carbonsäuren in den Knäuel-Segmenten synthetisiert und für Versuche zur Darstellung von Polymer-vermittelten GNP-Dimeren genutzt. Diese Funktionalitäten wurden z. T. von bekannten Stabilisatoren für GNP abgeleitet und es wurden Polymere mit Ester-funktionalisierten Wiederholungseinheiten (WHE), Amin-funktionalisierten WHE oder Sulfonat-funktionalisierten WHE synthetisiert. Die funktionalisierten Polymere wurden genutzt, um zu untersuchen, ob diese an GNP binden können und um zu untersuchen, wie die GNP-Polymer-Hybride aussehen. Des Weiteren wurde auch der Einfluss der Länge des Stäbchen-Segments auf die Ausbildung der Dimere untersucht. Dabei war insbesondere von Interesse, welchen Einfluss die Länge des Stäbchen-Segments auf den Abstand der Partikel innerhalb eines Partikel-Dimers hat. Dazu wurden KSK-Blockcopolymere mit unterschiedlich langen Stäbchen-Segmenten synthetisiert. In allen Fällen wurden die Proben durch Elektronenmikroskopie untersucht, um herauszufinden, welche Faktoren die Bildung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren fördern. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um die KSK-Blockcopolymere hinsichtlich der Länge des Stäbchen-Segments und Zusammensetzung der Polymer-Knäuel so einzustellen, dass die KSK-Blockcopolymere in Hinblick auf eine effiziente und zuverlässige Darstellung von GNP-Dimeren genutzt werden können. Neben den KSK-Blockcopolymer vermittelten GNP-Dimeren, wurden auch Dithiol-verbrückte GNP-Dimere weiter untersucht. Die Dithiol-verbrückten GNP-Dimere, unterscheiden sich in der Art der Anbindung der verbrückend wirkenden Moleküle von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren. Im Fall der Dithiole liegt eine kovalente Bindung zwischen den GNP und den verbrückend wirkenden Dithiolen in Form einer Gold-Schwefel-Bindung vor, im Fall der KSK-Blockcopolymere ist die Anbindung ungeklärt. Vermutlich erfolgt die Anbindung durch Adsorption, also nicht kovalent. Dieser Unterschied macht aus den unterschiedlichen GNP-Dimeren interessante Substrate für spektroskopische Untersuchungen. Daher wurden die erhaltenen GNP-Dimer-angereicherten Dispersionen unter verschiedenen spektroskopischen Fragestellungen untersucht, wobei als spektroskopische Methode insbesondere die Oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) Einsatz fand. Es galt z. B. zu klären, ob die unterschiedliche Anbindung einen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Dimere hat.

2 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die kontrollierte Aggregation von Gold-Nanopartikeln durch stäbchenförmige Moleküle, welche terminal zwei funktionelle Gruppen tragen, untersucht. Als funktionelle Gruppen wurden Thiole und Polymere genutzt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind Gegenstand dieses Kapitels.

Die Untersuchung der Interaktion von KSK-Blockcopolymeren mit GNP stellte das erste Fernziel dar. Dafür waren KSK-Blockcopolymere mit geeigneter Funktionalisierung in den Knäuel-Segmenten notwendig. Die Synthese der Knäuel-Segmente der KSK-Blockcopolymere erfolgte durch radikalische Copolymerisation geeigneter Monomere, die ein Anbinden der Polymere an GNP-Oberflächen ermöglichen.

2.1 Polymere und deren Einsatz zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden

2.1.1 Übersicht zur Darstellung von KSK-Blockcopolymeren

KSK-Blockcopolymere sind Moleküle, denen in der Forschung nur geringe Aufmerksamkeit geschenkt wird. In der Literatur finden sich nur rund 100 Veröffentlichungen zu diesem Thema. Das bisherige Interesse an KSK-Blockcopolymeren beschränkte sich auf die Bestimmung des Verhaltens der Moleküle, wie Selbstassemblierung und Mikrophasenseparation.^[23–31] Sowohl die Stäbchen-Segmente, als auch die Knäuel-Segmente bieten eine Vielzahl an möglichen Synthesemöglichkeiten, was zu einer hohen Variabilität im molekularen Aufbau der KSK-Blockcopolymere und einer Vielzahl an möglichen Strukturen führt. Zum Aufbau des Stäbchen-Segments fanden z. B. OPPEs^[26,32–38], OPPE-ähnliche Moleküle^[31], helikale Polypeptide^[39,40], Polythiophene^[41–43], Oligofluoren^[44,45], Perylendiimid^[27] sowie Oligoanilin^[46] Verwendung. Als Knäuel-Segmente fanden unterschiedliche Polymere Einsatz. Polare Knäuel-Segmente wurden durch Polymerisation von z. B. Methacrylsäuremethylester (MMA) und einem MMA-Derivat^[44], *N*-Isopropylacrylamid^[37], *tert*-Butylacetat^[45] und 2-Vinylpyridin^[43] erhalten, oder auch in Form von Polyethylenglykol^[27,31,39,40,42] genutzt. Als unpolare Knäuel-Segmente wurden Polyisopren^[36,43] und Polystyrol^[32,34,38,45] genutzt sowie Copolymere, welche aus Styrol und Styrol-ähnlichen Monomeren^[32] aufgebaut wurden.

Zum Aufbau von KSK-Blockcopolymeren wurden verschiedene Synthesestrategien verfolgt. Auf der einen Seite wurden vorgefertigte Stäbchen-Segmente mit vorgefertigten Knäuel-Segmenten verbunden. Dies kann z. B. durch die Ausbildung von Metall-Komplexen^[33] erfolgen oder unter Ausbildung von C-X Bindungen, z. B. über Amid-Bildung^[46], Diimid-Bildung^[27] oder Veresterung^[36,42,45], wobei sowohl zwei Knäuel-Segmente an ein Stäbchen-Segment angehängt wurden^[42,45], als auch ein Knäuel-Segment an ein Stäbchen-Segment angebracht wurde, wodurch Stäbchen-Knäuel (SK)-Blockcopolymere erhalten wurden, welche anschließend durch weitere Modifikationen in KSK-Blockcopolymere^[36] überführt wurden. Auf der anderen Seite wurde ausgehend von stäbchenförmigen Initiatoren polymerisiert und die erhaltenen SK-Blockcopolymere durch weitere Modifikation in KSK-Blockcopolymere überführt.^[32,45,46]

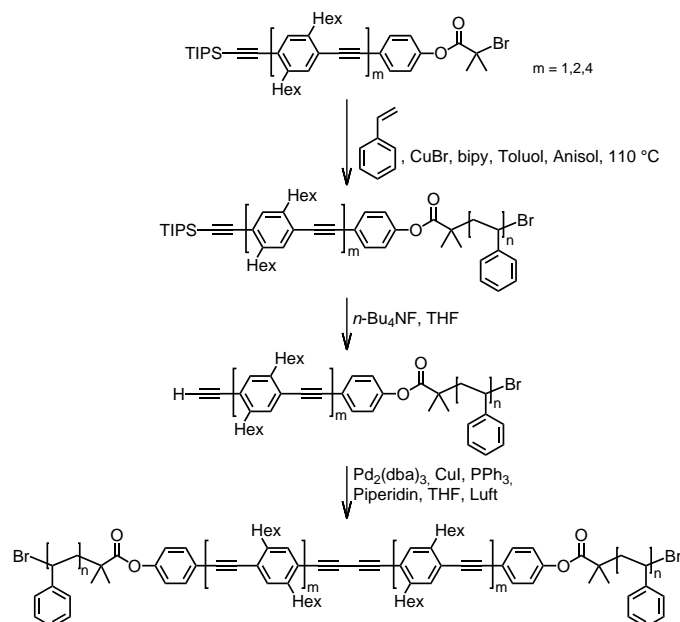


Abbildung 2.1: Synthese von KSK-Blockcopolymeren nach C. Schmidt.^[32] Ausgehend von monodispersen Polymerisations-Initiatoren wurden SK-Blockcopolymere mit Polystyrol als Knäuel-Segment synthetisiert. Das Stäbchen-Segment dieser Moleküle trägt eine TIPS-geschützte Alkynyl-Funktion. Nach Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe wurden durch oxidative Alkin-Dimerisierung die KSK-Blockcopolymere erhalten.

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[18] wurde demonstriert, dass KSK-Blockcopolymere, die aus einem OPPE-basierten Stäbchen-Segment und Knäuel-Segmenten, die aus Styrol und Ester- oder Carbonsäure-funktionalisierten Wiederholungseinheiten aufgebaut sind, genutzt werden können, um Dispersionen zu erhalten, die an GNP-Dimeren angereichert sind. Die genutzten KSK-Blockcopolymere waren von C. Schmidt und M. Hülsmann synthetisiert und zur Verfügung gestellt worden. Diese nutzten monodisperse OPPEs verschiedener Länge als stäbchenförmige Polymerisations-Initiatoren. Ausgehend von diesen Initiatoren wurden Styrol und Styrol-ähnliche Monomere (co)polymerisiert, wodurch SK-

Blockcopolymere erhalten wurden. Am Stäbchen-Segment der SK-Blockcopolymere befindet sich eine Triisopropylsilyl (TIPS)-geschützte Alkynyl-Gruppe, welche freigesetzt wurde. Durch oxidative Alkin-Dimerisierung wurden KSK-Blockcopolymere erhalten (Abb. 2.1).^[32] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Synthese von Styrol-basierten Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation gelegt. Die eigenen Synthesen wurden an die Arbeiten von C. Schmidt^[32] angelehnt und ausgearbeitet.

2.1.2 Klassische und kontrollierte radikalische Polymerisation

2.1.2.1 Klassische radikalische Polymerisation

Polymere sind langkettige Moleküle, die aus einer Vielzahl an Wiederholungseinheiten (WHE) aufgebaut sind. Bei der radikalischen Polymerisation im Allgemeinen findet an einem Initiator eine homolytische Bindungsspaltung statt, wodurch zwei Radikale entstehen. Im Fall der klassischen radikalischen Polymerisation^[47] entstehen bei der Homolyse zwei (Kohlenstoff-)Radikale, welche beide in der Lage sind, die Polymerisationskettenreaktion zu starten und an Monomere zu addieren. Dabei werden die Initiatormoleküle nicht zeitgleich zersetzt, sondern in den meisten Fällen über einen längeren Zeitraum. Die Konsequenz ist, dass zu jedem Zeitpunkt der Reaktion Radikale neu gebildet werden und die Kettenreaktionen zu deutlich unterschiedlichen Zeitpunkten und bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen starten. Radikale, die sehr früh entstehen, finden ein großes Angebot an Monomer vor. Radikale, die erst nach deutlich fortgeschrittener Reaktionszeit gebildet werden, liegen in einer viskoserer Reaktionsmischung vor, in der bereits Polymerketten neben unverbrauchtem Monomer enthalten sind. Die Kettenreaktion wird durch Radikaldimerisierung und Disproportionierung abgebrochen. Diese Terminierungsreaktionen sind proportional zum Quadrat der Radikal-Konzentration. Daraus folgt, dass, wenn viele Radikale vorliegen, auch viele Terminierungsreaktionen stattfinden. Darüber hinaus kann Kettentransfer stattfinden. Bei dieser Reaktion bleibt ein Radikal erhalten und wird auf eine andere Kette übertragen. Durch das Ablaufen dieser Terminierungsreaktionen sowie der ständigen Produktion von neuen Radikalen führt die klassische radikalische Polymerisation zu Makromolekülen mit nicht eindeutig definierter Struktur, unbekannter Endgruppe und oft breiter Molekulargewichtsverteilung, wobei je nach Reaktionsdurchführung Polymere mit gut einstellbaren durchschnittlichen Molmassen erhalten werden können. Sowohl kurz-kettige Polymere mit niedrigen Molmassen, als auch langkettige Polymere mit hohen Molmassen sind zugänglich. Aufgrund der Reaktionsbedingungen, die die Ketten während ihres Wachstums vorfinden, ist die Anzahl an WHE bei Polymeren für alle Ketten in der Regel nicht gleich. Daher weisen Polymere eine Molmassenverteilung auf. Aus diesem Grund finden für Polymere das Zahlenmittel \overline{M}_n und das Gewichtsmittel \overline{M}_w als wichtige Kenn-

zahlen Verwendung. Aus diesen Größen wird die Polydispersität D bestimmt. D ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung, wobei Polymere mit einer engen Molmassenverteilung ein Wert nahe eins aufweisen. Mit n_i = Zahl der Moleküle mit der Masse M_i , gelten die Gleichungen (1-3).^[47]

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1-3)$$

Durch klassische radikalische Polymerisation sind Polymere mit Molekulargewichtsverteilungen mit einer Polydispersität mit einem Wert von geringstenfalls 1.5 erreichbar. Dieser Wert wird theoretisch erreicht, wenn nur Radikal-Dimerisierung als Terminierungsreaktion stattfindet.^[48]

2.1.2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Wie beschrieben ist die Wahrscheinlichkeit, dass Radikaldimerisierung und Disproportionierung ablaufen, proportional zum Quadrat der Radikal-Konzentration. Daraus folgt, dass bei reduzierter Konzentration an gleichzeitig vorliegenden Radikalen das Stattfinden dieser Terminierungsreaktionen reduziert wird. An diesem Punkt knüpften moderne Methoden der radikalischen Polymerisation an, was zur Entwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisation führte. Die kontrollierte radikalische Polymerisation ist fest mit den Begriffen *Radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP)*^[49–51], *Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP)*^[52–54] und *reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation*^[55] (RAFT) verbunden, wobei im Folgenden nur auf die ATRP und NMP eingegangen wird und diese allgemein erklärt werden (Abb. 2.2).

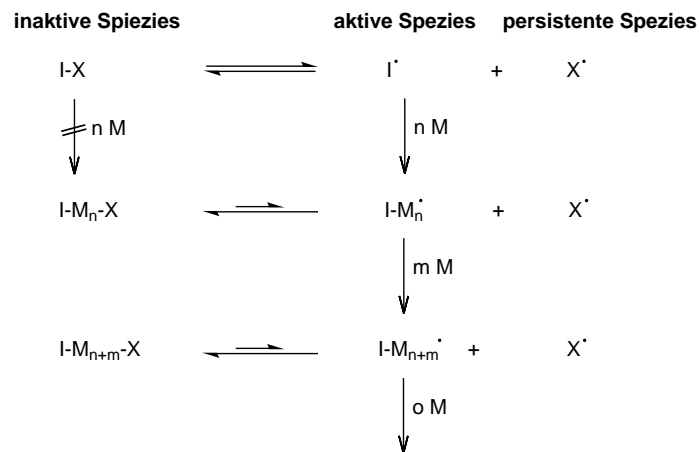


Abbildung 2.2: Allgemeiner Mechanismus zur kontrollierten radikalischen Polymerisation mittels NMP und ATRP. Aus einem Initiatormolekül $I-X$ wird reversibel eine persistente Spezies X^\bullet freigesetzt, welche an der Polymerisationskettenreaktion unbeteiligt ist, und die aktive Spezies I^\bullet , welche in der Lage ist, an Monomere M zu addieren, was zur Ausbildung der Spezies $I-M_n^\bullet$ führt. Hat die aktive Spezies einige Wachstumsschritte durchlaufen, findet die reversible Desaktivierung der aktiven Spezies $I-M_n^\bullet$ durch Radikalrekombination mit der unveränderten, persistenten Spezies X^\bullet statt. Es entsteht die inaktive Spezies $I-M_n-X$. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen liegt auf Seite der inaktiven Spezies, die selbst nicht an Monomere addieren kann. Durch reversible Bindungshomolyse wird die inaktive Spezies erneut aktiviert es werden einige Wachstumsschritte durchlaufen.

Die kontrollierten radikalischen Polymerisationen beruhen auf der Ausbildung von Gleichgewichten (Abb. 2.2). Als Initiatoren fungieren Verbindungen der Struktur $I-X$, welche als inaktive oder schlafende Spezies bezeichnet werden. Diese Spezies kann in dieser Form keine Polymerisationsreaktion starten. Aus der inaktiven Spezies entsteht durch Bindungshomolyse zum einen das Radikal I^\bullet , das sog. transiente Radikal oder die aktive Spezies, welches bereitwillig an Monomere addieren kann und Kettenwachstum durchläuft. Zum anderen entsteht ein Radikal X^\bullet , welches nicht in der Lage ist, die Polymerisationskettenreaktion zu starten. Diese Spezies wird als persistentes Radikal bezeichnet. D. h. 50% der bei der Bindungshomolyse entstehenden Radikale stellen persistente Radikale dar, was die Konzentration an transienten Radikalen verringert. Das persistente Radikal kann zwar nicht an Monomere addieren, ist aber im Stande mit den transienten Radikalen I^\bullet und $I-M_n^\bullet$ zu rekombinieren und damit als reversibles Terminierungsreagenz zu fungieren. Nachdem das transiente Radikal einige Additionsreaktionen an Monomere durchlaufen hat und die Kette um einige Wiederholungseinheiten gewachsen ist, rekombinieren das transiente Radikal $I-M_n^\bullet$ und das persistente Radikal X^\bullet unter Ausbildung der inaktiven Spezies $I-M_n-X$. An der inaktiven Spezies $I-M_n-X$ kann erneut eine reversible Bindungshomolyse stattfinden, wodurch die inaktive Spezies aktiviert wird und das entstandene transiente Radikal $I-M_n^\bullet$ an Monomere addieren kann. Die Kette wächst weiter, ehe sie durch Rekombination mit dem persistenten Radikal wieder deaktiviert wird. Die Schritte werden so lange durchlaufen, bis die Polymerisationsreaktion abgebrochen wird. Kettentransfer als Reaktion wird bei der

kontrollierten radikalischen Polymerisation vermutlich nicht zurückgedrängt. Da der Kettentransfer erst an Bedeutung gewinnt, wenn langkettige Polymere synthetisiert werden und gehäuft stattfindet, wenn die Polymerisationen zu hohen Umsätzen geführt werden, ist diese Reaktion im Rahmen der kontrollierten radikalischen Polymerisation, so wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, wo die Polymerisationen lediglich bis zu Umsätzen von ca. 50 % getrieben worden sind, zu vernachlässigen. Typischerweise werden kontrollierte radikalische Polymerisationen nicht zu vollständigen Umsätzen getrieben, da bei hohen Umsätzen Terminierungsreaktionen an Bedeutung gewinnen.

Bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation liegt das Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Spezies auf Seite der inaktiven Spezies. Das führt dazu, dass nur eine geringe Zahl an Ketten gleichzeitig aktiv ist. In diesem Gleichgewicht liegen aktive und inaktive Spezies vor, welche alle dieselbe Chance haben, aktive und inaktive Stadien zu durchlaufen, wobei alle Spezies häufig zwischen aktiven und inaktiven Stadien wechseln. Dadurch finden alle Ketten, auch zu fortgeschrittenen Zeitpunkten, im Moment der Aktivierung dieselben Reaktionsbedingungen vor. Durch dieses Reaktionsgleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Spezies wird die Konzentration an gleichzeitig vorliegenden transienten Radikalen niedrig gehalten, wodurch das Stattfinden der Abbruchreaktionen reduziert wird. Dies führt im Vergleich zur klassischen radikalischen Polymerisation zu Polymeren mit deutlich engerer Molmassenverteilung und Polydispersitäten von weniger als 1.5. Daher wird als grobe Faustregel angenommen, dass radikalische Polymerisationen, die Polymere mit einem Polydispersitätsindex kleiner 1.5 liefern, als kontrolliert durchgeführt gelten. Zusätzlich liefert die kontrollierte radikalische Polymerisation Polymere mit bekannten Endgruppen, welche für weitere Polymerisationsreaktionen oder Modifizierungen genutzt werden können, wodurch die Darstellung von Blockcopolymeren möglich ist.

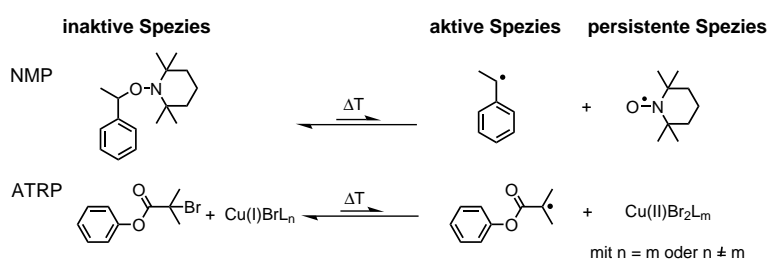


Abbildung 2.3: Einfache Beispiele für einen NMP- und einen ATRP-Initiator mit Bindungshomolyse-reaktion. Im Fall der NMP erfolgt die reversible Homolyse des Alkoxyamins zum Benzylradikal und TEMPO thermisch. Bei der ATRP erfolgt ein reversibler Atomtransfer eines Halogenatoms auf einen redoxaktiven Metallkomplex.

Bei der NMP^[52–54] erfolgt die Radikalbildung thermisch durch reversible Homolyse einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung eines Alkoxyamins I-X. Das Alkoxyamin selbst stellt die inaktive Spezies dar, aus der zum Einen ein persistentes Nitroxid-Radikal X•, z. B. 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO), wie in Abb. 2.3 dargestellt, und ein Kohlenstoff-Radikal I^\bullet als transientes Radikal, wie z. B. ein Benzylradikal, entstehen (Abb. 2.3). Wird der Polymerisationsreaktion keine Wärme mehr zugefügt, findet keine Bindungshomolyse mehr statt und die Reaktion kommt zum Erliegen.

Bei der ATRP^[49–51] wird ein transientes Kohlenstoff-Radikal, welches an Olefine addieren kann, durch einen reversiblen Transfer eines (Pseudo-)Halogenatoms von einer Kohlenstoff-(Pseudo-)Halogen-Bindung auf einen redoxaktiven Katalysator erzeugt. Der redoxaktive Katalysator, der die Polymerisationsreaktion reguliert, ist ein Metallkomplex. Dieser kann z. B. ein Kupfer(I)-Komplex sein, der durch den Atomtransfer zum Kupfer(II)-Komplex oxidiert wird. Der durch Atomtransfer gebildete Metallkomplex stellt das persistente Radikal dar (Abb. 2.3).

Ein bedeutender Aspekt bei der NMP und ATRP ist der *Effekt des persistenten Radikals* (PRE).^[56–58] Zu Beginn der Polymerisationsreaktion findet zeitgleich viel Radikalbildung statt, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass Terminierungsreaktionen zwischen transienten Radikalen stattfinden, erhöht ist. Das Abflauen von Terminierungsreaktionen hat eine Anreicherung an persistenten Radikalen, von denen zur Vereinfachung angenommen wird, dass diese keine Rekombination untereinander eingehen, zur Folge. Wird in dieser Reaktionsmischung eine schlafende Spezies aktiviert, hat das gebildete transiente Radikal ein Überangebot an persistenten Radikalen, wodurch die Kombination eines transienten Radikals mit einem persistenten Radikal beschleunigt wird im Vergleich zum Zustand ohne Überangebot an persistentem Radikal. Dadurch wird die Lebenszeit und die Anzahl gleichzeitig vorliegender transienter Radikale in der Reaktionsmischung verringert und die Dimerisierung und Disproportionierung transienter Radikale zurückgedrängt. Für die NMP wurde dieser Effekt von Fischer^[56,57] untersucht und von Finke^[58] als Konzept etabliert. All dies ist allgemein auch für die ATRP gültig.^[59]

Bei all den Vorteilen, welche NMP und ATRP als Polymerisationsmethoden bieten, gibt es auch Nachteile gegenüber der klassischen radikalischen Polymerisation. Die Vorbereitungen der Polymerisation mittels NMP und ATRP sind aufwändiger. Ein sorgfältiger Ausschluss von Luftsauerstoff ist notwendig und die Reaktionen benötigen deutlich längere Reaktionszeiten. Im Vergleich dazu ist bei der klassischen radikalischen Polymerisation der sorgfältige Ausschluss von Luftsauerstoff nicht notwendig. Sauerstoff wird im Fall der klassischen radikalischen Polymerisation beim Start der Reaktion durch die ersten gebildeten Radikale verbraucht, was zu einer Induktionsphase führt. Ist der Sauerstoff aufgebraucht, startet die Polymerisation. Darüber hinaus ist der Aufwand bei der Initiatorsynthese typischerweise höher und nur wenige Initiatoren sind zu moderaten Preisen erhältlich.

2.1.3 NMP-Initiatoren

Im Rahmen der Vorliegenden Arbeit wurde u. a. die Interaktion von KSK-Blockcopolymeren mit GNP unter dem Gesichtspunkt, der Nutzung der KSK-Blockcopolymeren um GNP zu Dimeren anordnen zu können sowie weiteren Aspekten untersucht. Hierfür wurden viele Polymere synthetisiert und in Hinsicht auf ihre Eignung zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden getestet.

Vor der Polymersynthese stellte sich die Frage, welche Polymere synthetisiert werden sollen und mit welcher Polymerisationstechnik diese zugänglich sind. Im Fokus stand der Einsatz von Styrol-basierten Copolymeren mit statistischer Verteilung. Styrol (**1a**) ist mit Styrol-ähnlichen Monomeren typischerweise copolymerisierbar und die Ausbildung von Polymeren mit statistischer Verteilung der unterschiedlichen Wiederholungseinheiten ist häufig gegeben. Zusätzlich war aus Vorarbeiten^[18] bekannt, dass KSK-Blockcopolymeren, deren Knäuel-Segmente aus Styrol (**1a**) und Styrol-ähnlichen Monomeren aufgebaut sind, genutzt werden können, um GNP zu Dimeren anzuordnen. Als Polymerisationsmethode eignet sich für diese Monomere besonders die radikalische Polymerisation. Um die Struktur der Polymere möglichst einheitlich zu gestalten und in Hinsicht auf die Synthese von KSK-Blockcopolymeren, wurde auf die Technik der kontrollierten radikalischen Polymerisation zurückgegriffen. Durch eigene Vorarbeiten^[18] sowie Arbeiten von C. Schmidt^[32] und M. Tietz^[60] waren die Techniken der ATRP^[49-51] und NMP^[54,61] bereits im Arbeitskreis bekannt. Für die eigenen Polymerisationen wurde mit wenigen Ausnahmen die NMP eingesetzt. Diese erlaubt ein einfacheres Durchführen der Polymerisation im Vergleich zur ATRP, da auf Additive, wie oxidationsempfindliches CuBr oder giftige Amin-Liganden, verzichtet werden kann. Zusätzlich müssen bei der ATRP die eingesetzten Katalysatoren mühsam entfernt werden.

Da die NMP als Polymerisationstechnik ausgewählt worden war, war es notwendig NMP-Initiatoren zu synthetisieren, deren Aufbau die Darstellung von KSK-Blockcopolymeren ermöglichen. Es wurden stäbchenförmigen NMP-Initiatoren dargestellt, für deren Synthese zwei Bausteine benötigt wurden. Auf der einen Seite wurde ein stäbchenförmiges Molekül benötigt und auf der anderen Seite ein Baustein, der als NMP-Initiator fungieren kann. Zur Verknüpfung dieser beiden Bausteine müssen diese geeignete funktionelle Gruppen aufweisen. Auf Seite des Stäbchen-Segments wurde die Alkynyl-Gruppe gewählt, welche z. B. durch Alkynyl-Aryl-Kupplung oder durch 1,3-dipolare Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC) mit einem passend funktionalisierten NMP-Initiator-Baustein verbunden werden können. Als Gegenstück wurden NMP-Initiatoren mit einem Arylhalogenid oder einer Azid-Funktion benötigt.

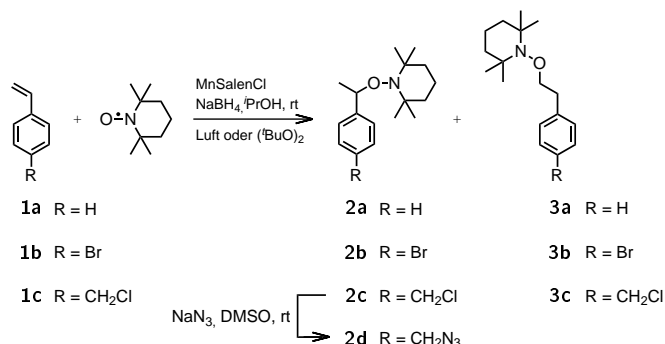


Abbildung 2.4: Synthese des unfunktionalisierten NMP-Initiators **2a** und Synthese der Chlormethyl- bzw. Bromid-funktionalisierten NMP-Initiatoren **2b** und **2c**. Durch Substitution des Chlorid-Ions des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** wurde Azid **2d** erhalten. Bei der Darstellung der NMP-Initiatoren entstanden in geringen Anteilen immer die jeweiligen Regioisomere **3a**, **3b** und **3c**.

TEMPO-basierte Alkoxyamine finden breiten Einsatz als NMP-Initiatoren, welche Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung^[62–65] und Endfunktionalität^[54,66] der synthetisierten Polymerketten geben und zu Polymeren mit bekannter molekularer Architektur^[67–69] führen.

Abgeleitet vom käuflichen TEMPO-Radikal wurden der unfunktionalisierte NMP-Initiator **2a**, der Brom-funktionalisierte NMP-Initiator **2b** und der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** nach Vorschrift von Bothe *et al.*^[70], mit selbst vorgenommenen Abwandlungen, synthetisiert. Dazu wurden TEMPO und Styrol (**1a**) bzw. das Styrolderivat in Isopropanol gelöst und Mangan-(Salen)chlorid-vermittelt, in Gegenwart von Natriumborhydrid, zur Reaktion gebracht. Als Oxidationsmittel zur Regeneration des Mangan-Komplexes wurden entweder Luftsauerstoff oder Di-*tert*-butylperoxid zusätzlich zum Luftsauerstoff eingesetzt. Letzteres führt nach Dao *et al.*^[71] zu einer Steigerung des Umsatzes, was im eigenen Versuch nicht festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wird empfohlen auf Di-*tert*-butylperoxid zu verzichten, da so Abfall vermieden wird.

Zunächst wurde die Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** nach der oben beschriebenen Route durchgeführt. Der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** erlaubt eine leicht durchzuführende Modifikation durch nukleophile Substitution des Chlorid-Ions. Die Modifizierbarkeit gilt auch für Polymere, welche ausgehend von diesem Initiator synthetisiert wurden. Es wurde versucht die Darstellung des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** durch Dünnschichtchromatographie (DC) zu überwachen. Dazu wurden während des ersten Versuchs Proben aus der Reaktions suspension direkt auf DC-Folie aufgetragen und das Chromatogramm entwickelt, wobei lediglich die eingesetzten Edukte nachgewiesen wurden, aber nicht der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c**. Der Versuch wurde wiederholt, wobei erneut der Nachweis der Produktbildung mit DC nicht gelang. Da die Synthese auf diesem Weg mehrfach unabhängig publiziert worden war^[70,71], wurde die erhaltene Dispersion nach der Vorschrift von Bothe *et al.*^[70]

extraktiv aufgearbeitet und chromatographiert, um überprüfen zu können, ob eine Reaktion stattfand. Erst während der Chromatographie konnte neben den Eduktspots ein weiterer Spot dünnenschichtchromatographisch detektiert werden. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des isolierten Feststoffs ergab, dass die Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** erfolgreich gewesen war. Das Produkt ist offenbar erst in hoher Konzentration auf der DC-Folie sichtbar. Die Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** wurde in größerem Maßstab wiederholt. Durch Chromatographie wurde der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** isoliert, wobei aus der Fraktion, welche den Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c** enthielt, Kristalle ausfielen. Durch Röntgenstrukturanalyse einer der erhaltenen Einkristalle konnte das Vorliegen des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** zweifelsfrei belegt werden (Abb. 2.5). Der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 und zeigt gewöhnliche Bindungswinkel und Bindungslängen. Das durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Bild zeigt das Bild des S-Enantiomers des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c**, wobei die Elementarzelle des untersuchten Kristalls aus einem S-Enantiomer und einem R-Enantiomer aufgebaut ist.

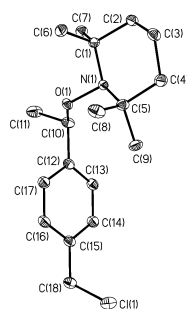


Abbildung 2.5: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c**. Die Struktur zeigt das S-Isomer des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c**. Der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** kristallisierte aus *n*-Pentan/ Et_2O (20:1) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 und zeigt gewöhnliche Bindungswinkel und Bindungslängen.

Da zwischenzeitlich eine erfolgreiche Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** angezweifelt worden war, erfolgte ausgehend von 4-Bromstyrol (**1b**) die Synthese des Brom-funktionalisierten NMP-Initiators **2b**, welcher als kristalliner Feststoff erhalten wurde. In diesem Fall gelang es die Produktbildung durch DC von Proben aus der Reaktionssuspension zu verfolgen. Die Brom-Funktion erlaubt die Anbindung dieses Bausteins an OPPEs mittels Alkynyl-Aryl-Kupplung.^[60] Des Weiteren wurde die Synthese des unfunktionalisierten Modell-Initiators **2a** von J. Wegner unter meiner Anleitung durchgeführt. Bei dieser Verbindung misslang der Nachweis der Produktbildung durch DC anhand einer Probe aus der Reaktionssuspension.

Alle Alkoxyamin-Synthesen haben die Gemeinsamkeit, dass neben der Zielverbindung im ^1H -NMR-Spektrum der jeweiligen Rohsubstanzen ein Nebenprodukt nachzuweisen ist. Dieses erzeugt zwei charakteristische Triplets bei ca. 3.9 ppm und 2.8 ppm mit gleicher Kopplungskonstante von rund 7 Hz. Von einem Nebenprodukt wird in der Literatur nicht berichtet. Von L. Brokmann wurde postuliert, dass es sich bei dem Nebenprodukt um ein Konstitutionsisomer handelt, welches entsteht, wenn während der Alkoxyamin-Synthese das TEMPO nicht in Benzylposition, sondern an der benachbarten Methylen-Gruppe des eingesetzten Styrolderivats anbindet (Abb. 2.4). Im Fall des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** wurde explizit nach dem Nebenprodukt gesucht, wobei eine chromatographische Abtrennung des Nebenproduktes schwierig war. Das Nebenprodukt weist nur einen geringfügig niedrigeren R_F -Wert auf als der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c**. Durch sorgfältige Säulenchromatographie gelang es eine Fraktion zu erhalten, welche an dem Nebenprodukt deutlich angereichert war und durch präparative DC der erhaltenen Fraktion konnte das Nebenprodukt schließlich isoliert werden. Die NMR-Spektren sowie die exakte Masse der isolierten Verbindung belegen, dass es sich um das vermutete Konstitutionsisomer **3c** handelt. Dieses Isomer ist nicht in der Lage, eine Nitroxid-vermittelte Polymerisation zu starten und stört somit nicht weiter. Es muss lediglich bei der Einwaage des NMP-Initiators berücksichtigt werden. Der Beleg, dass die Isomere **3** die NMP nicht stören, wird später, im Zusammenhang mit Polymerisationsreaktionen, erbracht.

Zur geplanten Anbringung des NMP-Initiators an stäbchenförmige Moleküle mittels CuAAC musste das Chlorid-Ion des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** durch ein Azid-Anion substituiert werden. Die von Dao *et al.*^[71] publizierte Vorschrift diente als Ausgangspunkt. Dort wird die Transformation in Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von [18]Krone-6 bei 60 °C beschrieben. Für die eigene Synthese wurde der Chlormethyl-funktionalisierte NMP-Initiator **2c** in DMSO mit Natriumazid bei Raumtemperatur (rt) ohne Kronenether zur Reaktion gebracht. Nach 22 Stunden Reaktionszeit lag ein vollständiger Umsatz vor und das Azid **2d** konnte durch Extraktion isoliert werden. Der Einsatz des teuren Kronenethers sowie Erwärmung der Reaktionslösung sind demnach nicht notwendig. Dass die Reaktion vollständig verlief, lässt sich eindeutig durch ^1H -NMR-Spektroskopie belegen. Zeigen die benzyllischen Protonen neben dem Chlor-Substituenten des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** ein Singulett bei 4.58 ppm, fehlt ein Signal an dieser Stelle dem ^1H -NMR-Spektrum des Azids **2d** völlig. Das entsprechende Singulett des Azidmethyl-Substituenten liegt bei 4.32 ppm. Durch IR-Spektroskopie lässt sich belegen, dass die Substanz ein Azid als funktionelle Gruppe enthält. Eine intensive Bande bei 2100 cm^{-1} , die charakteristisch für Azide^[72] ist, wurde detektiert. Dass verbliebenes Natriumazid das Signal verursachte, wird ausgeschlossen, da zum Entfernen von evtl. noch

vorhandenem Natriumazid die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen worden war.

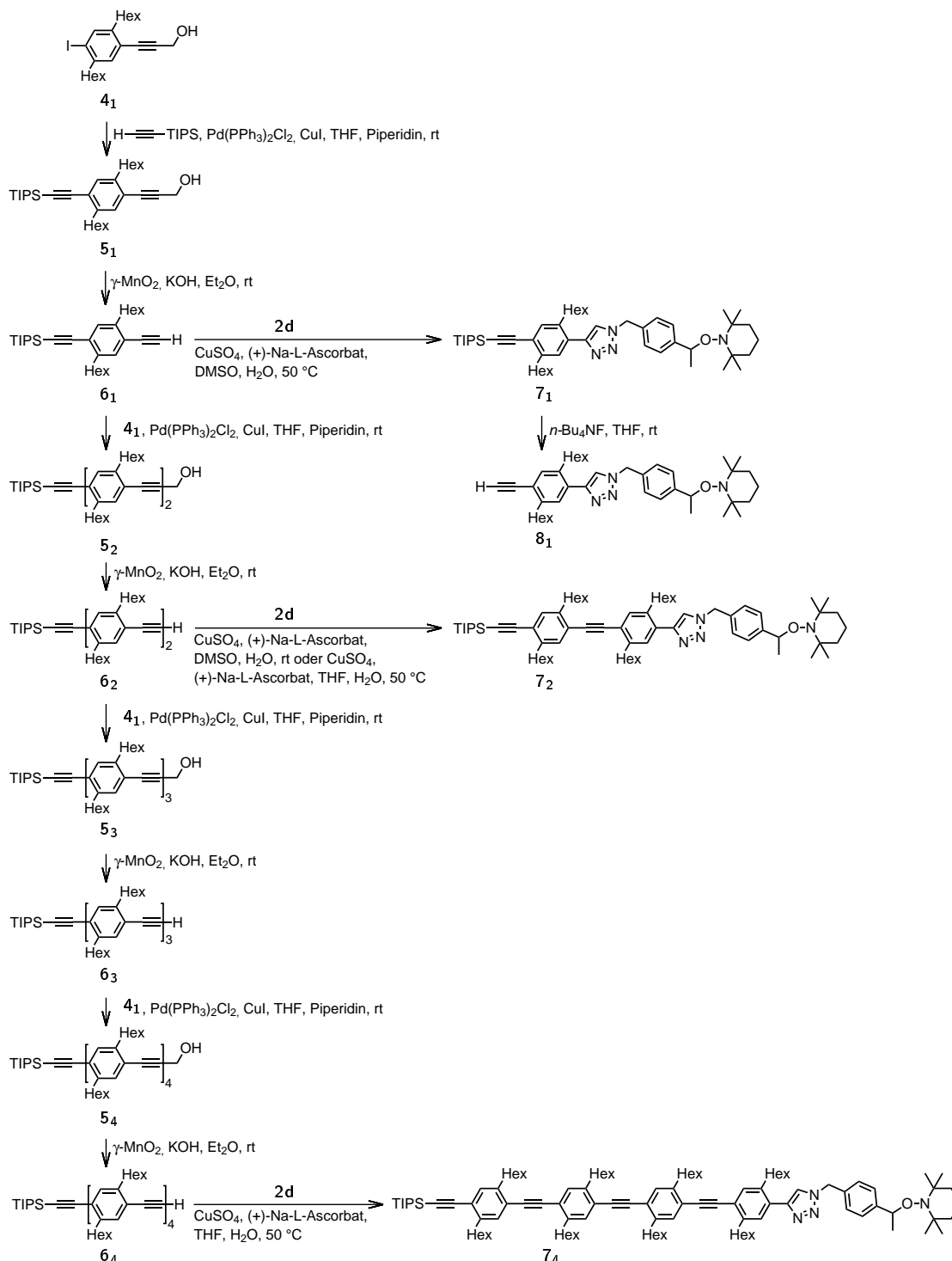


Abbildung 2.6: Aufbau von monodispersen stäbchenförmigen Molekülen mit OPPE-Struktur und Darstellung stäbchenförmiger NMP-Initiatoren durch CuAAC. Durch Abspaltung der HOM-Schutzgruppe in Gegenwart der orthogonalen Triisopropyl (TIPS)-Schutzgruppe wurden stäbchenförmige Moleküle mit einer terminalen TIPS-geschützten Alkynyl-Gruppe und einer terminalen freien Alkynyl-Gruppe erhalten. Durch Pd/Cu-katalysierte Alkynyl-Aryl-Kupplung der Alkine **6_m** mit Iodid **4₁** wurden die Stäbchen-Segmente um eine Wiederholungseinheit verlängert. Zur Synthese der stäbchenförmigen NMP-Initiatoren **7_m** wurden die freien Alkine **6_m** durch CuAAC mit dem Azid **2d** zur Reaktion gebracht.

Neben dem Azid **2d** waren stäbchenförmige Verbindungen zum Aufbau stäbchenförmiger NMP-Initiatoren notwendig. Dabei fiel die Wahl auf OPPEs. Bei OPPEs handelt es sich um formtreue stäbchenförmige Moleküle mit beschränkter Flexibilität^[73] und einem vollständig konjugierten π -Elektronensystem. Letzteres ist in Hinblick auf Nutzung dieser Moleküle als molekularelektronische Bausteine notwendig. Der Aufbau der OPPEs gelang nach der Synthesestrategie von Kukula *et al.*^[74] Diese Strategie beruht auf dem Einsatz zweier orthogonaler Alkin-Schutzgruppen und ermöglicht die Synthese monodisperser OPPEs. Als Schutzgruppen wurden die unpolare TIPS-Schutzgruppe und die polare Hydroxymethyl (HOM)-Schutzgruppe^[75] gewählt. Die TIPS-Schutzgruppe ist ausschließlich durch Fluorid abspaltbar, während die HOM-Schutzgruppe gegen Fluorid stabil ist und durch γ -MnO₂/KOH in Diethylether abgespalten wird.^[74,76] Die Polarität der HOM-Schutzgruppe beeinflusst die Retentionszeiten der Verbindungen während der Chromatographie stark, was zum Isolieren längerer OPPEs genutzt wurde. Es wurde immer am HOM-Terminus entschützt, wodurch die unpolaren Alkine **6_m** erhalten wurden. Lagen neben den Alkinen **6_m** polare Verbindungen, wie etwa ein oxidiertes Carbometallierungsprodukt^[74,77] vor, wurden diese chromatographisch abgetrennt. Das Carbometallierungsprodukt wurde durch γ -MnO₂ zum Aldehyd oxidiert und nicht weiter umgesetzt. Dadurch hat das oxidierte Carbometallierungsprodukt eine höhere Polarität als das Alkin, welches nach Abspaltungsreaktion der HOM-Schutzgruppe erhalten wurde.^[77] In eigenen Experimenten zum Aufbau von OPPEs mit Hexylseitenketten wurden Carbometallierungsprodukte nie detektiert. Bei der Alkinyl-Aryl-Kupplung der unpolaren Alkine **6_m** mit dem polar markierten Iodid **4** entstand immer das Glaser-Kupplungsprodukt, also das Produkt der oxidativen Dimerisierung zweier Alkine. Die Bildung des Glaser-Kupplungsprodukts erfolgte bei den Reaktionen einerseits aufgrund von Pd(PPh₃)₂Cl₂ als verwendete Palladium-Quelle, dessen Überführung in die benötigte Palladium(0)-Spezies typischerweise von der Glaser-Kupplungsreaktion der Alkine **6_m** begleitet ist und andererseits durch Glaser-Kupplung bei der Produktisolierung, sobald Luftsauerstoff an die Reaktionsmischung gelangte und noch Alkine **6_m** in der Reaktionsmischung vorlagen. Das aus den unpolaren Alkinen entstehende Butadiin ist unpolar und ließ sich leicht von den gebildeten polaren TIPS- und HOM-geschützten Bausteinen **5_m** abtrennen.

Im Zuge der folgenden beschriebenen Synthesen kommt es vor, dass die OPPE-Segmente durch oxidative Alkin-Dimerisierung umgesetzt wurden. Durch diese Reaktionen entstanden stäbchenförmige Bausteine, die neben einfachen Alkinyl-Einheit auch eine Butadiin-Einheit tragen. Derartige Bausteine werden im Folgenden als OPPE/B bezeichnet.

Iodid **4₁**, welches einen HOM-geschützten Alkinyl-Substituenten trägt, wurde mit TIPS-Acetylen durch Pd/Cu-katalysierte Sonogashira-Reaktion zum TIPS- und HOM-geschützten Baustein **5₁** gekuppelt. Für den Aufbau längerer OPPEs wurde die HOM-Schutzgruppe

von **5₁** entfernt. Anhand des Signals der Methylenprotonen der HOM-Schutzgruppe im ¹H-NMR-Spektrum, ist das Vorhandensein bzw. die erfolgreiche Abspaltung der Schutzgruppe leicht zu belegen. Das erhaltene Alkin **6₁** wurde mit Iodid **4₁** durch Pd/Cu-katalysierte Sonogashira-Reaktion gekuppelt und der um eine Wiederholungseinheit verlängerte TIPS- und HOM-geschützte Baustein **5₂** wurde erhalten. Durch Wiederholung dieser Schritte wurden die TIPS- und HOM-geschützten Bausteine **5₃** und **5₄** sowie die Alkine **6₂**, **6₃** und **6₄** erhalten (Abb. 2.6).

Der Aufbau der stäbchenförmigen NMP-Initiatoren **7_m** wurde anhand der CuAAC-Reaktion von Alkin **6₁** und Azid **2d** entwickelt. Typische Reaktionsbedingungen für diese Cycloadditionen sind Wasser, evtl. mit Zusatz von *tert*-Butanol, als Lösungsmittel und Kupfer(II)sulfat, welches durch Reduktion mit Natriumascorbat in die katalytisch aktive Kupfer(I)-Spezies überführt wird. Diese Bedingungen sind für Umsetzungen der Alkine **6_m** mit Azid **2d** aufgrund der Unlöslichkeit der Alkine **6_m** in Wasser ungeeignet, weshalb nach Alternativen gesucht wurde. [Cu(Phen)PPh₃]Br ist ein Kupferkatalysator, der CuAAC-Reaktionen in organischen Lösungsmitteln katalysieren kann. [Cu(Phen)PPh₃]Br wurde nach Vorschrift von Ignatenko *et al.*^[78], mit Cu(PPh₃)₃Br als Zwischenstufe, synthetisiert. Als Reaktionsbedingungen für die CuAAC-Reaktion wurden Dimethylformamid (DMF) und CuBr, CDCl₃ und [Cu(PPh₃)₃]Br sowie CDCl₃ und [Cu(Phen)PPh₃]Br in NMR-Versuchen getestet. Die ersten beiden Reaktionsbedingungen führten zu keinem Umsatz der Edukte. Cu(phen)PPh₃Br in CDCl₃ ist hervorragend geeignet und führte in dem NMR-Experiment zu ca. 96 % Umsatz. Des Weiteren wurde eine Mischung aus DMSO und etwas Wasser als Reaktionsmedium sowie Kupfer(II)sulfat/Natriumascorbat als Katalysatormischung getestet. Dazu wurden das Alkin **6₁** und das Azid **2d** in DMSO und Wasser suspendiert, die Mischung entgast und anschließend mit einer Mischung aus Kupfersulfat und Natriumascorbat versetzt (Abb. 2.6). Nachteil dieser Reaktionsführung war das Vorliegen einer Dispersion, auf deren Oberfläche unterschiedlich große, viskose Öltropfen schwammen. Aus diesem Grund war die Entnahme repräsentativer Proben zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts unmöglich, weshalb vermutlich eine unnötig lange Reaktionszeit gewählt wurde. Nach extraktiver Aufarbeitung mit Diethylether und Säulenchromatographie wurde eine isolierte Ausbeute von 80 % erzielt. Diese Reaktionsführung lieferte unter Verwendung unbedenklicher Chemikalien ähnlich gute Ergebnisse wie die Umsetzung von Alkin **6₁** und Azid **2d** in Chloroform mit [Cu(phen)PPh₃]Br als Katalysator. Aufgrund dessen, wurden die Reaktionsbedingungen mit [Cu(phen)PPh₃]Br als Katalysator in Chloroform nicht genutzt, wodurch der Einsatz chlorierter Lösungsmittel und des giftigen 1,10-Phenantrolins vermieden worden ist. Die Reaktionsbedingungen wurden auf die Synthese des NMP-Initiators **7₂** übertragen, wobei ähnlich gute Ergebnisse erzielt wurden. Die Darstellung des NMP-Initiators **7₄** wurde auf diesem Weg nicht getestet, da das Alkin **6₄** in DMSO/Wasser

unlöslich ist. Von J. Wegner wurde im Rahmen eines Forschungspraktikums unter meiner Anleitung der NMP-Initiator **7₄** synthetisiert. Nach den Reaktionsbedingungen von M. Qi^[79] wurde DMSO durch Tetrahydrofuran (THF) ersetzt. Die Aufarbeitung musste variiert werden. Bei der Extraktion kam aufgrund der schlechten Löslichkeit des NMP-Initiators **7₄** in Diethylether Dichlormethan zum Einsatz. Falls die Reaktion nochmals durchgeführt wird, sollte versucht werden die Verbindung durch Zugabe von Wasser auszufällen und durch Filtration zu isolieren. Die letztgenannten Reaktionsbedingungen mit THF und Wasser als Lösungsmittel wurden auch zur Darstellung des NMP-Initiators **7₂** erfolgreich eingesetzt.

2.1.4 Styrol-basierte Polymere und Blockcopolymerere

Die synthetisierten NMP-Initiatoren **7_m** wurden für die Darstellung von Polystyrol-basierten Copolymeren genutzt, wobei das Ziel die Darstellung von KSK-Blockcopolymeren war, um die Interaktion von KSK-Blockcopolymeren mit GNP untersuchen zu können.

2.1.4.1 Darstellung von Polystyrolen durch NMP und Analysen

Die Nitroxid-vermittelte Polymerisation von Styrol (**1a**) wurde am Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c** getestet. Dazu wurde eine Lösung vom Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c**, Styrol (**1a**) und Anisol als NMR-Sonde in Toluol für 22.5 Stunden bei 110 °C gerührt (Abb. 2.7).

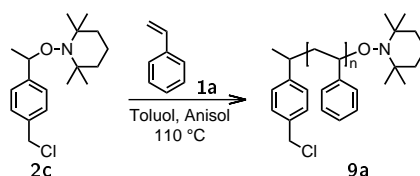


Abbildung 2.7: Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** durch Polymerisation von Styrol (**1a**) mit dem NMP-Initiator **2c**.

Zur Isolation des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** wurde die Reaktionslösung mit wenig Dichlormethan verdünnt und die erhaltene Lösung unter Rühren in eiskaltes Methanol als Fällungsmittel für Polystyrol getropft, wobei das Polymer als farbloses Pulver ausfiel. Durch Filtration wurde der Feststoff isoliert. Zur vollständigen Abtrennung von evtl. noch vorhandenem Monomer wurde dieser Fällungsschritt wiederholt. Nach Trocknen wurde der Feststoff mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) untersucht. Die verwendete GPC-Anlage ist mit einem UV- und einem RI-Detektor ausgestattet. Im Rahmen der Diskussion der Polymersynthesen werden der Übersichtlichkeit halber ausschließlich Daten des RI-Detektors angegeben. Die durch UV-Detektion ermittelten Daten der synthetisierten Polymere sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgelistet. Das isolierte

Polystyrol **9a** hat ein \overline{M}_n von $5140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität von 1.20. Die Polymerisation verlief somit kontrolliert.

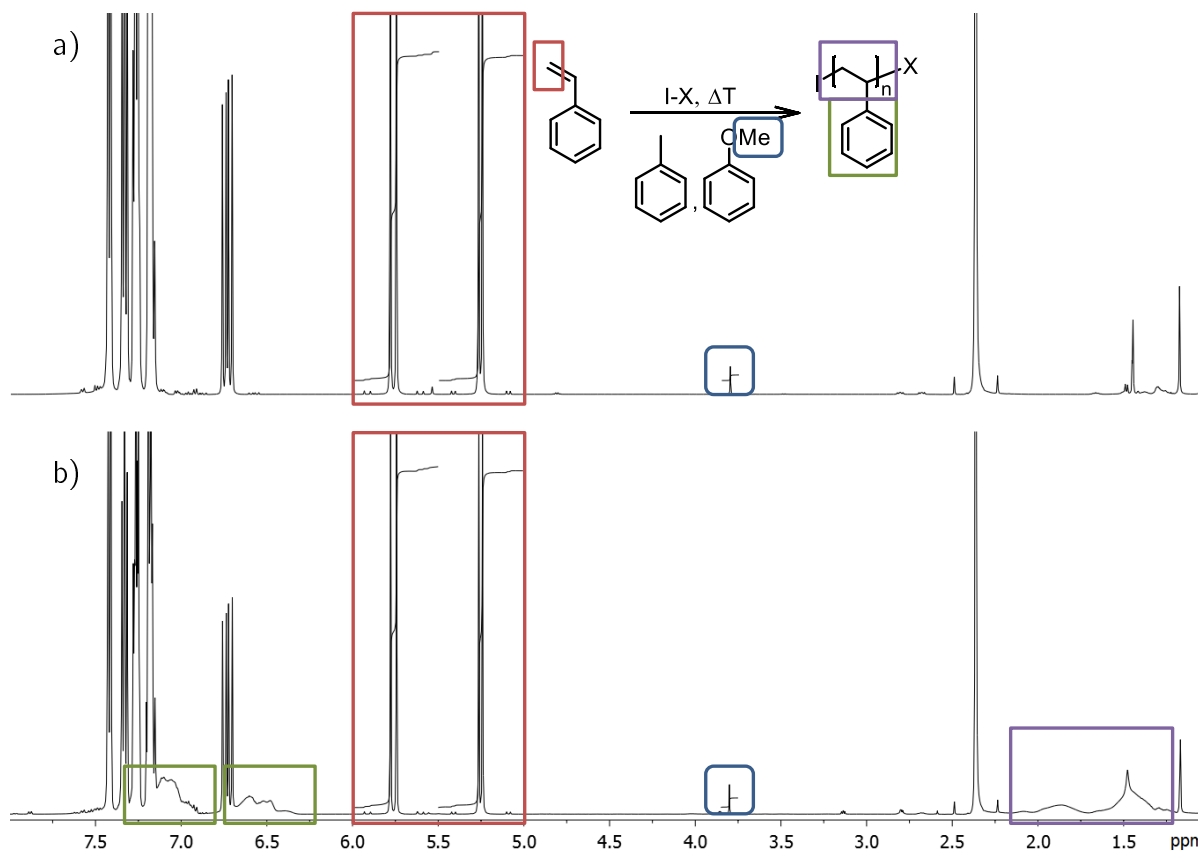


Abbildung 2.8: Zur Bestimmung des Zahlenmittels \overline{M}_n und des Polymerisationsgrads \overline{P}_n eines Polystyrols durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse (500 MHz, CDCl_3) wurde von derselben Polymerisationslösung (a) eine Probe vor der Polymerisation und (b) eine Probe nach der Polymerisation entnommen. Der Reaktionslösung wurde inertes Anisol als interner Standard zugesetzt. Die Methyl-Gruppe des Anisols erzeugt ein Signal bei 3.80 ppm (blauer Kasten), dessen Signalintensität zur Kalibration der Integrale genutzt wurde. Relativ zu diesem Integral wurden in beiden Spektren die Integrale der rot umrandeten vinylischen Protonen gemessen. Aus der Differenz der Integrale der Vinylprotonen von vor der Polymerisationsreaktion und nach der Polymerisationsreaktion wurde der Polymerisationsgrad bestimmt. Die Signale des entstandenen Polymers stören bei der Integration nicht, da sie (grüner und violetter Kasten) die Signale der vinylischen Protonen und das Signal der Methoxygruppe des Anisols nicht überdecken. Als Initiator I-X wurde der stäbchenförmige NMP-Initiator **7₁** genutzt.

Zusätzlich zu den durch GPC-Analyse bestimmten Daten, wurden \overline{M}_n und der Polymerisationsgrad (\overline{P}_n) eines Polymers durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse bestimmt. Dazu wurde der Reaktionslösung Anisol in äquimolarer Menge zum Initiator zugegeben und von der Polymerisationslösung vor (Abb. 2.8a) und nach (Abb. 2.8b) der Polymerisation jeweils eine Probe entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Methoxy-Funktion des Anisols erzeugt ein Singulett bei 3.80 ppm im ^1H -NMR-Spektrum der Polymerisationslösung in CDCl_3 . Es wird davon ausgegangen, dass Anisol auf die Polymerisation bezogen inert ist, wodurch dessen Konzentration während der Polymerisation konstant bleibt und

das alle Initiatoren eine Polymerisation starten. Unter diesen Annahmen wurde das Integral des Signals der Protonen der Methoxy-Funktion in den zwei erhaltenen Spektren auf drei kalibriert und die Integrale aller anderen Signale relativ zu diesem Wert bestimmt. Die vinyllischen Protonen des Styrols erzeugen Signale bei 6.69 ppm, 5.74 ppm und 5.23 ppm. Wurde Styrol (**1a**) von einer propagierenden Kette aufgefädelt, ändern sich die Lagen der Signale der Protonen, welche zuvor vinyllisch waren, stark. Diese sind nach dem Auffädeln Teil der Alkylkette, welche das Polymerrückgrat bildet. Das Rückgrat selbst erzeugt breite Signale mit Maxima bei 1.86 ppm und 1.46 ppm. Diese Signale des Polymers überdecken daher weder die Signale der vinyllischen Protonen der Monomere, noch das Signal der Methoxy-Funktion des Anisols. Aus den Proben von vor und nach der Reaktion wurden die Integrale der Signale der vinyllischen Einheiten bestimmt (Abb. 2.8). Unter den Voraussetzungen, dass die Monomere ausschließlich durch den Einbau in das Polymer verbraucht werden und Anisol inert ist, wurde aus der Differenz der Integralwerte der vinyllischen Protonen bestimmt, wie viele Monomere für den Polymeraufbau genutzt wurden. Dieser Wert entspricht dem Monomerumsatz, aus dem \bar{P}_n des Polymers bestimmt wird. Durch Multiplikation des $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten \bar{P}_n mit der Molmasse des eingesetzten Monomers und Addition der Molmasse des eingesetzten Initiators wird das \bar{M}_n des Polymers berechnet.

Im Fall des des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** wurde durch diese Methode ein \bar{P}_n von 34 bestimmt und \bar{M}_n mit $3900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Die so bestimmte Molmasse ist deutlich niedriger als die durch GPC bestimmte Molmasse von $5140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was auf die unterschiedliche Zusammensetzungen der analysierten Proben zurückgeführt wird. Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse wurden alle, auch sehr kurze Ketten erfasst. Diese kurzkettigen Oligomere wurden bei der Aufarbeitung des Polymers nicht ausgefällt und wurden somit bei der Filtration vom Polymer entfernt. Isoliert wurden nur die langkettigen Polymere, welche bei der GPC analysiert wurden.

Die hier vorgestellte Reaktionsführung und vorgestellte Analyse wurde, mit der Ausnahme der Reaktionstemperatur, zur Gewinnung und Charakterisierung von (Co)Polymeren angewandt. Eine Reaktionstemperatur von 110°C ist für Initiatoren auf Basis von TEMPO zu gering, sodass alle folgenden Polymerisationen bei 130°C durchgeführt wurden. Die Polymerisation von Styrol (**1a**) bei 130°C wurde anhand der Polymerisation von Styrol (**1a**) ausgehend vom NMP-Initiator **7₁** getestet und das SK-Blockcopolymer **10_{1a}** erhalten. Das erhaltene Polymer hat ein \bar{M}_n von $11100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $D = 1.16$ und einem \bar{P}_n von 80.

2.1.4.2 Alkoxyamin **3c** stört die Polymerisation nicht

Wie erwähnt, entstand bei der Initiatorsynthese zu geringem Anteil immer ein Konstitutionsisomer **3**, bei dem der Piperidinyloxy-Substituent nicht in benzyllischer Position sitzt,

sondern am Alkyl-Kohlenstoff neben der benzylicen Position. Im Zuge der Synthese des Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiators **2c** wurde das entsprechende Konstitutionsisomer **3c** isoliert. Es wurde erwartet, dass dieses Konstitutionsisomer aufgrund hoher Bindungsdissoziationsenergie nicht in der Lage ist, eine Polymerisationsreaktion zu initiieren. Das Homolyseprodukt wäre, neben TEMPO, ein unstabiliertes primäres Kohlenstoff-Radikal. Bestätigung brachte ein Experiment. Es wurde versucht, ausgehend von dem Konstitutionsisomer **3c** Styrol (**1a**) in Toluol, dem etwas Anisol beigemischt worden war, bei 130 °C zu polymerisieren. Geplant war eine Reaktionszeit von 22 Stunden. Bereits nach 17 Stunden war die Reaktionsmischung fest, was für das Vorliegen eines Polymers spricht. Reaktionsmischungen von NMP-Reaktionen waren nach 22 Stunden Reaktionszeit noch flüssig. Es wurde keine Probe für eine NMR-Analyse entnommen. Zur festen Reaktionsmischung wurde Dichlormethan gegeben und die erhaltene Lösung in Methanol getropft, wobei sofort ein voluminöser farbloser Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert. Vom Filtrat wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Alkoxyamin **3c** lag intakt im Rückstand vor und wurde anhand der charakteristischen Triplets des Alkoxyamins **3c** im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Neben dem Alkoxyamin **3c** als Hauptbestandteil des Filtrats, werden ¹H-NMR-spektroskopisch viele Signale mit geringer Intensität nachgewiesen. Dabei handelt es sich unter anderem vermutlich um kurzkettige Polymerketten, welche bei der Aufarbeitung nicht ausgefällt worden sind. Auf Grund des nicht quantifizierbaren Anteils an Oligomeren konnte der genaue Anteil an Regioisomer **3c** im Filtrat nicht berechnet werden. Das isolierte Polymer wurde durch GPC untersucht. Laut RI-Detektion wurde ein Polymer mit einem \overline{M}_n von 74000 g · mol⁻¹ und einem \overline{M}_w von 203000 g · mol⁻¹, woraus eine Polydispersität von 2.74 resultiert, erhalten. Die Molmassenverteilung ist breit und die Polymerisation verlief demnach unkontrolliert. Wäre ein Polymerisation ausgehend von Alkoxyamin **3c** gestartet worden, läge, nachdem Monomer aufgefüdelt worden wäre, ein Benzyl-Radikal vor. Mit diesem Benzylradikal würde das persistente Radikal rekombinieren, sodass die Polymerisation in eine NMP, wie sie mit NMP-Initiator **2c** stattfindet, übergegangen wäre. Dies hätte eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit und somit Polymere von geringerer Molmasse als die gefundenen Molmassen zur Folge haben müssen und hätte vermutlich ein Polymer mit einem niedrigen Polydispersitätsindex geliefert. Demzufolge entstammte das Polymer höchstwahrscheinlich einer Autopolymerisation von Styrol (**1a**). Somit sprechen alle Daten dafür, dass das Alkoxyamin **3c** selbst keine Polymerisation startete und die stattgefunden Polymerisation auch nicht störte. Demzufolge stört Regioisomer **3c** die Polymerisation mit NMP-Initiator **2c** nicht.

2.1.4.3 Darstellung von Stäbchen-Knäuel Blockcopolymeren und Umsetzung zu Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren

Anhand der eigenen Vorarbeit^[18] war bekannt, dass Copolymere von Styrol (**1a**) und Styrol-ähnlichen Monomeren, wie *tert*-Butylester-Monomer (**17**), die Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden ermöglichen. Im Folgenden wird auf die Synthese und Nutzung solcher Copolymere eingegangen. Ausgehend von den stäbchenförmigen NMP-Initiatoren wurden SK-Blockcopolymere erhalten, welche anschließend z. T. in KSK-Blockcopolymere überführt wurden. Zunächst wird die Synthese von KSK-Blockcopolymeren mit Knäuel-Segmenten aus reinem Polystyrol beschrieben und diskutiert, woraufhin die Diskussion um Styrol-basierte Copolymere als Knäuel-Segmente erweitert wird. Darauf folgend wird die Nutzung der Copolymere zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden beschrieben.

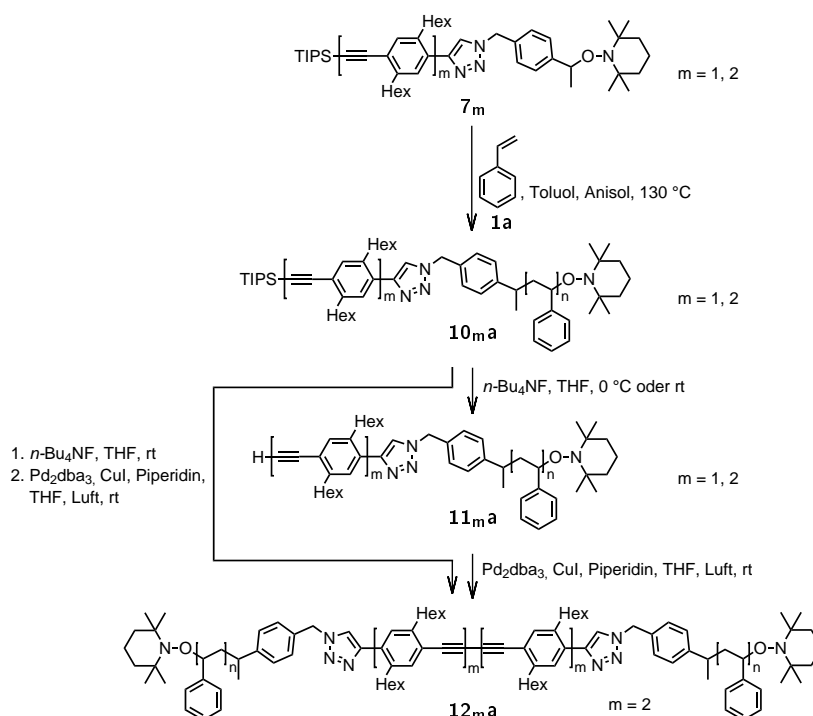


Abbildung 2.9: Ausgehend von den NMP-Initiatoren **7_m** wurde Styrol (**1a**) polymerisiert und die SK-Blockcopolymere **10_{ma}** erhalten. Das SK-Blockcopolymer **10_{2a}** wurde zur Untersuchung der Alkin-Dimerisierung zu KSK-Blockcopolymeren **12_{2a}** als zweistufig oder einstufig geführter Prozess genutzt.

Der stäbchenförmige NMP-Initiator **7₂** wurde als Modell zur Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung von KSK-Blockcopolymeren ausgewählt. Ausgehend von diesem Initiator wurde Styrol (**1a**) polymerisiert und SK-Blockcopolymer **10_{2a}** erhalten (Abb. 2.9). Dieses trägt am Stäbchen-Segment eine TIPS-geschützte Alkynyl-Gruppe. Die TIPS-Schutzgruppe wurde durch Zugabe von Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (*n*-Bu₄NF) entfernt und das Alkin **11_{2a}** erhalten. Durch oxidative Alkin-Dimerisierung, im Folgenden auch als Glaser-Kupplung bezeichnet, nach der von C. Schmidt beschriebenen Methode, wurde das

KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** erhalten. C. Schmidt nutze CuI mit Pd₂(dba)₃ als Katalysatoren mit Triphenylphosphan (PPh₃) als Ligand in THF als Lösungsmittel und Piperidin als Base und Cosolvens. Luftsauerstoff diene als Oxidationsmittel. Der Nachweis, dass KSK-Blockcopolymere erhalten wurden, erfolgte durch GPC-Analyse. Die Elutionszeit des als Edukt eingesetzten SK-Blockcopolymeren **10_{2a}** war durch GPC-Analyse bekannt. Durch Dimerisierung wurde eine Verbindung erhalten, deren Molmasse doppelt so hoch ist wie die Molmasse des Edukts, sichtbar an einem Signal, welches bei einer geringeren Elutionszeit auftaucht, als das Signal des Alkins **11_{2a}** (Abb. 2.11). Das detektierte Signal, welches dem KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** zugeordnet wird, zeigt ein Polymer mit einer zur Polydispersität des Edukts **11_{2a}** ähnlichen Polydispersität. Das erhaltene Chromatogramm zeigt neben dem Signal des KSK-Blockcopolymeren **12_{2a}** ein zweites Signal an, dessen Signallage der Lage des Signals des Edukts **11_{2a}** entspricht. Aus den Analysedaten wurde der Umsatz berechnet. Ideal wäre die Umsatzbestimmung durch Integration der Flächen unter den Signalen des Elugramms, welches durch RI-Detektion erhalten wurde. Durch Überlagerungen der beschriebenen Signale war dies aber nicht einfach. Daher wurden die Höhen der beschriebenen Signale ins Verhältnis gesetzt. Zur Verfügung standen dafür sowohl das Signal der RI-Detektion, als auch das Signal der UV-Detektion. Beide Detektoren dienen der Konzentrationsbestimmung. Das durch UV-Detektion erhaltene Elugramm ist ungeeignet. Die durch UV-Detektion erhaltenen Signale sind abhängig von unbekanntem Extinktionskoeffizienten von SK-Blockcopolymer **10_{2a}** und KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** bei der Detektionswellenlänge. Durch Dimerisierung entstand ein Stäbchen-Segment, welches vollständig konjugiert und doppelt so lang ist wie das Stäbchen-Segment des SK-Blockcopolymeren **10_{2a}**. Es wird erwartet, dass sich Edukt und Produkt in ihren Extinktionskoeffizienten durch die unterschiedlich langen π -Elektronensysteme deutlich unterscheiden. Die GPC-Kurve in Abb. 2.11 abgebildet sind, bestätigen diese Hypothese. Demzufolge musste das Signal des RI-Detektors genutzt werden. Der RI-Detektor bestimmt die konzentrationsabhängige Änderung des Brechungsindex einer Polymer-Lösung in THF im Vergleich zu reinem THF. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte unter der Voraussetzung, dass ein KSK-Blockcopolymer **12_{2a}**, da es aus zwei SK-Blockcopolymeren **10_{2a}** aufgebaut ist, einen doppelt so hohen Beitrag zur Signalintensität des durch RI-Detektion bestimmten Signals hat, als es ein SK-Blockcopolymer **10_{2a}** hat.

Die Alkin-Dimerisierung von SK-Blockcopolymeren **11_{2a}** zu KSK-Blockcopolymeren **12_{2a}** nach der von C. Schmidt beschriebenen Route war in allen selbst durchgeführten Fällen unvollständig. Auch von C. Schmidt und M. Hülsmann durchgeführte Dimerisierungen von SK-Blockcopolymeren waren selten vollständig.^[32] Konsequenz der unvollständigen Dimerisierungen waren aufwändige präparative GPCs zur Isolierung der KSK-Blockcopolymere. Aus diesem Grund wurde versucht, die Dimerisierungsreaktion zu optimieren.

Angefangen wurde bei der Darstellung des freien Alkins. C. Schmidt legte das Polymer in einer Lösung in THF vor und kühlte diese mittels Eisbad, dem Natriumchlorid beigegeben wurde. Zur gekühlten Lösung gab C. Schmidt *n*-Bu₄NF. Bereits nach einer Minute Reaktionszeit wurde Wasser zugegeben und sofort mit Dichlormethan extrahiert. Die kurze Reaktionszeit war dem molekularen Aufbau seiner Verbindungen geschuldet, welche aufgrund einer Esterbindung empfindlich auf Fluorid-Ionen reagierten. Es besteht der Verdacht, dass die Entschützung des Alkins durch Fluorid bei einer so kurzen Reaktionszeit unvollständig ablief. Da die selbst synthetisierten SK-Blockcopolymere keine labile Esterbindungen zwischen Stäbchen- und Knäuel-Segment aufweisen, sondern eine gegenüber Fluorid-Ionen stabile Triazol-Einheit, wurde die Reaktionszeit zum Entfernen der TIPS-Schutzgruppe deutlich länger gewählt, um eine vollständige Abspaltung zu gewährleisten. Darüber hinaus wurde untersucht, ob ein Kühlen der Reaktionslösung notwendig ist, was nicht der Fall ist. Die Triazol-Einheit war auch über mehrere Tage hinweg unempfindlich gegen Fluorid-Ionen, selbst wenn die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt worden war. Der Nachweis erfolgte über GPC-Analyse. Die GPC-Kurven von Proben, die nach mehrere Tagen Reaktionszeit entnommen und untersucht wurden, zeigen, dass keine neuen Spezies im Niedermolekularen Bereich auftauchen. Würde eine Spaltung zwischen Knäuel- und Stäbchen-Segment erfolgen, müsste das Stäbchen-Segment bei deutlich höherer Elutionszeit als eigenes Signal, neben dem Signal des Polymerknäuels, sichtbar sein. Besonders sensitiv hierfür ist der UV-Detektor. Dieser sollte in der Lage sein, ein Stäbchen-Segment auch in Spuren nachweisen zu können.

Auch die Aufarbeitung wurde im Vergleich zur von C. Schmidt beschriebenen Synthese abgewandelt. C. Schmidt gab zur Reaktionsmischung Wasser und extrahierte mit Dichlormethan. Die Extraktion mit Dichlormethan ist oft schwierig. Es bildet sich häufig eine sich nur langsam in zwei Phasen trennende Emulsion, weshalb bei eigenen Arbeiten in einigen Fällen etwas Natriumchlorid zugegeben worden ist, mit dem Ziel einer schnelleren Phasentrennung. Zur einfacheren Aufarbeitung und um den Einsatz chlorierter Lösungsmittel auf das notwendige Minimum zu reduzieren, wurde erfolgreich versucht, die Polymere durch tropfenweise Einbringung der Reaktionslösung in Methanol auszufällen. Die Polymere wurden durch Filtration isoliert und dadurch von *n*-Bu₄NF und TIPS-F/OH abgetrennt.

Nach den von C. Schmidt beschriebenen Bedingungen wurde das Alkin **11_{2a}** in Gegenwart eines Katalysatorgemischs aus CuI und Pd₂(dba)₃ in einer THF/Piperidin-Lösung an Luft dimerisiert. Als Ligand für das Palladium wurde PPh₃ zugesetzt. Die beschriebenen Reaktionsbedingungen führten bei eigenen Arbeiten nie zu einem vollständigen Umsatz. Die Versuche zur Optimierung der Alkin-Dimerisierung, wurden anhand der Dimerisierung des SK-Blockcopolymers **11_{2a}** zum KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** durchgeführt, wobei eine Vielzahl an Bedingungen getestet wurden (Tabelle 2.1, Abb, 2.9).

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der getesteten Reaktionsbedingungen zur Dimerisierung des SK-Blockcopolymer **11_{2a}** zum KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** (Abb. 2.9). Der Umsatz wurde aus den Höhen der Signale von Produkt und Edukt im Größenausschlusschromatogramm, welches durch RI-Detektion erhalten worden war, berechnet. Die Katalysatoren und Liganden wurden aus frisch angesetzten Maßlösungen zugegeben. Dabei wurde für CuI Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, für die restlichen Komponenten THF. Die Reaktionszeiten betragen i. d. R. zwei Tage (d). Erklärungen: a) Reaktion in Diethylether (1 mL) und Methanol (250 μ L) als Cosolvens, Erhitzen auf 60 °C für 2 h^[80], anschließend erste Probennahme (14 % Umsatz). Die Reaktionslösung wurde weitere 3 d bei rt gerührt und anschließend eine zweite Probe entnommen (23 % Umsatz); b) Reaktion in 1,2-Dichlorbenzol (2 mL), entgast und 3 d unter Argonatmosphäre gerührt, die Katalysatoren wurden direkt als Feststoff zugegeben. Vorschrift entstammt der Literatur^[36] und wurde abgewandelt; c) nach 2 d bei rt erfolgte die erste Probennahme (67 % Umsatz) anschließend noch weitere 3 d bei 50 °C gerührt und anschließend zweite Probennahme (69 %); d) Reaktion wie oben beschrieben, zusätzlich 1 d an Luft gerührt. Alle Äquivalente sind bezogen auf 1 Äquivalent an SK-Blockcopolymer **11_{2a}** angegeben. Die als Edukte eingesetzten SK-Blockcopolymer **11_{2a}** stammen aus einem Batch.

Eintrag	Kat. I/Äq.	Kat II/Äq.	Ligand/Äq	Base	(Co-)solvens	Umsatz
1	Pd ₂ (dba) ₃ 0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /8	Piperidin		65 %
2	Pd(PPh ₃) ₄ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin		46 %
3	Pd(OAc) ₂ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin		41 %
4	Pd(dba) ₂ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin		67 % / 69 % ^c
5	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	P(<i>o</i> -Tol) ₃ /4	Piperidin		26 %
6	Pd(dba) ₂ /0.5	CuI/1.0	P(<i>o</i> -Tol) ₃ /4	Piperidin		38 %
7	Pd(OAc) ₂ /0.5	CuI/1.0	P(<i>o</i> -Tol) ₃ /4	Piperidin		38 %
8 ^a	Cu(OAc) ₂ /10			Pyridin	Et ₂ O/MeOH	14 % / 23 % ^a
9 ^b	CuCl/8	CuCl ₂ /16		Pyridin	1,2-Dichlorbenzol	64 % / 74 % ^d

Die oxidative Alkin-Dimerisierung wurde anhand der Reaktion von SK-Blockcopolymer **11_{2a}** untersucht. Hierzu wurde das SK-Blockcopolymer **11_{2a}** in THF gelöst vorgelegt und mit den in Tab. 2.1 gelisteten Verbindungen versetzt. Zunächst wurde die Palladium-Quelle variiert. Pd(dba)₂, Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄ und Pd₂(dba)₃ mit PPh₃ als Ligand und CuI als Kupfer-Quelle kamen zum Einsatz (Tab. 2.1, Einträge 1-4), wobei Pd(dba)₂ und Pd₂(dba)₃ zu den höchsten Umsätzen führten. Im nächsten Schritt wurde der Phosphan-Ligand variiert (Tab. 2.1, Einträge 5-7) und Tri-*ortho*-tolylphosphan (P(*o*-Tol)₃) genutzt. Alle Reaktionen hatten nur einen geringen Umsatz, weshalb der Einsatz von PPh₃ empfohlen wird. Neben den Pd/Cu-katalysierten Reaktionen wurden noch ausschließlich Kupfer-katalysierte Reaktionsbedingungen getestet (Tab. 2.1, Einträge 8 und 9). In Anlehnung an eine publizierte Vorschrift^[36] wurden CuCl und CuCl₂ in Pyridin gelöst und mit dem in 1,2-Dichlorbenzol gelösten SK-Blockcopolymer **11_{2a}** versetzt. Die Mischung wurde sofort entgast. Dabei gilt es zu beachten, dass aus weiteren Literaturstellen^[81,82] bekannt ist, dass bei ähnlich durchgeführten Reaktionen ein zu sorgfältiges Entgasen für die Reaktion hinderlich ist. Bei dieser Reaktion wurde ein Umsatz von 64 % festgestellt. Durch weiteres Rühren an Luft über einen Tag wurde der Umsatz auf 74 % gesteigert. Cu(OAc)₂ in

Pyridin waren ungeeignete Reaktionsbedingungen. Es wurde nur ein geringer Umsatz von 14 % bestimmt. Als effektive Katalysatorsysteme für die Dimerisierung haben sich CuI als Kupfer-Quelle mit Pd₂(dba)₃ oder Pd(dba)₂ als Cokatalysator und PPh₃ als Ligand herausgestellt (Tab. 2.1, Einträge 1 und 4). Zwar brachte die nach der von Kukula *et al.*^[36] beschriebenen Methode in Dichlorbenzol und Pyridin durchgeführte Reaktion (Tab. 2.1, Eintrag 9) ein geringfügig besseres Ergebnis, ist aber präparativ aufwändiger.

Als weiteren Schritt zur Optimierung der Darstellung von KSK-Blockcopolymeren durch oxidative Alkin-Dimerisierung wurde probiert, die bisher getrennt durchgeführten Schritte der Schutzgruppen-Abspaltung und der Dimerisierung als Eintopf-Reaktion durchzuführen.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der getesteten Reaktionsbedingungen zur Dimerisierung des SK-Blockcopolymeren **10_{2a}** zum KSK-Blockcopolymer **12_{2a}** als Eintopf-Reaktion. Das SK-Blockcopolymer **10_{2a}** (1 Äquivalent) wurde, sofern nicht anders erwähnt in THF gelöst und mit *n*-Bu₄NF versetzt. Anschließend wurde der Kolben geöffnet und die aufgelisteten Additive zugegeben. Der Umsatz wurde aus den durch RI-Detektion gemessenen GPC-Daten bestimmt. Dazu wurden die Höhen der Signale von Produkt und Edukt bestimmt und ins Verhältnis gesetzt. Die Katalysatoren und Liganden wurden aus frisch angesetzten Maßlösungen zugesetzt. Dabei wurde für CuI Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, für die restlichen Komponenten THF. Erklärungen: a) Reaktion in DMF statt THF; b) Reaktion in Dichlormethan statt THF; c) Reaktion in Pyridin statt THF. Die als Edukte eingesetzten SK-Blockcopolymeren **11_{2a}** wurden aus zwei identisch durchgeführten Polymerisationen erhalten.

Eintrag	Äq. F ⁻	Kat I/Äq	Kat II/Äq	Ligand/Äq	Base	Umsatz
1	13	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/0.5	PPh ₃ /0.4	Piperidin	53 %
2	13	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/0.5	PPh ₃ /0.4	Piperidin	41 %
3	13	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/0.2	PPh ₃ /0.4	Piperidin	21 %
4	13	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/1.0	PPh ₃ /0.4	Piperidin	25 %
5	13		CuI/0.2		Piperidin	18 %
6	25	Pd(PPh ₃) ₄ /0.5	CuI/1.0		Piperidin	61 %
7	25	Pd(OAc) ₂ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin	67 %
8	25	PdCl ₂ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin	55 %
9	25	Pd(dba) ₂ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin	70 %
10	25	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /4	Piperidin	67 %
11	50	Pd ₂ (dba) ₃ /1.0	CuI/1.0	PPh ₃ /2	Piperidin	54 %
12	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /2	DBU	38 %
13	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /2	Pyridin	26 %
14	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /2	NEt ₃	40 %
15	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.5	CuI/1.0	PPh ₃ /2	<i>i</i> -Pr ₂ NEt	26 %
16 ^a	66	Fe(acac) ₃ /0.1	Cu(acac) ₂ /0.001		K ₂ CO ₃	0 %
17 ^a	66	Fe(acac) ₃ /0.5	Cu(acac) ₂ /0.005		K ₂ CO ₃	0 %
18 ^a	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	Cu(acac) ₂ /0.001		Piperidin	41 %
19	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	Cu(acac) ₂ /0.001	PPh ₃ /8	Piperidin	29 %
20	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/0.5	P(<i>t</i> -Bu) ₃ /8	Piperidin	29 %
21	66	Pd ₂ (dba) ₃ /0.1	CuI/0.5	P(<i>o</i> -Tol) ₃ /8	Piperidin	54 %
22	13		CuCl/>0.5		TMEDA	8 %
23 ^a	13		CuCl/>0.5		TMEDA	23 %
24 ^b	13		CuCl/>0.5		TMEDA	0 %
25 ^c	15		Cu(OAc) ₂ /4.0		Pyridin	15 %

Für die Freisetzung des Alkins und die Dimerisierung als Eintopf-Reaktion wurden eine Vielzahl an Reaktionsbedingungen ausprobiert (Tab. 2.2). Angefangen bei den Katalysatoren bis hin zu den Basen wurde variiert. Unter Inertgasatmosphäre wurde das SK-Blockcopolymer **10_{2a}** in THF gelöst und *n*-Bu₄NF zugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der Kolben geöffnet, sodass Luftsauerstoff als Oxidationsmittel in die Lösung gelangen konnte und die Additive, wie Base, Katalysator und Ligand, wurden in Form von Maßlösungen zugegeben. Dabei wurden alle Komponenten, außer das CuI, gelöst in THF zugegeben. CuI ist in THF nicht löslich, aber in Acetonitril, sodass dieser Stoff als Acetonitril-Maßlösung beigemischt wurde. Acetonitril sollte die Reaktion nicht stören, da Glaser-Kupplungen auch in diesem Lösungsmittel durchgeführt werden können.^[83] Der Einsatz von Maßlösungen bot den Vorteil, dass auch geringe Substanzmengen, die als Feststoff sonst nicht ausreichend genau abgewogen werden konnten, exakt dosierbar waren. Da das eingesetzte Polymer in Acetonitril unlöslich ist, kann dieses Lösungsmittel alleine nicht verwendet werden. Reaktionskontrolle und Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels GPC. Es wurde zunächst der Einfluss der Menge an Base auf die Reaktion unter den von C. Schmidt beschriebenen Bedingungen für die Alkin-Dimerisierung untersucht. C. Schmidt nutzte für die Reaktion Pd₂(dba)₃ und CuI als Katalysatoren mit PPh₃ als Ligand, Piperidin als Base und THF als Lösungsmittel.^[32] Die Base hat neben der Funktion als Base und Cosolvens noch die Funktion das Kupfer in Lösung zu bringen. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass ein hohes Volumen an Base den Umsatz nicht steigerte. Es wurden Reaktionen mit 100 µL (Tab. 2.2, Eintrag 1), 250 µL (Tab. 2.2, Eintrag 10), 500 µL (Tab. 2.2, Eintrag 2) und 1000 µL (Tab. 2.2, Eintrag 4) Piperidin durchgeführt. Bei der Reaktion mit 250 µL Piperidin wurde mit 67 % der höchste Umsatz erzielt, weshalb die nachfolgend durchgeführten Reaktionen i. d. R. mit diesem Volumen an Base durchgeführt wurden (Tab. 2.2, Einträge 5-21). Für Pd₂(dba)₃ mit CuI als Katalysatoren wurde die Base variiert (Tab. 2.2, Einträge 10,12-15). Es wurden Piperidin, Pyridin, Triethylamin, Diazabicycloundecen (DBU) und Diisopropylethylamin (*i*-Pr₂NEt) eingesetzt. Die Reaktion mit Piperidin ergab bei identischen Reaktionszeiten den höchsten Umsatz. Des Weiteren ist die Palladium-Quelle variiert worden (Tab. 2.2, Einträge 6-10). Es fanden neben Pd₂(dba)₃ zusätzlich Pd(dba)₂, Pd(PPh₃)₄, Pd(OAc)₂ sowie PdCl₂ Einsatz. Nur bei PdCl₂ betrug der Umsatz lediglich 50 %. Alle anderen Katalysatoren führten zu Umsätzen von über 60 %, wobei Pd(dba)₂ mit 70 % Umsatz am effektivsten war. Bei Verwendung von Pd(OAc)₂ sowie Pd₂(dba)₃ wurden ähnlich hohe Umsätze von 67 % erzielt. Im Fall der Pd₂(dba)₃ katalysierten Reaktion wurde sogar ein geringfügig besseres Ergebnis (Tab. 2.2, Eintrag 10) im Vergleich zum zweistufig geführten Prozess (Tab. 2.1, Eintrag 1) erzielt. Bemerkenswert ist, dass Pd(OAc)₂ im zweistufig geführten Prozess nur zu 41 % Umsatz führte (Tab. 2.1, Eintrag 3) im Vergleich zu 67 % beim zweistu-

fig geführten Prozess (Tab. 2.2, Eintrag 7), wobei sowohl bei der zweistufig geführten Alkin-Dimerisierung, als auch im Fall der einstufig geführten Reaktion die gleiche Stöchiometrie gewählt worden war. Ob es sich bei einem der Experimente mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ um einen Ausreißer handelt, müsste durch Wiederholung beider Experimente überprüft werden. Eine durchgeführte Referenzreaktion ohne Zusatz eines Palladiumkatalysators (Tab. 2.2, Eintrag 5) zeigte nur geringen Umsatz, sodass der Einsatz eines Palladium-Cokatalysators empfehlenswert ist. Als Ligand für Palladium kam i. d. R. PPh_3 zum Einsatz. Daneben wurden Tri-*o*-tolylphosphan ($\text{P}(\text{o-Tol})_3$) und Tri-*tert*-butylphosphan ($\text{P}(\text{t-Bu})_3$) getestet (Tab. 2.2, Einträge 20,21), deren Einsatz aber zu keinem gesteigerten Umsatz führte. Als Palladium-freie Alternative wurde ein Katalysator-Gemisch aus $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in zwei Reaktionen in Anlehnung an die Synthese von Meng *et al.*^[84] getestet (Tab. 2.2, Einträge 16,17), wobei kein Umsatz festgestellt werden konnte. Rein Kupfer-katalysierte Reaktionen in *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Pyridin führten zu geringen bis gar keinen Umsätzen (Tab. 2.2, Einträge 22-25).

Bei der Alkin-Dimerisierung machte es bezüglich des Umsatzes keinen Unterschied, ob die Reaktion in zwei Schritten oder als Eintopf-Reaktion, vom SK-Blockcopolymer **10_{2a}** ausgehend, durchgeführt wurde. In beiden Fällen wurden Umsätze von rund 70 % erzielt, wobei die favorisierte Reaktionsführung die Eintopf-Reaktion mit Entfernung der TIPS-Schutzgruppe und Alkin-Dimerisierung mit $\text{CuI}/\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit PPh_3 in THF und Piperidin ist. Die Eintopf-Reaktion ist zeiteffizienter, da die Aufarbeitung zwischen den Reaktionen entfällt.

Ein schwerwiegendes Problem dieser Reaktionen ist nach wie vor, dass die Dimerisierungen nach einiger Zeit zum Erliegen kamen und nie ein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Da es nicht gelang eine Prozedur zu entwickeln, die einen vollständigen Umsatz gewährleistet, wurde versucht die Ursache für die unvollständigen Reaktionen zu finden.

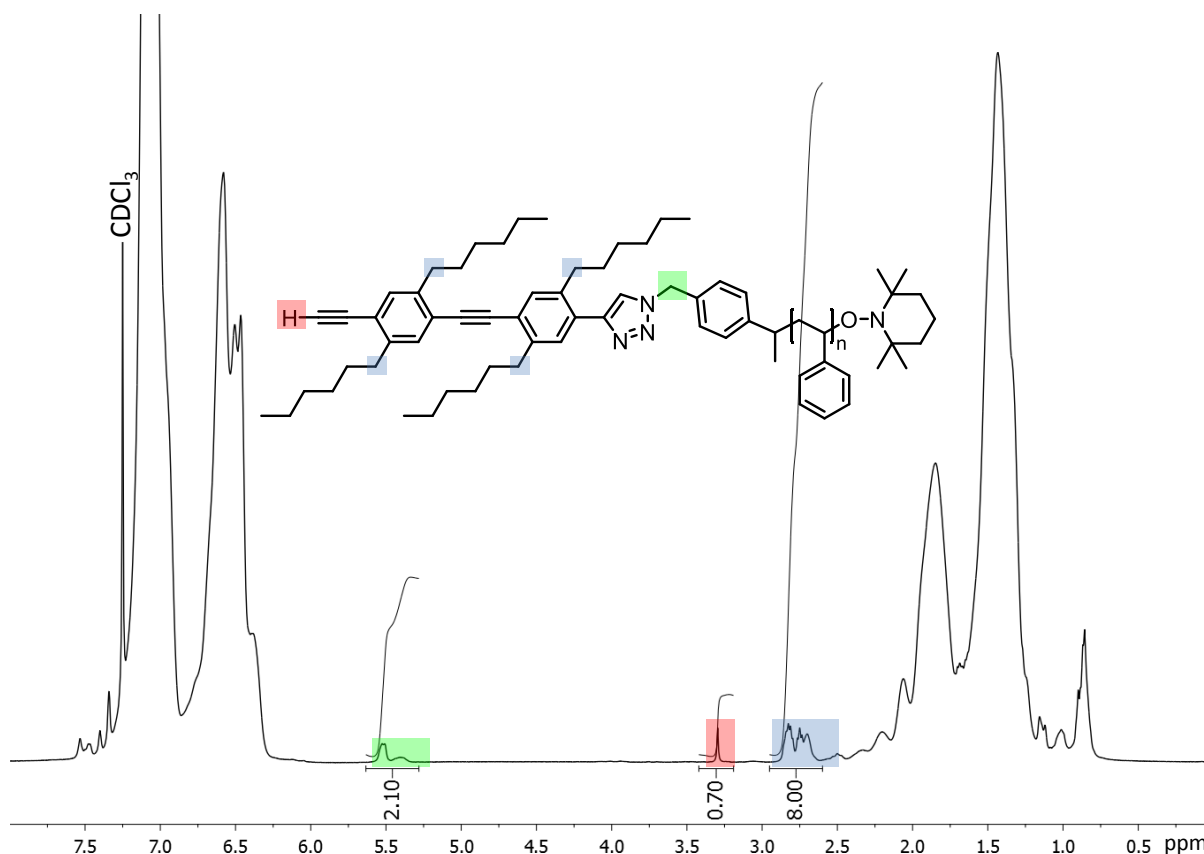


Abbildung 2.10: ^1H -NMR-Spektrum des SK-Blockcopolymeren **11_{2a}** (CDCl_3 500 MHz, rt, 128 scans). Die farblich unterlegten Signale sind der Zuordnung entsprechend in dem Molekül markiert. Von Interesse war eine Quantifizierung des Integrals des Alkynyl-Protons (rot). Dazu wurden die Signale der benzylichen Protonen der Hexyl-Seitenketten (blau) integriert und das Integral auf einen Wert von acht kalibriert. Relativ zu diesem Integral wurde der Wert des Integrals des Alkynyl-Protons mit 0.7 bestimmt. Dieser Wert müsste aber, wenn jedes Stäbchen-Segment ein Alkynyl-Proton als Endgruppe tragen würde, eins betragen. Zum Vergleich wurde das Integral des Signals der benzylichen Protonen neben dem Triazol-Ring mit 2.10 bestimmt. Dieser Wert entspricht ca. dem Wert, der erwartet wurde, wenn Knäuel-Segment und Stäbchen-Segment über die Triazol-Einheit verbunden sind. Zu beachten ist, dass die Linien der Integrale, wenn die Linien parallel zur Basislinie verlaufen müssten, dies nicht tun, was die bestimmten Integrale verzerrt.

Die Frage, die sich bezüglich der unvollständigen Alkin-Dimerisierungsreaktionen stellte, war, ob überhaupt jedes SK-Blockcopolymer **11_{2a}** eine intakte $\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Gruppe enthielt. Zur Klärung wurde versucht einen quantitativen und spezifischen Nachweis einer freien Alkynyl-Funktion durchzuführen. Im ^1H -NMR-Spektrum des SK-Blockcopolymeren **11_{2a}** liegen intensitätsstarke Signale vom Knäuel-Segment vor, neben denen das Signal der Ethinyl-Gruppe nachweisbar ist (Abb. 2.10 - rot markiert). Für den Versuch der Quantifizierung des Integrals des Ethinyl-Protons wurde das Integral der Signale der benzylichen Protonen der Hexyl-Seitenketten des Stäbchen-Segments (Abb. 2.10 - blau markiert) bestimmt und auf den Wert acht gesetzt. Diese Signale eignen sich im Prinzip hervorragend, um den Wert des Integrals des Signals des Alkynyl-Protons (Abb. 2.10 - rot markiert) zu bestimmen. Beide Gruppen befinden sich am Stäbchen-Segment und von den Hexyl-

Seitenketten wird erwartet, dass diese über alle bisherigen Syntheseschritte intakt geblieben sind. Relativ zu dem Integral der Signale der benzyliischen Protonen der Hexyl-Seitenketten wurde das Integral des Signals des Alkynyl-Protons mit 0.7 bestimmt. Lägen alle Alkynyl-Gruppen intakt vor, hätte das Integral einen Wert von eins haben müssen. Zu beachten ist, dass ein geringfügig niedrigeres Integral für Alkynyl-Protonen von den oben diskutierten Alkinen **6_m** bekannt ist. Allerdings wichen die Integrale nur um wenige Prozent von ihren erwarteten Werten ab. Eine evtl. falsch gewählte Relaxationszeit während der NMR-Experimente könnte ein Grund für diese Befunde sein. Das um 30 % zu niedrige Integral des Alkynyl-Protons im Vergleich zu dem erwarteten Integral von 1, ist ein Hinweis darauf, dass nicht alle SK-Blockcopolymeren ein Alkynyl-Proton tragen. Zu beachten ist, dass eine einwandfreie Integration nicht möglich war. Durch Phasenkorrektur war es nicht möglich ein Spektrum zu erhalten, bei dem die Linien der Integrale, wenn sie parallel zur Basislinie verlaufen müssten, parallel verlaufen. Dies beeinflusst die Integrale und führt zu einer fehlerhaften Quantifizierung der Integrale. Die Konsequenz ist, dass keine belastbare Aussage über Vollständigkeit der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe oder über die Struktur des Stäbchen-Segments durch ¹H-NMR-Spektroskopie gemacht werden kann. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde durch Integration versucht zu belegen, dass die Triazol-Einheit nach der Polymerisation und Freisetzung der Alkynyl-Einheit intakt ist und somit ausschließlich SK-Blockcopolymeren vorlagen. Dazu wurde das Integral des Signals der benzyliischen Protonen neben dem Triazol-Ring bestimmt und ein Wert von 2.1 bestimmt. Dieser Wert ist sehr nah am erwarteten Wert von 2, dem Wert, der erwartet wurde, wenn Knäuel-Segment und Stäbchen-Segment über die Triazol-Einheit verbunden sind. Zu beachten ist, dass auch dieses Integral fehlerhaft sein kann. Als weitere Untersuchungsmethode wurde die IR-Spektroskopie genutzt. Durch IR-Spektroskopie am SK-Blockcopolymer **11_{2a}** wurde bei einer Bandenlage von ca. 3300 cm⁻¹, die charakteristisch für Ethinyl-Protonen ist, kein Signal detektiert, obwohl durch ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig ein Signal für Ethinyl-Protonen zeigt. Diese Methode ist somit für den Nachweis von C≡C-H-Einheiten in den SK-Blockcopolymeren ungeeignet.

Da das ¹H-NMR-spektroskopische Experiment darauf hinweist, dass nicht alle SK-Blockcopolymeren **11_{2a}** eine freie Alkynyl-Gruppe tragen, aber kein endgültiger Beweis erbracht werden konnte, wurde der Beleg experimentell erbracht. Dazu wurde eine einstufig geführte Alkin-Dimerisierungsreaktion ausgehend vom SK-Blockcopolymer **10_{2a}** mit *n*-Bu₄NF zum Entfernen der TIPS-Schutzgruppe und anschließendem Rühren der Reaktionslösung in Gegenwart von Pd₂(dba)₃, CuI, PPh₃ in THF/Piperidin an Luft, durchgeführt. Durch preparative GPC (Abb. 2.11) der Reaktionsmischung wurde eine Fraktion erhalten, welche hauptsächlich die Substanz enthielt, deren Elutionszeit der Elutionszeit des eingesetzten SK-Blockcopolymeren **10_{2a}** entspricht (Abb. 2.11c). Ob es sich dabei um das

SK-Blockcopolymer **10_{2a}** mit TIPS-geschützter Alkynyl-Gruppe oder SK-Blockcopolymer **11_{2a}** mit freier Alkynyl-Gruppe oder um eine andere Verbindung handelte, ist unbekannt. Mit diesem Material wurde der Nachweis erbracht, dass nicht jedes Molekül eine intakte C≡C-H-Einheit bzw. C≡C-TIPS-Einheit trägt. Dazu wurde das isolierte Material in einer einstufig geführten Alkin-Dimerisierungsreaktion, so wie zuvor beschrieben, versucht zum Knäuel-SK-Blockcopolymer **12_{2a}** zu dimerisieren.

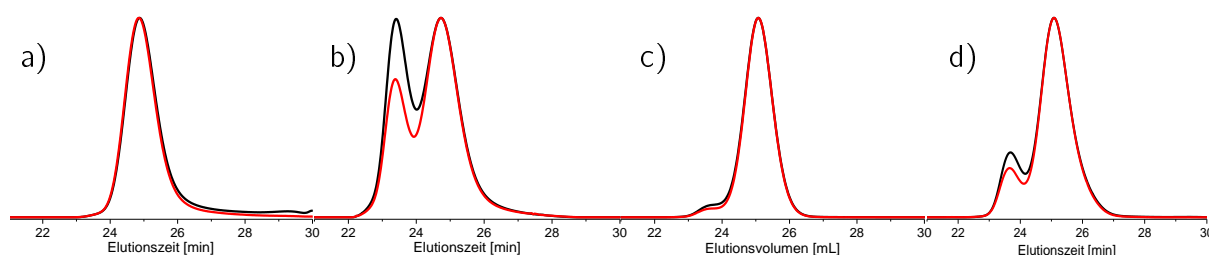


Abbildung 2.11: GPC-Elugramme mit Signalen von RI-Detektion (rote Linien) und UV-Detektion bei 256 nm (schwarze Linien). a) Elugramm des SK-Blockcopolymers **10_{2a}**. b) Elugramm nach Dimerisierung als Eintopf-Reaktion. Dazu wurde das SK-Blockcopolymer **10_{2a}** in THF gelöst und mit *n*-Bu₄NF versetzt. Nach einer Stunde wurde der Kolben geöffnet und Piperidin, Pd₂(dba)₃, CuI und PPh₃ zugegeben und die Reaktionslösung an Luft gerührt. Die Dimerisierung war unvollständig. c) GPC-Kurve des Materials, das durch präparative GPC isoliert wurde. Die Elutionszeit dieses Materials entspricht der Elutionszeit des SK-Blockcopolymers **10_{2a}**. d) Durch erneute Umsetzung des isolierten Materials in THF mit *n*-Bu₄NF, Zugabe von Piperidin, Pd₂(dba)₃, CuI und PPh₃ und Rühren an Luft, wurde versucht das Material, dessen Elugramm in c) abgebildet ist, zu dimerisieren, was nur zu einem geringen Teil funktionierte.

Bei dieser Umsetzung wurde durch GPC-Analyse kaum Umsatz festgestellt (Abb. 2.11c). Das Ergebnis spricht dafür, dass das isolierte Material, welches für diese Reaktion eingesetzt worden ist, einen strukturellen Defekt aufwies und die terminalen Alkynyl-Funktionen weder TIPS-geschützt, noch frei, vorlagen. Da es keine Möglichkeit gab das Stäbchen-Segment vom Knäuel-Segment zu trennen, um es einzeln analysieren zu können, kann keine Aussage über die Struktur des Stäbchen-Segments gemacht werden. Dieses Experiment ist ein Hinweis darauf, dass die TIPS-Schutzgruppe als Schutzgruppe für die Alkynyl-Gruppe nicht die beste Wahl war, wobei der genaue Grund unbekannt ist. Zum Vergleich wurden von M. Tietz Experimente zur Dimerisierung von ähnlich aufgebauten SK-Blockcopolymeren mit 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid (TIPNO) anstelle von TEMPO und 3-Cyanopropyltrimethylsilyl (CPDMS)-Schutzgruppe anstelle der TIPS-Schutzgruppe durchgeführt.^[60] Die Dimerisierung als Eintopf-Reaktion in THF/MeOH (3:1) in Gegenwart von K₂CO₃ zur Abspaltung der Schutzgruppe und unter Katalyse mit Pd₂(dba)₃/CuI/PPh₃ an Luft an diesem Molekül war vollständig. In einem vergleichenden Experiment von M. Tietz, bei dem die CPDMS-Schutzgruppe mit Fluorid abgespalten worden war, wurde ein SK-Blockcopolymer erhalten, welches nicht vollständig dimerisierbar war. Bei der Problematik der unvollständigen Dimerisierungsreaktionen

scheint Fluorid eine Rolle zu spielen. Mit diesem Wissen sollte bei erneuter Darstellung von KSK-Blockcopolymeren auf dem vorgestellten Weg darauf verzichtet werden, einen stäbchenförmigen Initiator für die NMP zu nutzen, welcher eine TIPS-geschützte Alkynyl-Gruppe trägt. Anstelle der TIPS-terminierten NMP-Initiatoren, scheint sich der Einsatz CPDMS-terminierter NMP-Initiatoren zu lohnen. Leider gibt es bezüglich des Einsatzes von CPDMS-geschützten Initiatoren zur Darstellung von SK-Blockcopolymeren und deren Dimerisierung nur wenige Daten, die z. T. aus nur einmal durchgeführten Experimenten stammen und somit unbekannt ist, ob die erzielten Ergebnisse reproduzierbar sind. Darüber hinaus ist der Aufbau CPDMS-geschützter NMP-Initiatoren etwas komplizierter, als der Aufbau der TIPS-geschützten NMP-Initiatoren, da die CPDMS-Schutzgruppe vermutlich nicht orthogonal zur HOM-Schutzgruppe ist. Somit kann die CPDMS-Schutzgruppe nicht einfach anstelle der TIPS-Schutzgruppe beim Aufbau der Stäbchen-Segmente genutzt werden. Der Aufbau der TIPS-geschützten, stäbchenförmigen NMP-Initiatoren sollte deshalb zunächst nach der oben beschriebenen Route bis zum TIPS-geschützten NMP-Initiator **7_m** erfolgen. Zum Aufbau CPDMS-geschützter NMP-Initiatoren sollte die TIPS-geschützte Alkin-Funktion der TIPS-geschützten NMP-Initiatoren freigesetzt werden. Auf dieser Stufe ist die Entfernung der TIPS-Schutzgruppe vollständig und unproblematisch. Das resultierende Alkin muss anschließend mit einem Baustein, der ähnlich wie Iodid **4** aufgebaut ist und anstelle der HOM-Schutzgruppe eine CPDMS-Schutzgruppe trägt, gekuppelt werden.

2.1.5 Funktionalisierte Copolymere und deren Einsatz zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden

SK-Blockcopolymere und KSK-Blockcopolymere wurden genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen, wobei besonders die Gewinnung von GNP-Dimeren von Interesse war. KSK-Blockcopolymere mit reinem Polystyrol als Knäuel-Segmente sind ungeeignet, um zwei GNP zu Dimeren zu verbrücken. Deren Einsatz führte zu großen Polymer-Aggregaten mit eingebetteten GNP.^[18] Durch eigene Vorarbeiten war bekannt, dass KSK-Blockcopolymere deren Knäuel-Segmente aus Styrol (**1a**) und *tert*-Butylester-Monomer **17** oder der von diesem Ester abgeleiteten Carbonsäure aufgebaut sind, zur Darstellung Polymer-vermittelter GNP-Dimere genutzt werden können.^[18] Diese KSK-Blockcopolymer-GNP-Hybride wurden im Zuge dieser Arbeit weiter untersucht.

Generell stellt der Einsatz von KSK-Blockcopolymeren zur Darstellung von Polymer-vermittelten GNP-Dimeren einen sinnvollen Ansatz dar. Die Polymer-Ketten tragen eine Vielzahl funktioneller Gruppen, welche die funktionellen Gruppen der Stabilisatoren, die für die Adsorption der Moleküle auf GNP-Oberflächen verantwortlich sind, imitieren können. Dabei fungieren die Polymere als polydentate Liganden, die gut an GNP-Oberflächen binden können. Ist die erste funktionelle Gruppe an eine Partikel-Oberfläche gebunden, ist

eine zweite funktionelle Gruppe nah und kann ebenfalls anbinden und so weiter, bis eine Vielzahl der funktionellen Gruppen einer Polymerkette angebunden und die Citrat-Moleküle zumindest partiell ersetzt haben. Sollte eine funktionelle Gruppe den Kontakt zur Nanopartikel-Oberfläche verlieren, halten immer noch genügend funktionelle Gruppen Kontakt zur Partikel-Oberfläche, wodurch die desorbierte funktionelle Gruppe entweder die Möglichkeit hat, erneut anzubinden oder eine andere funktionelle Gruppe der Polymerkette die Gelegenheit bekommt, den frei gewordenen Platz zu belegen. Dadurch ist ein Verdrängen eines solchen Liganden von der Nanopartikel-Oberfläche durch Citrat-Moleküle kaum mehr möglich und die Anbindung vermutlich irreversibel.

2.1.5.1 Comonomere

Für das Ziel Polymere zu haben, deren funktionelle Gruppen an GNP-Oberflächen binden können, wurden Comonomere genutzt, deren funktionelle Gruppe von Stabilisatoren, welche bei der GNP-Synthese zum Einsatz kommen, abgeleitet ist. Typische Stabilisatoren sind ionische Substanzen wie Carboxylate, insbesondere Trinatriumcitrat^[19–21] sowie Ammoniumsalze, insbesondere Tetra-*n*-octylammoniumbromid^[85]. Aber auch ungeladene Moleküle, wie eine Mischung aus Tri-*n*-octylphosphanoxid und Octadecylamin^[86], kamen bei der Synthese von Nanopartikeln zum Einsatz. Von diesen Stabilisatoren abgeleitet, wurden auf der einen Seite 4-Vinylpyridin (**18**), 4-Vinylanilin (**19**) und 4-Vinylbenzolsulfonat Natriumsalz (**20**) als käuflich erworbene Monomere genutzt und auf der anderen Seite Monomere mit Ammoniumsalz-Funktion und Ester-Funktion, die noch die Möglichkeit der Transformation in eine Carbonsäure-Funktion ermöglicht, synthetisiert (Abb. 2.12).

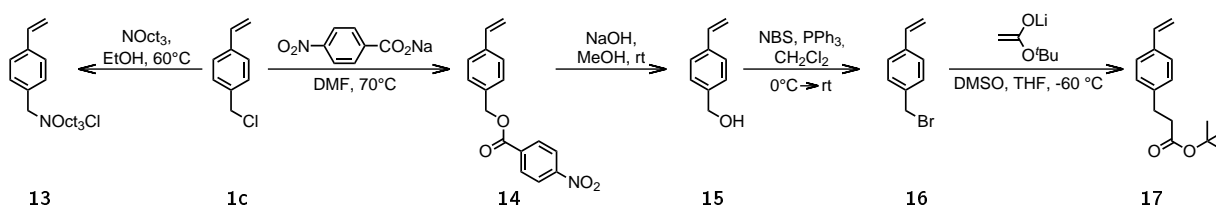


Abbildung 2.12: Synthese von Styrol-basierten Monomeren ausgehend von technischem 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**). 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) wurde in Ester **14** überführt. Auf Stufe dieser Verbindung wurden Verunreinigungen durch mehrmalige Umkristallisation entfernt und Ester **14** wurde isomerenrein erhalten. Durch Verseifung wurde Alkohol **15** erhalten, welcher anschließend in das Bromid **16** überführt wurde. Mit Lithiumdiisopropylamid, hergestellt aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium, wurde das Lithium-Esterenolat von *tert*-Butylacetat hergestellt, welches mit Bromid **16** zum *tert*-Butylester-Monomer **17** umgesetzt wurde. Die Synthesen erfolgten nach Vorschriften^[32] von C. Schmidt. Durch Reaktion von 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) mit Tri-*n*-octylamin wurde das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** erhalten.

Das *tert*-Butylester-Monomer **17** wurde nach Vorschrift^[32] von C. Schmidt synthetisiert. Käufliches 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) wurde zur Aufreinigung in Ester **14** überführt. Technisches 4-Vinylbenzylchlorid enthält neben Isomeren noch andere Verunreinigungen, welche

auf Stufe des Esters **14** durch mehrfache Umkristallisation entfernt wurden. Der isomerenreine Ester **14** wurde verseift und 4-Vinylbenzylalkohol (**15**) erhalten. Durch Reaktion der Alkoholfunktion mit *N*-Bromsuccinimid (NBS)/PPh₃, in einer Appel-ähnlichen Reaktion, wurde 4-Vinylbenzylbromid (**16**) erhalten. Dieses wurde mit dem Lithiumesterenolat von *tert*-Butylacetat in das *tert*-Butylester-Monomer überführt.

Der meist genutzte Stabilisator für GNP auf Basis eines Ammoniumsalzes ist Tetra-*n*-octylammoniumbromid. Von diesem Stabilisator abgeleitet, wurde das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** synthetisiert, welches drei *n*-Octylreste und einen 4-Vinylbenzyl-Rest am Stickstoff-Atom trägt. Dazu wurden 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-octylamin in Ethanol bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel wurde Ethanol gewählt, da es als polar protisches Lösungsmittel das austretende Chlorid-Ion gut solvatisiert und somit die Bildung des Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomers **13** fördert. Problematisch war, dass die Reaktion unvollständig ablief, was die Abtrennung der Edukte erforderlich machte. Zunächst wurden alle flüchtigen Bestandteile von der Reaktionslösung entfernt, woraufhin sich ein Feststoff in der erhaltenen Flüssigkeit zu bilden begann. Sowohl 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**), als auch das Amin sind flüchtig. Bei dem Feststoff handelte es sich um das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13**. Durch Abdekantieren wurde ein Großteil der flüssigen Bestandteile entfernt. Das so erhaltene Material enthielt trotzdem noch große Mengen beider Edukte, was weitere Reinigungsschritte notwendig machte. Beide Edukte sind hochsiedend und konnten nicht einfach abdestilliert werden. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt auf eine kurze Kieselgelsäule aufgetragen. Mit viel *n*-Pentan/Et₂O im Volumen-Verhältnis 5 zu 1 wurden 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-octylamin eluiert und vollständig entfernt. Das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** wurde nicht eluiert. Um das Ammoniumsalz zu erhalten, wurde es durch Soxhlet-Extraktion mit Ethanol vom Kieselgel gewaschen. Nach Extraktion wurde die trübe ethanolische Lösung des Ammoniumsalzes **13** filtriert, um feste Bestandteile, wie Kieselgel, zu entfernen. Vom klaren Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** erhalten. Das Vorliegen des Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomers **13** bestätigt das ¹H-NMR-Spektrum. Die Lage des Signals der benzylichen Protonen ist im Vergleich zum Edukt, 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**), von 4.57 ppm zu 4.86 ppm verschoben und die Signale der Protonen der drei Octylketten liegen im passenden Integralverhältnis zu den benzylichen Protonen vor.

2.1.5.2 Copolymerisationsparameter

Durch radikalische Copolymerisation mindestens zweier verschiedener Monomere können Copolymere erzeugt werden, sofern die Monomere copolymerisierbar sind. Eine Abschätzung dazu ist mit Hilfe der Copolymerisationsparameter r_i für die radikalische Polymerisati-

on binärer Monomermischungen möglich.^[87] Unter der Voraussetzung, dass nur die letzte Einheit einer wachsenden Kette die Reaktivität bestimmt, werden die Gleichungen 4 und 5 definiert (Abb. 2.13).

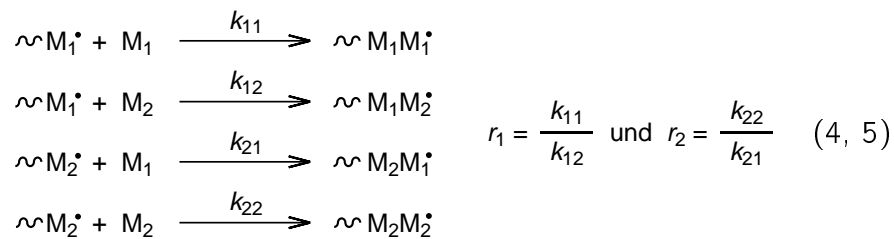


Abbildung 2.13: Links: Reaktionsgleichungen. Ein Kette trägt am Ende die aus dem zuletzt aufgefädelt Monomer hervorgehende Gruppe M_1 oder M_2 . Im nächsten Schritt besteht für die wachsende Kette M_1 oder M_2 als nächstes Monomer aufzufädeln. Je nachdem, ob M_1 oder M_2 zuletzt aufgefädelt wurde, unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten k für die Addition an weiteres Monomer. Rechts: Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 als Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten k der Additionen der wachsenden Polymerketten an die Monomere M_1 oder M_2 . Bei bekannten Copolymerisationsparametern lässt sich aus diesen Werten die Copolymerzusammensetzung abschätzen.

Die wachsende Polymerkette trägt am Kettenende ein Radikal, welches aus aufgefädelt Monomer M_1 oder aus aufgefädelt Monomer M_2 hervorgeht. Das Radikal hat im nächsten Additionsschritt die Wahl, an Monomer M_1 oder M_2 zu addieren. Je nach Art des Kettenendes und je nach Art des aufzufädelt Monomers, erfolgt die Addition typischerweise mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k , was durch die experimentell bestimmbar Copolymerisationsparameter r_i wiedergegeben wird. Die Copolymerisationsparameter beschreiben die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten k , wobei jeweils die Geschwindigkeitskonstante des Additionsschrittes, bei dem dasselbe Monomer aufgefädelt wird, zur Geschwindigkeitskonstante des Additionsschrittes, bei dem das jeweils andere Monomer aufgefädelt wird, ins Verhältnis gesetzt werden. Sind die Copolymerisationsparameter bekannt, lässt sich die Zusammensetzung der Polymere abschätzen. Zu unterscheiden sind die folgenden Fälle für r_i mit $i = 1, 2$. Sind r_1 und r_2 jeweils kleiner als eins, wird das jeweils andere Monomer bevorzugt addiert. Dabei entsteht aber kein streng alternierendes Copolymer. Sind r_1 und r_2 jeweils größer als eins, wird das Monomer bevorzugt eingebaut, welches als letztes an die Kette addiert wurde. Auch ein Fall, bei dem z. B. r_1 größer als eins ist und r_2 kleiner als eins ist, kann vorliegen. In diesem Fall wird nach Monomer 1 bevorzugt das Monomer 2 eingebaut, und nach Monomer 2 bevorzugt Monomer 2. Sind die Geschwindigkeitskonstanten identisch, d. h. r_1 und r_2 sind gleich eins, werden beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufgefädelt, wodurch ein (ideal) statistisches Copolymer entsteht. Daneben gibt es noch zwei Spezialfälle. Sind r_1 und r_2 gleich null sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation null. Es kann nur das jeweils andere Monomer aufgefädelt werden, wodurch ein streng alternieren-

des Copolymer entsteht. Sind r_1 und r_2 unendlich groß, finden nur Homopolymerisationen statt.

2.1.5.3 Synthese von Gold-Nanopartikel-Dispersionen und deren Vorbereitung zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden

Zur *bottom-up* Darstellung von GNP gibt es mehrere etablierte Verfahren, wie die Turkevich-Methode^[19,20] und neuerdings auch die Perrault-Methode^[21], bei denen Citrat als Stabilisator zum Einsatz kommt sowie die Brust-Schiffrin-Methode^[85], bei der Tetra-*n*-octylammoniumbromid als Stabilisator eingesetzt wird. Bei diesen Synthesen ist das Startmaterial Tetrachlorogold(III)säure, die in Gegenwart der oben genannten Stabilisatoren zu atomaren Gold reduziert wird. Die Atome koagulieren unter Ausbildung von GNP, deren Oberfläche von den Stabilisatoren bedeckt wird. An die GNP-Oberflächen können Moleküle anbinden, etwa Thiole^[88] oder Makromoleküle, wie DNA^[9-12] oder Polymere^[18,89,90], was eine Modifikation der Oberflächeneigenschaften der GNP ermöglicht. Bei der Brust-Schiffrin-Methode kann die Partikel-Synthese bereits in Gegenwart von Thiolen erfolgen.^[88] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden wässrige Dispersionen von Citrat-stabilisierten GNP über zwei Stufen synthetisiert. Im ersten Schritt wurden kleine GNP, sog. Nukleationskeime, nach Vorschrift von Grabar *et al.*^[91] synthetisiert. Laut Vorschrift^[91] besitzen diese Nukleationskeime eine Größe von 2.6 nm. Zur Darstellung der Partikel wurde Goldsäure in Gegenwart von Citrat durch Zugabe von Natriumborhydrid reduziert. Es entstand Gold(0) in einer Konzentration oberhalb der Nukleationsgrenze.^[92] Durch Zusammenballen der Gold(0)-Spezies entstanden kleine GNP, welche das sie umgebende Citrat auf ihrer Oberfläche anlagerten. Citrat als Stabilisator bildet eine elektrostatische Doppelschicht^[22] um die Partikel, wodurch das Kolloid stabilisiert wird. Im nächsten Schritt erfolgte das Wachstum der vorgefertigten Nukleationskeime nach der Perrault-Methode^[21] zur gewünschten Größe. Durch Reduktion von Gold-Säure mit Hydrochinon in Gegenwart der Nukleationskeime in Citrat-haltiger Dispersion wurde Gold(0) unterhalb der Nukleationsgrenze freigesetzt. Dadurch konnten sich keine neuen Nukleationskeime bilden und ausschließlich die vorgefertigten GNP durch Anlagerung der Gold(0)-Spezies wachsen. Vorteil dieses Vorgehens ist, dass die Anzahl der eingesetzten Partikel für Reaktionen berechenbar sind. Durch diesen zweistufig geführten Prozess wurden GNP-Dispersionen mit sphärischen GNP und enger Größenverteilung dargestellt. Unter der Annahme, dass die Nukleationskeime, wie in der Synthesevorschrift^[91] beschrieben, eine Größe von 2.6 nm haben und das die Dichte des Goldes in den Partikeln $19.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[93] beträgt, also der Dichte des Goldes als bulk entspricht, kann die Partikel-Anzahl pro mL Dispersion berechnet werden. Das Volumen von 2.6 nm großen Nanopartikeln kann leicht berechnet werden und dadurch das Gewicht eines Partikels unter Berücksichtigung der Dichte des Goldes bestimmt werden. Die Men-

ge an eingesetzter Goldsäure und dadurch die Menge an eingesetztem Gold, die bei den durchgeführten Partikelsynthesen immer 5 mg betrug, ist bekannt. Mit dem berechneten Gewicht eines Partikels und der bekannten Menge an eingesetztem Gold, wurde die Anzahl der Nukleationskeime mit $2.7 \cdot 10^{14}$ pro mL berechnet. Da im Wachstumsschritt keine neue Nukleation stattfindet, lässt sich aus dem entnommenen Volumen der Nukleationskeim-Dispersion die Anzahl der Partikel bestimmen, die zum Wachsen eingesetzt wurden. Für eine Vielzahl der im Folgenden beschriebenen Experimente wurden für den Wachstumsschritt 50 μL der Nukleationskeim-Dispersion, was $1.4 \cdot 10^{13}$ Partikeln entspricht, entnommen und nach der Vorschrift von Perrault *et al.*^[21] auf 40 nm in einem Reaktionsvolumen von 28.7 mL anwachsen gelassen. In dem Reaktionsvolumen von 28.7 mL befanden sich somit $1.4 \cdot 10^{13}$ Partikel.

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[18] wurde herausgefunden, dass reines Wasser als Dispersionsmedium für die geplanten Experimente zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden ungeeignet ist. Die eingesetzten Polymere sind in Wasser unlöslich. Aus diesem Grund wurden die Dispersionen durch Zentrifugation für die weitere Umsetzung mit Polymeren aufbereitet. Die erhaltenen GNP-Dispersionen wurden in 1.5 mL großen Portionen in Zentrifugenröhrchen gefüllt und zentrifugiert. Die schweren GNP-Partikel sanken bei diesem Prozess zu Boden, alle anderen Bestandteile, wie überschüssiges Citrat oder das Reaktionsprodukt des Boranats verblieben vermutlich im farblosen flüssigen Überstand. Aus der Farblosigkeit des Überstandes wird geschlossen, dass sie frei von Partikeln war. Die Zentrifugation durfte nicht bei zu hohen Umdrehungszahlen erfolgen, andernfalls verklumpen die Partikel und waren unbrauchbar. Ein Großteil des klaren und farblosen Überstands wurde abpipettiert. Die GNP, welche auf ein Volumen von ca. 10 μL aufkonzentriert vorlagen, wurden in ein neues Zentrifugenröhrchen überführt und mit weiteren fünf bis sieben so gewonnenen Partikel-Konzentraten vereint. Durch Schütteln wurden die Bestandteile des erhaltenen Konzentrats gleichmäßig im Dispersionsmedium verteilt. Mittels erneuter Zentrifugation des Konzentrats wurden die Partikel erneut am Boden des Zentrifugenröhrchens aufkonzentriert und von überschüssigen, im Überstand gelösten Verbindungen befreit. Der klare Überstand wurde abpipettiert und die auf ca. 10 μL konzentrierte wässrige GNP-Dispersion wurde entnommen und zu einer Polymer-Lösung in Aceton gegeben. Wurden 8 Zentrifugenröhrchen mit jeweils 1.5 mL Partikel-Dispersion aufkonzentriert, wurden $5.7 \cdot 10^{12}$ Partikel für die Experimente mit den Partikeln eingesetzt.

Die erhaltenen GNP-Polymer-Hybride wurden mittels TEM untersucht. Dazu wurden von der erhaltenen Dispersion 3 μL entnommen und auf ein Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Gitter aufgetragen, wobei die Flüssigkeit sofort mit einem Filterpapier aufgesogen wurde. Dabei blieben auf dem TEM-Gitter ausreichend Partikel zurück. Dieses Vorgehen vermied die Entstehung von verklumpten Nanopartikeln durch Eintrocknen der

Probe. Das beschriebene Vorgehen zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden und Probenpräparation für TEM-Analysen wurde für alle folgend beschriebenen Darstellungen von GNP-Polymer-Hybriden angewandt.

2.1.5.4 GNP-Polymer-Hybride mit *tert*-Butylester-funktionalisierten Copolymeren

Im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[18] wurden Carbonsäure-funktionalisierte KSK-Blockcopolymeren, *tert*-Butylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymeren und Methylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymeren eingesetzt, um an Polymer-vermittelten GNP-Dimeren angereicherte Dispersionen zu erhalten. Dabei kam den funktionellen Gruppen die Aufgabe zu Citrat, den Stabilisator, der bei der GNP-Synthese eingesetzt worden ist, zu imitieren und die Anbindung der Polymere an die GNP-Oberflächen zu ermöglichen. Die mit diesen KSK-Blockcopolymeren erzielten Ergebnisse bezüglich der Darstellung von GNP-Dimerangereicherten Dispersionen sind alle ähnlich und unabhängig von der Art der funktionellen Gruppe. Aus diesem Grund war es ausreichend die weiteren Untersuchungen zur Darstellung von Polymer-vermittelten GNP-Dimeren auf eine Art der KSK-Blockcopolymeren zu beschränken. Dafür wurden die am einfachsten zugänglichen KSK-Blockcopolymeren ausgewählt, welche die *tert*-Butylester-funktionalisierten KSK-Blockcopolymeren darstellen.

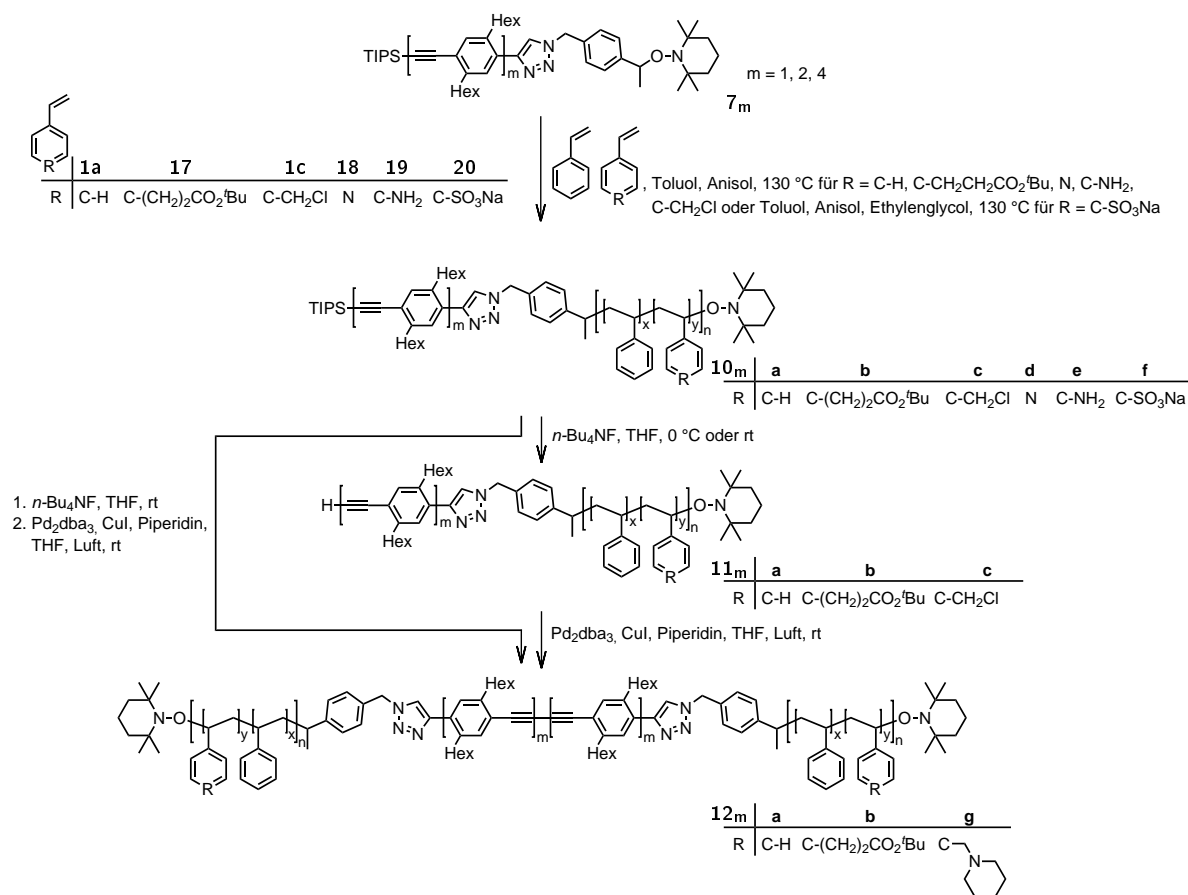


Abbildung 2.14: Ausgehend von den NMP-Initiatoren 7_m wurde Styrol ($1a$) polymerisiert, bzw. Styrol ($1a$) mit Comonomeren copolymerisiert. Dadurch wurden die SK-Blockcopolymeren 10_m erhalten. Die SK-Blockcopolymeren $10_m b$ wurden zu den KSK-Blockcopolymeren $12_m b$, mit den Alkinen $11_m b$ als Zwischenstufe, dimerisiert. SK-Blockcopolymeren $10_m c$ mit Chlormethyl-funktionalisierten WHE sollten als Moleküle mit modifizierbaren Knäuel-Segment genutzt werden. Während der Alkin-Dimerisierung des Chlormethyl-funktionalisierten SK-Blockcopolymeren $10_m c$ fand eine zweite Reaktion statt. Die Chlorid-Funktionen wurden durch die eingesetzte Base Piperidin substituiert. Zudem liegen an der Richtigkeit der abgebildeten Molekülstruktur im Fall des KSK-Blockcopolymeren $12_m g$ erhebliche Zweifel vor (s. u.).

Die Synthese von KSK-Blockcopolymeren und deren Einsatz zur Darstellung von GNP-Dimeren wurden im Rahmen dieser Arbeit weiter untersucht. Zu diesem Zweck wurden SK-Blockcopolymeren $10_m b$ dargestellt. Dazu wurde Styrol ($1a$) mit *tert*-Butylester-Monomer 17 , ausgehend von den stäbchenförmigen NMP-Initiatoren 7_m polymerisiert (Abb. 2.14). Der Anteil funktionalisierter WHE der erhaltenen Polymere wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt. Beide Monomere wurden in dem Verhältnis eingebaut, wie es durch das molare Verhältnis der Monomere in der Reaktionslösung vorgegeben war. Diesen Befund beschreibt auch C. Schmidt, der zusätzlich noch belegte, dass eine statistische Verteilung der Wiederholungseinheiten in den Copolymeren vorliegt.^[32] Eine Abschätzung anhand von Copolymerisationsparameter ist nicht möglich, da diese für die verwendeten Monomere unbekannt sind. In erster Näherung kann die Kombination

von Styrol (**1a**) und 4-Methylstyrol als Vergleich für die Kombination von Styrol (**1a**) mit *tert*-Butylester-Monomer **17** herangezogen werden. Die Copolymerisationsparameter^[94] von Styrol (**1a**) und 4-Methylstyrol betragen $r_{Styrol} = 0.89$ und $r_{4-Methylstyrol} = 0.99$. Bei diesen Copolymerisationsparametern wird ein Copolymer mit statistischer Verteilung der unterschiedlichen Wiederholungseinheiten erwartet. Die GPC-Eluogramme der isolierten Copolymere zeigen, dass Polymere mit niedrigen Polydispersitäten synthetisiert worden sind, wobei den Eluogrammen auch zu entnehmen ist, dass zu höheren Molmassen immer eine Schulter vorliegt, die mit zunehmenden Anteil an Comonomer ausgeprägter wird (Abb. 2.16). Das Ausbilden der Schulter wurde auch schon von C. Schmidt beschrieben.^[32]

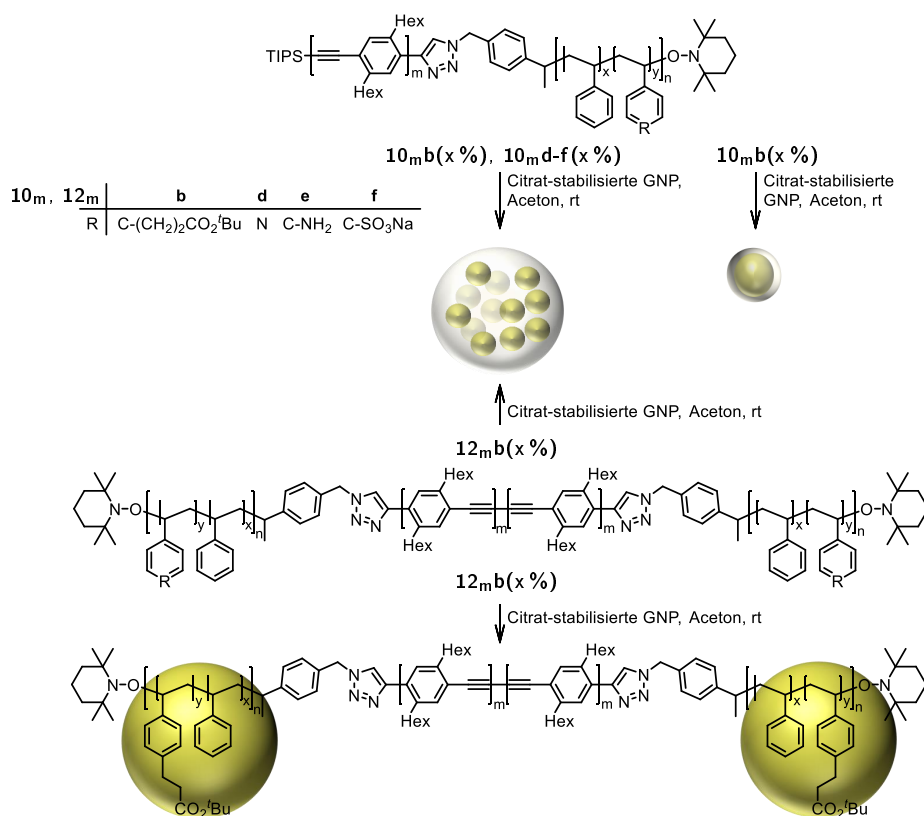


Abbildung 2.15: SK-Blockcopolymere 10_m wurden genutzt, um zu untersuchen, ob diese Copolymere geeignet sind, GNP mit dünnen Polymerfilmen darzustellen. Nur die *tert*-Butylester-funktionalisierten SK-Blockcopolymer $10_m b$ sind dazu in der Lage. Die SK-Blockcopolymere $10_m d-f$ führten zu Polymer-Aggregaten mit eingelagerten GNP. Die KSK-Blockcopolymere $12_m b$ wurden genutzt, um Polymer-vermittelte GNP-Dimer-angereicherte Dispersionen darzustellen. Je nach Anteil an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE sind die SK-Blockcopolymere $10_m b$ und KSK-Blockcopolymere $12_m b$ in der Lage, GNP mit dünnen Polymerfilmen zu erzeugen und im Fall der KSK-Blockcopolymere $12_m b$ zu polymer-vermittelten GNP-Dimeren oder zu größeren Polymeraggregaten mit eingelagertem GNP zu führen. Die Zahl in Klammern gibt den molaren Comonomeranteil an, welcher für die Copolymerisation vorgegeben wurde.

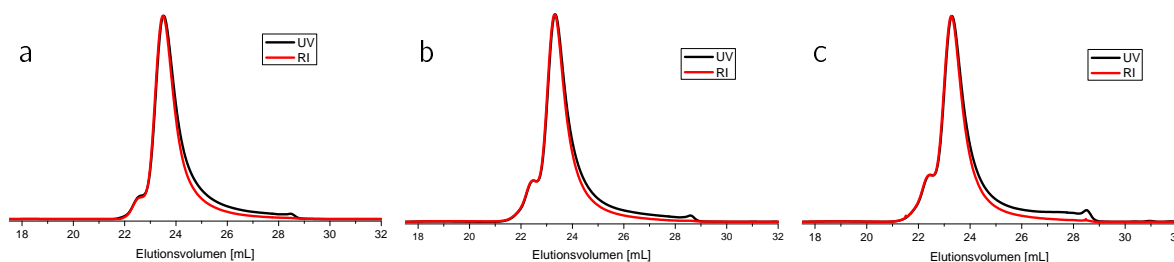


Abbildung 2.16: Für $10_m\mathbf{b}(x\%)$ repräsentative GPC-Eluogramme. Dargestellt sind die GPC-Eluogramme der SK-Blockcopolymeren $10_4\mathbf{b}(10\%)$ (a), $10_4\mathbf{b}(30\%)$ (b) und $10_4\mathbf{b}(50\%)$ (c). Die Polymere wurden durch Polymerisation von Styrol ($1\mathbf{a}$) mit *tert*-Butylester-Monomer 17 ausgehend vom stäbchenförmigen NMP-Initiator 7_4 erhalten. Die GPC-Eluogramme zeigen, dass keine Polymere mit monomodalen Molmassenverteilungen erhalten wurden. Jedes dieser Chromatogramme zeigt ein Nebenmaximum im Bereich zu höheren Molmassen. Die Ausprägung des Nebenmaximums wird mit zunehmendem Anteil an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE stärker. Zusätzlich zeigen alle Chromatogramme ein schwaches Tailing.

Durch eigene Vorarbeiten, bei denen durch ATRP synthetisierte SK-Blockcopolymeren eingesetzt wurden, war experimentell ermittelt worden, dass SK-Blockcopolymeren mit etwa 20 % Anteil an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE in Hinsicht auf die Darstellung von GNP mit dünnem Polymerfilm geeignet sind.^[18] Um zu prüfen, ob dies auch für Polymere, welche durch NMP synthetisiert worden sind, gültig ist, wurde das SK-Blockcopolymer $10_2\mathbf{b}(20\%)$ durch NMP synthetisiert (Abb. 2.14). Die Zahl in Klammern gibt im Folgenden den molaren Comonomeranteil an, welcher für die Copolymerisation vorgegeben wurde. Zur Polymersynthese wurden ein Äquivalent NMP-Initiator 7_2 , 160 Äquivalente Styrol ($1\mathbf{a}$) und 40 Äquivalente *tert*-Butylester-Monomer 17 in Toluol und Anisol bei 130 °C gerührt. Durch tropfenweises Einbringen der mit Dichlormethan verdünnten Reaktionslösung in Methanol wurde das SK-Blockcopolymer $10_2\mathbf{b}(20\%)$ ausgefällt. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene SK-Blockcopolymer $10_2\mathbf{b}(20\%)$ hat einen \overline{P}_n von 97 und wurde genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen (Abb. 2.15). Zu diesem Zweck wurde das SK-Blockcopolymer $10_2\mathbf{b}(20\%)$ in Aceton gelöst und mit einer durch Zentrifugation aufkonzentrierten wässrigen Dispersion Citrat-stabilisierter GNP versetzt. Durch TEM-Analyse wurden GNP mit dünner Polymerschicht nachgewiesen. Das Ergebnis hinsichtlich Aussehen der Probe ist vergleichbar mit den Ergebnissen^[18], welche im Rahmen der Masterarbeit mit durch ATRP synthetisierten Polymeren erzielt worden sind (Abb. 2.17). Daher wurde die NMP als Polymerisationstechnik beibehalten und zur Darstellung der folgend verwendeten SK-Blockcopolymeren genutzt.

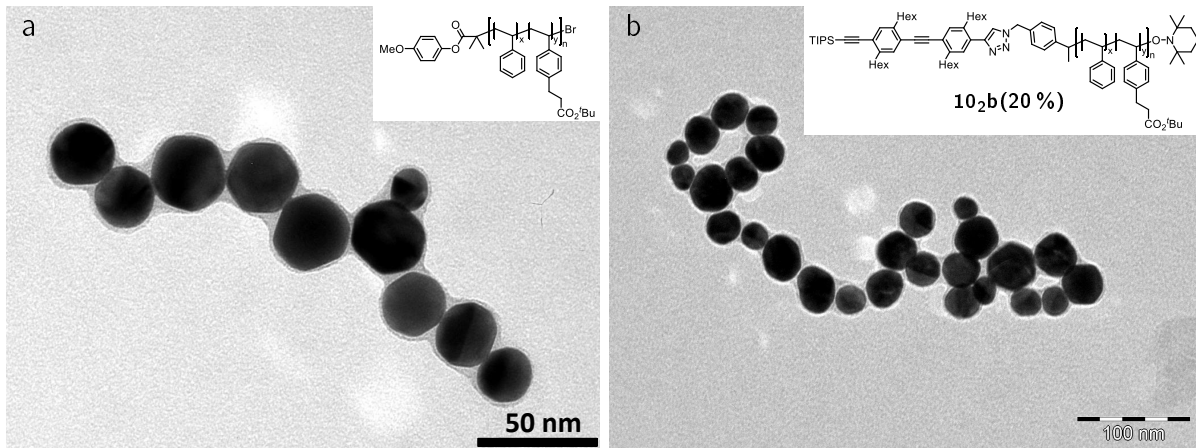


Abbildung 2.17: TEM-Aufnahmen. a) In Rahmen der Masterarbeit^[18] wurde ein durch ATRP synthetisiertes Polymer mit einem Anteil von 20 % an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE und einem \overline{P}_n von 60 genutzt, um GNP mit einem dünnen Polymer-Film auf der Partikel-Oberfläche zu erzeugen. Die Abbildung wurde aus der eigenen Masterarbeit^[18] entnommen. b) Das durch NMP-synthetisierte SK-Blockcopolymer **10₂b(20 %)** mit einem \overline{P}_n von 97 wurde genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen. GNP mit einem dünnen Polymerfilm wurden nachgewiesen. Das Struktur des jeweils genutzten Polymers ist mit abgebildet.

Einfluss der Länge der Knäuel-Segmente auf die Bildung der GNP-Dimere

Es wurde gezeigt, dass durch NMP synthetisierte Polymere genutzt werden können, um GNP-Polymer-Hybrid-Materialien herzustellen. Aus diesem Grund wurden weitere SK-Blockcopolymere **10₂b** mit *tert*-Butylester-funktionalisierten Knäuel-Segmenten durch NMP synthetisiert und die SK-Blockcopolymere anschließend durch Alkin-Dimerisierung zu den KSK-Blockcopolymeren **12₂b** umgesetzt. Eine zu klärende Frage war, welchen Einfluss die Kettenlänge der Knäuel-Segmente auf die Struktur der GNP-Polymer-Hybride ausübt. Evtl. sind langkettige Polymerketten in der Lage, eine Partikel-Oberfläche soweit zu belegen, dass eine zweite Kette nicht mehr an die Partikel-Oberfläche anbinden kann und somit für ein weiteres Polymer unzugänglich ist. Im Fall von KSK-Blockcopolymeren sollte dies dazu führen, dass sich neben Einzelpartikeln mit Polymerfilm auf der Oberfläche und Polymer-vermittelten GNP-Dimeren keine höheren Aggregate ausbilden können. Für diese Experimente wurden SK-Blockcopolymere **10₂b(20 %)** mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden synthetisiert. Dazu wurde eine Reaktionslösung von NMP-Initiator **7₂**, Styrol (**1a**) und *tert*-Butylester-Monomer **17** in Toluol und Anisol angesetzt, auf vier Kolben verteilt, entgast und bei 130 °C gerührt. Durch unterschiedlich lange Reaktionszeiten von 4, 12, 24 und 48 Stunden wurden SK-Blockcopolymere **10₂b(20 %)** mit unterschiedlichen \overline{P}_n erhalten. Das SK-Blockcopolymer **10₂b(20 %)**, welches nach vier Stunden Reaktionszeit erhalten wurde, hat einen \overline{P}_n von 40 (20 % Umsatz), das SK-Blockcopolymer **10₂b(20 %)** nach 12 Stunden Reaktionszeit einen \overline{P}_n von 103 (51 % Umsatz), das SK-Blockcopolymer **10₂b(20 %)** nach 24 h Reaktionszeit einen $\overline{P}_n = 116$ (58 % Umsatz)

und das SK-Blockcopolymer **10₂b(20 %)**, welches nach 48 Stunden Reaktionszeit erhalten worden ist, hat einen \bar{P}_n von 147 (73 % Umsatz). Wird \bar{P}_n gegen die Zeit aufgetragen, wird deutlich, dass die Polymerisationsreaktion mit fortschreitender Reaktionszeit immer langsamer wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn ist hoch. Die zunächst steil verlaufende Kurve verläuft nicht linear, sondern flacht mit zunehmender Reaktionszeit stark ab. Ob zwölf oder 24 Stunden polymerisiert wurde, hatte kaum einen Einfluss auf den Polymerisationsgrad. In der Folgezeit wurde die Reaktion noch langsamer und es wurden in weiteren 24 Stunden nur noch rund 30 weitere Monomere aufgefädelt. Dieser Reaktionsverlauf kann durch zwei Prozesse begründet werden. Die Reaktionsmischung verarmte mit fortschreitender Reaktion an Monomeren, sodass es immer unwahrscheinlicher wurde, dass die propagierende Kette weitere Monomere antreffen konnte. Ferner reicherte sich die Reaktionslösung durch die in geringem Maße stattfindenden Terminierungsreaktionen der aktiven Spezies mit fortschreitender Zeit immer weiter an persistenten Radikalen an.^[57.95] Dies verkürzte bei fortgeschrittener Reaktionszeit die Zeit, in der die aktivierte Spezies vorlag, was das Auffädeln weiteren Monomers unwahrscheinlicher machte.

Durch Reaktionen mit längerer Reaktionszeit, bei denen dem NMP-Initiator **7₂** zusätzlich relativ zum Initiator viel mehr Äquivalente Monomer angeboten worden sind, wurden Polymere mit deutlich höheren \bar{P}_n von 287 und 1500 erhalten. Das Polymer mit einem \bar{P}_n von 287 hat eine Polydispersität von 1.48. Das Polymer mit $\bar{P}_n = 1500$ hat laut GPC eine breite Molmassenverteilung mit einem \bar{M}_n von 85700 g · mol⁻¹ bei einer Polydispersität von 2.4. Die Polymerisation verlief unkontrolliert.

Es wurde versucht die erhaltenen SK-Blockcopolymere **10₂b(20 %)** in Eintopf-Reaktionen in THF durch Zugabe von *n*-Bu₄NF und nachfolgender Zugabe von Pd₂(dba)₃, Cul und Piperidin zu den KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** zu dimerisieren. Dies gelang nur im Fall der SK-Blockcopolymere **10₂b(20 %)** mit \bar{P}_n von 40, 103 und 147. Die Alkin-Dimerisierungen dieser Polymere waren unvollständig. Im Fall des SK-Blockcopolymers **10₂b(20 %)** ($\bar{P}_n = 40$) betrug der Umsatz der Alkin-Dimerisierung 62 %, im Fall des SK-Blockcopolymers **10₂b(20 %)** ($\bar{P}_n = 103$) 69 % und im Fall des SK-Blockcopolymers **10₂b(20 %)** ($\bar{P}_n = 147$) 68 %. Die bestimmten Umsätze sind ähnlich hoch, woraus abgeleitet werden kann, dass der \bar{P}_n der Knäuel-Segmente in den betrachteten Fällen keinen Einfluss auf den Umsatz der Dimerisierungsreaktion hatte. Es besteht somit keine Korrelation zwischen \bar{P}_n und dem Umsatz. Aufgrund unvollständiger Dimerisierungen wurden präparative GPCs durchgeführt, um die KSK-Blockcopolymere zu isolieren. Das Polymer mit \bar{P}_n von 1500 ließ sich nicht dimerisieren. GPC-Daten des Edukts und des aus dem Dimerisierungsversuch erhaltenen Polymers sind identisch. Die Dimerisierungsreaktion von dem Polymer mit \bar{P}_n von 287 lief nur in geringem Maße ab und war kaum nachweisbar, weshalb eine Trennung durch GPC nicht durchgeführt wurde. Das SK-Blockcopolymer

10₂b(20 %) mit einem \bar{P}_n von 116 wurde nicht umgesetzt, da der \bar{P}_n sich zu wenig von SK-Blockcopolymeren **10₂b(20 %)** mit \bar{P}_n von 103 und 147 unterscheidet. Somit beschränken sich die folgenden Vergleiche auf die KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)**, die aus den SK-Blockcopolymeren **10₂b(20 %)** mit \bar{P}_n von 40, 103 und 147 hervorgingen.

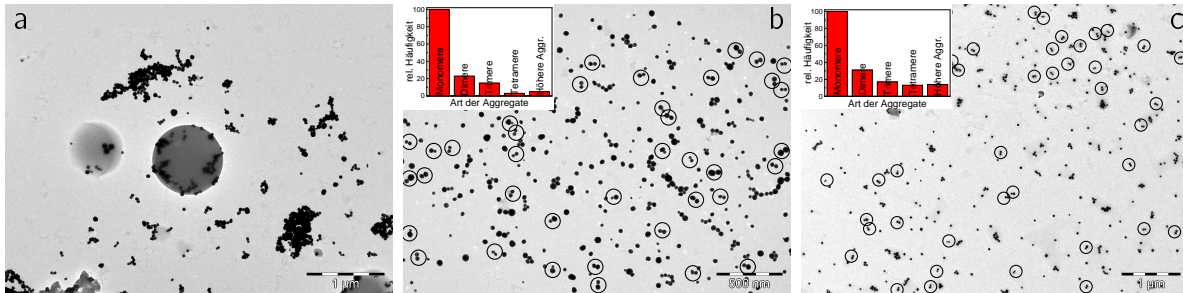


Abbildung 2.18: TEM-Aufnahmen. a) Das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit einem \bar{P}_n von 40 in jedem Knäuel-Segment wurde genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen. Es wurden große Polymeraggregate mit eingelagerten GNP und gleichzeitig GNP, die nicht in die großen Polymeraggregate eingelagert sind, nachgewiesen. b) Das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit einem \bar{P}_n von 103 in jedem Knäuel-Segment wurde zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden genutzt. c) Das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit einem \bar{P}_n von 147 in jedem Knäuel-Segment wurde zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden genutzt. Die Histogramme, die Teil von b und c sind, geben die Zusammensetzungen der Proben wieder. In beiden Fällen wurde eine ähnliche Zusammensetzung nachgewiesen. Einzelpartikel wurden neben GNP-Dimeren als dominante Spezies nachgewiesen. Für das Histogramm unter b wurden 268 Partikel-Aggregate berücksichtigt, für das Histogramm unter c wurden 404 Partikel-Aggregate berücksichtigt. In den TEM Bildern unter b und c sind GNP-Dimere durch schwarze Kreise hervorgehoben.

Mit diesen drei KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** wurden GNP-Polymer-Hybride dargestellt und die erhaltenen Dispersionen mittels TEM untersucht (Abb. 2.18). Wurde das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit dem niedrigsten \bar{P}_n von 40 pro Knäuel-Segment eingesetzt, lagen Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP vor (Abb. 2.18a). Die Polymer-Aggregate selbst sind nicht alle kreisrund, sondern wirken z. T. wie verlaufene Tropfen. Daneben lagen GNP vor, die nicht in die Polymer-Aggregate eingelagert waren. Dabei lag das Verhältnis bei ca. 20 % eingelagerten GNP zu ca. 80 % nicht eingelagerten GNP (Abb. 2.18a). D. h. die Polymere hätten noch freie Partikel-Oberflächen zur Verfügung gehabt, um GNP mit dünnen Polymerfilmen zu erzeugen. GNP mit dünnem Polymerfilm oder eine nennenswerte Anzahl an GNP-Dimeren lagen nicht vor, sodass als Ergebnis festgehalten werden muss, dass das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit kurzen Polymerketten ($\bar{P}_n = 40$) in den Knäuel-Segmenten ungeeignet ist, um Dimere von GNP darzustellen. Dass die Polymere als Aggregate vorlagen, liegt vermutlich an der unzureichenden Löslichkeit des KSK-Blockcopolymeres in Aceton.

Wurden die KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)**, welche aus den SK-Blockcopolymeren **10₂b(20 %)** mit $\bar{P}_n = 103$ und 147 hervorgingen, genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen, wurden GNP mit einer dünnen Schicht aus organischem Material nachgewiesen

(Abb. 2.18b und c). Dabei lagen die GNP z. T. auch zu GNP-Dimeren angeordnet vor (Abb. 2.18b und c - Histogramme). In der Probe, die unter Verwendung des KSK-Blockcopolymeren mit **12₂b(20 %)** mit $\bar{P}_n = 103$ je Knäuel-Segment erhalten worden war, wurde durch statistische Auswertung bestimmt, dass je 100 Einzelpartikel 23 GNP-Dimere vorlagen. In der Probe, die unter Verwendung des KSK-Blockcopolymeren mit **12₂b(20 %)** mit $\bar{P}_n = 147$ je Knäuel-Segment erhalten worden war, wurde durch statistische Auswertung bestimmt, dass je 100 Einzelpartikel 31 GNP-Dimere in der Probe vorlagen. Diese Ergebnisse zeigen den Trend auf, dass bei Einsatz von KSK-Blockcopolymeren mit längeren Ketten in den Knäuel-Segmenten die Zahl an GNP-Dimeren steigt, was die oben formulierte Hypothese untermauert. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Experimente einmalig durchgeführt worden sind und dieser Trend aus dieser Anzahl an Experimenten abgeleitet worden ist. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse sind weitere Experimente notwendig. Allgemein lassen die unter Verwendung der KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** mit \bar{P}_n von 40, 103 und 147 erzielten Ergebnisse den Schluss zu, dass die Kettenlänge in den Knäuel-Segmenten einen Einfluss auf die Gestalt der GNP-Polymer-Hybride hat und dass eine Mindestkettenlänge im Knäuel-Segment notwendig ist, damit GNP mit dünnen Polymerfilmen erhalten werden können.

Einfluss der Länge des Stäbchen-Segments auf die Bildung der GNP-Dimere

Neben dem Einfluss der Kettenlänge auf die Ausbildung von GNP-Dimeren unter Zuhilfenahme von KSK-Blockcopolymeren, wurde der Einfluss der Länge des Stäbchen-Segments auf die Ausbildung und Struktur von GNP-Dimeren untersucht. Dazu wurden die KSK-Blockcopolymeren **12₄b** synthetisiert und genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen. Ausgehend vom stäbchenförmigen NMP-Initiator **7₄** wurde Styrol (**1a**) mit dem *tert*-Butylester-Monomer **17** in Toluol/Anisol bei 130 °C copolymerisiert. Dabei wurden molare Comonomer-Anteile an *tert*-Butylester-Monomer **17** von 10 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 40 mol% und 50 mol% gewählt und die SK-Blockcopolymeren **10₄b(10 %)**, **10₄b(20 %)**, **10₄b(30 %)**, **10₄b(40 %)** und **10₄b(50 %)** erhalten. Zur besseren Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen welche mit den KSK-Blockcopolymeren **12₂b** erzielt wurden, wurden Polymere mit einem \bar{P}_n von ca. 100 synthetisiert, sodass sich die SK-Blockcopolymeren **10₄b** von den SK-Blockcopolymeren **10₂b** nur durch die unterschiedlich langen Stäbchen-Segmente unterscheiden. Die Dimerisierung der SK-Blockcopolymeren **10₄b** zu den KSK-Blockcopolymeren **12₄b** erfolgte über zwei Stufen. Durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe der SK-Blockcopolymeren **10₄b(10 %)**, **10₄b(20 %)**, **10₄b(30 %)**, **10₄b(40 %)** und **10₄b(50 %)** mit *n*-Bu₄NF wurden die Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren **11₄b(10 %)**, **11₄b(20 %)**, **11₄b(30 %)**, **11₄b(40 %)**, **11₄b(50 %)** erhalten. Durch zweistufig geführte

Alkin-Dimerisierung wurden die Verbindungen zu den KSK-Blockcopolymeren **12₄b(10 %)**, **12₄b(20 %)**, **12₄b(30 %)**, **12₄b(40 %)** und **12₄b(50 %)** umgesetzt und durch präparative GPC isoliert.

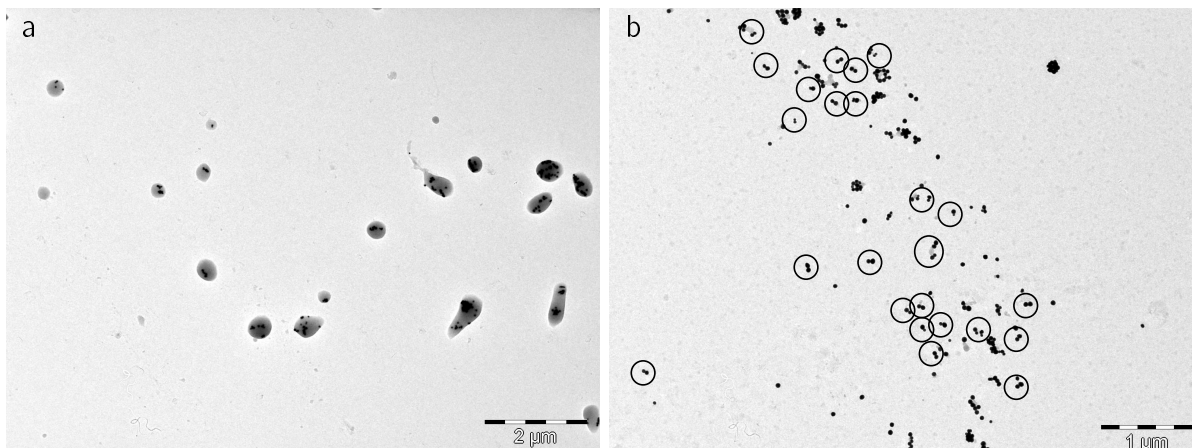


Abbildung 2.19: TEM-Aufnahmen. a) Durch Einsatz des *tert*-Butylester-funktionalisierten KSK-Blockcopolymeren **12₄b(10 %)** wurden Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP erhalten; b) Wurde das *tert*-Butylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)** eingesetzt, wurden GNP mit dünnem Polymerfilm erhalten, welche in hohem Anteil zu GNP-Dimeren angeordnet waren.

Zur Darstellung der GNP-Polymer-Hybriden unter Verwendung der KSK-Blockcopolymeren **12₄b** wurden die Polymere in Aceton gelöst und mit durch Zentrifugation aufkonzentrierter GNP-Dispersion versetzt. Proben wurden entnommen und mittels TEM untersucht (Abb. 2.19). Wurden die KSK-Blockcopolymeren **12₄b(10 %)**, **12₄b(20 %)** und **12₄b(40 %)** eingesetzt, lagen große Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP vor, wobei die Polymer-Aggregate im Fall des Polymeren **12₄b(10 %)** groß waren und im Fall der Polymeren **12₄b(20 %)** und **12₄b(40 %)** vergleichsweise klein (Abb. 2.19a stellvertretend). Dimere lagen aber in keinem Fall vor. Wurden die KSK-Blockcopolymeren **12₄b(30 %)** oder **12₄b(50 %)** eingesetzt, lagen GNP mit einem dünnen Polymer-Film vor und Dimere wurden gehäuft nachgewiesen. Besonders beim Einsatz von **12₄b(50 %)** wurden KSK-Blockcopolymer-verbrückte Dimere in einzigartiger Häufigkeit nachgewiesen (Abb. 2.19b). Aus dem in Abb. 2.19b angegebenen Histogramm geht hervor, dass statistisch neben 100 Einzelpartikeln, welche die dominante Spezies darstellten, 60 Dimere vorlagen. Zum Vergleich, unter Verwendung des KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** mit $\bar{P}_n = 103$ wurden auch Einzelpartikel als dominante Spezies nachgewiesen, wobei aber auf 100 Einzelpartikel statistisch nur 23 GNP-Dimere nachgewiesen wurden (Abb. 2.18b).

Die Ergebnisse, die mit den KSK-Blockcopolymeren **12₄b** bezüglich der Bildung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimere erzielt wurden, werden mit den Ergebnissen, die mit dem KSK-Blockcopolymeren **12₂b** ($\bar{P}_n = 103$) vermittelten GNP-Dimeren erzielt wurden, verglichen. Im Fall der KSK-Blockcopolymeren **12₄b** führte das KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)** zu Dispersionen mit hohem Anteil an GNP-Dimeren, im Fall der KSK-Block-

copolymeren mit kürzerem Stäbchen-Segment führte das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** zu Dispersionen mit hohem Anteil an GNP-Dimeren, weshalb die genannten Polymere zum Vergleich herangezogen werden. Die genannten KSK-Blockcopolymeren **12₄b(50 %)** und **12₂b(20 %)** sind beide vermutlich gut in Aceton löslich und haben durch ihren Anteil an funktionellen Gruppen in den Knäuel-Segmenten die Möglichkeit an GNP-Oberflächen anbinden zu können. Die unterschiedlich langen Stäbchen-Segmente der KSK-Blockcopolymeren **12₄b(50 %)** und **12₂b(20 %)** trugen vermutlich dazu bei, dass das KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)** mit dem längeren Stäbchen-Segment zu einer höheren Ausbeute an GNP-Dimeren führte. Durch das Vorliegen eines längeren Stäbchen-Segments ist es wahrscheinlicher, dass die beiden Polymer-Knäuel nicht überlappen, wodurch jedes Knäuel-Segment die Möglichkeit hat separat an ein GNP anzubinden, was die Ausbildung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren zur Folge hätte. Sind die Stäbchen-Segmente der KSK-Blockcopolymeren deutlich kürzer, können voluminöse Polymerknäuel vermutlich intramolekular überlappen und miteinander wechselwirken. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit verringert, dass beide Knäuel-Segmente unabhängig an GNP anbinden können. Das bevorzugte Vorliegen von Einzelpartikeln mit Polymeren auf der Oberfläche wäre die Konsequenz. Zur Veranschaulichung werden die Dimensionen eines Polystyrolknäuels mit 100 WHE mit der Länge des Stäbchen-Segments verglichen. Die Länge des Stäbchen-Segments eines KSK-Blockcopolymeren **12₄b** beträgt ca. 6.3 nm und die Länge des Stäbchen-Segments eines KSK-Blockcopolymeren **12₂b** beträgt ca. 3.3 nm. Diese Werte ergeben sich aus der Addition bekannter Bindungslängen^[96]. Die effektive Konturlänge eines Polystyrolstrangs in *all-trans*-Konformation ergibt sich aus dem Abstand der Kohlenstoffatome, welche die Phenyl-Substituenten tragen, multipliziert mit \bar{P}_n . Bei einem Bindungswinkel^[96] von 109.5° und der Bindungslänge einer C-C-Einfachbindung von 0.154 nm^[96] ergibt sich ein Abstand der Kohlenstoffatome von 0.252 nm und damit eine effektive Konturlänge des Polymerstrangs in *all-trans*-Konformation von ca. 25 nm. Dieser Wert stellt die größte mögliche Dimension eines Polymerstrangs eines Knäuel-Segments dar. Polymerstränge liegen typischerweise geknäult vor, was dazu führt, dass der Radius eines Polymerknäuels deutlich kleiner ist als die oben berechnete Länge der ausgestreckten Kette. Den exakten Durchmesser eines geknäulten Polymerstrangs zu berechnen ist schwierig, da dieses unter anderem vom Lösungsmittel abhängig ist. Daher wurde der End-zu-End-Abstand $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ des ungestörten Polymer-Knäuels vereinfacht durch Verwendung der Gleichung^[97] $\langle r^2 \rangle^{1/2} = \bar{P}_n^{1/2} C_\infty^{1/2} l$ berechnet. C_∞ ist das charakteristische Verhältnis, welches für Polystyrol 10.0^[98] bei Raumtemperatur beträgt und l ist die Bindungslänge einer C-C-Einfachbindung. Ein Knäuel von einem Polystyrol mit einem \bar{P}_n von 100, wie in den hier betrachteten Fällen, hat einen End-zu-End-Abstand von ca. 5 nm. Dieser Wert wird für die folgende Diskussion als Durchmesser eines Polymer-

knäuels eines KSK-Blockcopolymers kleiner als die Länge des Stäbchen-Segments, liegen die Polymerknäuel von KSK-Blockcopolymeren separiert vor. Bei Polymer-Knäueln mit einem Durchmesser von weniger als 5 nm können im Fall der KSK-Blockcopolymere **12₂b** die Polymerknäuel überlappen, im Fall der KSK-Blockcopolymere **12₄b** nicht und liegen separiert vor.

Mit Hilfe der effektiven Konturlänge eines Polymerstrangs kann näherungsweise berechnet werden, wie viele Polymermoleküle auf einer Partikel-Oberfläche Platz haben. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass ein Polymerstrang in *all-trans*-Konformation eine Breite von zweimal der Bindungslänge einer C-H-Bindung^[99], also 0.22 nm aufweist. Folglich hat ein Polymer in *all-trans*-Konformation einen Platzbedarf von näherungsweise 5.5 nm², wenn es auf eine Oberfläche gelegt wird. Mit diesem Wert kann berechnet werden, wie viele Polymermoleküle näherungsweise auf eine Oberfläche passen. Ein 40 nm großes Partikel beispielsweise hat eine Oberfläche von ca. 5000 nm², was dazu führt, dass maximal 900 Polymermoleküle auf einem solchen Partikel Platz haben. Daraus ergibt sich ein maximaler Beladungsgrad der Partikel von 0.2 Molekülen pro nm². Dieser Wert ist nur eine Näherung, da nicht berücksichtigt wird, dass Polymere typischerweise nicht in *all-trans*-Konformation vorliegen und somit bei der Belegung eines Partikels mit einem Polymer nicht jede Kette mit seiner vollen Fläche Kontakt mit dem Partikel hat.

Nachdem gezeigt wurde, dass Polymer-vermittelte GNP-Dimere sowohl mit dem KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)**, als auch mit dem KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** zugänglich sind, war der Einfluss der Länge der Stäbchen-Segmente der KSK-Blockcopolymere auf den Partikel-Abstand innerhalb eines GNP-Dimers von Interesse. Dazu wurden die Partikel-Abstände innerhalb der nachgewiesenen Dimere durch TEM bestimmt. Die durch KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)** verbrückten Dimere weisen einen mittleren Abstand von 2.0 nm bei einer hohen Varianz von 1.1 nm auf. Im Vergleich dazu wurde für die durch die KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** verbrückten GNP ein identischer mittlerer Abstand von 2.0 nm bei einer Varianz von 0.4 nm bestimmt. Die unterschiedlich langen Stäbchen-Segmente haben keinen Einfluss auf den mittleren Abstand zwischen den Partikeln. Dies lässt den Schluss zu, dass die Stäbchen-Segmente in einem variablen Anstellwinkel zur Tangente der Partikeloberfläche stehen (Abb. 2.20). Dass es keinen bevorzugten Winkel gibt, liegt an der geringen Beladungsdichte von max. 0.2 Molekülen nm⁻². Die KSK-Blockcopolymere sind dadurch räumlich vom nächsten KSK-Blockcopolymer separiert, wodurch diese sich nicht gegenseitig beeinflussen, was sonst evtl. zu einer bevorzugten Orientierung der Moleküle führen könnte, wodurch den Partikel-Abstand beeinflusst werden könnte. Sollte das rechte Bild in Abb. 2.20 tatsächlich zutreffen, führt dies zu der Vermutung, dass dem Stäbchen-Segment hauptsächlich die Funktion zukommt die Partikel beieinander zu halten, ohne einen Einfluss auf den Partikel-Abstand zu nehmen. Der

Abstand zwischen den Partikel wird in diesem Fall vermutlich durch elektrostatische Abstößung von Citrat, welches sich wahrscheinlich noch auf den Partikel-Oberflächen befindet und durch entropische Stabilisierung der Partikel durch die Polymerketten, eingestellt.

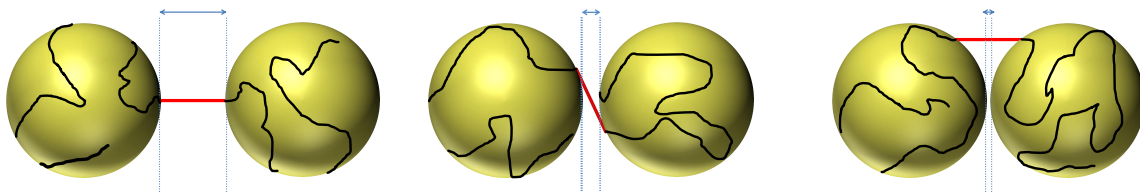


Abbildung 2.20: KSK-Blockcopolymere $12_m\mathbf{b}$ ($m = 2, 4$) sind nicht in der Lage, GNP (Kugeln) mit einem festen Abstand zwischen den Oberflächen der GNP innerhalb eines GNP-Dimers, welcher durch das Stäbchen-Segment (rot) vorgegeben wird, zu separieren. Der Winkel zwischen Stäbchen- und Knäuel-Segment (schwarz) ist nicht fixiert. Dadurch sind die Stäbchen-Segmente nicht gezwungen orthogonal auf den Tangenten der Partikel-Oberflächen zu stehen, wodurch praktisch jeder Abstand eingenommen werden kann. Zudem besteht die Möglichkeit, dass das Stäbchen-Segment sich nicht zwischen den GNP befinden muss, um zwei Partikel verbrücken zu können.

2.1.5.5 Zwischenfazit

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die KSK-Blockcopolymere $12_2\mathbf{b}(20\%)$, $12_4\mathbf{b}(30\%)$ und insbesondere $12_4\mathbf{b}(50\%)$ mit *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE in den Knäuel-Segmenten zur Darstellung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimer-angereicherten Dispersionen genutzt werden können.

Anhand der KSK-Blockcopolymere $12_2\mathbf{b}(20\%)$ mit unterschiedlichen \bar{P}_n von 40, 103 und 147 wurde untersucht, welchen Einfluss der Polymerisationsgrad auf die Ausbildung von GNP-Dimeren hat. KSK-Blockcopolymere $12_2\mathbf{b}(20\%)$ deren Knäuel-Segmente jeweils einen \bar{P}_n von ca. 100 - 150 aufweisen, lieferten die besten Ergebnisse bezüglich der Dimer-Bildung. Neben dem Einfluss des \bar{P}_n wurde der Einfluss der Länge des Stäbchen-Segments von KSK-Blockcopolymeren auf die Dimer-Bildung untersucht. Dazu wurden, unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die mit den KSK-Blockcopolymeren $12_2\mathbf{b}(20\%)$ erzielt wurden, die KSK-Blockcopolymere $12_4\mathbf{b}$ mit einem \bar{P}_n von ca. 100 in jedem Knäuel-Segment synthetisiert und zur Darstellung von GNP-Dimer-angereicherten Dispersionen genutzt. Das KSK-Blockcopolymer $12_4\mathbf{b}(30\%)$ und insbesondere das KSK-Blockcopolymer $12_4\mathbf{b}(50\%)$ sind hervorragend geeignet, um Dispersionen mit Polymer-vermittelten GNP-Dimeren herzustellen, wobei dazu die Verwendung des KSK-Blockcopolymer $12_4\mathbf{b}(50\%)$ empfohlen wird. Die höchste Anzahl an KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren wurde mit dem letztgenannten Polymer erzielt. Dass die nachgewiesene Anzahl an GNP-Dimeren unter Verwendung des KSK-Blockcopolymer $12_4\mathbf{b}(50\%)$ höher war, als unter Verwendung des KSK-Blockcopolymer $12_2\mathbf{b}(20\%)$, wird mit der Länge des Stäbchen-Segments der KSK-Blockcopolymer begründet. Ist das Stäbchen-Segment von KSK-Blockcopolymeren lang genug um die Knäuel-Segmente so zu separieren, dass diese nicht

überlappen können, binden die Knäuel-Segmente separat an GNP-Oberflächen und führen so zu einer hohen Anzahl an GNP-Dimeren.

2.1.5.6 Synthese Chlormethyl-funktionalisierter Copolymere und Versuche zu deren Überführung in Ammoniumsalz-funktionalisierte Copolymere

Zur Untersuchung, ob *tert*-Butylester-funktionalisierte Copolymere für die Polymer-vermittelte Anordnung von GNP zu Dimeren die beste Wahl waren, oder ob anders funktionalisierte Copolymere dies noch besser können, wurden weitere funktionalisierte Copolymere synthetisiert und zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden eingesetzt.

Es ist bekannt, dass Gold-Nanopartikel-Oberflächen mit einer Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen wie Aminen oder Ammoniumsalzen adressiert werden können.^[85,100] Unter den Ammoniumsalzen ist besonders Tetra-*n*-octylammoniumbromid ein häufig genutzter Stabilisator. Aus diesem Grund wurde versucht Ammoniumsalz-funktionalisierte SK-Blockcopolymere und KSK-Blockcopolymere zu synthetisieren, welche diesen Stabilisator imitieren. Die Darstellung der Ammoniumsalz-Funktionen sollte durch Reaktionen am Polymer erfolgen. Dazu wurden Polymere mit Chlormethyl-funktionalisierten WHE synthetisiert. Durch das Vorliegen von Chlormethyl-funktionalisierten WHE ist die Möglichkeit gegeben auch andere funktionelle Gruppen als Ammonium-Salze in die Copolymere einführen zu können. Durch Copolymerisation von 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) mit Styrol (**1a**) wurden Chlormethyl-funktionalisierte Copolymere erhalten (Abb. 2.21 und Abb. 2.14). Für die durchgeführten Synthesen wurde technisches 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) eingesetzt, welches destillativ aufgereinigt worden war.

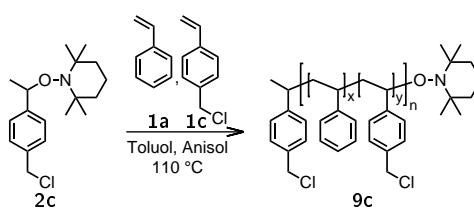


Abbildung 2.21: Copolymerisation von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) ausgehend von dem Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c**.

Ausgehend von einem Äquivalent Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c** wurden 160 Äquivalente Styrol (**1a**) mit 40 Äquivalenten 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) in Anisole in Toluol copolymerisiert (Abb. 2.21). Das Chlormethyl-funktionalisierte Copolymer **9c** (**20 %**) wurde durch Einbringen der mit Dichlormethan verdünnten Reaktionslösung in Methanol ausgefällt, durch Filtration isoliert und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sowie GPC untersucht. Durch GPC wurde das Signal eines Polymers mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung mit sehr schwach ausgeprägtem Tailing detektiert. Lacroix-Desmazes *et al.* beschreiben die TEMPO-vermittelte NMP von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylbenzylchlorid

(**1c**) und berichten über Kettentransfer-Reaktionen auf die Chlormethyl-Gruppen.^[101] Diese Kettentransfer-Reaktionen könnten für das Vorliegen kürzerer Ketten verantwortlich sein, die das nachgewiesene Tailing hervorrufen könnten (Abb. 8.39). Das Polymer hat ein Zahlenmittel von $6900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ein Gewichtsmittel von $8500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was einer Polydispersität von 1.24 entspricht. Die Polydispersität ist niedrig und belegt, dass es sich um eine kontrollierte radikalische Copolymerisation handelte. Es wurden Proben unmittelbar vor und nach der Polymerisationsreaktion entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Aus den NMR-Daten können nur wenige Informationen abgeleitet werden. Die Signale der vinylischen Protonen beider Monomere sind so nah beieinander oder überlagern sich, dass es nicht möglich ist, die Signale, welche den einzelnen Monomeren zugeordnet werden, unabhängig zu integrieren. Lediglich die Abnahme beider Monomere zusammen ist aus den Daten ablesbar und daraus der \bar{P}_n bestimmbar. Um den Anteil an 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**), welches in das Polymer eingebaut wurde, berechnen zu können, wird ein Signal dieses Monomers benötigt, anhand dessen die Abnahme des Monomeranteils in der Polymerisationslösung quantifizierbar ist. Auch das Signal der Protonen des Chlormethyl-Substituenten erfüllt diese Voraussetzung nicht. Bei Lage des ^1H -NMR-Signals der Protonen des Chlormethyl-Substituenten des Monomers befindet sich ein breites Signal des entstandenen Polymers. Dieses Signal wird von den Protonen der Chlormethyl-Substituenten der Chlormethyl-funktionalisierten WHE erzeugt.

Die Zusammensetzung des Polymers kann grob durch Copolymerisationsparameter r abgeschätzt werden. Diese sind $r_{\text{Styrol}} = 0.62$ und $r_{4\text{-Vinylbenzylchlorid}} = 1.12$.^[102,103] Wurde Styrol (**1a**) als letztes eingebaut, war das nächste Monomer mit höherer Wahrscheinlichkeit 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**). Wurde 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) als letztes Monomer aufgefädelt, wurde mit geringfügig höherer Wahrscheinlichkeit erneut 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) als nächstes Monomer aufgefädelt. Aufgrund der unterschiedlichen Einbauwahrscheinlichkeiten sollte 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) besonders zu Beginn der Polymerisation in größerem Maße in die Polymerketten eingebaut werden. Dadurch verarmt die Reaktionslösung an 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**), weshalb die wachsenden Polymerketten dieses Monomer mit fortschreitender Reaktionsdauer mit verringerter Wahrscheinlichkeit antreffen können. Die Ketten sollten dadurch zu späteren Zeitpunkten während der Reaktion immer weniger Chlormethyl-funktionalisierte Monomere auffädeln können. Polymerketten mit einem Gradienten sollten die Folge sein.

Mit dem Ziel der Synthese Chlormethyl-funktionalisierter KSK-Blockcopolymeren wurden ausgehend vom NMP-Initiator **7₁** Styrol (**1a**) und 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) bei 130°C in Toluol und Anisol copolymerisiert (Abb. 2.14). Durch Fällung in Methanol wurden die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeren **10_{1c}(10 %)** und **10_{1c}(20 %)** erhalten. Niedrige Polydispersitäten von ca. 1.2, bestimmt durch GPC, belegen, dass auch mit diesem

Initiator die Polymerisationen kontrolliert verliefen. Die Molekulargewichtsverteilungen sind monomodal mit schwachem Tailing, welches mit höherem Anteil an Comonomer immer deutlicher wird (Abb. 8.40 und Abb. 8.41). Durch Reaktion der SK-Blockcopolymeren **10₁c(10 %)** und **10₁c(20 %)** mit *n*-Bu₄NF wurde versucht die Alkine **11₁c(10 %)** und **11₁c(20 %)** zu erhalten. In den ¹H-NMR-Spektren der isolierten Substanzen liegt ein intensitätsschwaches Signal bei 3.24 ppm vor, welches einem Ethinyl-Proton zugeordnet werden könnte. Durch Pd₂(dba)₃/CuI-katalysierte Dimerisierung in THF/Piperidin an Luft wurde versucht, das KSK-Blockcopolymer zu erhalten. Durch GPC-Analyse (Abb. 8.42 und Abb. 8.43) konnte keine Dimerisierungsreaktion festgestellt werden. Es wurden Polymere nachgewiesen, deren Elutionszeit im Chromatogramm am Peakmaximum denen der eingesetzten Edukte entsprechen, wobei die Elugramme nach Dimerisierung ein stärkeres Tailing zeigen, als es die Elugramme des eingesetzten Edukts zeigen. Dieses Tailing könnte darauf hinweisen, dass eine unvorhergesehene Reaktion stattfand.

Neben dem NMP-Initiator **7₁** wurde auch der NMP-Initiator **7₂** genutzt, um die SK-Blockcopolymeren **10₂c(10 %)** und **10₂c(20 %)** zu erzeugen. Das SK-Blockcopolymer **10₂c(10 %)** wurde zu einem KSK-Blockcopolymer umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Dimerisierung sowohl schrittweise, als auch in einem Schritt möglich ist. In beiden Fällen war die Reaktion unvollständig und wurde durch den Ablauf einer Nebenreaktion begleitet. Von dem isolierten Material wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die benzylicchen Protonen der Chlormethyl-funktionalisierten WHE des SK-Blockcopolymeren **10₂c** verursachen im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei 4.53 ppm. Ein Signal bei dieser Verschiebung liegt im ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Polymers nicht vor. Stattdessen liegt ein Signal bei 3.44 ppm vor und zusätzlich taucht ein Signal bei 1.62 ppm auf. Die Lage der Signale lässt darauf schließen, dass die Chlorid-Ionen durch Piperidin substituiert wurden. Die ¹H-NMR-Signale von 1-Benzylpiperidin, welches dem vermuteten Strukturelement am nächsten kommt, zeigt praktisch identische Signallagen für die Signale der benzylicchen Protonen und für die Signale der Protonen des Piperidin-Rings.^[104] Die Substitution fand statt, da Piperidin selbst ein polar protisches Lösemittel ist, wodurch es Chlorid als Austrittsgruppe stabilisieren kann und dadurch die nukleophile Substitution förderte. Das Ablaufen der Substitution mit Piperidin ließ die Idee aufkommen, die Dimerisierung der SK-Blockcopolymeren **10₂c** mit Tri-*n*-octylamin als Base durchzuführen. Das Amin sollte zeitgleich zur Alkin-Dimerisierung die Chlorid-Ionen der Polymer-Segmente nukleophil substituieren.

In einer Eintopf-Reaktion wurde das TIPS-geschützte SK-Blockcopolymer **10₂c(10 %)** in DMF mit einer Lösung von *n*-Bu₄NF in THF versetzt, um die TIPS-Schutzgruppe zu entfernen. Nach drei Stunden Reaktionszeit wurden Tri-*n*-octylamin und CuCl zugegeben und die Lösung für ca. vier Tage bei 60 °C an Luft gerührt. DMF wurde gewählt, da

es ein gutes Lösungsmittel für nukleophile Substitutionen ist. Die Reaktionslösung wurde extraktiv aufgearbeitet und das Polymer durch Einbringen der verdünnten Polymerlösung in Methanol ausgefällt. Das durch Filtration isolierte Material wurde mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Durch GPC konnte ein geringer Umsatz zum KSK-Blockcopolymer festgestellt werden, wobei die Elugramme ein Tailing zeigen. Die isolierte Substanz zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei 4.55 ppm, welches den benzyliischen Protonen der Chlormethyl-funktionalisierten Einheiten zugeordnet wird und ein Signal bei 5.02 ppm, welches den benzyliischen Protonen der Ammoniumsalz-funktionalisierten WHE zugeordnet wird. Durch Vergleich der Integrale der Signale der benzyliischen Protonen, die an den benzyliischen Kohlenstoffen sind, die auch die funktionellen Gruppen tragen, erfolgte die Substitution der Chlorid-Ionen nur zu ca. 25 %.

Aufgrund der unvollständigen Substitution wurde von D. Strehl im Rahmen eines Forschungspraktikums unter meiner Anleitung, nach Reaktionsbedingungen gesucht, die eine vollständige Substitution der Chlorid-Ionen von Chlormethyl-funktionalisierten Polymerknäueln erlauben. Als entscheidend für eine vollständige Substitutionsreaktion stellte sich der Zusatz von Ethanol zu THF heraus. Ethanol als polar protisches Lösungsmittel ist in der Lage, die austretenden Chlorid-Ionen zu solvatisieren und dadurch die Bildung des Produktes zu fördern. Die Reaktionsbedingungen wurden im eigenen Experiment auf die Synthese mit dem Chlormethyl-funktionalisierten SK-Blockcopolymer **10₂c(10 %)** übertragen. Dazu wurde das Chlormethyl-funktionalisierte SK-Blockcopolymer **10₂c(10 %)** in THF gelöst und die TIPS-Schutzgruppe durch Zugabe von *n*-Bu₄NF entfernt. Nach einiger Zeit wurde der Kolben geöffnet, damit Luft als Oxidationsmittel an die Reaktionsmischung kam. Tri-*n*-octylamin, Ethanol und CuCl wurden zugegeben. Bereits nach kurzer Reaktionszeit bildeten sich Flocken, die sich im Laufe der Zeit zu einem großen Klumpen zusammenballten. Durch Erhitzen auf 60 °C wurde versucht das ausgefallene Polymer wieder in Lösung zu bringen, was nicht gelang. Nach Aufarbeitung durch Fällung und Trocknung wurde das Polymer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Substitution erfolgte, aber unvollständig war. Offenbar wurde das Polymer mit einem gewissen Anteil an Ammoniumsalz-Funktionen unlöslich und es fiel binnen Stunden aus der Lösung aus. Es scheint unwahrscheinlich, dass die Substitution an einem Polymerklumpen weiter abläuft, da die Chlorid-Funktionen im Inneren des Polymerklumpens unerreichbar für das Amin sein dürften. Dies hat zur Folge, dass Chlorid-Funktionen übrig bleiben. Eine GPC-Analyse des isolierten Materials war nicht erfolgreich. Zu den Retentionszeiten im Elugramm, bei denen typischerweise die Polymere nachzuweisen sind, wurde kein Signal detektiert. Stattdessen lagen Signale mit stark ausgeprägtem Tailing jenseits der Trennschwelle vor. Unter diesen Voraussetzungen ist es nicht möglich, eine Aussage über die Dimerisierungsreaktion zu

treffen und falls sich ein KSK-Blockcopolymer gebildet haben sollte, dieses durch präparative GPC am zur Verfügung stehenden System zu isolieren.

Bei den beschriebenen Alkin-Dimerisierungen der SK-Blockcopolymeren **10_mc** bzw. **11_mc** lag, neben den zuvor beschriebenen Schwierigkeiten, ein weiteres schwerwiegendes Problem vor, welches erst spät erkannt worden ist. Die Knäuel-Segmente der SK-Blockcopolymeren **10₂c** sind mit einem gewissen Anteil an Benzylchloriden funktionalisiert. Benzylchloride sind in Gegenwart von Kupfer(I), welches als Katalysator für die Alkin-Dimerisierung^[105] zugesetzt wurde, in der Lage, einen Atom-Transfer eines Chlor-Atoms auf den Kupfer-Katalysator einzugehen. Dieser Prozess ist z. B. von der ATRP^[49,50] bekannt und könnte eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Alkin-Dimerisierung bzw. für die niedrigen Umsätze bei dieser Reaktion sein. Obwohl dieser Prozess typischerweise erst bei hohen Temperaturen stattfindet, ist es nicht auszuschließen, dass die Reaktion trotzdem stattfand. Findet ein Atomtransfer des Chlor-Atoms auf die Cu(I)-Spezies statt, wird die Kupfer(I)-Spezies zur Kupfer(II)-Spezies oxidiert und Benzylradikale werden gebildet. Dimerisieren die gebildeten Benzylradikale gibt es keine Möglichkeit mehr für die Kupfer(II)-Spezies durch einen Rücktransfer eines Chlor-Atoms wieder zu Kupfer(I) zu reagieren. Somit wäre die für die Alkin-Dimerisierung durch Glaser-Kupplung vermutlich notwendige Kupfer(I)-Spezies verbraucht. Kupfer(II)-katalysierte Alkin-Dimerisierungen wie die Eglinton-Reaktion^[80] sind zwar bekannt, führten aber im selbst durchgeführten Experiment, welches im Zuge der Diskussion zur Optimierung der Alkin-Dimerisierung vorgestellt worden war (Tab. 2.1, Einrag 8), zu sehr geringen Umsätzen. Somit ist durch Verbrauch der Kupfer(I)-Spezies eine effektive Alkin-Dimerisierung unwahrscheinlich.

Sollten Radikal-Dimerisierungen stattfinden, können diese sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen, was zu einer hohen Bandbreite an möglichen Produkten führen würde. Im Fall der intramolekularen Radikal-Dimerisierung innerhalb eines Knäuel-Segmentes eines SK-Blockcopolymeren lägen Moleküle mit Knäuel-Segmenten vor, die Zyklen enthalten. Dimerisieren zwei Radikale von zwei SK-Blockcopolymeren, läge ein Stäbchen-Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymer mit Verzweigung im Knäuel-Segment vor. In diesem Fall wären sowohl das Radikal-Dimerisierungsprodukt, als auch ein durch Alkin-Dimerisierung entstandenes KSK-Blockcopolymer aus zwei SK-Blockcopolymeren aufgebaut, wodurch die Spezies durch GPC vermutlich kaum unterscheidbar wären. Nachweis des Radikal-Dimerisierungsproduktes könnte evtl. über wellenlängenabhängige UV-Detektion in der GPC erfolgen. Aufgrund der unterschiedlich langen Stäbchen-Segmente sollte das durch Alkin-Dimerisierung gebildete KSK-Blockcopolymer bei höheren Wellenlängen absorbieren, als das durch Radikal-Dimerisierung gebildete SK-Stäbchen-Blockcopolymer. Liegt ein KSK-Blockcopolymer vor, kann die Radikal-Dimerisierung sowohl innerhalb eines Knäuel-Segments erfolgen, als auch über beide Knäuel-Segmente. Findet die Radikal-Dimerisierung

in einem Knäuel statt, führt das zu einem KSK-Blockcopolymer mit Zyklen in einem oder in beiden Knäuel-Segmenten. Werden durch Radikal-Dimerisierung beide Knäuel-Segmente verbunden, entsteht aus dem KSK-Blockcopolymer ein Zyklus, wobei das Stäbchen-Segment Teil des Zyklus wäre. D. h. es würde kein KSK-Blockcopolymer in der gewünschten Struktur mehr vorliegen. Der Einfluss auf die Polymerstruktur und Beweglichkeit der Polymerketten wäre in jedem Fall dramatisch und der Einfluss der unbekanntenen Molekülstrukturen auf den Aufbau von GNP-Polymer-Hybriden nicht vorhersagbar. Die gebildeten Nebenprodukte würden vermutlich neben Edukt-Molekülen und KSK-Blockcopolymeren vorliegen, an denen keine Radikal-Dimerisierung stattgefunden hat. In dieser Mischung an Verbindungen ist der Nachweis der durch Radikal-Dimerisierung gebildeten Verbindungen durch GPC wahrscheinlich nicht möglich. Die Retentionszeiten der Polymere an denen Zyklenbildung stattfand, sollten niedriger sein, im Vergleich zu den Retentionszeiten der Polymere, an denen keine Zyklenbildung stattfand. Allerdings wird ein so geringfügiger Unterschied in den Retentionszeiten erwartet, dass die einzelnen Spezies durch GPC vermutlich nicht separiert detektierbar sind und somit auch nicht zuverlässig trennbar wären. Evtl. könnte eine Radikal-Dimerisierung, sofern sie in ausreichender Menge stattfindet, durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Vermutlich würde eine Änderung der Signallage des Signals der benzylichen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, neben denen sich zuvor das Chlor-Atom befand, einen Hinweis auf den Ablauf dieser Nebenreaktion geben. Eine Aussage über die Struktur des vorliegenden Polymers könnte anhand der ^1H -NMR-Daten vermutlich nicht gegeben werden. Obwohl kein Hinweis darauf vorlag, dass Atom-Transfer-Prozesse stattfanden, wurden aufgrund der genannten Argumente die Experimente grundlegend geändert.

2.1.5.7 Versuche zur Darstellung Ammoniumsalz-funktionalisierter Copolymere durch Copolymerisation von Styrol (1a) mit einem Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer

Ein Ausweg zur Darstellung Ammoniumsalz-funktionalisierter Copolymere schien die Copolymerisation von Styrol (**1a**) mit dem Ammoniumsalz-Monomer **13** zu bieten. Durch NMP wurde versucht 40 Äquivalente des Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomers **13** zusammen mit 160 Äquivalenten Styrol, ausgehend von einem Äquivalent NMP-Initiator **7** in Toluol/Anisol bei 130°C zu polymerisieren. Vor dem Entgasen und nach Abbruch der Reaktion wurde jeweils eine Probe entnommen und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Auffällig in dem ^1H -NMR-Spektrum, welches von der Probe nach der Polymerisation aufgenommen wurde, ist eine starke Änderung der Lage des Signals der benzylichen Protonen der WHE, die in Benzyl-Position die funktionelle Gruppe tragen im Vergleich zur Signallage der benzylichen Protonen des Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomers **13**. Vor

der Polymerisationsreaktion liegt das entsprechende Singulett bei 4.99 ppm. Nach der Polymerisation wird kein Signal bei 4.99 ppm mehr detektiert. Stattdessen liegt ein Singulett bei 4.57 ppm vor sowie ein breites Signal benzylicher Protonen mit einem Maximum bei ca. 4.50 ppm, welches den im Polymer enthaltenen benzylichen Protonen, in deren Nachbarschaft die funktionelle Gruppe liegt, zugeordnet wird. Bei genauerem Hinsehen liegt auch eine Änderung der Signallagen der vinylichen Protonen des unverbrauchten Comonomers vor. Die erhaltene Reaktionslösung wurde aufgearbeitet und das entstandene Polymer durch Ausfällen in Methanol aufgereinigt und durch Filtration isoliert. Das erhaltene Polymer wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Auch dieses $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist auffällig. Typischerweise lassen sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Monomere die Signallagen der Protonen der eingeführten funktionellen Gruppen grob ableiten. Dies gelang in diesem Fall nicht, ferner fehlen dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten Signale der Octylketten. Was passiert war, war zu diesem Zeitpunkt ungeklärt. Die Polymerisation ist wiederholt worden. Dabei wurden drei Reaktionen parallel durchgeführt, wobei die molaren Verhältnisse vom Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer **13** zu Styrol (**1a**) von 20 zu 180, 40 zu 160 und 60 zu 140 variiert wurden. In allen Fällen waren die Ergebnisse identisch zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen. Ein Vergleich mit den NMR-Spektren, welche im Zuge der Polymerisation von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) erhalten worden sind, mit den NMR-Spektren, welche im Zuge der Polymerisation von Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer **13** mit Styrol (**1a**) erhalten wurden, liefert die Erklärung für die abgelaufene Reaktion. Die Lage des Signals der benzylichen Protonen des unverbrauchten Comonomers nach der versuchten Copolymerisation des Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomers **13** und die Lage des Signals der benzylichen Protonen von 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) sind identisch. Des weiteren ähneln sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der erhaltenen Polymere und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der SK-Blockcopolymere **10_{2c}** stark. Das führt zu der Vermutung, dass das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** unter den Reaktionsbedingungen der NMP zu 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-Octylamin reagierte und 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) anstelle des Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomers **13** polymerisiert worden war. Auch eine Substitution des Amins durch das Chlorid-Ion nach Einbau des Ammoniumsalz-funktionalisierten Comonomers in die wachsende Polymerkette scheint möglich. Durch die Substitution als Nebenreaktion wurde in keiner der durchgeführten Polymerisationen ein Ammonium-Salz-funktionalisiertes SK-Blockcopolymer erhalten, sondern das Chlormethyl-funktionalisierte SK-Blockcopolymer **10_{2c}**.

Zur Klärung, ob die erzielten Ergebnisse NMP-spezifisch sind, wurde versucht, das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** mit Styrol (**1a**) im Verhältnis 40 zu 160 Äquivalenten mittels ATRP, ausgehend von einem Äquivalent des ATRP-Initiators 4-Methoxyphenyl-2-brom-2-methylpropanoat, zu polymerisieren. Dazu wurden die Monomere in Toluol ge-

löst und als Ligand für das eingesetzte Cu(I)Br 2,2'-Bipyridyl zugesetzt. Die Lösung wurde entgast und anschließend ein Äquivalent an Kupferbromid zugegeben und die Lösung in ein auf 110 °C vorgeheiztes Ölbad gestellt. Nach 22 h Reaktionszeit lag eine braune Reaktionsmischung vor. Aus der Reaktionsmischung wurde eine voluminöse Substanz isoliert, die unlöslich in THF oder CDCl₃ war. Aufgrund der Unlöslichkeit konnten keine ¹H-NMR-Spektroskopie oder GPC zur Analyse des Materials durchgeführt werden. Nur ein geringfügiges Quellen der Substanz wurde festgestellt. Aufgrund des Quellverhaltens der isolierten Substanz könnte es sich um ein quervernetztes Polymer gehandelt haben. Die Entstehung eines solchen Aufbaus lässt sich anhand einer Rückreaktion des Ammonium-Salzes zur Chlorid-Spezies erklären. Benzylchloride sind selbst ATRP-Initiatoren, welche durch Atom-Transfer-Reaktion bereitwillig Radikale bilden und dadurch ebenfalls die Polymerisations-Kettenreaktion starten. Aufgrund der Copolymerisationsparameter ist davon auszugehen, dass beim Auffädeln von Monomeren von transienten Radikalen 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) geringfügig bevorzugt gegenüber Styrol (**1a**) eingebaut wurde, sodass jede wachsende Kette einen hohen Anteil an Chlormethyl-funktionalisierten WHE enthielt. Von jeder Chlormethyl-Funktion konnte eine neue Kette starten, wodurch hochverzweigte Polymere entstanden, bei denen Benzylchloride in räumlicher Nähe vorlagen. Das Entstehen verzweigter Polymere bestätigen die Arbeiten von Komber *et al.*^[106], welche die ATRP von 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) beschreiben. Komber *et al.* geben als Produkt ein hochverzweigtes Polymer an, wobei keine genauen Aussagen über den Umsatz gegeben werden. Komber *et al.* beschreiben eine sehr schnelle Initiierung und das nach 20 Minuten bereits 75 % an Monomeren verbraucht sind. Unter Berücksichtigung dieser Angaben ist davon auszugehen, dass im eigenen Experiment nach 22 h Reaktionszeit ein sehr hoher, vielleicht vollständiger Umsatz erzielt worden war. Bei hohen Umsätzen gewinnen bei der radikalischen Polymerisation die Radikal-Dimerisierung und Disproportionierung an Bedeutung und finden gehäuft statt. Radikal-Dimerisierung zwischen zwei unterschiedlichen Polymermolekülen, führte vermutlich zur Quervernetzung. Die aus der Disproportionierung entstandenen Doppelbindungen konnten von einem transienten Radikal aufgeädelt werden. Wurde dabei die Doppelbindung von einem transienten Radikal eines anderen Polymer-Moleküls aufgeädelt, führte dies zur Vernetzung. Eine weitere Möglichkeit der Netzwerkbildung resultierte aus einer ATRP-spezifischen Nebenreaktion, der Kupfer(II)-induzierten Carbeniumionen-Bildung, welche allerdings erst bei höheren Kupfer-Komplex-Konzentrationen stattfindet, als im vorliegenden Fall eingesetzt worden war.^[107] Solche Carbeniumionen sind in der Lage, ein Proton zu eliminieren. Die daraus entstehende Doppelbindung kann von einer wachsenden Kette aufgeädelt werden. Evtl. sind die Carbeniumionen auch in der Lage, elektrophil an Aromaten, in einer Friedel-Crafts-Alkylierung, zu substituieren. Findet eine Friedel-Crafts-Alkylierung an einem anderen Polymermolekül

statt, würden die Polymerketten vernetzt werden. Des Weiteren kann das Chlorid-Anion, welches durch das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** in die Reaktionslösung eingebracht wurde, den für die ATRP notwendigen Kupfer-Komplex und damit die Polymerisation beeinflussen. Es bleibt festzuhalten, dass die ATRP unter den genannten Reaktionsbedingungen als Polymerisationstechnik zur Copolymerisation von Styrol (**1a**) mit dem Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer **13** ungeeignet ist.

Zur Bestätigung, dass das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** bei erhöhter Temperatur zurück zu 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-octylamin reagierte, wurde es in deuteriertem Toluol gelöst und die Lösung erhitzt und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe wurde zunächst für drei Stunden auf 50 °C erwärmt, wobei keine Veränderung der Probe festgestellt wurde. Die Probe wurde anschließend für etwa zwei Stunden auf 70 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur fand eine langsame Reaktion zu 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-Octylamin statt. Die Probe wurde für weitere zwei Stunden auf 80 °C erhitzt, wobei ein schnelles Voranschreiten der Reaktion festgestellt wurde. Nach Erhitzen der Probe für weitere zwei Stunden auf 100 °C war die Reaktion zu 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-Octylamin vollständig. Dies bestätigt, dass aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 130 °C bzw. 110 °C bei NMP und ATRP das Chlorid-Ion den Amin-Substituenten im Zuge einer nukleophilen Substitution ersetzte und 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) gebildet wurde. Das führt zu dem Fazit, dass es auf den beschriebenen Wegen weder durch NMP, noch durch ATRP möglich ist Copolymere von Styrol (**1a**) und dem Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer **13** zu synthetisieren. Im Fall der NMP ist das Scheitern vorrangig der hohen Temperatur bei der Polymerisation geschuldet. Ein Ausweg könnte die Verwendung von NMP-Initiatoren bieten, welche bei deutlich niedrigeren Temperaturen die Polymerisation starten. ATRP als Polymerisationstechnik ist gänzlich ungeeignet. Eine Alternative hätte die Nutzung eines Ammoniumsalzes mit einem nicht-nukleophilen Gegenion, z. B. Tetrafluoroborat, sein können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es möglich ist, durch NMP Copolymere von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) zu synthetisieren. Die Chlorid-Ionen bieten durch nukleophile Substitution die Möglichkeit der Funktionalisierung der Copolymere, was beispielhaft durch die Substitution des Chlorids mit Piperidin gezeigt wurde. Die Darstellung der Chlormethyl-funktionalisierten KSK-Blockcopolymere **12c** scheiterte an einer Vielzahl von Problemen. Bei der Kupfer-katalysierten Alkin-Dimerisierung von Chlormethyl-funktionalisierten SK-Blockcopolymeren **10c** bzw. **11c** hätten durch Atom-Transfer-Reaktionen von Chlor-Atomen auf den Kupfer-Katalysator Benzylradikale entstehen können, die z. B. durch Radikal-Dimerisierung kaum nachweisbare Nebenreaktionen eingehen können. Radikal-Dimerisierungen haben auf die Polymerstrukturen gravierende

Auswirkungen, die soweit führen können, dass keine KSK-Blockcopolymere mehr vorliegen. Da die Strukturen der Chlormethyl-funktionalisierten Copolymere nicht mehr zweifelsfrei belegbar waren, wurde die Überführung der Chlormethyl-funktionalisierten WHE in Ammoniumsalz-funktionalisierte WHE als nicht sinnvoll erachtet. Die Darstellung Ammoniumsalz-funktionalisierter SK-Blockcopolymere durch Copolymerisation von Styrol (**1a**) mit dem Ammoniumsalz-funktionalisierten Monomer **13** wurde vergeblich versucht, da das Ammoniumsalz-funktionalisierte Monomer **13** unter den Polymerisationsbedingungen zu 4-Vinylbenzylchlorid (**1c**) und Tri-*n*-Octylamin reagierte.

2.1.5.8 Amin-funktionalisierte Copolymere

Als Alternative zu Ammoniumsalz-funktionalisierten Copolymeren zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden wurden Amin-funktionalisierten Copolymere durch NMP von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylpyridin (**18**) oder Styrol (**1a**) mit 4-Vinylanilin (**19**) synthetisiert. Von Aminen ist bekannt, dass diese an Gold-Oberflächen binden können. Insbesondere Pyridin-Funktionen wurden zur Anbindung von Molekülen an Gold-Oberflächen eingesetzt.^[108–111]

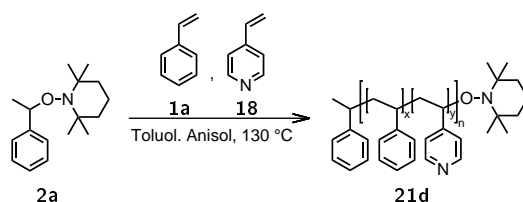


Abbildung 2.22: Synthese der Pyridin-funktionalisierten Copolymere **21d**. Ausgehend von dem unfunktionalisierten NMP-Initiator **2a** wurden Styrol (**1a**) und 4-Vinylpyridin (**18**) in Toluol und Anisol bei 130 °C copolymerisiert.

Copolymere von Styrol (**1a**) mit 4-Vinylpyridin (**18**) wurden von J. Wegner unter meiner Anleitung, ausgehend vom NMP-Initiator **2a** synthetisiert. Für die Copolymerisation wurden Styrol (**1a**), 4-Vinylpyridin (**18**) und NMP-Initiator **2a** in Toluol und Anisol bei 130 °C gerührt. Für die Analytik durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurden vor der Polymerisationsreaktion sowie nach Abbruch der Reaktion jeweils eine Probe entnommen und untersucht. Aus diesen Daten wurden unter Verwendung der Integrale der Signale der vinyllischen Protonen \overline{P}_n und \overline{M}_n der Verbindungen bestimmt. Alle Pyridin-funktionalisierten Copolymere **21d** haben gemeinsam, dass bevorzugt 4-Vinylpyridin (**18**) im Vergleich zum Styrol (**1a**) eingebaut wurde. In allen Copolymeren ist das Verhältnis an funktionalisierten zu unfunktionalisierten WHE höher, als es das molare Verhältnis von Comonomer zu Styrol (**1a**) vor Beginn der Polymerisation vorgab. Dass 4-Vinylpyridin (**18**) bevorzugt eingebaut wird, beschreibt auch Tamikado, der Copolymerisationsparameter mit $r_{Styrol} = 0.54$ und $r_{4-Vinylpyridin} = 0.70$ angibt.^[112] Aus einer älteren Quelle^[113] gehen geringfügig niedrigere Copolymerisationsparameter von $r_{Styrol} = 0.52$ und $r_{4-Vinylpyridin} = 0.62$ her-

vor. Wird bei einer Copolymerisation von Styrol (**1a**) und 4-Vinylpyridin (**18**) Styrol (**1a**) als letztes aufgefädelt, ist 4-Vinylpyridin (**18**) bevorzugt das nächste addierte Monomer. Ist 4-Vinylpyridin (**18**) als letztes aufgefädelt worden, wird nachfolgend Styrol (**1a**) bevorzugt eingebaut. Da der Copolymerisationsparameter $r_{4\text{-Vinylpyridin}}$ etwas größer ist als r_{Styrol} , wurde ein Copolymer erwartet, bei dem mehr 4-Vinylpyridin (**18**) eingebaut worden ist als es durch das molare Verhältnis der Monomere vor der Polymerisation vorgegeben wurde. Diese Erwartung bestätigen die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten Daten. Anstelle von Copolymeren mit einem Anteil von 10 %, 20 % und 30 % funktionalisierten WHE wurden Copolymere mit 13 %, 25 % und 34 % funktionalisierten WHE erhalten. Dass 4-Vinylpyridin (**18**) bevorzugt eingebaut wurde, war in Hinblick auf die geplanten Experimente zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden ohne Bedeutung. Die Polymerisationslösungen wurden mit Dichlormethan verdünnt und langsam in Methanol getropft, wodurch die Pyridin-funktionalisierten Copolymere **21d(10 %)**, **21d(20 %)**, **21d(30 %)** ausgefällt wurden und durch Filtration isoliert werden konnten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Polymere zeigen anhand eines breiten Signals bei 8.3 ppm, welche den Protonen ortho zu den Stickstoff-Atomen zugeordnet wird, das vorliegen Pyridin-funktionalisierter Polymere.

Die Polymere wurden durch GPC ohne passende Kalibration untersucht (Abb. 8.51, 8.52, 8.53). Für die Aufnahme der Elugramme wurden dem Laufmittel 5 Vol% Triethylamin zugesetzt. Ohne Zusatz von Triethylamin zum Eluenten sind die Signale der Polymere in den Elugrammen sehr breit und verlaufen über die Trennschwelle hinweg. Selbst durch Zusatz von Triethylamin sind die Signale der Polymere in den Elugrammen breit und zeigen ein ausgeprägtes Tailing. Aus diesen Gründen könnten die bestimmten Molmassen verfälscht sein. Daher wurden die GPC-Daten nur gemessen, um zu belegen, dass die Polymerisation erfolgreich war. Vertrauenswürdige Daten zu \overline{M}_n und \overline{M}_w können den GPC-Messungen nicht entnommen werden.

Zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden mit den drei Pyridin-funktionalisierten Copolymeren **21d(10 %)**, **21d(20 %)** und **21d(30 %)** wurden zu Lösungen der Polymere in Aceton jeweils eine durch Zentrifugation aufkonzentrierte Dispersion Citrat-stabilsierter GNP gegeben. Aus den erhaltenen Dispersionen wurden Proben entnommen und durch TEM untersucht. Aus den TEM-Bildern geht hervor, dass die GNP teilweise mit einem dünnen Polymerfilm überzogen vorlagen (Abb. 2.23a). In der selben Probe wurden zusätzlich Polymeraggregate mit eingelagerten GNP nachgewiesen.

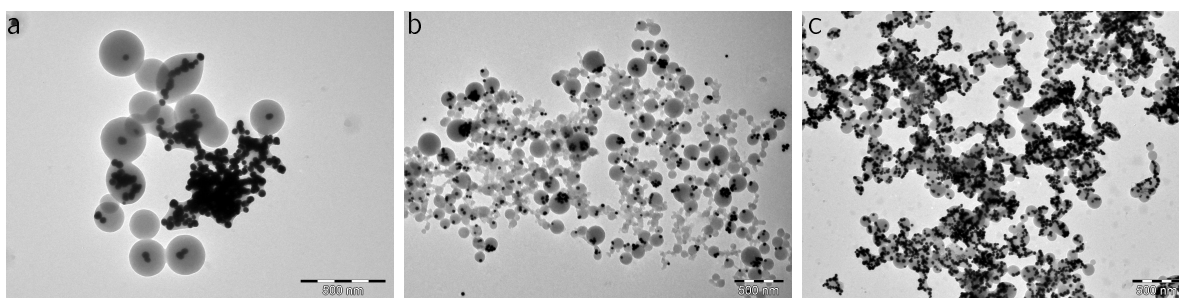


Abbildung 2.23: TEM-Aufnahmen von GNP-Polymer-Hybriden mit den Pyridin- und Amin-funktionalisierten SK-Blockcopolymeren **10₂d** und **10₂e**. Die GNP-Polymer-Hybride wurden durch Zugabe wässriger Dispersionen von Citrat-stabilisierten GNP zu den Polymeren, gelöst in Aceton, erhalten. a) Pyridin-funktionalisiertes Copolymer **21d(20 %)**; b) Zugrundeliegt das SK-Blockcopolymer **10₂d(20 %)**. Die Dispersion war instabil und GNP fielen innerhalb von wenigen Minuten aus der Dispersion aus. Die Probe für die TEM-Analyse wurde kurz nach Zugabe der Partikel entnommen, als sich die Dispersion zu entfärben begann. c) Das Anilin-funktionalisierte SK-Blockcopolymer **10₂e(20 %)** wurde zur Darstellung der GNP-Polymer-Hybriden genutzt. In allen Fällen, bei denen Amin-funktionalisierte SK-Blockcopolymer **10₂d** genutzt wurden, lagen Polymeraggregate mit eingelagerten GNP vor.

Da es möglich schien GNP-Polymer-Hybride mit einer dünnen Hülle Pyridin-funktionalisierter Polymere darstellen zu können, wurden SK-Blockcopolymer **10₂d(10 %)** und **10₂d(20 %)**, **10₄d(10 %)** und **10₄d(20 %)** synthetisiert (GPC-Kurven in Abb. 8.54, 8.55, 8.56 und 8.57). Die Anteile funktionalisierter WHE waren in jedem Polymer etwas höher, als es das molare Verhältnis der Monomere vor der Polymerisation vorgab. Die SK-Blockcopolymer **10_md(20 %)** enthalten z. B. 24 % Pyridin-funktionalisierte WHE. Zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden wurden die SK-Blockcopolymer **10₂d** in Aceton gelöst und durch Zentrifugation aufkonzentrierte Dispersionen von GNP zugegeben. Im Fall des SK-Blockcopolymer **10₂d(20 %)** war die Dispersion instabil und alle GNP fielen innerhalb kürzester Zeit aus. Zur Untersuchung, ob die SK-Blockcopolymer in der Lage waren eine dünne Polymerschicht auf den Partikeln zu erzeugen, wurden Proben entnommen und mittels TEM untersucht (Abb. 2.23b). Im Fall des SK-Blockcopolymer **10₂d(10 %)** lagen größere Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP vor. Wurden die SK-Blockcopolymer **10₄d(10 %)** und **10₄d(20 %)** eingesetzt, lagen ausschließlich größere Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP vor. In keinem dieser Experimente wurden GNP mit einem dünnen Polymerfilm erhalten. Die Experimente an GNP mit Polymeren, welche Pyridin-funktionalisierte WHE im Knäuel-Segment tragen, sind daher nicht fortgeführt worden.

4-Vinylpyridin (**18**) wurde durch 4-Vinylanilin (**19**) ersetzt und es wurden SK-Blockcopolymer **10₂e(10 %)**, **10₂e(20 %)** und **10₂e(30 %)** synthetisiert. Dazu wurden der stäbchenförmige NMP-Initiator **7₂**, Styrol (**1a**) und 4-Vinylanilin (**19**) in Toluol und Anisol bei 130 °C gerührt. Es wurden vor und direkt nach der Polymerisation Proben aus der Reakti-

onslösung entnommen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und aus diesen Daten \overline{M}_n sowie \overline{P}_n der Polymere berechnet. 4-Vinylnilin (**19**) wurde bevorzugt eingebaut und anstelle von Copolymeren mit einem Anteil von 10 %, 20 % oder 30 % Amin-funktionalisierter WHE wurden Copolymere mit 16 %, 40 % und 50 % funktionalisierten WHE erhalten. Dass 4-Vinylnilin (**19**) bei der Copolymerisation mit Styrol (**1a**) bevorzugt in die Polymerketten eingebaut wurde, entspricht der Erwartung, welche durch die Copolymerisationsparameter erzeugt wurde. Die Copolymerisationsparameter betragen $r_{\text{Styrol}} = 0.41$ und $r_{4\text{-Vinylnilin}} = 0.22$.^[114] Copolymerisationsparameter nahe null geben an, dass das andere Monomer bevorzugt aufgefädelt wird. Wird Styrol (**1a**) aufgefädelt, wird im nächsten Schritt bevorzugt 4-Vinylnilin (**19**) aufgefädelt und nach diesem wird mit höherer Wahrscheinlichkeit Styrol (**1a**) als nächstes Monomer angehängt. Zur Isolierung der SK-Blockcopolymere **10_{2e}** wurden die Reaktionslösungen mit Dichlormethan verdünnt und in Methanol getropft, wobei die Polymere ausfielen. Die durch Filtration isolierten Verbindungen wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Die Polymere zeigen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein breites Signal bei 3.44 ppm, welches den Wasserstoffatomen am Stickstoffatom zugeordnet wird, was das Vorliegen eines Amin-funktionalisierten Polymers bestätigt. Die Analyse durch GPC war von denselben Problemen begleitet, wie sie bei den Pyridin-funktionalisierten Copolymeren beschrieben sind, weshalb dem Laufmittel 5 Vol% Triethylamin für die Aufnahme der Elugramme zugesetzt worden ist. Trotz des Zusatzes von Triethylamin sind die Signale der Polymere in den Elugrammen breit und zeigen ein ausgeprägtes Tailing (Abb. 8.58, 8.59 und 8.60). Da zusätzlich ohne passende Kalibration gemessen wurde, sind die bestimmten Molmassen vermutlich nicht korrekt. Daher wurden die GPC-Daten nur gemessen, um zu belegen, dass die Polymerisationen erfolgreich waren. Die erhaltenen SK-Blockcopolymere **10_{2e}(10 %)**, **10_{2e}(20 %)** und **10_{2e}(30 %)** wurden in Aceton gelöst und mit durch Zentrifugation aufkonzentrierten Dispersionen von Citrat-stabilisierten GNP versetzt. Von den erhaltenen Dispersionen wurden Proben entnommen und mittels TEM untersucht (Abb. 2.23c). In keinem der Fälle konnten einzelne Partikel, die eine dünne Polymerhülle tragen, nachgewiesen werden. Stattdessen lagen Polymer-Aggregate mit eingebetteten GNP vor. Die Ergebnisse ähneln sehr den Ergebnissen, welche mit den SK-Blockcopolymeren **10_{md}(10 %)**, **10_{md}(20 %)**, **10_{md}(30 %)** erzielt wurden. Experimente zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden mit Polymeren, welche Anilin-Einheiten im Knäuel-Segment tragen, wurden nicht fortgeführt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es möglich ist Pyridin- und Amin-funktionalisierte SK-Blockcopolymere zu erhalten. Die untersuchten Amin-funktionalisierten SK-Blockcopolymere **10_{md}** und **10_{2e}** erscheinen unter den genannten Reaktionsbedingungen als ungeeignet, um GNP-Polymer-Hybride mit einer dünnen Polymerhülle zu erzeugen. Das

Vorliegen von Polymer-Aggregaten wird darauf zurückgeführt, dass Aceton vermutlich ein schlechtes Lösungsmittel für diese Polymere darstellt, welche somit vermutlich schon in Lösung aggregiert vorlagen. Mit einem besseren Lösemittel für die Polymere könnte die Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden mit einer dünnen Hülle aus Amin-funktionalisierten Polymeren möglich sein.

2.1.5.9 Sulfonat-funktionalisierte Polymere

Die meist genutzten Stabilisatoren für GNP sind ionische Substanzen, wie Natrium-Citrat und Tetra-*n*-Octylammoniumbromid. Um ein Polymer zu haben, welches ebenfalls ionisch funktionalisierte WHE enthält, die evtl. an GNP-Oberflächen anbinden können, wurden Natriumsulfonat-funktionalisierte Polymere synthetisiert. Beispiele von Copolymeren mit statistischer Verteilung von Styrol (**1a**) und Natrium-4-vinylbenzolsulfonat (**20**) gehen aus der Literatur nicht hervor. Bekannt sind nur Blockcopolymeren, welche durch Polymerisation dieser Monomere aufgebaut wurden.^[115–117]

Zur Darstellung der Polymere wurde Natrium-4-vinylbenzolsulfonat (**20**) mit Styrol (**1a**), ausgehend vom stäbchenförmigen NMP-Initiator **7₂** in Toluol und Ethylenglycol copolymerisiert (Abb. 2.14). Natrium-4-vinylbenzolsulfonat (**20**) ist in Toluol unlöslich, weshalb als Lösungsmittel für die Polymerisationen ein Gemisch aus Toluol und Ethylenglycol genutzt wurde. Natrium-4-vinylbenzolsulfonat (**20**) wurde vorgelegt. Styrol (**1a**) und Anisol wurden zugegeben und Ethylenglycol beigemischt. Zur erhaltenen Suspension wurde der in Toluol gelöste stäbchenförmige NMP-Initiator **7₂** zudosiert. Nach dem Entgasen wurde das Gemisch mit klarer unterer Phase und farbloser Suspension als oberer Phase bei 130°C gerührt. Innerhalb von etwa drei Minuten Reaktionszeit verschwand die Trübung und Natrium-4-vinylbenzolsulfonat (**20**) ging in Lösung. Je nach Comonomeranteil lag nach 22 Stunden eine trübe farblose bis rote Reaktionsmischung vor. Die Trübung spricht dafür, dass ein Polymer vorlag, welches in dem Lösungsmittelgemisch schlecht löslich ist, was für eine Fällungspolymerisation spricht. Die erhaltenen Dispersionen wurden mit Dichlormethan verdünnt und die erhaltenen Lösungen in eiskaltes Methanol getropft, wobei die SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)** und **10₂f(20 %)** ausfielen und durch Filtration isoliert wurden. Die Isolation des SK-Blockcopolymeren **10₂f(30 %)** gestaltete sich schwieriger. Wurde nur Dichlormethan zum Verdünnen der Dispersion, welche nach der Polymerisation erhalten wurde, genutzt, war der Feststoff, der durch Eintropfen der Polymerlösung in Methanol entstand, sehr fein und wurde beim Filtrieren durch eine feine Fritte nicht zurückgehalten. Durch Zugabe von etwas Wasser zur mit Dichlormethan verdünnten Lösung konnte eine Lösung erhalten werden, aus der beim Eintropfen in eiskaltes Methanol ein durch Filtration abtrennbares Polymer ausfiel. Das Vorliegen eines Gemischs aus mehreren Phasen vor der Polymerisation, machte es unmöglich, eine repräsentative Probe für

eine Analyse durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu entnehmen. Eine Bestimmung des Polymerisationsgrads sowie die Bestimmung der Zusammensetzung der Polymere durch Nutzung von Anisol als internen Standard wurde dadurch verhindert. Copolymerisationsparameter zur Abschätzung der Polymerstruktur liegen nicht vor. Ob ein Copolymer mit statistischer Verteilung der unterschiedlichen Wiederholungseinheiten vorliegt, ist unbekannt. Eine Analyse für die SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)** und **10₂f(20 %)** mittels GPC war möglich (Abb. 8.61 und 8.62). Allerdings muss bei den Ergebnissen berücksichtigt werden, dass keine passende Kalibration bei den Messungen zugrunde lag. Die Signale der Polymere in den gemessenen Elugrammen bestätigen das Vorliegen von Polymeren, wobei die Signale ein schwaches Tailing zeigen. Für das SK-Blockcopolymer **10₂f(30 %)** können keine GPC-Daten angegeben werden, da das isolierte Polymer in THF, dem Laufmittel für die GPC, unlöslich ist. Dass die erhaltenen SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)**, **10₂f(20 %)** und **10₂f(30 %)** Natriumsulfonat-funktionalisierte WHE enthalten, kann zumindest für das SK-Blockcopolymer **10₂f(30 %)** indirekt aus der Unlöslichkeit des Polymers in THF geschlossen werden. Wäre z. B. nur Styrol (**1a**) polymerisiert worden, wäre das Polymer in THF löslich. Enthält das SK-Blockcopolymer **10₂f(30 %)** Natriumsulfonat-funktionalisierte WHE, kann davon ausgegangen werden, dass auch die SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)** und **10₂f(20 %)** Natriumsulfonat-funktionalisierte WHE enthalten.

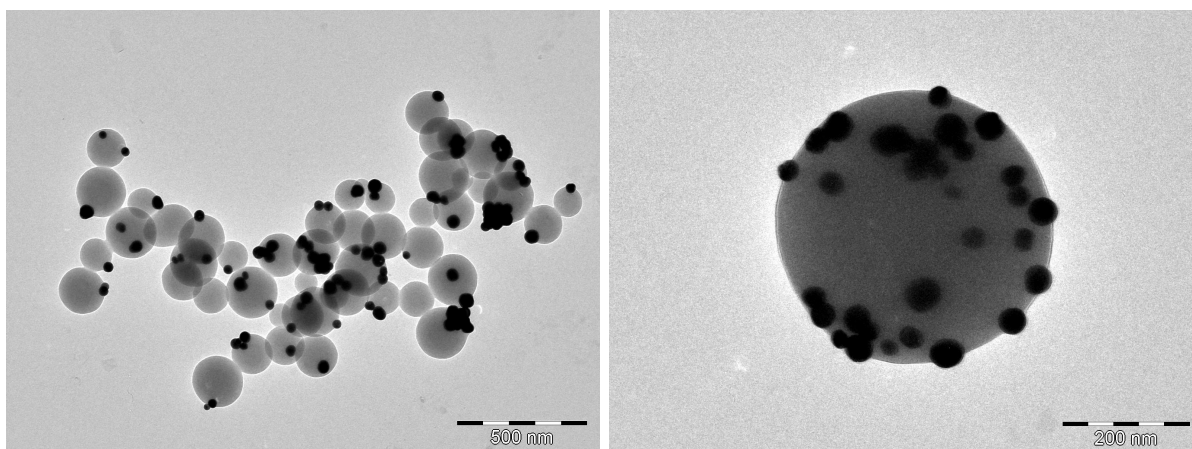


Abbildung 2.24: Repräsentative TEM-Aufnahmen von GNP-Polymer-Hybriden für die die Sulfonat-funktionalisierten SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)** und **10₂f(20 %)** genutzt wurden. Die GNP-Polymer-Hybride wurden durch Zugabe von wässrigen Dispersionen von Citrat-stabilisierten GNP zu den Polymeren, gelöst in Aceton, erhalten. In allen Fällen, bei denen Sulfonat-funktionalisierte SK-Blockcopolymeren **10₂f** genutzt wurden, lagen Polymeraggregate mit eingelagerten GNP vor. Auffällig ist, dass die GNP sehr oberflächennah sind. Rosinenbrötchen-artige Strukturen wurden nachgewiesen.

Das SK-Blockcopolymer **10₂f(30 %)** ist in Aceton unlöslich und wurde zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden nicht verwendet. Die erhaltenen SK-Blockcopolymeren **10₂f(10 %)** und **10₂f(20 %)** wurden in Aceton gelöst und wurden mit durch Zentrifugation gewon-

nenen Dispersionen von Citrat-stabilisierten GNP in Kontakt gebracht. Von den erhaltenen Dispersionen wurden Proben entnommen, die durch TEM untersucht wurden. In beiden Fällen wurden GNP-Polymer-Aggregate nachgewiesen (Abb. 2.24). Bemerkenswert ist, dass die GNP besonders oberflächennah in die Polymeraggregate eingebettet waren bzw. auf den Oberflächen auflagern. Rosinenbrötchen-artige Strukturen wurden nachgewiesen. Eine so stark ausgeprägte Oberflächennähe wurde bei keinem der zuvor betrachteten GNP-Polymer-Hybriden, bei denen Polymeraggregate mit eingelagerten GNP vorlagen, nachgewiesen. Die gefundenen Strukturen werden darauf zurück geführt, dass die SK-Blockcopolymere **10₂f** in Aceton schlecht löslich waren, was vermutlich an den eingebauten Monomeren lag. Diese sind in ihrer Polarität zu unterschiedlich, es gibt nur wenige Lösungsmittel, welche beide Arten von Wiederholungseinheiten solvatisieren können, um das Polymer in Lösung zu bringen. Wird ein polares Lösungsmittel angeboten, werden die Sulfonat-Gruppen adressiert. Die unpolare Umgebung, welche durch die umgebenden Styrol-WHE erzeugt wird, macht die Umgebung für polare Moleküle aber unattraktiv. Werden unpolare Lösungsmittel angeboten, lagern diese sich aufgrund der polaren Sulfonate unzureichend an. Dieser Unterschied könnte zu Vesikel-Bildung führen, was gleichzeitig eine mögliche Erklärung für die nachgewiesenen Strukturen liefert. Bei den Vesikeln lagen die Sulfonat-funktionalisierten WHE an der Oberfläche vor und waren dadurch für die GNP zugänglich und die Ausbildung der Rosinenbrötchen-artigen Strukturen die Folge.

Es bleibt festzuhalten, dass die SK-Blockcopolymere **10₂f(10 %)**, **10₂f(20 %)** und **10₂f(30 %)** nicht geeignet sind, um unter den genannten Reaktionsbedingungen GNP zu Dimeren anzuordnen.

Später, im nächsten Unterkapitel beschrieben, wurde herausgefunden, dass durch die Konzentration an Polymeren, die Polymer-Schichtdicke auf den GNP beeinflusst werden kann. Ob das auch im Fall der Amin-, Pyridin- oder Sulfonat-funktionalisierten Copolymeren zur Ausbildung von andersartigen GNP-Polymer-Hybriden, z. B. zu GNP mit einem dünnen Polymerfilm geführt hätte, wurde nicht getestet.

2.1.6 Untersuchungen zum Aufbau der Nanopartikel-Polymer-Hybride

Mit den SK-Blockcopolymeren und KSK-Blockcopolymeren **10_mb**, **12_mb**, **10_md**, **10₂e** und **10₂f** wurden eine Vielzahl an funktionalisierten Blockcopolymeren synthetisiert und zur Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden genutzt. Dabei lag der Fokus auf der Darstellung von GNP-Dimeren, wobei sich die *tert*-Butylester-funktionalisierten KSK-Blockcopolymere **12_mb** alleinig als die Polymere herausstellten, deren Verwendung zu Dimeren führte. Bisher ist ungeklärt, wie die KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimere aufgebaut sind. Das einfachste Bild ist, dass die Knäuel-Segmente jeweils an ein Partikel bin-

den, welche durch das Stäbchen-Segment separiert werden, wie es in Abb. 2.20 skizziert ist. Um der Klärung des Aufbaus der nachgewiesenen Dimere näher zu kommen, wurden weitere *tert*-Butylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymere und *tert*-Butylester-funktionalisierte Triknäuel-Copolymere synthetisiert. Deren Darstellungen und Nutzung werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

2.1.6.1 Phosphor-markierte KSK-Blockcopolymere

Zur Überprüfung des zuvor skizzierten Bildes zum Aufbau der KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimere ist das Stäbchen-Segment von KSK-Blockcopolymeren mit Phosphoratom markiert worden, um eine Unterscheidung zwischen Stäbchen-Segment und Knäuel-Segmenten mittels ortsaufgelöster und elementspezifischer energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) oder Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) zu ermöglichen. Es wurde ein Element benötigt, welches neben anderen Elementen, besonders in Gegenwart von größeren Mengen Gold, nachgewiesen werden kann. Phosphor sollte diese Anforderung erfüllen. Ein Vorteil ist, dass das Einschleppen von Phosphor-haltigen Verunreinigungen bei der Synthese der Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymere und bei der Präparation von GNP-Polymer-Hybriden sehr unwahrscheinlich ist.

Zum Aufbau des OPPE-Gerüsts wurde die oben (Abb. 2.6) vorgestellte Synthesestrategie nach Kukula *et al.*^[74,77] in abgewandelter Form genutzt. Dazu wurde ein durch Phosphonsäureester-Gruppen Phosphor-markiertes Benzol-Derivat mit zwei para-ständigen orthogonal geschützten Alkynyl-Substituenten synthetisiert und als Grundbaustein für die Synthese eines Phosphor-markierten OPPEs genutzt. Die TIPS-Schutzgruppe und die 1-Hydroxy-1-methylethyl (HOP)-Schutzgruppe wurden als orthogonale Schutzgruppen gewählt.^[76] Die HOP-Schutzgruppe lässt sich durch Reaktion mit Natriumhydroxid in wasserfreiem Toluol entfernen.^[76,110,118,119] Die TIPS-Schutzgruppe wird durch Fluorid abgespalten.^[76] Unter den genannten Abspaltbedingungen für die Schutzgruppen sollten die Phosphonsäureester intakt bleiben. Phosphonsäureester können auf verschiedene Arten hydrolysiert werden. Beliebte Hydrolyse-Bedingungen sind die Reaktion mit Trimethylsilylbromid^[120,121], Erhitzen in Gegenwart starker Brönstedt-Säuren wie Salzsäure^[122] oder Reaktion bei niedrigeren Temperaturen mit einer starken Lewis-Säure wie Bortribromid^[123]. Eine bekannte Reaktion, bei der Phosphonate eingesetzt werden, ist die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion.^[124,125] Phosphonate sind mit starken Basen am Kohlenstoff-Atom neben dem Phosphor-Atom deprotonierbar, wodurch sehr nukleophile und basische Carbanionen entstehen, welche während der durchgeführten Synthesen, evtl. hätten stören können. Ein experimenteller Hinweis darauf liegt nicht vor.

Als Alternative zur HOP-Schutzgruppe, stand die HOM-Schutzgruppe zur Verfügung. Die letztgenannte Schutzgruppe wird durch Hydroxid abgespalten, wobei zuvor durch Man-

gandioxid oxidiert werden muss. Da unklar war, ob Phosphonsäureester an Mangandioxid und dessen Reaktionsprodukt adsorbieren und sich wieder desorbieren lassen, wurde die HOP-Schutzgruppe gewählt.

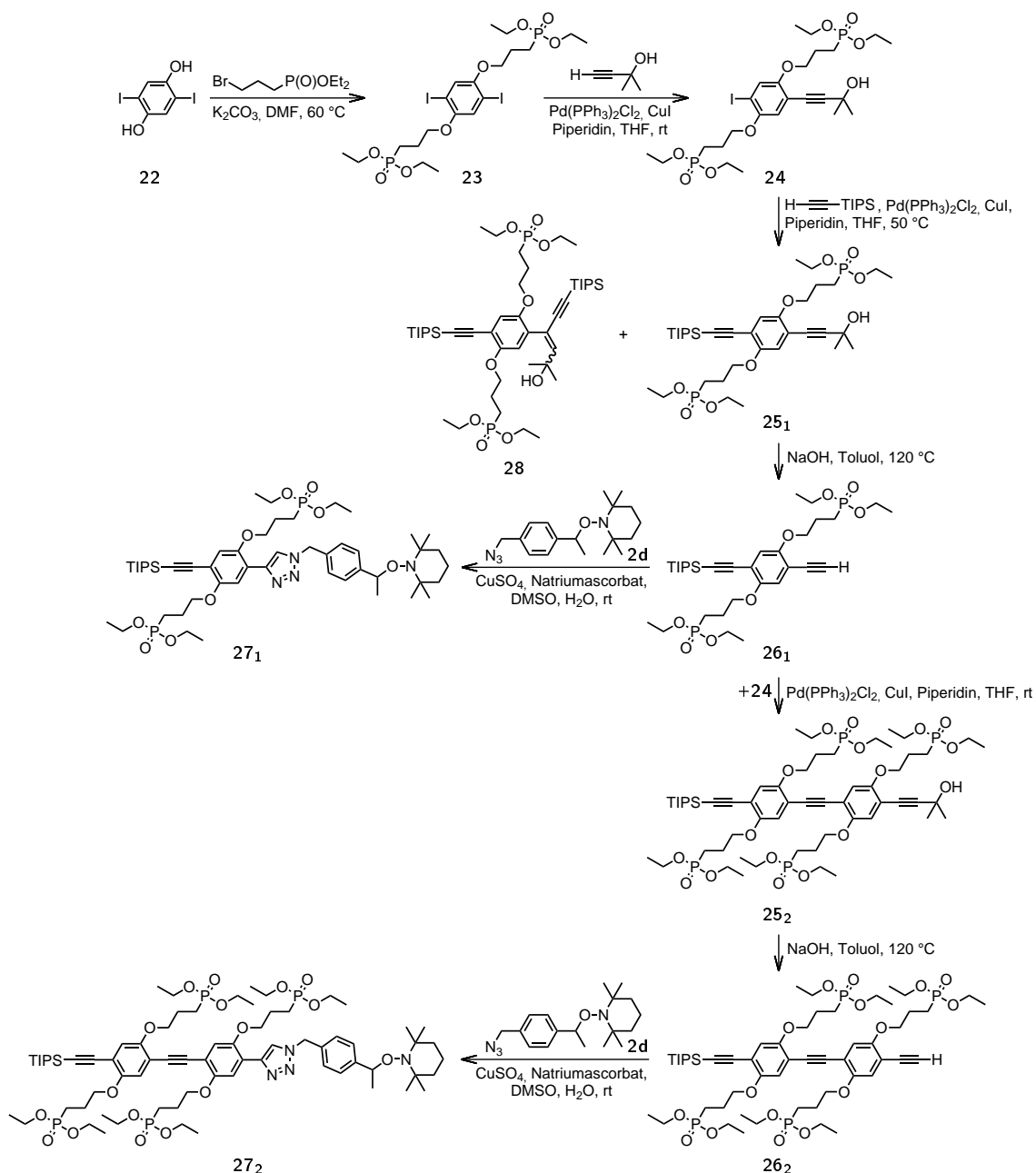


Abbildung 2.25: Synthese der Phosphor-markierten NMP-Initiatoren **27_m**. Durch Alkylierung an den Sauerstoffatomen von Dihydrochinon **22** mit Diethyl-(3-brompropyl)phosphonat wurden zwei Phosphonsäureester-Funktionen eingeführt. Durch Pd/Cu-katalysierte Kreuzkupplung und Nutzung der orthogonalen TIPS- und HOP-Schutzgruppen wurden Phosphor-markierte, stäbchenförmige Moleküle **25_m** synthetisiert. CuAAC der freien Alkine **26_m** mit dem Azid **2d** lieferte die Phosphor-markierten NMP-Initiatoren **27_m**. Die Konfiguration des Carbometallierungsprodukts **28** ist nicht bewiesen.

Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Phosphor-markierten OPPEs (Abb. 2.25) war Diiodhydrochinon **22**, welches von B. Brosent^[126] zur Verfügung gestellt worden war. Die Hydroxy-Funktionen Diiodhydrochinon **22** wurden nach einer Vorschrift von Schaate *et al.*^[127] mit Diethyl-(3-brompropyl)phosphonat in DMF in Gegenwart von Kaliumcarbonat zur Reaktion gebracht. Extraktion, Waschen des Rohproduktes mit Wasser und zweimaliges Umkristallisieren in Diethylether lieferte das Phosphor-markierte Diiodid **23** in Form von farblosen Kristallen, von denen einer durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2.26) untersucht worden ist. Die Substanz kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1/n$. Es liegen gewöhnliche Bindungswinkel und Bindungslängen vor.

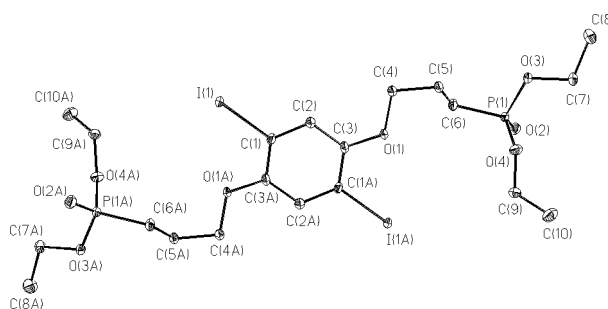


Abbildung 2.26: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls des Phosphor-markierten Diiodids **23**. Die Substanz kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1/n$. Es liegen gewöhnliche Bindungswinkel und Bindungslängen vor.

^{31}P stellt das einzig stabile und natürlich vorkommende Isotop des Phosphors dar, dessen Kern zudem NMR-aktiv ist, was sowohl im ^1H -NMR-Spektrum, als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum vom Phosphor-markierten Diiodid **23** zu teils komplizierten Kopplungsmustern führt. Die Ethoxy-Einheiten der Phosphonsäureestern des Phosphor-markierten Diiodids **23** erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum mit einem Multipllett bei 4.12 - 3.99 ppm und einem Triplet bei 1.26 ppm zwei miteinander koppelnde Signale, welche anhand des Integralverhältnisses zweifelsfrei zugeordnet werden können. Das Signal bei 4.12 - 3.99 ppm wird den Methylen-Gruppen neben den Sauerstoffatomen zugeordnet, das Signal bei 1.26 ppm den CH_3 -Gruppen. Komplizierter ist die Zuordnung der Protonen-Signale der Alkylketten zwischen den Sauerstoff-Atomen und den Phosphor-Atomen, da die Integralverhältnisse dieser drei Methylengruppen identisch sind. Die Zuordnung der Signale der Alkyl-Ketten zwischen den Sauerstoff- und Phosphoratomen erfolgte anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums durch Zuhilfenahme bekannter ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten. Eine 1J -Kopplung eines Kohlenstoff-Atoms und einem Phosphor-Atom eines Phosphonsäureesters hat einen Betrag von 142 - 143 Hz, eine 2J -Kopplung einen Betrag zwischen 5 - 7 Hz und eine 3J -Kopplung einen Betrag von etwa 16 Hz.^[96,128] Diese charakteristischen Kopplungskonstanten wurden zur Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum genutzt. Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie wurden die Kohlenstoffsignale den jeweiligen Protonen-Signalen zugeord-

net. Das Signal bei 3.94 ppm wird demnach den Methylenprotonen neben dem Sauerstoff zugeordnet, das Multiplett bei 2.09-2.00 ppm der benachbarten Methylengruppe und das Multiplett bei 2.00-1.91 ppm dem Signal der Methylenprotonen in direkter Nachbarschaft zum Phosphor-Atom. Die Lage und das Aussehen der gerade beschriebenen Signale ist bei allen nachfolgend beschriebenen Phosphor-markierten Bausteinen ähnlich, was zur Zuordnung genutzt wurde und zusätzlich durch 2D-NMR-Spektren bestätigt wurde. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde zusätzlich bestätigt, dass die Phosphonsäureester intakt blieben.

Das Diiodid **23** wurde einseitig durch Pd/Cu-katalysierte Alkynyl-Aryl-Kupplung mit 0.66 Äquivalenten 2-Methylbut-3-in-2-ol gekuppelt. Die anschließend notwendige Chromatographie gestaltete sich wegen der sehr polaren Phosphonsäureester-Funktionen als schwierig. Selbst mit reinem Diethylether als Laufmittel hat keiner der Bestandteile der Rohsubstanz einen R_F -Wert größer null. Mit Ethylacetat und Dichlormethan als Laufmittel wurde jeweils dasselbe Ergebnis erhalten. Erst die Verwendung einer Mischung des stark polaren Methanols mit Chloroform zeigte auf dem Dünnschichtchromatogramm eine Auftrennung des Rohproduktes in drei Substanzen, welche auch durch Chromatographie isoliert werden konnten. Dabei handelte es sich um das Edukt Diiodid **23**, das durch einseitige Kupplung entstandene Iodid **24** und um das durch beidseitige Kupplung entstandene Produkt. Neben dem charakteristischen Signalmuster der Seitenkette zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Iodid **24** nun zwei Signale im für aromatische Protonen charakteristischen Bereich bei 7.18 und bei 6.71 ppm, was für einen unsymmetrisch substituierten Aromaten spricht und die erfolgreiche Kupplung bestätigt. Einen weiteren Beleg liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum, welches nun zwei Signale von Phosphor-Atomen von Phosphonsäure-Estern zeigt.

Das Iodid **24** wurde mit 1.2 Äquivalenten TIPS-Acetylen gekuppelt. Durch Säulenchromatographie wurde der orthogonal geschützte Baustein **25₁** isoliert, allerdings nur in 50 % Ausbeute. Das ^1H -NMR-Spektrum des orthogonal geschützten Bausteins **25₁** zeigt neben dem aus den NMR-Spektren der Vorstufe bekannten Signalmuster ein intensitätsstarkes Singulett mit einem Integralverhältnis von 21 bei 1.08 ppm, welches der TIPS-Gruppe zugeordnet wird. Des Weiteren wurde ein nicht unbedeutender Teil von 7 % der Verbindung **28** isoliert (Abb. 2.25), die höchstwahrscheinlich durch Carbometallierung^[74,77] entstand. Bei Kreuzkupplungen von OPPEs mit Hexyl-Seitenketten wurden in eigenen Experimenten nie ein Carbometallierungsprodukt in detektierbaren Mengen gefunden. Das Carbometallierungsprodukt **28** wurde anhand eines ESI-Massenspektrums und eines Singuletts im ^1H -NMR-Spektrum bei 6.30 ppm, welches einem vinylischen Proton zugeordnet werden kann sowie anhand zwei intensitätsstarker Signale bei 1.12 und 1.08 ppm, die zwei TIPS-Gruppen zugeordnet werden, identifiziert. Das Vorliegen dieser Menge an Carbometallierungsprodukt dürfte auf eine zu hohe Temperatur der Reaktionslösung bei der Zugabe der

Katalysatoren nach dem Entgasen oder auf eine zu hohe Reaktionstemperatur, die 50 °C betrug, zurückzuführen sein.^[77] Des Weiteren könnten die Seitenketten und die bereits enthaltene Hydroxy-Funktion der HOP-Schutzgruppe koordinierend auf die Katalysatoren wirken, sodass diese in der Nähe der angegriffenen Dreifachbindung gehalten werden.^[77] Aus dieser räumlichen Nähe heraus könnte dann die Carbometallierung ablaufen.

Die HOP-Schutzgruppe wurde durch Reaktion vom orthogonal geschützten Baustein **25₁** mit gepulvertem Natriumhydroxid in wasserfreiem Toluol entfernt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC verfolgt. Nach vollständiger Reaktion wurde die Reaktionsmischung direkt auf eine kurze Kieselgelsäule aufgetragen und das Alkin **26₁** wurde mit Methanol/Chloroform (1:10) eluiert, um die enthaltenen Salze zu entfernen. Eine weitere Aufreinigung fand nicht statt. Eine erfolgreiche Umsetzung lässt sich dem ¹H-NMR-Spektrum der Substanz entnehmen. Die Signale der zuvor vorhandenen HOP-Schutzgruppe fehlen und ein Singulett bei 3.28 ppm liegt vor, welches dem entstandenen Ethinyl-Proton zugeordnet wird. Die Reaktion verlief nicht eindeutig. Intensitätsschwache Signale, die nicht zugeordnet werden können, sind dem ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen und weisen auf Verunreinigungen hin.

Zum Aufbau eines OPPEs war eine Verlängerung des Grundbausteins notwendig. Dafür wurde das Alkin **26₁** ohne weitere Aufreinigung mit dem Iodid **24** gekuppelt, wodurch der orthogonal geschützte Baustein **25₂** erhalten wurde. Durch Säulenchromatographie wurden der orthogonal geschützte Baustein **25₂** und das überschüssig eingesetzte Iodid **24** getrennt. Das ¹H-NMR-Spektrum des orthogonal geschützten Bausteins **25₂** zeigt die erwarteten vier Singuletts im für aromatische Protonen typischen Bereich, die charakteristischen Signalmuster der Phosphonsäureester-tragenden Seitenketten sowie die Signale beider Schutzgruppen. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **25₂** zeigt vier Signale für die vier unterschiedlichen Phosphor-Kerne und bestätigt dadurch die erfolgreiche Reaktion.

Die HOP-Schutzgruppe des orthogonal geschützten Bausteins **25₂** wurde entfernt. Die Reaktion verlief nicht eindeutig. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt Spuren unbekannter Produkte, die durch Chromatographie nicht abgetrennt werden konnten, weshalb das Alkin **26₂** nur mit geringem Anteil unidentifizierter Verbindungen erhalten werden konnte. Die Signale der HOP-Schutzgruppe fehlen dem ¹H-NMR-Spektrum und dem ¹³C-NMR-Spektrum der Substanz. Ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei 3.13 ppm kann dem Alkin zugeordnet werden.

Das Alkin **26₂** wurde in einer CuAAC-Reaktion mit dem Azid **2d** in DMSO und Wasser bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Chromatographie lieferte den Phosphor-markierten NMP-Initiator **27₂**. Das ¹H-NMR-Spektrum der Substanz zeigt neben den erwarteten fünf Singuletts der aromatischen Protonen, wobei ein Singulett von dem Proton des Triazolrings erzeugt wird, die Signale eines AA'XX'-Spinsystems in passendem In-

tegralverhältnis. Die letztgenannten Signale werden dem 1,4-disubstituierten Aromaten zugeordnet, der durch die Cycloaddition an das Phosphor-markierte Grundgerüst angebracht wurde. Zudem ist bei 5.57 ppm ein Singulett zu sehen, welches den benzylicchen Protonen neben dem Triazol-Ring zugeordnet wird. Dieses ^1H -NMR-Spektrum zeigt Spuren von Verunreinigungen, wobei es sich in diesem Fall vermutlich um ein Phthalat, einen Weichmacher, handelt.

Während der gesamten Synthese hat sich die Chromatographie als schwierig erwiesen. Die synthetisierten Substanzen sind aufgrund der Phosphonsäureester in den Seitenketten polar, weshalb die polare HOP-Schutzgruppe ihrer Funktion als polarer Marker, welcher die Chromatographie erleichtern sollte, kaum nachkommen konnte. Der Einfluss der Schutzgruppe auf die R_F -Werte der zu trennenden Substanzen wurde bei zunehmender Anzahl an Phosphonsäure-Ester-Gruppen in den Molekülen immer geringer. Als Konsequenz wurden bei den letzten Schritten der Synthese vermehrt Mischfraktionen bei der Chromatographie erhalten. Eine beliebige Verlängerung des Phosphor-markierten OPPEs scheint aus diesem Grund nicht möglich. Sollte es geplant sein längere Phosphor-markierte OPPEs zu synthetisieren, wäre es sinnvoll die Trennmethode zu ändern, etwa zu Umkehrphasen-Chromatographie oder GPC. Alternativ könnte eine neue Syntheseroute ausgearbeitet werden. Möglich wäre es z. B. eine von M. Qi^[119] beschriebene Synthese eines unpolaren OPPEs mit funktionalisierbaren 3-(Triisopropylsilyl)prop-2-inyloxy-Substituenten als Seitenketten aufzugreifen. Die Alkynyl-Gruppen der Seitenketten könnten entschützt werden und vermutlich durch CuAAC-Reaktion mit Phosphor-markierten Verbindungen umgesetzt werden.

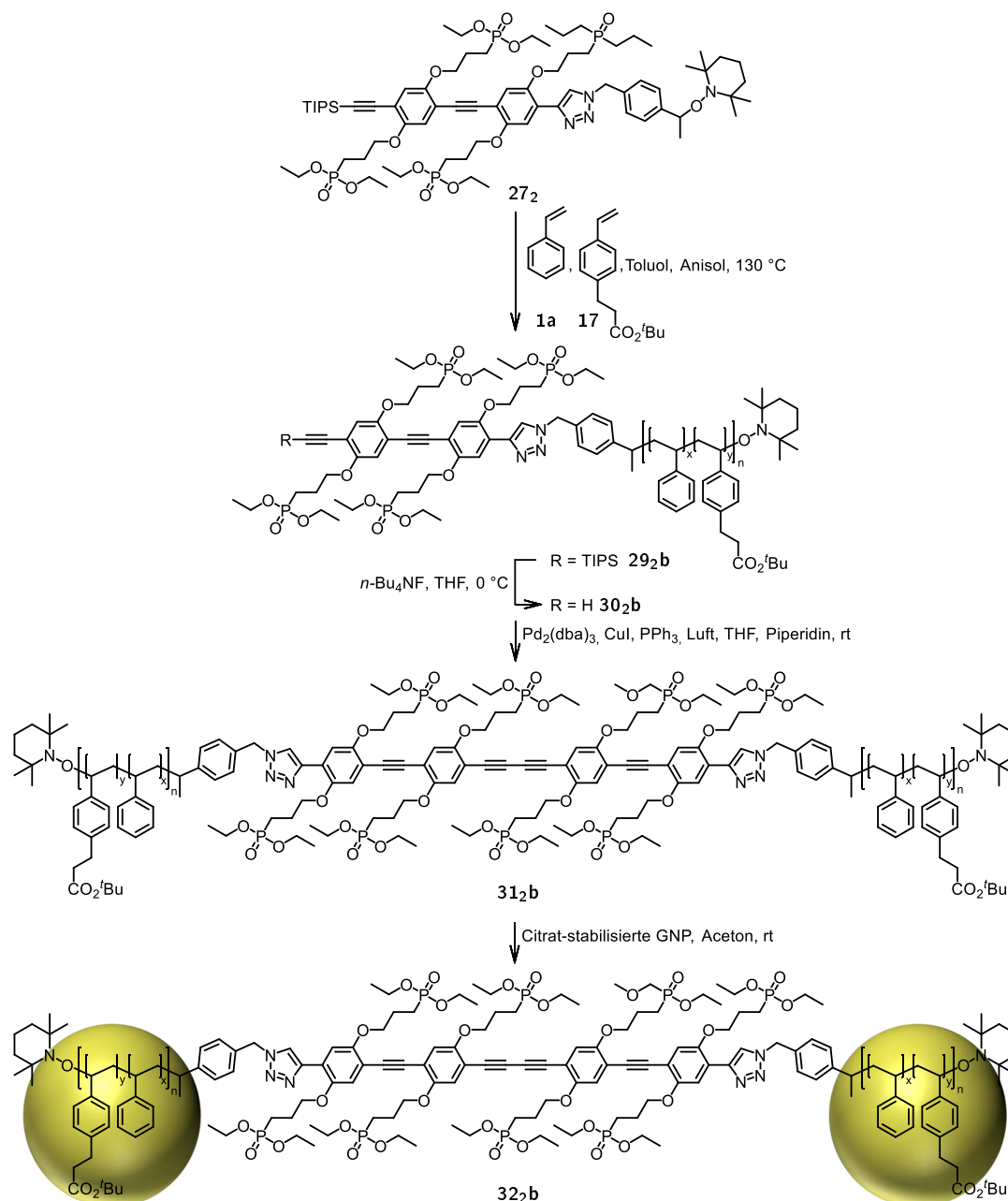


Abbildung 2.27: Synthese des Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymers **31_{2b}**. Ein Äquivalent Phosphor-markierter NMP-Initiator **27₂** wurde mit 160 Äquivalenten Styrol (**1a**) und 40 Äquivalenten *tert*-Butylester-Monomer **17** bei 130 °C gerührt. Aus dem orthogonal geschützten Baustein **29_{2b}** wurde durch Entfernen der TIPS-Schutzgruppe das Alkin **30_{2b}** erhalten. Durch Alkin-Dimerisierung wurde das Phosphor-markierte KSK-Blockcopolymer **31_{2b}** erhalten und genutzt, um GNP-Dimere **32_{2b}** darzustellen.

Der Phosphor-markierte Initiator **27₂** wurde genutzt, um das Phosphor-markierte SK-Blockcopolymer **29_{2b}** (**20 %**) durch NMP darzustellen. Dazu wurden ein Äquivalent des Phosphor-markierten Initiators **27₂** mit 160 Äquivalenten Styrol (**1a**) und 40 Äquivalenten *tert*-Butylester-Monomer **17** in Toluol und Anisol bei 130 °C gerührt. Ein Polymer mit 20 % *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE wurde synthetisiert, da, wie oben beschrie-

ben, mit dem KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** zuverlässig Dimer-angereicherte Dispersionen erhalten wurden. Von dem isolierten SK-Blockcopolymer **29₂b(20 %)** wurde die TIPS-Schutzgruppe durch Reaktion mit *n*-Bu₄NF entfernt und das Alkin **30₂b(20 %)** (GPC Daten in Abb. 8.64) erhalten. Das dargestellte SK-Blockcopolymer **30₂b(20 %)** wurde oxidativ in Gegenwart eines Palladium- und eines Kupfer-Katalysators dimerisiert. Nach vier Tagen Reaktionszeit wurde die Dimerisierung abgebrochen. Nach dieser Reaktionszeit war ein Anteil an Phosphor-markiertem KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** von ca. 66 % nachweisbar (Abb. 2.28 Mitte). Durch präparative GPC wurde versucht, das Rohprodukt in seine Bestandteile aufzutrennen. Trotz der Entnahme kleiner Fraktionen wurden nur Mischfraktionen erhalten, in denen das Edukt und das Produkt in jeweils unterschiedlichen Verhältnissen zusammen vorlagen. Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse der Chromatographie, wurden die Fraktionen, welche Edukt und Produkt enthielten, vereint und es wurde erfolglos versucht durch Alkin-Dimerisierung des evtl. noch enthaltenen Alkins **30₂b(20 %)** den Umsatz zum Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** zu erhöhen. Es wurde keine Veränderung des Intensitätsverhältnisses von SK-Blockcopolymer **30₂b(20 %)** und KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** festgestellt. Das Gemisch wurde erneut mittels präparativer GPC fraktioniert, wobei sehr kleine Fraktionen genommen wurden. Dabei wurde mit einer Fraktion eine geringe Menge des Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymers **31₂b(20 %)** isoliert (Abb. 2.28 rechts).

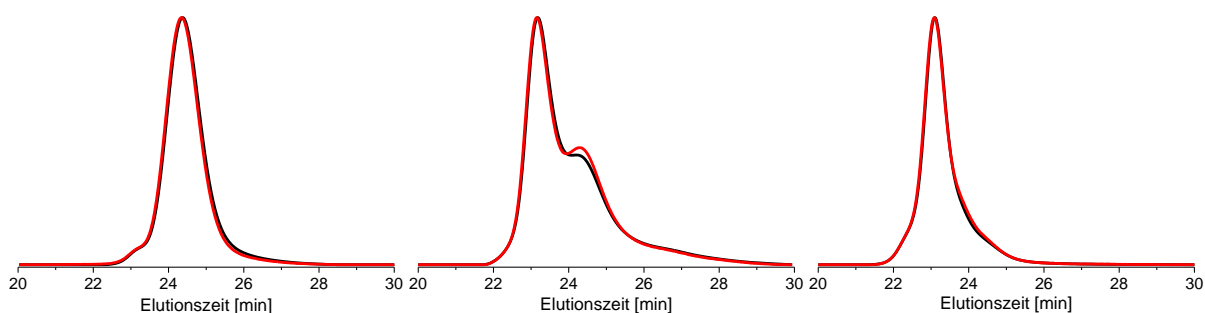


Abbildung 2.28: Größenausschluss-Chromatogramme Phosphor-markierter Polymere. Links: Phosphor-markiertes Polymer **29₂b(20 %)**; Mitte: Phosphor-markiertes Polymer nach unvollständiger Dimerisierung und vor der ersten Chromatographie. Rechts: KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)**, nach präparativer GPC. Die mittels UV-Detektor aufgenommenen Daten sind in schwarz dargestellt, die mittels RI-Detektor gemessenen Daten in rot.

Das Phosphor-markierte SK-Blockcopolymer **29₂b(20 %)** wurde als Modell genutzt, um herauszufinden, ob es möglich ist, mit diesem Polymer GNP-Polymer-Hybride darzustellen. Dafür wurden 1.2 mg des Polymers **29₂b(20 %)** in 1 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurde ein durch Zentrifugation gewonnenes, wässriges Konzentrat Citrat-stabilisierter GNP gegeben. Aus dieser Dispersion wurden Proben für TEM-Analysen entnommen. Dieser Versuch ergab große Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP (Abb. 2.29a). Durch Verringerung der Konzentration an Copolymer, konnten GNP mit dünnem Polymer-

Überzug dargestellt werden (Abb. 2.29b-c). Dabei kamen neben den 1.2 mg, 0.72 mg und 0.48 mg an Copolymer bei etwa gleich bleibender Anzahl an GNP zum Einsatz. Je weniger Copolymer zugegeben wurde, desto dünner war der Polymerfilm auf den Partikel-Oberflächen (Abb 2.29a-c).

Um mit dem Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** Polymer-verbrückte GNP-Dimere zu erhalten, wurde die Konzentration an Polymer minimal gehalten. Es wurden 0.1 mg an Phosphor-markiertem KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** in 1 ml Aceton gelöst und mit einem durch Zentrifugation gewonnenem GNP-Konzentrat versetzt. Nach 90 Minuten wurde eine Probe entnommen und mittels TEM untersucht (Abb 2.29d-f). Durch die TEM-Analyse wurden GNP-Dimere nachgewiesen, wobei in der Probe eine Mischung aus Monomeren, Dimeren und höher aggregierten GNP vorlag. Die statistische Auswertung (Abb. 2.28c -Histogramm) zeigt, dass je 100 Einzelpartikel, welche die dominante Spezies darstellen, 75 Dimere, 42 Trimere, 25 Tetramere und 71 höhere Aggregate an GNP zu finden sind. Die GNP trugen eine Hülle aus organischem Material, vermutlich dem Polymer, sichtbar als Film auf der GNP-Oberfläche (Abb. 2.29f) und sind separiert. Die Anzahl an GNP-Dimeren ist hoch, allerdings sind auch die Anteile an Trimeren, Tetrameren und höheren Aggregaten hoch im Vergleich zu den GNP-Dimeren, die durch Nutzung der KSK-Blockcopolymer **12_mb** erhalten worden sind. Die eingesetzten Mengen im Bereich von 0.48 mg bis 0.1 mg sind vergleichbar mit den Mengen, die bei Experimenten mit den KSK-Blockcopolymeren **12_mb** zum Einsatz kamen.

Von Phosphor-Verbindungen ist bekannt, dass diese Stabilisatoren für Metall-Nanopartikel sein können. Tri-*n*-octylphosphanoxid (TOPO) ist dabei von den Phosphor-haltigen Verbindungen der vielleicht meist genutzte Stabilisator. D. h. es besteht die Möglichkeit, dass die Phosphonsäureester-Gruppen des Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** an die GNP-Oberflächen binden können. Ob dies der Fall ist, ist unbekannt.

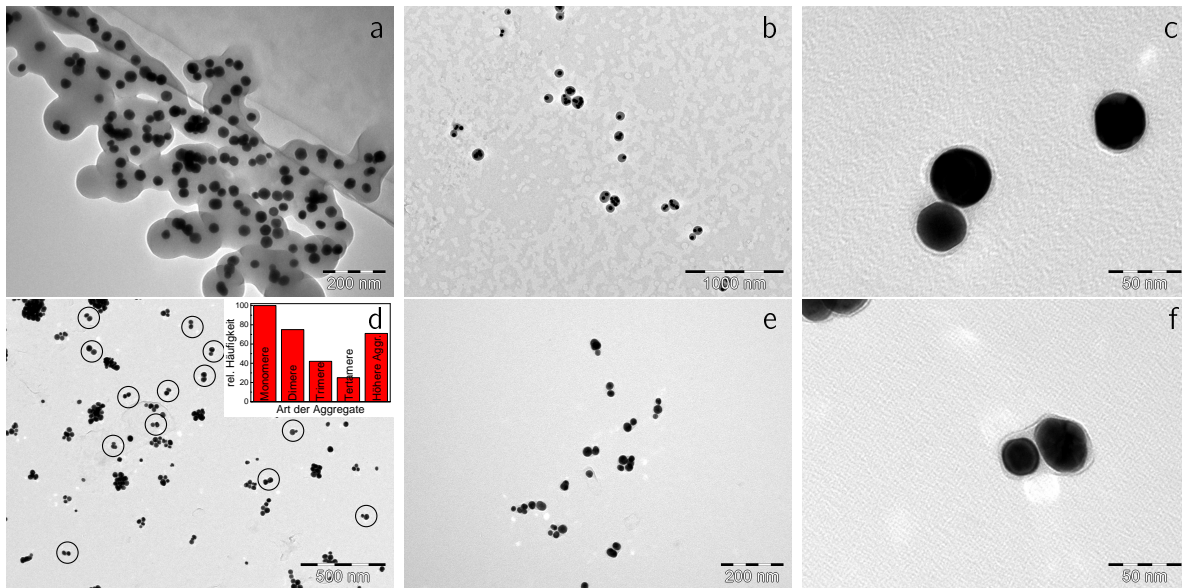


Abbildung 2.29: TEM-Aufnahmen von GNP, welche mit dem Phosphor-markierten SK-Blockcopolymer **29₂b(20 %)** (a-c) und KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** (d-f) beschichtet sind. Je nach Polymergehalt (a und b: $1.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ **29₂b(20 %)**; c: $0.48 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ **29₂b(20 %)**) an Polymer ist die Polymer-Schichtdicke auf den GNP einstellbar. Als Reaktionsvolumen wurde jeweils 1 mL gewählt. 75 Partikel-Aggregate wurden für das Histogramm in d ausgewertet.

Die in Abb. 2.29d-f abgebildeten GNP-Polymer-Hybride wurden mittels EDX- und EELS-Linienscans in nicht selbst durchgeführte Experimenten untersucht. Das Ziel war der ortsaufgelöste und elementspezifische Nachweis von Phosphor in Gegenwart der GNP. Aus diesen Messungen sollte abgeleitet werden, ob das KSK-Blockcopolymer zwischen den Polymer-vermittelten GNP-Dimeren gehäuft vorkommt. Stimmt das oben skizzierte Bild, dass KSK-Blockcopolymer-vermittelte Dimere durch Anbindung der Knäuel-Segmente an die Partikel-Oberflächen und Separation der Partikel durch das Stäbchen-Segment ausgebildet werden, wird eine Häufung von Phosphor zwischen den GNP, welche ein Dimer bilden, erwartet.

Der Nachweis von Phosphor mittels einem EDX-Linien-Scan an einem Phosphor-markierten Polymer-vermittelten GNP-Dimer, welches auf dem Kohlenstofffilm eines TEM-Gitters abgeschieden worden war, scheiterte. Selbst durch Aufsummierung der Daten mehrerer Linienscans, war der Nachweis von Phosphor nicht erfolgreich. Für den generellen Nachweis von Phosphor wurde ein großflächiger Scan an einem höheren GNP-Aggregat mit dünner Polymerhülle, welches aus rund zehn GNP bestand, durchgeführt. Hier gelang der Nachweis von Phosphor in Form eines P-K_{α} -EDX-Signals, allerdings nur als intensitätsschwache Schulter am intensitätsstarken Au-M_{α} -Signal (Abb. 2.30). Aufgrund der nur geringen Signalintensität und der Überdeckung des Phosphorsignals durch das Goldsignal, ist das Spektrum eher ein Hinweis als ein Beweis dafür, dass Phosphor in den GNP-Polymer-Aggregaten vorliegt.

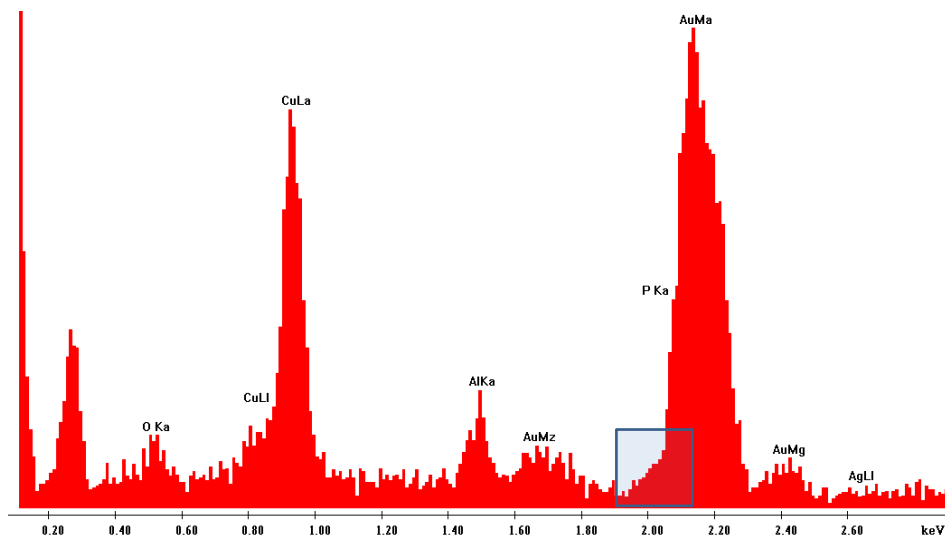


Abbildung 2.30: Von K. Rott aufgenommenes EDX-Spektrum eines GNP-Aggregates, bestehend aus etwa 10 Partikeln, welche vom Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymer **31₂b(20 %)** umschlossen sind. Gescannt wurde über das gesamte Aggregat und alle Messdaten wurden aufsummiert. Das P-K_α-Signal für Phosphor ist lediglich als Schulter, links vom intensitätsstarken Signal des Goldes, erkennbar. Eine solche Schulter fehlt, wenn eine Referenzprobe von Gold auf Silicium gescannt wurde.

Eine weitere Probe, welche Phosphor-markierte GNP-Dimere beinhaltet, wurde in Wien, im Auftrag von Prof. A. Hütten einem EELS-Linienscan unterzogen. Auch bei dieser Messung gelang der Nachweis von Phosphor zwischen den GNP eines Dimers nicht.

Obwohl der orts aufgelöste Nachweis von Phosphor nicht gelang, wird der eingeschlagene Weg aus Markierung des Stäbchen-Segments eines KSK-Blockcopolymers, Nutzung des markierten KSK-Blockcopolymers zur Darstellung von GNP-Dimeren und orts aufgelöster Nachweis der Markierung als gut und sinnvoll erachtet, um Informationen über den Aufbau von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren zu erhalten. Eine Möglichkeit eine besser nachweisbare Markierung an das Stäbchen-Segment anzubringen, könnte der Einbau eines schwereren Elements als Phosphor sein, etwa durch ein schweres Metall, z. B. in Form eines Metalloccens.

Es lässt sich festhalten, dass es möglich ist Phosphor-markierte stäbchenförmige NMP-Initiatoren zu synthetisieren. Die Initiatoren können genutzt werden, um Phosphor-markierte SK-Blockcopolymere darzustellen, welche durch Alkin-Dimerisierung zu Phosphor-markierten KSK-Blockcopolymeren umgesetzt werden können. Phosphor-markierte KSK-Blockcopolymere mit *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE können genutzt werden, um Polymer-vermittelte GNP-Dimere darzustellen.

2.1.6.2 Trimere

Aufzuklären, welche Rolle die Stäbchen-Segmente von KSK-Blockcopolymeren für die Assemblierung von GNP spielen, durch Nachweis einer Phosphor-Markierung misslang, weshalb eine Alternative für die Aufklärung erarbeitet wurde. Sofern es stimmt, dass die Struktur der Dimere darauf beruht, dass jedes der Knäuel der KSK-Blockcopolymeren ein Partikel bindet und die Partikel durch das Stäbchen-Segment auf Abstand gehalten werden, müssten sich GNP unter Zuhilfenahme eines sternförmigen Triknäuel-Blockcopolymeren zu Trimeren mit triangulärer Struktur anordnen lassen. Ist dies der Fall, wäre es ein indirekter Beweis für die zuvor formulierte Hypothese.

Für diese Experimente wurden GNP mit einem Durchmesser von ca. 40 nm genutzt. Werden 40 nm große Partikel in triangulärer Struktur angeordnet, so wie in Abb. 2.38c skizziert, werden tripodale Moleküle mit einer Armlänge von ca. 2.6 nm benötigt, damit die Enden der Arme auf die drei Partikel-Oberflächen stoßen können. Diese Armlänge wird durch ein Triknäuel-Blockcopolymer erreicht, dessen Arme am sternförmigen Segment aus zwei Phenylethyneinheiten aufgebaut sind. Solche Arme haben vom mittleren Benzol-Ring bis zu der terminalen Alkynyl-Gruppe eine Länge von ca. 2 nm, berechnet durch Addition bekannter Bindungslängen^[96]. Ist ein Polymer angebunden, muss zu der Armlänge noch der Beitrag, der durch die Brücke zwischen sternförmigen-Segment und Knäuel-Segmenten entsteht, zur Armlänge addiert werden.

Für die Synthese von Triknäuel-Blockcopolymeren wurde ein tripodales Molekül mit der Möglichkeit zur Anbindung von Polymer-Knäueln benötigt. Da Polymere mit freier terminaler Alkynyl-Einheit bereits vorlagen, bot es sich an diese Polymere zur Anbindung an ein sternförmige Gerüst durch CuAAC-Reaktion zu nutzen. Dafür wurden Azid-Funktionen als funktionelle Gruppen auf der Seite des Sternförmigen Segments benötigt. All diesen Anforderungen entsprechend wurde das sternförmige Triazid **39** synthetisiert (Abb. 2.32).

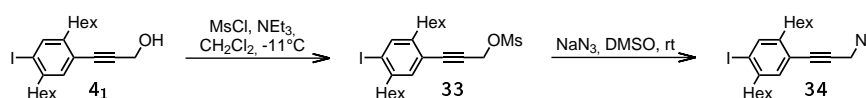


Abbildung 2.31: Zweistufige Synthese des Propargylazids **34**. Die Alkohol-Funktion der HOM-Schutzgruppe von Iodid **4₁** wurde mit Methansulfonsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Das Azid **34** wurde durch Reaktion des Mesylats **33** mit Natriumazid in DMSO-d₆ erhalten.

Die Einführung einer Azid-Funktion wurde zunächst an Iodid **4₁** als Modell erarbeitet. In Anlehnung an die Vorschrift von Montagnat *et al.*^[129] wurde die Alkohol-Funktion des Iodids **4₁** in eine Mesylat-Gruppe überführt.^[130,131] Zu diesem Zweck wurden ein Äquivalent Iodid **4₁** mit 2.5 Äquivalenten Triethylamin, welches als Abfangreagenz für entstehende HCl diente, in Dichlormethan gelöst und die Lösung wurde auf -11 °C gekühlt. Zu dieser

Lösung wurden 1.5 Äquivalente Methansulfonsäurechlorid zugegeben. Nach zehn Minuten Reaktionszeit wurde die Lösung mit Wasser und Ether versetzt und extrahiert. Eine kurze Reaktionszeit wurde gewählt, um zu vermeiden, dass das entstehende Chlorid-Ion das Mesylat substituiert. Allerdings stört diese Nebenreaktion nicht. Das Chlorid-Ion stellt ebenfalls eine Abgangsgruppe für eine nukleophile Substitution dar und sollte dementsprechend für die Überführung in eine Azid-Gruppe geeignet sein. Nach Extraktion wurde das Mesylat **33** mit ausreichender Reinheit für die weitere Umsetzung erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz in CDCl_3 zeigt ein Singulett bei 5.09 ppm für die Protonen in Propargylposition sowie ein weiteres Singulett bei 3.13 ppm, welches der Methyl-Gruppe des Methansulfonyl-Restes zugeordnet wird. Durch ein ESI-Massenspektrum von der Substanz gelöst in Dichlormethan wurde das Mesylat **33** anhand eines Signals bei $m/z = 504.8$ nachgewiesen. Ein zweites Produkt wurde durch eine weitere Analyse mittels ESI-Massenspektrometrie detektiert. Hierzu wurde zur erhaltenen Substanz Acetonitril gegeben und die Flüssigkeit analysiert. Anstelle des Mesylats **33** wurde bei dieser Messung alleinig eine Verbindung nachgewiesen, deren Molekülion einen Wert von $m/z = 510.2$ zeigt. Diese Masse lässt sich der Verbindung zuordnen, bei dem das Mesylat durch Triethylamin substituiert wurde. Vermutlich lag bei der zweiten Messung eine Dispersion vor, bei der nur das Triethylammoniumsalz in Lösung vorlag. Das Triethylammoniumsalz kann nur in Spuren vorgelegen haben, da dieses durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht nachgewiesen werden konnte. Bei erneuter Durchführung des Experiments sollte daher Triethylamin durch eine noch weniger nukleophile Base ersetzt werden, wie z. B. *i*-Pr₂NEt.

Das Mesylat **33** wurde in einem NMR-Rohr in DMSO-*d*₆ gelöst und mit 1.5 Äquivalenten Natriumazid versetzt. Die Lösung wurde für fünf Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt und nach zwei Stunden Standzeit $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. Bereits nach dieser Zeit war die Reaktion vollständig. Nach drei Tagen Reaktionszeit wurde Diethylether zugegeben und die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, um das DMSO zu entfernen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde lediglich eine Menge von 20 % der maximalen Ausbeute an Azid **34** isoliert. Aus der wässrigen Phase wurden durch Extraktion mit Dichlormethan weitere 42 % des Azids **34** isoliert. Bei Wiederholung des Experiments sollte direkt mit Dichlormethan extrahiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azids **34** liegt, im Vergleich zur Lage der Signale der propargylischen Protonen des Edukts, das Signal der propargylischen Protonen Hochfeld-verschoben bei 4.15 ppm. Das Singulett der Methylgruppe des Sulfonylrestes des eingesetzten Mesylats **33** fehlt dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azids **34** völlig.

Durch Überführung der Alkohol-Funktion in das Azid, über das Mesylat als Zwischenstufe, wurde eine Syntheseroute entwickelt, die es gestattet, OPPEs mit terminalen propargylischen Aziden zu synthetisieren. Die Synthese des sternförmigen Moleküls mit drei terminal angebrachten propargylischen Azid-Funktionen wird im Folgenden beschrieben.

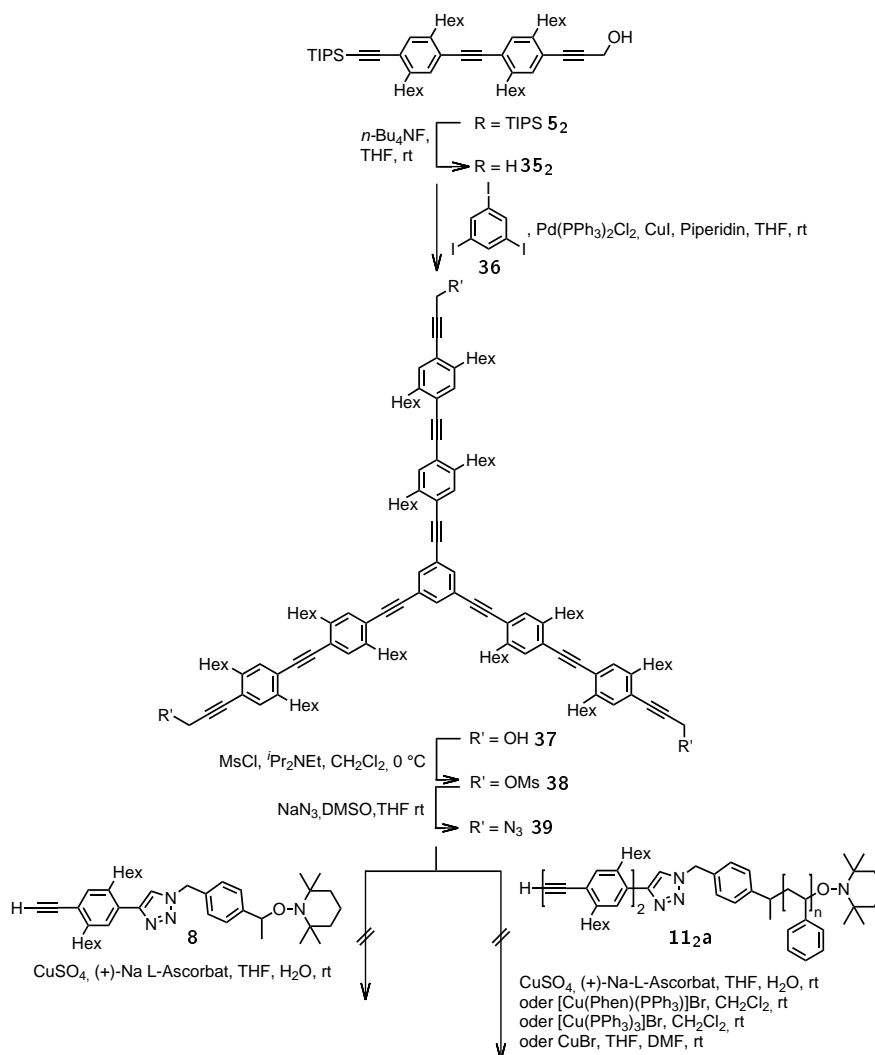


Abbildung 2.32: Synthese des sternförmigen Triazids **39**. Durch Pd/Cu-katalysierte Alkinyl-Aryl-Kupplung von Alkin **5₂** mit 1,3,5-Triiodbenzol (**36**) wurde das sternförmige Molekül **37** erhalten. Die Hydroxy-Funktionen des sternförmigen Molekül **37** wurden erst in Mesylat-Gruppen, dann in Azid-Gruppen überführt, wodurch das Triazid **39** erhalten wurde. Die Versuche ein sternförmiges Triknäuel-Blockcopolymer durch CuAAC-Reaktion des Triazids mit dem SK-Blockcopolymer **11_{2a}** sowie der Versuch einen sternförmigen Triinitiator durch CuAAC-Reaktion des Triazids mit dem Alkin-funktionalisierten NMP-Initiator **8** zu erhalten, scheiterten.

Das Triazid **39** wurde über eine mehrstufige Synthese erhalten. Ausgehend von 1,3,5-Triiodbenzol (**36**) und dem im Überschuss zugesetzten Alkin **35₂** wurde in einer Pd/Cu-katalysierten Alkinyl-Aryl-Kupplung in THF als Lösungsmittel und Piperidin als Base und Cosolvens der Trialkohol **37** dargestellt (Abb. 2.32). Der Trialkohol **37** wurde durch Säulenchromatographie isoliert. Das bei der Reaktion entstandene Glaser-Kupplungsprodukt des Alkins **35₂** und nicht umgesetztes Alkin **35₂** konnten, aufgrund der polaren Markierungen durch die HOM-Schutzgruppen, problemlos abgetrennt werden. Der Trialkohol **37** wurde, unter Berücksichtigung der Resultate, die bei der Überführung der Alkohol-Funktion in eine Mesylat-Funktion bei der Modellreaktion von Iodid **4₁** erzielt worden sind, in das Trimesy-

lat **38** überführt. Zum Abfangen der bei der Reaktion entstandenen HCl wurde in diesem Experiment *i*-Pr₂NEt eingesetzt. Das Produkt wurde durch Extraktion mit für den nächsten Schritt ausreichender Reinheit isoliert. Eine Verbindung, die durch Substitution des Mesylats durch *i*-Pr₂NEt entstanden ist, wurde nicht nachgewiesen, weshalb der Einsatz von *i*-Pr₂NEt für weitere Reaktionen dieses Typs empfohlen wird. Die von der Modellverbindung, Mesylat **33**, bekannte charakteristische Lage des Signals der propargylichen Protonen findet sich im ¹H-NMR-Spektrum für die propargylichen Protonen des Trimesylats **38** wieder, was die Überführung des Trialkohols **37** in das Trimesylat **38** belegt. Das Trimesylat **38** wurde in DMSO suspendiert und mit soviel THF versetzt, bis eine Lösung vorlag. Zu dieser Lösung wurden 4.5 Äquivalente Natriumazid gegeben. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurden Wasser und Diethylether zugegeben und das Triazid **39** durch Waschen der organischen Phase mit Wasser von DMSO befreit. Zum Entfernen weiterer Bestandteile wurde die erhaltene Substanz durch Kieselgel filtriert. Die propargylichen Protonen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum die für ein propargyliches Azid charakteristische Signallage, was das Vorliegen des Triazids **39** belegt. Im Vergleich zur Aufarbeitung des Azids **34**, stellte die Extraktion mit Diethylether zur Isolation des Triazids **39** kein Problem dar. Das Triazid **39** ist in Wasser vermutlich so schlecht löslich, dass es bereitwillig in die organische Phase übergeht, was sich in einer Ausbeute von 94 % widerspiegelt.

Durch CuAAC-Reaktion wurde versucht das SK-Blockcopolymer **11_{2a}** an das Triazid **39** zu binden. Dazu wurden das Triazid **39** und das SK-Blockcopolymer **11_{2a}** in Dichlormethan gelöst und Cu(PPh₃)₃Br bzw. Cu(Phen)(PPh₃)Br als Kupfer(I)-Quelle zugegeben. Alternativ wurden CuSO₄ und Natriumascorbat in THF und etwas Wasser sowie CuBr in THF oder DMF als Reaktionsbedingungen getestet. Eine Reaktion konnte in keinem Fall festgestellt werden. Möglicherweise lag das Ausbleiben einer Reaktion an den Polymeren. Waren diese in den genutzten Lösungsmitteln schlecht löslich, lagen die Polymere kollabiert vor und die zu adressierenden Alkynyl-Funktionen lagen möglicherweise im Inneren der Polymerknäuele und konnte dadurch mit dem Azid und dem Katalysator nicht in geeigneter Weise in Kontakt kommen. Um auszuschließen, dass das Ausbleiben der Reaktionen auf die Polymere zurückzuführen war, wurde versucht, den Alkynyl-funktionalisierten NMP-Initiator **8** an die Azid-Funktionen des Triazids **39** über CuAAC-Reaktion bei Raumtemperatur zu binden. Aus den oben beschriebenen Experimenten ist bekannt, dass ähnlich aufgebaute Alkine bereitwillig CuAAC-Reaktionen eingehen (Abb. 2.6). Das Triazid **39** und der Alkyn-funktionalisierte NMP-Initiator **8** wurden in THF gelöst. Durch Zugabe wässriger Lösungen von Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat wurde versucht, die Reaktion zu initiieren. Auch diese Reaktion schlug fehl. Ob eine höhere Reaktionstemperatur zu einer Reaktion geführt hätte, wurde nicht ausprobiert. Unter diesen Voraussetzungen wird das Ausbleiben der Reaktionen auf das Vorliegen der Azid-Gruppen in Propargylstellung zurückgeführt. Für

den Einsatz von Propargylaziden mit zwei Wasserstoff-Atomen als Substituenten neben der Azid-Gruppe am Propargyl-Kohlenstoffatom bei CuAAC-Reaktionen findet sich in der Literatur kein Beispiel. Generell sind nur wenige Beispiele^[129,132] bekannt, bei denen ein Propargylazid an einer CuAAC-Reaktion beteiligt war. Mit einer Ausnahme^[132] wurden in allen bekannten Beispielen^[129,132] Azide eingesetzt, die neben der Azid-Funktion in Propargylposition einen Alkylrest trugen. Die erwähnte Ausnahme beschreiben Tsukada *et al.*, die (2-Azidbut-3-in-1-yl)benzol als Baustein nutzten. Damit nur dessen Azid-Gruppe bei der CuAAC-Reaktion reagierte, wurde die Alkynyl-Funktion des Bausteins vor der CuAAC-Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl als Cobalt-Komplex geschützt.^[132] Vielleicht war der Einsatz dieser Schutzgruppe der Schlüssel zum Erfolg.

Da es nicht gelungen war unter Verwendung des Triazids **39** Triknäuel-Blockcopolymerere darzustellen, wurde von D. Kressmann, im Rahmen eines Forschungspraktikums unter meiner Anleitung, eine Alternative für die Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymeren gesucht. D. Kressmann hat eine Synthesestrategie zur Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymeren durch nukleophile Substitution des Chlorid-Ions des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** mit Polymer-Segmenten entwickelt. Die Strategie wurde anhand eines Stäbchen-förmigen Modellmoleküls entwickelt und auf die Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymeren übertragen. Hierfür wurde als funktionelle Gruppe auf Seite der sternförmigen Moleküle eine leicht deprotonierbare Alkohol-Funktion zur Ausbildung einer Ether-Bindung zwischen Polymerknäuel und dem sternförmigen Rückgrat verwendet.

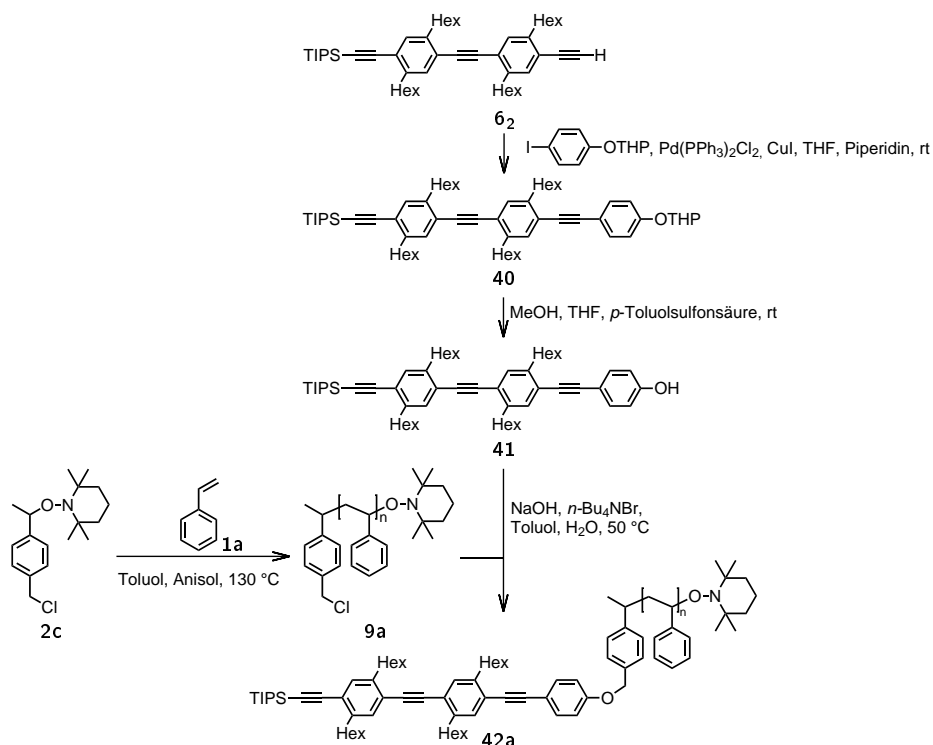


Abbildung 2.33: Synthese des stäbchenförmigen Arylalkohols **41** und Umsetzung zum SK-Blockcopolymer **42a** durch nukleophile Substitution des Chlorid-Ions des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** mit dem stäbchenförmigen Arylalkohol **41**.

Für die Modellreaktion wurde der Arylalkohol **41**, dessen Vorstufe **40** von C. Wölke zur Verfügung gestellt worden war, genutzt (Abb. 2.33). Der Arylalkohol **41** selbst ist ein aufwändig synthetisiertes Molekül, welcher aufgrund der durchgeführten Analytik, die zum Nachweis einer Reaktion von Arylalkohol **41** mit dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** durchgeführt wurde, eingesetzt worden ist. Es wurde experimentell bestimmt, dass der Arylalkohol **41** ultraviolettes Licht bis etwa 400 nm absorbiert, mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 350 nm, während das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** oberhalb von etwa 280 nm durchlässig für ultraviolettes Licht ist. Fand eine Reaktion statt, wurde ein Polymer gebildet, welches aufgrund seines Stäbchen-Segments in der Lage ist, UV-Licht bei 350 nm zu absorbieren. Wurde bei der GPC-Analyse bei dieser Wellenlänge festgestellt, dass ein UV-absorbierendes Polymer vorlag, belegte dies die Bildung des SK-Blockcopolymer **42a**.

Zusätzlich zur UV-Detektion bei 350 nm wurde bei der GPC-Analyse ein Chromatogramm bei 256 nm Detektionswellenlänge aufgenommen, wobei gerätebedingt zwei Messungen notwendig waren. Durch UV-Detektion bei der GPC-Analyse bei 256 nm wurden alle UV-absorbierenden Substanzen detektiert. Bei einer hohen Elutionszeit wurde der Arylalkohol **41** nachgewiesen, sofern dieser nicht quantitativ umgesetzt worden war. Separiert von diesem Signal wurden bei einer niedrigeren Elutionszeit das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** detektiert sowie das SK-Blockcopolymer **42a**, sofern dieses gebildet worden war.

Zwischen dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** und dem SK-Blockcopolymer **42a** konnte bei dieser Wellenlänge keine Unterscheidung gemacht werden, da beide Substanzen nahezu identische Elutionszeiten haben. Die zeitgleich zur UV-Detektion durchgeführte RI-Detektion zeigte alle Verbindungen an, wobei keine Unterscheidung zwischen dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** und SK-Blockcopolymer **42a** möglich war. Eine quantitative Aussage zum Reaktionsfortschritt durch die GPC-Analysen zu erhalten, z. B. durch Vergleich der Signalintensitäten von Arylalkohol **41** und SK-Blockcopolymer **42a**, war aufgrund unbekannter Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Da vor der GPC-Analyse die Probe nicht angesäuert wurde, besteht die Möglichkeit, dass das Alkoholat des Arylalkohols **41** vorlag und vermessen wurde. Wäre zuvor angesäuert worden, wäre mit Sicherheit der Arylalkohol **41** vermessen worden. Für die Extinktionskoeffizienten vom Alkoholat und dem SK-Blockcopolymer **42a** wird ein hoher Unterschied erwartet. Zwischen den Extinktionskoeffizienten von Arylalkohol **41** und SK-Blockcopolymer **42a** wird nur ein geringer Unterschied erwartet, da publizierte UV-Vis-Spektren^[73] von ähnlichen Verbindungen darauf hinweisen. Bei geringem Unterschied in den Extinktionskoeffizienten, könnten die Signalintensitäten einfach verglichen werden, um den Umsatz ohne größeren Fehler bestimmen zu können. Sollte es also von Interesse sein, quantitative Aussage zum Reaktionsfortschritt anhand der UV-Vis-Detektion machen zu wollen, empfiehlt es sich vor der GPC-Analyse anzusäuern.

Tabelle 2.3: Getestete Reaktionsbedingungen für die nukleophile Substitution des Arylalkohols **41** mit dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a**. Verhältnisse der molaren Äquivalente für die Einträge 1-4: Arylalkohol **41**/Chlormethyl-funktionalisiertes Polystyrol **9a**/Base/NaI 1/1.6/3/3. Verhältnisse der molaren Äquivalente für die Einträge 5-9: Arylalkohol **41**/Chlormethyl-funktionalisiertes Polystyrol **9a**/Base/Additiv 1/2.4/3/3. Wurden *n*-Bu₄NBr und [15]Krone-5 als Additiv eingesetzt, wurden die Äquivalente des Additivs auf 1 reduziert. Für die GPC-Analyse wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in THF aufgenommen und die Lösung durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert. "✓" zeigt, dass bei dem Experiment das SK-Blockcopolymer **42a** gebildet worden ist. Im Fall von NaOH/[15]Krone-5 (Eintrag 8) wurde eine Reaktion mit geringerem Umsatz des Arylalkohols **41** als bei den anderen Reaktionen mit erfolgreichem Umsatz, festgestellt. NaOH wurde in Form einer 5 M wässrigen Lösung eingesetzt.

Eintrag	Lösungsmittel	Base	Additiv	Temperatur	Zeit [d]	Umsatz
1	DMF	<i>i</i> Pr ₂ NEt	NaI	50 °C n. 24 h	5	-
2	DMF	NEt ₃	NaI	50 °C n. 24 h	5	-
3	Butanon	K ₂ CO ₃	NaI n. 24 h	rt	5	-
4	Aceton	K ₂ CO ₃	NaI n. 24 h	rt	5	-
5	DMF	K ₂ CO ₃		rt	4	✓
6	DMF	K ₂ CO ₃	NaI	50 °C	1	✓
7	Toluol	NaOH	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	50 °C	1	✓
8	Toluol	NaOH	[15]Krone-5	50 °C	1	(✓)
9	Cyclohexanon	K ₂ CO ₃		50 °C	1	-

Für eine Reaktion wurde ein Lösungsmittel benötigt, in dem das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** und der Arylalkohol **41** bzw. das Alkoholat des Arylalkohols **41** gut löslich sind und welches für nukleophile Substitutionsreaktionen geeignet ist. Eine Vielzahl an Reaktionsbedingungen wurden getestet (Tab. 2.3), allerdings sind einige Ergebnisse nur bedingt vergleichbar, da z. T. deutlich unterschiedliche Reaktionszeiten gewählt wurden. Da ein Phenolat bei der Substitution reaktiver ist, als ein Phenol, wurde zusätzlich eine Base zugesetzt, wobei sowohl Amin-Basen (Tab. 2.3, Einträge 1,2), als auch Carbonat (Tab. 2.3, Einträge 3-6,9) sowie Hydroxid (Tab. 2.3, Einträge 7,8) zum Einsatz kamen. Als Lösungsmittel wurde zunächst DMF genutzt. In DMF mit Kaliumcarbonat als Base fand eine Reaktion vom Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** mit dem Arylalkohol **41** statt (Tab. 2.3, Eintrag 6). Durch Zusatz von Natriumiodid sollte *in situ* aus der Chlorid-Funktion eine reaktivere Iodid-Funktion erzeugt und die Reaktion dadurch beschleunigt werden. Des Weiteren sollte das Erwärmen auf 50 °C die Reaktion beschleunigen. Auf noch höheres Erhitzen wurde verzichtet, da die Polymere ein Alkoxyamin als Endgruppe tragen, welches thermisch homolytisch gespalten werden kann. Dadurch würden Radikale entstehen, welche Nebenreaktionen eingehen würden. In einem ähnlichen Experiment wurde auf Zusatz von NaI (Tab. 2.3, Eintrag 5) und Erhitzen verzichtet. Auch bei diesem Experiment wurde eine Reaktion festgestellt, wobei ein geringfügig niedrigerer Umsatz erzielt wurde. Von Nachteil bei den zwei letztgenannten Experimente war die Verwendung von giftigem und schwer flüchtigen DMF als Lösungsmittel. Der hohe Siedepunkt des Lösungsmittels erschwert dessen Entfernung. Zwar ließ sich DMF extraktiv leicht entfernen, führte aber zur Produktion von viel Sonderabfall. Zur Vermeidung von unnötigem Abfall wurde nach weiteren Reaktionsbedingungen für die Umsetzung des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** und Arylalkohol **41** gesucht. Ideal ist ein Lösungsmittel das destillativ bei Raumtemperatur entfernt werden kann. Daher wurde versucht, die Reaktion in den leichter flüchtigen Lösungsmitteln Aceton (Tab. 2.3, Eintrag 4), Butanon (Tab. 2.3, Eintrag 3) und Cyclohexanon (Tab. 2.3, Eintrag 9) durchzuführen, wobei kein Umsatz festgestellt werden konnte. Auch wurde versucht, auf flüchtigere Basen in Form von Aminen zurückzugreifen, was zu keinem Erfolg führte (Tab. 2.3, Einträge 1,2). Eine Synthese wurde in Anlehnung an eine Vorschrift^[133] für niedermolekulare Verbindungen durchgeführt (Tab. 2.3, Eintrag 7). Dazu wurden das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** und der Arylalkohol **41** in Toluol gelöst vorgelegt. Als Base wurde eine 5 M wässrige Lösung von Natriumhydroxid eingesetzt. Da Natriumhydroxid in Toluol schlecht löslich ist, wurde mit *n*-Bu₄NBr ein Phasentransferkatalysator zugesetzt, der Hydroxid-Ionen in die unpolare Toluolphase brachte. Die Reaktion verlief schnell und es wurden unbedenklichere Chemikalien genutzt, weshalb diese Reaktionsführung favorisiert wurde. Als Alternative, um die Hydroxid-Ionen in die Toluol-Phase zu bekommen, wurde eine Reaktion mit dem Kronenether [15]Krone-5

(Tab. 2.3, Eintrag 8), welcher Natriumhydroxid in Toluol löslich machte, durchgeführt. Auch dies führte zu einer Reaktion, allerdings mit deutlich langsamerer Produktbildung im Vergleich zur Reaktion mit Phasentransferkatalysator.

Zur Analytik wurden, so wie zuvor beschrieben, GPC-Analysen durchgeführt. Die durch UV- und RI-Detektion erhaltenen GPC-Kurven einer Probe, welche zur Untersuchung der Reaktion vom Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** mit dem Arylalkohol **41** zum SK-Blockcopolymer **42a** unter Verwendung von wässriger NaOH-Lösung als Base und *n*-Bu₄NBr als Phasentransferkatalysator in Toluol als Lösungsmittel entnommen wurde, sind in Abb. 2.34a dargestellt. Der RI-Detektor zeigt das Vorliegen von Polymeren an. Bei der selben Elutionszeit, bei der der RI-Detektor ein Polymer anzeigt, wird durch UV-Detektion bei einer Detektionswellenlänge von 350 nm das Vorliegen eines bei dieser Wellenlänge absorbierenden Polymers angezeigt. Das Signal des UV-absorbierenden Polymers muss auf das gebildete SK-Blockcopolymer **42a** zurückzuführen sein. Bei dem Signal, welches dem SK-Blockcopolymer **42a** zugeordnet wird, kann es sich nicht um den eingesetzten Arylalkohol **41** handeln, da dessen Elutionszeit viel höher liegt und sich von der Elutionszeit des SK-Blockcopolymers **42a** signifikant unterscheidet. Interessant am Elugramm in Abb. 2.34a ist der geringfügige Versatz des Signals des UV-Detektors zu höheren Molmassen im Vergleich zum Signal des RI-Detektors, was ebenfalls durch die Substitution erklärt wird. Wurde das Stäbchen-Segment an das Polymerknäuel angebunden, führte dieses vermutlich zu einer Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens, was sich in einer geringeren Elutionszeit widerspiegelt. Der UV-Detektor detektierte nur das im Vergleich zum Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** schwerere SK-Blockcopolymer **42a**. Der RI-Detektor detektierte alle Polymere. Da das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** im Überschuss im Vergleich zum Arylalkohol **41** eingesetzt worden war, zeigt das Signal des RI-Detektors hauptsächlich das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** an, von dem vermutet wird, dass dessen hydrodynamisches Volumen geringer ist. Ein Versatz zwischen Signal des RI-Detektors und UV-Detektors ist die Folge (Abb. 8.1 und Abb. 8.2). Die Form des Signals, welches durch UV-Detektion erhalten wurde, ist fast identisch zum durch RI-Detektion erhaltenen Signal. Das belegt, dass die Länge der eingesetzten Polymerketten für die Reaktion irrelevant war. Im hier betrachteten Fall setzte sich das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** aus Polymeren mit Molmassen von ca. 1000-20000 g · mol⁻¹ zusammen und sowohl die leichten Ketten, als auch die schwereren Ketten haben reagiert.

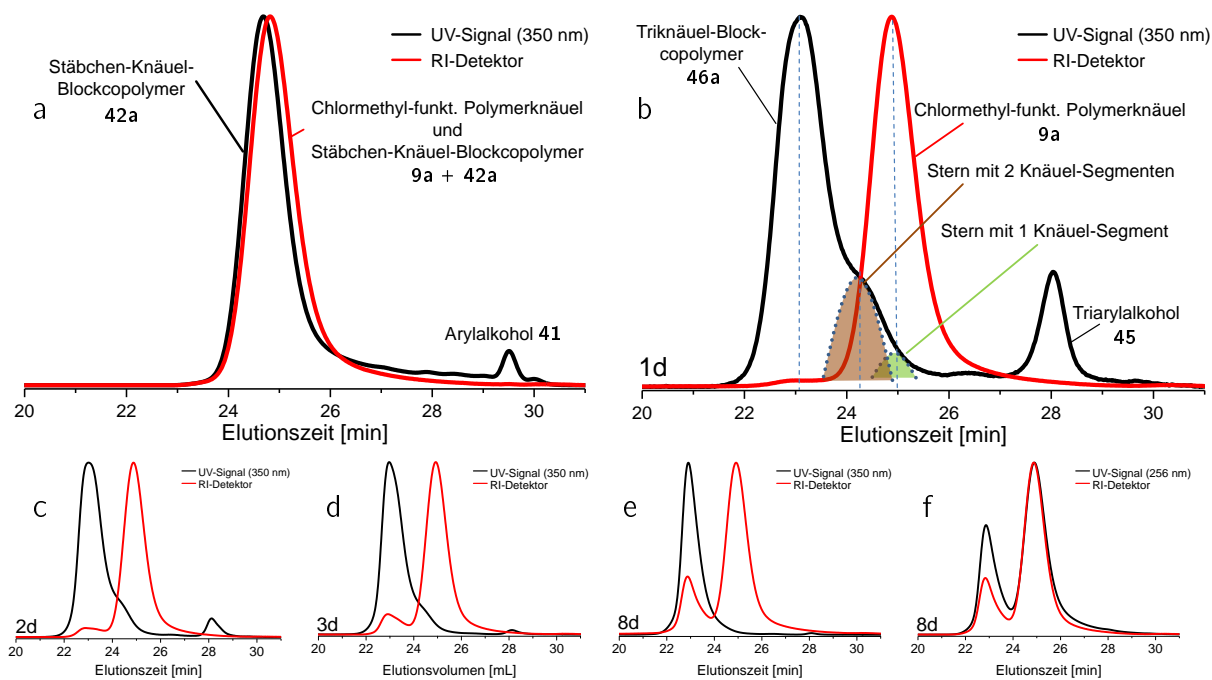


Abbildung 2.34: Normalisierte GPC-Elugramme. Die Reaktionszeit, sofern angegeben, ist unten links abgebildet. In rot ist stets das Signal der RI-Detektion abgebildet und in schwarz das Signal der UV-Detektion bei 350 nm (a-e) oder 256 nm (f). a) Elugramm einer Probe der Modellreaktion, bei der das Chlormethyl-funktionalisierte Polystyrol **9a** mit dem Arylalkohol **41** in Toluol/Wasser mit NaOH als Base und *n*-Bu₄NBr als Phasentransferkatalysator zur Reaktion gebracht wurde. Mittels RI-Detektor werden alle Polymer-Spezies nachgewiesen. Mittels UV-Detektor wird das bei 350 nm stark absorbierende Stäbchen-Segment nachgewiesen. Neben unverbrauchtem Arylalkohol **41**, welcher bei einer Elutionszeit von etwa 29.5 Minuten sichtbar ist, liegt ein bei 350 nm absorbierendes Polymer vor, welches nur durch die Substitutionsreaktion entstanden sein kann. b) Elugramm nach einem Tag Reaktionszeit zwischen dem Triarylalkohol **45** und dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** unter den oben genannten Reaktionsbedingungen. Durch die blauen gestrichelten Linien sind die Elutionszeiten hervorgehoben. Das einfache Polymerknäuel wird anhand des RI-Detektorsignals nachgewiesen, die Mono-, Di- und Triknäuel-Blockcopolymere werden anhand des UV-Detektors nachgewiesen. Zur Veranschaulichung wurden die Anteile an Mono- und Diknäuel-Blockcopolymere durch farbige Parabeln angedeutet. c)-e) weitere Elugramme zum Reaktionsfortschritt der Darstellung des Triknäuel-Blockcopolymers **46a** nach zwei Tagen, drei Tagen und acht Tagen Reaktionszeit. Der Triarylalkohol **45** war nach acht Tagen fast vollständig verbraucht. Das Signal, welches durch UV-Detektion bei 350 nm gemessen wurde, wird dem Triknäuel-Blockcopolymer **46a** zugeordnet. Es wird deutlich, dass das Triknäuel-Blockcopolymer **46a** bevorzugt gebildet wurde. Durch Vergleich von e) und f) wird belegt, dass durch Detektion bei 350 nm ausschließlich Moleküle mit sternförmigen Segmenten nachgewiesen werden.

Für die Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymeren wurde der sternförmige Triarylalkohol **45** benötigt. Dessen Vorstufe, der 2-Tetrahydropyranyl (THP)-geschützte Triarylalkohol **43**, wurde durch Alkynyl-Aryl-Kupplung von Triiodbenzol **36** mit dem Alkin **44** erhalten. Entfernung^[73] der THP-Schutzgruppe lieferte den Triarylalkohol **45** (Abb. 2.35).

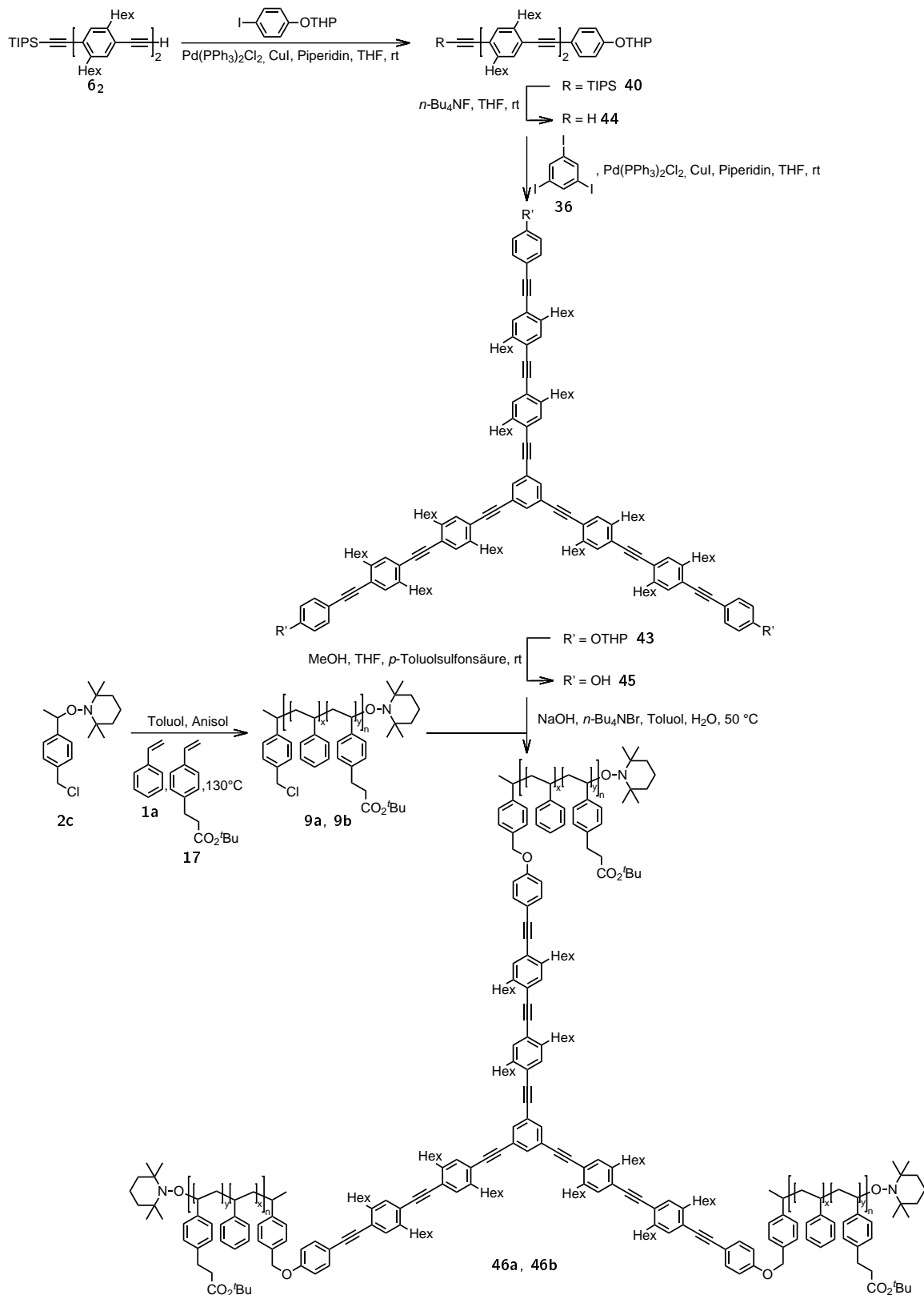


Abbildung 2.35: Synthese der sternförmigen Triknäuel-Blockcopolymeren **46a** ($y = 0$) und **46b** ($y \neq 0$) durch nukleophile Substitution des Chlorid-Ions der Chlormethyl-funktionalisierten Polymere **9a** ($y = 0$) und **9b** ($y \neq 0$) mit dem sternförmigen Triarylalkohol **45**. Der Triarylalkohol wurde durch Alkynyl-Aryl-Kupplung von Triiodbenzol **36** mit dem THP-geschützten Alkohol **40** und anschließender Entfernung der THP-Schutzgruppen erhalten.

Die für die Substitution gefundenen Reaktionsbedingungen wurden auf die Reaktion des Triarylalkohols **45** mit dem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** angewandt (Abb. 2.35). Ein Äquivalent des Triarylalkohols **45** wurde mit ca. 10 Äquivalenten des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** in Toluol gelöst und mit wässriger 5 M NaOH und *n*-Bu₄NBr als Phasentransferkatalysator versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C gerührt. Für die Verfolgung des Reaktionsfortschritts mittels GPC wurden Proben entnommen und das Lösungsmittel von den Proben im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in THF gelöst, durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert und die Lösung mittels GPC analysiert. Auf ein vorheriges Ansäuern, um die Alkohol-Funktionen zu protonieren, wurde verzichtet, da experimentell festgestellt wurde, dass ein vorheriges Ansäuern keinen Einfluss auf die Retentionszeiten der einzelnen Spezies nimmt.

Abb. 2.34b zeigt den Reaktionsfortschritt nach einem Tag Reaktionszeit. In rot ist das Signal des RI-Detektors abgebildet, welches vom Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** hervorgerufen wird. Das Peakmaximum liegt bei 24.9 min, was einer durchschnittlichen molaren Masse von etwa 10000 g · mol⁻¹ entspricht. Bei dieser Elutionszeit zeigt der UV-Detektor nur ein schwaches Signal, angedeutet durch die grün ausgefüllte Parabel. An dieser Stelle, geringfügig zu niedriger Elutionszeit verschoben, wird das Produkt erwartet, bei dem der Triarylalkohol **45** mit nur einem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** reagiert hat. Diese Verbindung kam in der Reaktionslösung kaum vor. Ein deutliches Signal, unterlegt mit einer braun ausgefüllten Parabel, zeigt der UV-Detektor bei 24.1 min, was einer mittleren Molmasse von etwa 18000 g · mol⁻¹ entspricht. Dass es sich bei diesem Signal um das Monoknäuel-Molekül handelt, scheint unwahrscheinlich, da das angebundene sternförmige Molekül in diesem Fall eine Änderung der Signallage um fast eine Minute verursachen müsste. Zusätzlich wäre die detektierte Molmasse um rund 6000 g · mol⁻¹ zu hoch. Stattdessen wird das Signal dem Molekül zugeordnet, bei dem zwei Polymer-Knäuel an das sternförmige Gerüst gebunden sind. Zu beachten ist, dass ohne passende Kalibration gemessen wurde, weshalb die angegebenen Molmassen vermutlich nicht korrekt sind und somit nur eine begrenzte Aussagekraft besitzen und nur der Vollständigkeit halber angegeben werden. Lediglich die Elutionszeiten sind aussagekräftig. Das intensivitätsstärkste Signal zeigt der UV-Detektor bei einer Elutionszeit von 23.1 min, was einer durchschnittlichen Molmasse von rund 33000 g · mol⁻¹ entspricht. Diese Molmasse passt zur erwarteten Molmasse des Triknäuel-Blockcopolymeres **46a**, weshalb das Signal dieser Verbindung zugeordnet wird. Der Reaktionsfortschritt wurde über einen Zeitraum von acht Tagen überwacht (Abb. 2.34c-e). Das Voranschreiten der Reaktion wurde anhand der Abnahme des Signals des Triarylalkohols **45** bei einer Elutionszeit von etwa 28 Minuten verfolgt. Nach acht Tagen Reaktionszeit war der Triarylalkohol **45** fast vollständig aufgebraucht, nachgewiesen durch UV-Detektion. Zu diesem Zeitpunkt zeigte auch das Signal des RI-Detektors das

Vorliegen des Triknäuel-Blockcopolymer **46a** an. Das Signal bei einer Elutionszeit von 23.1 min, welches hauptsächlich vom Triknäuel-Blockcopolymer **46a** und zu geringem Anteil vom Diknäuel-Blockcopolymer erzeugt wird, wurde mit fortschreitender Reaktionszeit schmaler und die Schulter zu höherer Elutionszeit verschwand. Dies bedeutet, dass das Diknäuel-Blockcopolymer zum Triknäuel-Blockcopolymer **46a** weiter reagierte, und somit das Signal des Diknäuel-Blockcopolymer das Signal des Triknäuel-Blockcopolymer **46a** nicht länger überlagerte. Den Chromatogrammen lässt sich entnehmen, dass das Signal des Triknäuel-Blockcopolymer **46a** etwas schmaler ist, als es das Signal des Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrols **9a** ist. Kurze und lange Polymerketten haben statistisch verteilt an das sternförmige Segment gebunden, wodurch der Beitrag sehr langer Ketten und der Beitrag sehr kurzer Ketten zur Breite des Signals heraus-gemittelt wurde. Die Anbindung der Polymer-Knäuel erfolgte also unabhängig von ihrer Länge.

Nach acht Tagen Reaktionszeit war der Triarylalkohol **45** fast vollständig aufgebraucht und trotz Angebot an ungebundenem Polymer entstand keine weitere Spezies, welche ein Signal bei einer niedrigeren Elutionszeit, als der Elutionszeit, die dem Triknäuel-Blockcopolymer **46a** zugeordnet wurde, hervorruft, was die oben getroffene Zuordnung untermauert. Würde ein solches Signal entstehen, müsste dieses durch das Triknäuel-Blockcopolymer entstehen, da es das Produkt der höchsten zu erwartenden molaren Masse darstellt.

Verwunderlich ist, dass die Reaktion schon zu frühen Zeitpunkten, als noch Triarylalkohol **45** vorlag, schon hauptsächlich zum Triknäuel-Blockcopolymer **46a** führte. Für ein frühes Stadium der Reaktion wurde erwartet, dass Monoknäuel-Blockcopolymer die dominante Spezies sind, gefolgt von den Diknäuel-Blockcopolymeren und den Triknäuel-Blockcopolymeren und dass die Mono- und Diknäuel-Blockcopolymer langsam zu Triknäuel-Blockcopolymeren abreagieren. Im vorliegenden Fall lagen, obwohl noch ein großes Angebot an Triarylalkohol **45** vorlag, mehr Triknäuel-Blockcopolymer, als Diknäuel- und Monoknäuel-Blockcopolymer vor. Wurde das Monoknäuel-Blockcopolymer gebildet, reagierte es schnell zum Diknäuel- und schließlich zum Triknäuel-Blockcopolymer, welches somit als Hauptprodukt gebildet wurde. Eine mögliche Erklärung könnte das Vorliegen von Polymer-Aggregaten sein, welche evtl. wegen der hohen Salzkonzentration im Toluol vorlagen. Reagierte der Triarylalkohol **45** mit einem Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrol **9a** zum Monoknäuel-Blockcopolymer und lagen Polymer-Aggregate vor, war das Produkt Teil eines Polymer-Aggregats. Dadurch waren die nächsten Chlormethyl-funktionalisierten Polystyrole **9a** in direkter Umgebung, was ein schnelles Weiter-reagieren des Monoknäuel-Blockcopolymer zum Diknäuel- und schließlich zum Triknäuel-Blockcopolymer ermöglichte.

Die Methode zur Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymeren durch nukleophile Substitution wurde angewandt, um die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymer **9b(20 %)** (\bar{P}_n

= 95), **9b(30 %)** ($\bar{P}_n = 103$), **9b(40 %)** ($\bar{P}_n = 148$), **9b(50 %)** ($\bar{P}_n = 128$) mit *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE an den sternförmigen Triarylalkohol **45** zu binden. Die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymere **9b** wurden durch Copolymerisation von Styrol (**1a**) mit 20 mol%, 30 mol%, 40 mol%, 50 mol% *tert*-Butylester-Monomer **17** in Toluol ausgehend vom Chlormethyl-funktionalisierten NMP-Initiator **2c** erhalten (GPC-Daten in Abb. 8.12, 8.11, 8.10 und 8.9). Als NMR-Sonde wurde Anisol zugesetzt. Die Polymere wurden durch Eintropfen der mit Dichlormethan verdünnten Reaktionslösungen in Methanol ausgefällt und durch Filtration isoliert, wobei mit zunehmendem Comonomer-Anteil, die Fällung immer schwieriger wurde. Bei einem Anteil von 40 % und 50 % funktionalisierten WHE fielen die Polymere nicht mehr als pulverartiger Feststoff aus. Stattdessen bildete sich eine klebrige Substanz, die den Rührkern umschloss. Zur Isolation dieser Verbindungen wurden die Rührkerne aus dem Methanol geholt und die Substanzen vom Rührkern gekratzt. Nach dem Trocknen erstarrten die Substanzen und lagen als harte, kompakte Feststoffe vor.

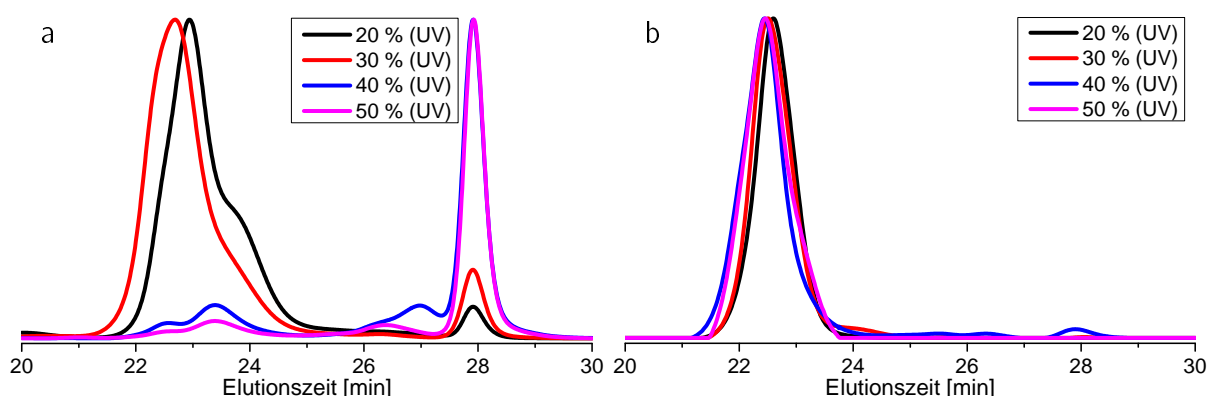


Abbildung 2.36: a) Größenausschlusschromatogramme von Proben der Reaktionen zur Darstellung der Triknäuel-Blockcopolymere **46b(20 %)**, **46b(30 %)**, **46b(40 %)** und **46b(50 %)**, nach 6 d Reaktionszeit. Die Detektion erfolgte durch UV-Detektion bei 350 nm. Je höher der Anteil an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE in den Knäuel-Segmenten der Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeren **9b** war, desto langsamer reagierten die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymere **9b** und der sternförmige Triarylalkohol **45**. b) Größenausschlusschromatogramme der durch präparative GPC erhaltenen Triknäuel-Blockcopolymere **46b(20 %)**, **46b(30 %)**, **46b(40 %)** und **46b(50 %)**.

Die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymere **9b(20 %)**, **9b(30 %)**, **9b(40 %)**, **9b(50 %)** wurden mit dem Triarylalkohol **45** in Toluol und wässriger 5 M NaOH mit *n*-Bu₄NBr zur Reaktion gebracht und die Reaktionen mittels GPC verfolgt. Je höher der Anteil an *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE im Copolymer war, desto langsamer war die Reaktion, was anhand des durch UV-Absorption detektierten Signals des Triarylalkohols **45** besonders deutlich wird (Abb. 2.36a). Der Triarylalkohol **45** wurde im Fall des Copolymers **9b(20 %)** mit geringem Comonomeranteil vergleichsweise schnell umgesetzt und die Reaktion führte bevorzugt zu dem Triknäuel-Blockcopolymer **46b(20 %)**. Im Fall

der Chlormethyl-funktionalisierten Copolymere **9b(30 %)**, **9b(40 %)** und **9b(50 %)** mit hohem Comonomeranteil verlief die Reaktion sehr langsam. Selbst nach 20 Tagen Reaktionszeit ist der Triarylalkohol **45** kaum abgebaut worden. Auch die Produktverteilung, im Vergleich zum Triknäuel-Blockcopolymer **46a** mit Knäuel aus reinem Polystyrol, änderte sich. Anstelle der Triknäuel-Blockcopolymeren sind laut UV-Detektion nun Monoknäuel-Blockcopolymeren die dominanten Polymerspezies, gefolgt von Diknäuel-Blockcopolymeren und wenig Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(30 %)**, **46b(40 %)** und **46b(50 %)**. Nach 20 Tagen Reaktionszeit wurden die flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand in THF gelöst und die Polymerlösungen durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert. Aus den erhaltenen Lösungen wurde durch präparative GPC jeweils etwas Substanz der Triknäuel-Blockcopolymeren **46b** isoliert (Abb. 2.36b).

Bei den basischen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Triknäuel-Blockcopolymeren hätte es zu Esterspaltungen an den *tert*-Butylester-Einheiten kommen können, auch wenn *tert*-Butylester im basischen im Vergleich zu anderen Estern relativ stabil sind.^[76] Wenn Hydrolyse stattgefunden hat, wäre das Produkt ein Carboxylat. Würde ein Triknäuel-Blockcopolymer erhalten werden, welches Carboxylate enthält, würde das Vorliegen der funktionellen Gruppen auf die Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden vermutlich keinen Einfluss haben. Von KSK-Blockcopolymeren mit Carbonsäure-funktionalisierten Knäuel-Segmenten ist bekannt, dass es bezüglich der Bindung der Moleküle an GNP-Oberflächen keinen Unterschied macht, ob ein Ester-funktionalisiertes Copolymer oder ein Carboxylat-funktionalisiertes Copolymer genutzt wird.

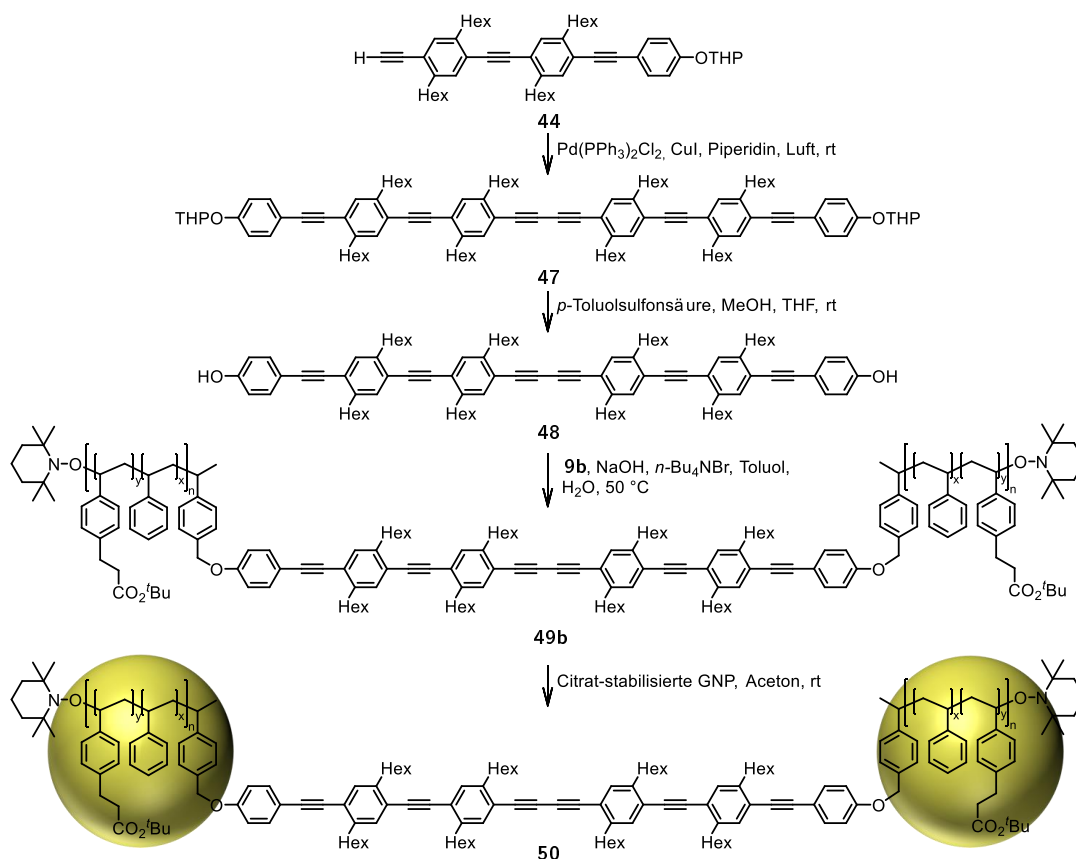


Abbildung 2.37: Synthese des stäbchenförmigen THP-geschützten Diarylalkohols **47** durch oxidative Dimerisierung des Alkins **44**. Durch Entfernung der THP-Schutzgruppe wurde der Diarylalkohol **48** erhalten, welcher in nukleophilen Substitutionen mit den Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeren **9b(20 %)** und **9b(50 %)** zu den KSK-Blockcopolymeren **49b(20 %)** und **49b(50 %)** umgesetzt wurde. Durch Reaktion mit Citrat-stabilisierten GNP wurden Dispersionen erhalten, die KSK-Blockcopolymer-vermittelte GNP-Dimere **50** enthielten.

Um ein Referenzmaterial für die GPC-Analysen der Triknäuel-Blockcopolymeren **46a** und **46b** zu haben, wurden die KSK-Blockcopolymeren **49b(20 %)** und **49b(50 %)** durch Substitutionsreaktion synthetisiert. Dazu wurden die Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeren **9b(20 %)** ($\bar{P}_n = 95$) und **9b(50 %)** ($\bar{P}_n = 128$) genutzt, welche schon bei der Darstellung der Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(20 %)** und **46b(50 %)** zum Einsatz kamen.

In Anlehnung an eine Vorschrift^[73] wurde der Grundbaustein für das Stäbchen-Segment der KSK-Blockcopolymeren durch mehrstufige Synthese in Form des THP-geschützten Arylalkohols **44** erhalten, welcher durch Alkin-Dimerisierung zum THP-geschützten Diarylalkohol **47**^[73] umgesetzt wurde. Die Acetal-basierten THP-Schutzgruppen des THP-geschützten Diarylalkohols **47** wurden nach Vorschrift durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure entfernt und der Diarylalkohol **48**^[73] dargestellt. Durch Reaktion des Diarylalkohols **48** mit den Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeren **9b(20 %)** und **9b(50 %)** wurden die KSK-Blockcopolymeren **50b(20 %)** und **50b(50 %)** erhalten (Abb. 2.37).

Für die GPC-Analyse wurden die Copolymere in THF gelöst und die Lösungen mittels GPC analysiert. Verglichen werden im Folgenden das GPC-Eluogramm des Triknäuel-Blockcopolymeres **46b(20 %)** mit dem GPC-Eluogramm des KSK-Blockcopolymeres **49b(20 %)**, wobei jeweils das durch UV-Detektion erhaltene Eluogramm beschrieben wird. Zu beachten ist, dass ohne passende Kalibration gemessen worden ist, weshalb die Molmassen, die den Elutionszeiten zugeordnet werden, nur der Vollständigkeit halber angegeben werden und ungenau sein können. Belastbarer ist der Vergleich der Lage des Peakmaximums in dem GPC-Eluogramm des Triknäuel-Blockcopolymeres **46b(20 %)** mit der Lage des Peakmaximums in dem GPC-Eluogramm des KSK-Blockcopolymeres **49b(20 %)**. Das Eluogramm des KSK-Blockcopolymeres **49b(20 %)** zeigt ein Signal mit einem Maximum bei ca. 23.3 Minuten. Ein weiteres Maximum bei niedrigeren Elutionszeiten wird nicht detektiert, weshalb das Signal bei ca. 23.3 Minuten dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** zugeordnet wird, da es das Produkt mit der höchsten erwarteten Molmasse und somit der niedrigsten Elutionszeit darstellt. Die Molmasse am Peakmaximum (M_P) entspricht bei einer Elutionszeit von 23.3 Minuten $29000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und entspricht der erwarteten Molmasse des KSK-Blockcopolymeres **49b(20 %)**. Dessen Molmasse setzt sich aus der Molmasse des Stäbchen-Segments, welche ca. $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt und zweimal der Molmasse des Chlormethyl-funktionalisierten Copolymeres **9b(20 %)**, welche durch UV-Detektion mit $13900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt worden ist, zusammen. Das GPC-Eluogramm des Triknäuel-Blockcopolymeres **46b(20 %)** zeigt ein Signal mit einem Peakmaximum bei 22.9 min. Bei niedrigeren Elutionszeiten wird kein weiteres Maximum detektiert, weshalb das Signal bei ca. 22.9 Minuten dem Triknäuel-Blockcopolymer **46b(20 %)** zugeordnet wird, dem Produkt mit der höchsten erwarteten Molmasse und somit der niedrigsten Elutionszeit. Die M_P entspricht bei dieser Elutionszeit einer Molmasse von $36500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese ist zwar niedriger als die erwartete Molmasse des Triknäuel-Blockcopolymeres, welche ca. $43500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt, was aber darauf zurückgeführt wird, dass ohne passende Kalibration gemessen wurde. Die genannten Daten und der Unterschied der Elutionszeiten von 40 Sekunden belegen, dass die Signale, welche in den jeweiligen Spektren den Triknäuel-Blockcopolymeren **46** und den KSK-Blockcopolymeren **49b** detektiert wurden, den jeweiligen Spezies korrekt zugeordnet wurden.

Allgemein lässt sich festhalten, dass mit der Methode zur Darstellung der Triknäuel-Blockcopolymere **46** und KSK-Blockcopolymere **49b** durch Substitution ein guter, wenn auch optimierungsbedürftiger Weg erarbeitet worden ist, der solche Verbindungen zugänglich macht. Die Synthese der Stäbchen-Segmente^[73,74,77] ist gut ausgearbeitet und funktioniert zuverlässig, ebenso wie die Synthese der Knäuel-Segmente durch NMP. Von Nachteil sind die basischen Bedingungen bei der Verknüpfung von Stäbchen- und Knäuel-

Segment, was die Anwesenheit basenlabiler Gruppen in den Molekülen ausschließt. Ein Ausweg, um basenlabile Segmente zu verknüpfen, könnte über Kondensationsreaktionen, wie z. B. Esterbildung, verlaufen. Die Darstellung durch Esterbildung setzt allerdings eine Carbonsäure-Funktion voraus, entweder am Knäuel-Segment oder am sternförmigen Segment. Im letztgenannten Fall könnten die Chlormethyl-funktionalisierten (Co)Polymere genutzt werden. Eine weitere Alternative, um sternförmige Blockcopolymere darzustellen, wäre die Synthese eines Triinitiators und Polymerisation ausgehend von diesem. Dieser Weg wurde nicht verfolgt. Durch Nebenreaktionen während der radikalischen Polymerisation, insbesondere Radikal-Dimerisierung, die besonders zu Beginn der NMP stattfindet, wäre eine hohe Bandbreite an möglichen Produkten entstanden. Die Auftrennung dieses Rohmaterials durch GPC wäre deutlich aufwändiger, da das gewünschte Produkt nicht als erste Fraktion eluiert werden würde, sondern vermutlich Radikal-Dimerisierungsprodukte zweier Triinitiatoren, welche an ihren verbliebenen vier Armen polymerisierten. Ferner wäre es kaum möglich aus den eluierten Fraktionen diejenige herauszufiltern, welche das Triknäuel-Blockcopolymer enthält, da über die Molmassen bzw. Elutionszeiten keine Aussagen über die Strukturen der Verbindungen, welche in den Fraktionen enthaltenen sind, gemacht werden können.

Darstellung von Triknäuel-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Trimeren

Die Triknäuel-Blockcopolymere **46b(20 %)**, **46b(30 %)**, **46b(40 %)**, **46b(50 %)** wurden genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen. Dazu wurden die Triknäuel-Blockcopolymere in Aceton gelöst und mit durch Zentrifugation aufkonzentrierten wässrigen Dispersionen Citrat-stabilsierter GNP versetzt. Aus den Polymer-haltigen Dispersionen wurde nach ca. 90 Minuten Reaktionszeit jeweils eine Probe für TEM-Analysen entnommen.

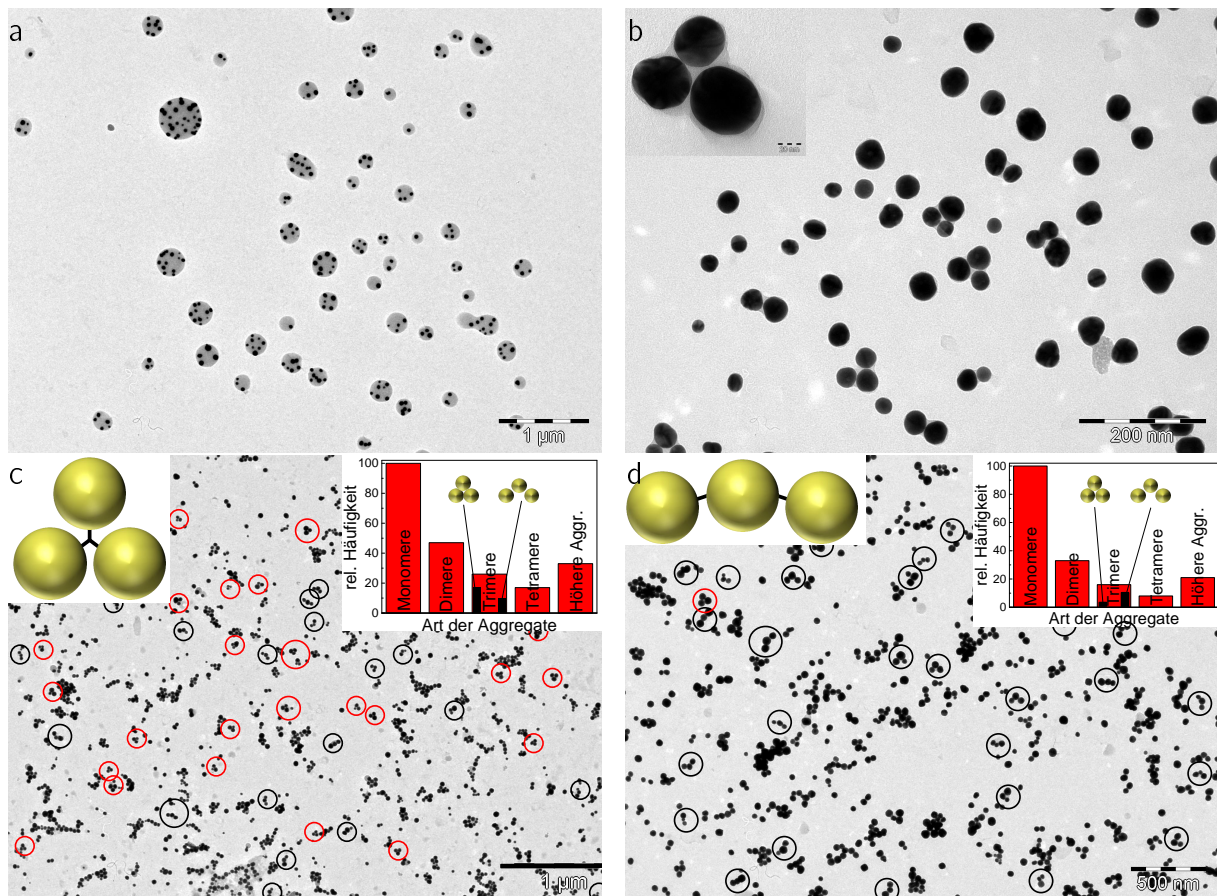


Abbildung 2.38: TEM-Aufnahmen. a) Repräsentative Abbildung für die GNP-Polymer-Hybride, welche mit den Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(20 %)**, **46b(30 %)** und **46b(50 %)** erhalten wurden. Das zugrunde liegende Polymer ist das Triknäuel-Blockcopolymer **46b(20 %)**. b) Abbildung von GNP-Aggregaten mit höherer Vergrößerung und Zoom von einem GNP-Trimer, welche durch in Kontakt bringen von Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** mit Citrat-stabilisierten GNP erhalten worden sind und c) zeigt einen Überblick zur Zusammensetzung der mittels Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** an GNP-Trimern angereicherten Dispersion. Für das Histogramm wurden 528 Aggregate erfasst. d) Überblick über die Zusammensetzung der Dispersion, welche durch in Kontakt bringen des KSK-Blockcopolymeres **49b(20 %)** mit GNP erhalten worden ist. Für das Histogramm wurden 2518 Aggregate erfasst. Zum Vergleich sind in Abbildung c und d die GNP-Trimere hervorgehoben (rot - triangulär, schwarz - offenkettig) und die bevorzugte Struktur skizziert. Wird das Triknäuel-Blockcopolymer eingesetzt, liegen die Trimere gehäuft in triangulärer Struktur vor, werden die KSK-Blockcopolymer eingesetzt, liegen die drei GNP bevorzugt aneinandergereiht vor.

Der Einsatz der Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(20 %)**, **46b(30 %)** und **46b(50 %)** führte zu Polymer-Aggregaten mit eingelagerten GNP. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wurden weitere Proben entnommen und mittels TEM untersucht, wobei keine Änderung festgestellt werden konnte. Es lagen nach wie vor Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP vor. Die Polymere sind in Aceton vermutlich unzureichend löslich und lagen schon im Lösungsmittel in Form von Polymer-Aggregaten vor, in denen sich die Partikel einlagerten. Anders sieht das Ergebnis für das Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** aus. Es lagen

dünn befilmte Partikel vor, die z. T. in Form von Überstrukturen wie Dimere und Trimere vorlagen. Die statistische Auswertung zeigt, dass im Fall des Triknäuel-Blockcopolymers **46b(40 %)** auf 100 Einzelpartikel, welche die dominante Spezies waren, 47 GNP-Dimere und 26 GNP-Trimere kamen.

Die KSK-Blockcopolymere **49b(20 %)** und **49b(50 %)** wurden genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen, welche als Referenzproben für Vergleiche zu den Experimenten mit den Triknäuel-Blockcopolymeren **46b** dienten. Dabei war das Ziel die Darstellung von KSK-Blockcopolymer **49b** vermittelten GNP-Aggregaten mit dünnen Polymerfilmen. Darunter waren neben GNP-Dimeren insbesondere GNP-Trimere und deren Struktur von Interesse. Die KSK-Blockcopolymere **49b(20 %)** und **49b(50 %)** wurden in Aceton gelöst mit durch Zentrifugation aufkonzentrierten wässrigen Dispersionen Citrat-stabilsierter Partikel versetzt. Nach 75 Minuten Reaktionszeit wurden Proben entnommen und mittels TEM untersucht. Mit dem KSK-Blockcopolymer **49b(50 %)** wurden in Polymer-Aggregaten eingelagerte GNP nachgewiesen sowie GNP, die nicht mit dem Polymer überzogen waren. Das KSK-Blockcopolymer **49b(50 %)** führte nicht zu Polymer-verbrückten GNP-Dimeren. Die Ergebnisse, welche mit dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** erzielt wurden, ähneln den bereits bekannten Ergebnissen, welche mit den KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** erzielt wurden (Abb. 2.18). Die Partikel trugen eine dünne Hülle aus organischem Material und wurden durch das KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** zu Dimeren und auch zu Trimeren etc. angeordnet. Die statistische Auswertung der Zusammensetzung der GNP-Dispersion, welche unter Verwendung des KSK-Blockcopolymers **49b(20 %)** mit einem \bar{P}_n von 95 je Knäuel-Segment zur Anordnung der GNP erhalten worden war, zeigt, dass auf 100 Einzelpartikel 33 Dimere und 16 Trimere kamen. Zum Vergleich, im Fall, bei dem das KSK-Blockcopolymer **12b(20 %)** mit einem \bar{P}_n von 103 je Knäuel-Segment zur Anordnung der GNP genutzt wurde, ergab die statistische Auswertung, dass auf 100 Einzelpartikel 23 Dimere und 16 Trimere kamen.

Das Ziel der zuvor vorgestellten Experimente war es, einen Beleg zu finden, der bestätigt, dass die Struktur der GNP-Dimere auf die Form der Blockcopolymere zurückzuführen ist. Dies wird durch statistische Auswertung und Vergleich der Zusammensetzungen der Dispersionen, die mit dem Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** und dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** erhalten wurden, erbracht. Verbindet ein Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** GNP zu einem Trimer, wurde eine Struktur erwartet, bei der jedes der Partikel sich in direkter Nachbarschaft zu den zwei anderen Partikeln eines Trimers befindet, also eine trianguläre Struktur. Erwartungsgemäß entsteht diese Struktur, wenn jedes Polymerknäuel des Triknäuel-Blockcopolymers jeweils ein GNP bindet, wobei die Partikel durch das sternförmige mittlere Segment des Triknäuel-Blockcopolymers in ihrer Anordnung fixiert werden (Skizze in Abb. 2.38c). Ein KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** ist für die

gezielte Darstellung von GNP-Trimeren mit triangulärer Anordnung nicht geeignet. Somit werden für Trimere, die in der Dispersion vorlagen, welche mit dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** erhalten wurde, trianguläre Anordnungen nur als Ausnahme erwartet.

Die statistische Auswertung der Zusammensetzung der Dispersion, die mit Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** erhalten wurde, zeigt, dass auf 100 Einzelpartikel, welche die dominante Spezies waren 47 GNP-Dimere und 26 GNP-Trimere kamen. Zum Vergleich wird die statistische Auswertung der Zusammensetzung der Dispersion, die mit dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** erhalten worden ist, herangezogen. Diese Dispersion setzte sich je 100 Einzelpartikel aus 33 GNP-Dimeren und nur 16 GNP-Trimeren zusammen. Eine Häufung der Anzahl an GNP-Trimeren, wenn das Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** genutzt wurde, im Vergleich zum Anteil an GNP-Trimeren in einer Dispersion, wenn das KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** genutzt wurde, konnte somit festgestellt werden. Bei den statistischen Auswertungen wurde auf die Strukturen der Trimere besonderes Augenmerk gelegt. Es wurde zwischen den Strukturen der GNP-Trimeren mit triangulärer Anordnung und Trimeren mit anderer Struktur differenziert (Abb. 2.38c und d - Histogramme). Die GNP-Trimere in der Dispersion, die unter Verwendung des Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** erhalten worden war, lagen 61 % der Trimere in triangulärer Anordnung vor und 39 % in anderen Anordnungen. Zum Vergleich wurden die Trimere in der Dispersion, die mit dem KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** erhalten wurde, hinsichtlich ihrer Struktur ausgezählt. In diesem Fall lagen nur 23 % der Trimere in triangulärer Anordnung vor. Die meisten GNP, die ein Trimer bildeten, lagen aneinandergereiht vor (Skizze in Abb. 2.38d). Diese Struktur ist anders, als die trianguläre Struktur der Triknäuel-Blockcopolymer-vermittelten Trimere (Abb. 2.38b und c) und kam vermutlich dadurch zustande, dass zwei KSK-Blockcopolymer **49b(20 %)** mit einem Knäuel-Segment an ein Partikel gebunden haben und über ihr zweites Knäuel-Segment jeweils an ein weiteres Partikel gebunden haben. Der Vergleich dieser Trimer-Strukturen bekräftigt die Aussage, dass die Anordnung der GNP durch die molekulare Struktur der KSK-Blockcopolymer und Triknäuel-Blockcopolymer beeinflusst wird und insbesondere auf die Form des Stäbchen-Segments bzw. auf die Struktur des sternförmigen Gerüsts zurückzuführen ist. Das Vorliegen der Trimere mit dieser Struktur ist ein indirekter Beweis für die verbrückende Wirkung der Blockcopolymer und dass die Anordnung der GNP durch die molekulare Struktur der verbrückend wirkenden Moleküle beeinflusst wird.

2.1.6.3 Lamellenschnitt eines großen Polymeraggregats mit eingelagerten GNP zur Untersuchung der Partikelverteilung

Wie häufig beschrieben, wurden in vielen Experimenten Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP nachgewiesen. Allein anhand von TEM-Aufnahmen kann zur Einbettung und

Verteilung der GNP keine Aussage getroffen werden, weshalb im Rahmen der Masterarbeit die folgenden Experimente begonnen und im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossen wurden. Zur ergänzenden Strukturaufklärung wurden Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Untersuchungen mit einer Ionenfeinstrahlanlage (*Focused Ion Beam*-Mikroskop - FIB) durchgeführt. Für die beschriebenen Experimente wurde das durch ATRP synthetisierte SK-Blockcopolymer **51b(10 %)** mit einem \bar{P}_n von 78 genutzt, um GNP-Polymer-Hybride darzustellen. Von der erhaltenen Dispersion wurde eine Probe auf ein TEM-Kupfergitter mit Kohlenstofffilm aufgetragen. Eine AFM-Aufnahme eines Polymer-Aggregats mit eingelagerten GNP bestätigte dadurch, dass keine sphärischen Objekte auf der Oberfläche des Polymer-Aggregats nachgewiesen werden konnten, dass keine GNP auf der Oberfläche vorlagen.^[18] Ob die Partikel wirklich eingelagert waren, konnte aus diesem Experiment nicht abgeleitet werden. Dazu wurde von K. Rott in einer FIB ein solches GNP-Polymer-Hybrid untersucht. Dazu wurde ein GNP-Polymer-Hybrid, aufgebracht auf einem TEM-Gitter, gewählt, welches auf einem stabilen Bestandteil des TEM-Gitters lag. Dieser Ort war auf dem Kohlenstofffilm des TEM-Gitters, unter dem direkt das Kupfergitter lag. Der Kohlenstofffilm des TEM-Gitters ohne stabilen Untergrund wäre für dieses Experiment zu instabil gewesen. Der Polymertropfen wurde mit einer Palladium-Schutzschicht überzogen und ein Manipulator angebracht, welcher die Probe im Zuge des Experiments festhielt. Mit einem hart fokussierten Ionenstrahl wurde nun eine sehr dünne Schicht aus der Mitte des geschützten Polymertropfens herausgeschnitten. Die Schnittfläche des ausgeschnittenen Stücks wurde durch den angebrachten Manipulator orthogonal zum Primärstrahl der FIB ausgerichtet (Abb. 2.39). Dadurch war es möglich, das GNP-Polymer-Aggregat nicht nur von oben, wie mit gewöhnlicher TEM-Messung, zu untersuchen, sondern auch von der Seite. Die erhaltenen FIB-Bilder dieser Probe zeigen, dass die Partikel in den Polymer-Aggregaten eingelagert vorlagen. Das FIB-Bild rechts in Abb. 2.39 zeigt, dass GNP in der Polymermatrix nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern gehäuft in der Nähe zur Oberfläche der Polymer-Aggregate vorlagen.

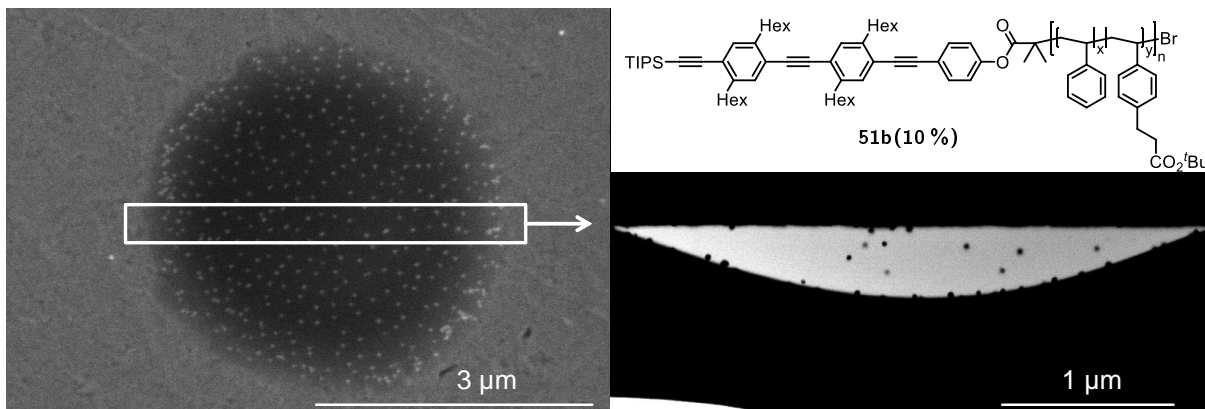


Abbildung 2.39: Links: FIB-Bild eines Polymer-Aggregats mit eingebetteten GNP. In weiß ist der Bereich skizziert, welcher aus dem Polymer-Aggregat herausgeschnitten worden ist. Oben rechts ist das zugrunde liegende Polymer **51b(10 %)** abgebildet. Es trägt 10 % *tert*-Butylesterfunktionalisierte WHE und hat einen \overline{P}_n von 78. Rechts: Ein Blick durch das herausgeschnittene Stück, wobei die Schnittfläche senkrecht zum Primärstrahl ausgerichtet war, wodurch das Polymer-Aggregat von der Seite untersucht werden konnte. Die GNP sind in das Polymer-Aggregat ungleichmäßig eingelagert und befinden sich gehäuft in der Nähe zur Oberfläche des Polymer-Aggregats.

2.1.7 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Aufbau der GNP-Polymer-Hybriden

Für die vorgestellten Ergebnisse wird eine Zusammenfassung gegeben und ein Modell für den Aufbau der GNP-Polymer-Hybride und für die Strukturen der KSK-Blockcopolymer-verbrückten GNP-Dimere entwickelt (Abb. 2.40). Alle Resultate sprechen dafür, dass die Anordnungen der GNP auf der Struktur der KSK-Blockcopolymeren beruht.

Bei der Darstellung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren kommt jedem Segment der KSK-Blockcopolymeren eine Aufgabe zu. Funktionalisierte Knäuel-Segmente fungieren als polydentate Liganden und können an GNP-Oberflächen binden, wobei sich im Hinblick auf die gezielte Anordnung von Citrat-stabilisierten GNP allein die Copolymeren, die aus Styrol (**1a**) und *tert*-Butylester-Monomer **17** aufgebaut sind, als geeignet herausstellten. Darunter insbesondere die KSK-Blockcopolymeren **12₂b(20 %)** und **12₄b(50 %)**. Die funktionellen Gruppen der Polymerknäuel imitieren die funktionellen Gruppen des Stabilisators Citrat und sind vermutlich dadurch in der Lage, den auf den GNP-Oberflächen befindlichen Stabilisator partiell zu ersetzen. Dies kann bedeuten, dass einzelne bis hin zu allen Carboxylat-Funktionen des Citrats von der Partikel-Oberfläche verdrängt werden. Durch entropische Stabilisierung der Partikel übernehmen die angebotenen Polymere im Zuge der Verdrängung des Citrats dessen Funktion als Stabilisator. Würden die Polymere keine stabilisierende Wirkung auf die Partikel haben, müssten die Dispersionen bei Zugabe der Polymere instabil werden, was das Ausfallen der Partikel zur Folge gehabt hätte, was im Fall der *tert*-Butylester-funktionalisierten Copolymeren nie festgestellt wurde.

Ein KSK-Blockcopolymer trägt zwei Knäuel, die separat an GNP binden können. Die Dimer-Bildung erfolgt, wenn die Knäuel-Segmente getrennt an unterschiedliche GNP anbinden. Das Stäbchen-Segment separiert die Knäuel-Segmente, welche an GNP binden, wodurch es auch für die Separation der GNP innerhalb eines KSK-Blockcopolymer-verbrückten GNP-Aggregats verantwortlich ist. Das Stäbchen-Segment selbst interagiert mit den GNP vermutlich nicht. Dass sich die Stäbchen-Segmente zwischen den GNP eines GNP-Dimers befinden, wird aus den Ergebnissen abgeleitet, welche im Zusammenhang mit den KSK-Blockcopolymeren **12_mb** und Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** erzielt worden sind. Wie zuvor beschrieben, führte der Einsatz von ausgewählten KSK-Blockcopolymeren **12_mb** zur Ausbildung von GNP-Dimeren. Wurde das Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)** für die Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden eingesetzt, wurden gehäuft GNP-Trimere mit triangulärer Anordnung nachgewiesen, so wie es das sternförmige Segment des Triknäuel-Blockcopolymeres **46b(40 %)** vorgab. Die Häufung der triangulär angeordneten GNP-Trimere untermauert die Aussage, dass die Struktur der verbrückend wirkenden Moleküle die Struktur der GNP-Aggregate vorgibt.

Im Fall der KSK-Blockcopolymeren **12_mb** führt einerseits das KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** mit einem kurzen Stäbchen-Segment und andererseits das KSK-Blockcopolymer **12₄b(50 %)** mit einem langen Stäbchen-Segment zu KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren. In beiden Fällen beträgt der mittlere Abstand zwischen den Partikeln, die ein Dimer bilden, 2.0 nm. Dieser Befund spricht dafür, dass die Stäbchen-Segmente nicht orthogonal zu den Tangenten der Partikel-Oberflächen stehen. Aufgrund konformativ unbeschränkter Bindungen zwischen dem Stäbchen-Segment und den Knäuel-Segmenten der KSK-Blockcopolymeren, gibt es keinen bevorzugten Anstellwinkel, in dem die Stäbchen-Segmente zu den Tangenten der Partikel-Oberflächen stehen. Die beliebigen Anstellwinkel erklären, warum sich die Abstände zwischen den Partikeln nicht ändern müssen, wenn KSK-Blockcopolymeren mit unterschiedlich langen Stäbchen-Segmenten eingesetzt werden. Da das Stäbchen-Segment nicht gezwungen ist sich von der Partikel-Oberfläche weg zu orientieren, kann ein KSK-Blockcopolymer auch mit beiden Knäuel-Segmenten an dasselbe Partikel binden, was dazu führt, dass neben Dimeren, die Dispersionen bevorzugt aus einzelnen GNP, die eine Hülle aus dem KSK-Blockcopolymer tragen, bestehen. Die hohe Anzahl an Einzelpartikeln und dass sich die Dispersionen in ihrer Zusammensetzung über die Zeit hin nur geringfügig verändern, lässt den Schluss zu, dass die Anbindung der Polymerketten an die Oberflächen ein schneller und vermutlich irreversibler Prozess ist. Die Irreversibilität ist eine Konsequenz der hohen Anzahl an funktionellen Gruppen, da es unwahrscheinlich ist, dass alle funktionellen Gruppen von den Oberflächen zusammen loslassen können. Haben beide Knäuel-Segmente erfolgreich an ein Partikel gebunden, können die einzelnen Polymerstränge nicht mehr vom Partikel loslassen, um an ein anderes Partikel zu binden.

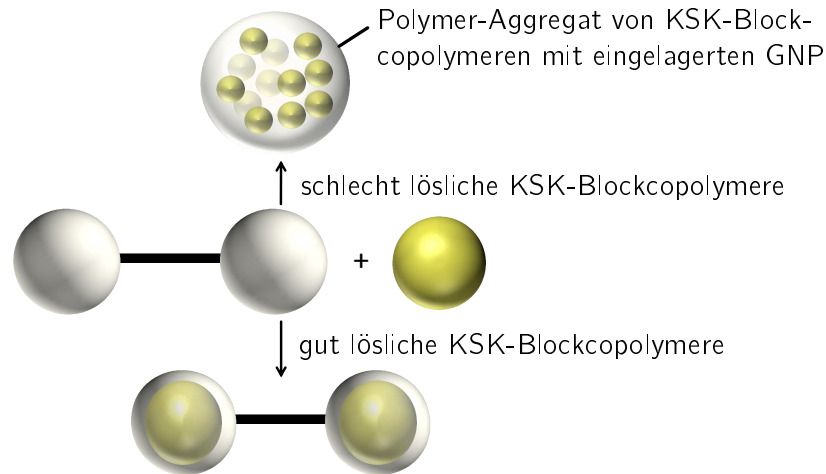


Abbildung 2.40: Darstellung der erhaltenen GNP-Polymer-Aggregate, welche durch in Kontakt bringen von KSK-Blockcopolymeren mit Citrat-stabilisierten GNP in Aceton erhalten wurden. Der Einsatz von in Aceton schlecht löslichen KSK-Blockcopolymeren gab Polymer-Aggregate mit eingebetteten GNP. Wurden gut lösliche KSK-Blockcopolymeren eingesetzt, wie z. B. KSK-Blockcopolymeren mit *tert*-Butylester-funktionalisierten WHE in den Knäuel-Segmenten, wurden GNP mit dünnem Polymerfilm erhalten, wobei diese auch zu Dimeren angeordnet waren. Für den Aufbau eines KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimers binden die Knäuel-Segmente an die Partikel-Oberflächen von zwei GNP. Die Knäuel-Segmente und dadurch die GNP werden durch das Stäbchen-Segment separiert.

Nicht jedes *tert*-Butylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymer führt zur Ausbildung von GNP mit dünnem Polymerfilm oder gar zur Ausbildung von GNP-Dimeren. Notwendige Voraussetzung für die Darstellung von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren ist ein im Dispersionsmedium molekular lösliches KSK-Blockcopolymer, wobei die Löslichkeit vermutlich maßgeblich durch die Zusammensetzung der Knäuel-Segmente bestimmt wird. Somit muss bei der Wahl des zur Darstellung von Polymer-vermittelten GNP-Dimeren eingesetzten KSK-Blockcopolymeren ein Kompromiss zwischen Löslichkeit und der Möglichkeit der Knäuel-Segmente an GNP-Oberflächen binden zu können, eingegangen werden. Werden unzureichend lösliche Polymere eingesetzt, werden große Polymer-Aggregate mit eingelagerten GNP erhalten (Abb. 2.40). Aus dem Vorliegen dieser GNP-Polymer-Hybriden lässt sich ableiten, dass die GNP gerne mit den Polymeren interagierten, sonst wäre eine Einlagerung der Partikel nicht erklärbar. Durch Wahl eines geeigneteren Lösungsmittels sollte es also möglich sein, die Polymer-Aggregate aufzubrechen und mit den molekular gelösten Polymeren, GNP mit dünnen Polymerfilmen darzustellen. Auch GNP-Anordnungen in Form von Dimeren sollten sich dabei erzielen lassen. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass Citrat-stabilisierte GNP nur mit wenigen Lösungsmitteln stabile Dispersionen ausbilden.

2.2 Stäbchenförmige Acetyl-geschützte Dithiole als strukturgebende Bausteine zur Darstellung von GNP-Dimeren und Spektroskopie an GNP-Aggregaten

Es ist bekannt, dass Schwefel an Gold binden kann^[85,88,134] und stäbchenförmige Dithiole in der Lage sind, GNP zu Dimeren^[15–18] zu verknüpfen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden stäbchenförmige Dithiole synthetisiert und als strukturgebendes Templat zum Anordnen von GNP genutzt. Diese Dithiol-verbrückten GNP-Dimere unterscheiden sich von den KSK-Blockcopolymer-verbrückten GNP-Dimeren durch ihre Anbindung an die Oberflächen. Thiole bilden kovalente Bindungen zu Gold-Oberflächen aus, wozu die KSK-Blockcopolymere vermutlich nicht in der Lage sind. Dieser Unterschied macht Dithiol-verbrückte GNP-Dimere und KSK-Blockcopolymer-vermittelte GNP-Dimere zu interessanten Objekten für spektroskopische Untersuchungen.

2.2.1 Synthese stäbchenförmiger und Acetyl-geschützter Thiole mit Hexyl-Seitenketten

Das Acetyl-geschützte Dithiol **61**₁ wurde in Anlehnung an eine von S. Karacor^[135] durchgeführte Synthese dieses Moleküls synthetisiert (Abb. 2.41). Ausgehend von Dihexylbenzol **53**, zur Verfügung gestellt von M. Hülsmann, wurde Diiodid **54** durch Iodierung^[74,77] dargestellt. Durch Alkynyl-Aryl-Kupplung von Diiodid **54** mit einem Unterschuss Propargylalkohol wurde das Iodid **4**₁, welches eine HOM-geschützte Alkynyl-Funktion enthält, erhalten. Die HOM-Schutzgruppe wurde durch Reaktion mit γ -MnO₂/KOH in Diethylether entfernt und das Alkin **55**₁ dargestellt. Beim Entfernen dieser Schutzgruppe entstand ein nicht identifiziertes Nebenprodukt in Form eines roten Öls. Aus vorherigen Versuchen war bekannt, dass dieses rote Nebenprodukt eine Verbindung ist, die bei der Entfernung der HOM-Schutzgruppe entsteht und die bei Alkynyl-Aryl-Kupplungen oder Alkin-Dimerisierungsreaktionen nicht stört, weshalb die Verbindung an dieser Stelle nicht abgetrennt worden war. Durch oxidative Alkin-Dimerisierung des Alkins **55**₁ wurde das Diiodid **56**₁ erhalten. Dazu wurde das Alkin **55**₁ in DMF vorgelegt und in Gegenwart von CuCl und TMEDA mit Luft-Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für drei Stunden auf 60 °C erhitzt und anschließend noch für 16.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Feststoff ausfiel. Zur Suspension wurde Wasser gegeben und die Suspension zum Ausfällen weiteren Feststoffs für eine Stunde im Eisbad gekühlt. Durch Filtration wurde ein blass-roter Feststoff isoliert,

Der Baustein, über den das Acetyl-geschützte Thiol in das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** eingeführt worden war, wurde aus Diiodbenzol **57** in Anlehnung an publizierte Vorschriften^[136–139] mit selbst gemachten Modifikationen synthetisiert. Durch einfachen Halogen-Metall-Austausch an Diiodbenzol **57** mit *tert*-Butyllithium wurde ein Lithiumorganyl erhalten, zu dem entgaster Schwefel gegeben wurde. Durch Acetylierung des zuvor gebildeten Thiolats mit Acetylchlorid wurde S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) erhalten. Um entgasten Schwefel zu erhalten, wurde dieser im Winkel eines auf den Reaktionskolben aufgesetzten Claisenaufsatzes deponiert und die Apparatur so gekippt, dass der Schwefel nicht in die Reaktionslösung fallen konnte. Dieser Aufbau vermied einen zu frühen Kontakt des Schwefels mit der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast, wobei auch flüchtige Bestandteile im Schwefel, während des Anlegens vom Vakuum, entfernt wurden. S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) wurde mit Trimethylsilyl (TMS)-Acetylen durch Alkynyl-Aryl-Kupplung zum TMS-geschützten Alkin **59** umgesetzt. Das Iodid **58** reagierte in der Regel schnell und fast vollständig, was sich in Umsätzen von bis zu 98 %, bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie, widerspiegelt. Zu beachten war, dass die Acetylthio-Funktion eine mit Nucleophilen, unter Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe, bereitwillig reagierende Gruppe ist. Somit musste bei der Kupplungsreaktion von Acetylthio-funktionalisierten Bausteinen ein besonderes Augenmerk auf die Wahl der Base gelegt werden. Aus diesem Grund wurde *i*-Pr₂NEt als sterisch anspruchsvolle, nicht nukleophile Base genutzt. Die beim letzten Schritt eingefügte TMS-geschützte Alkynyl-Funktion wurde in Gegenwart von Essigsäure und Essigsäureanhydrid durch *n*-Bu₄NF freigesetzt, wodurch das Alkin **60** erhalten wurde. Durch Zugabe der Additive Essigsäure und Essigsäureanhydrid wurde die Acetyl-Schutzgruppe des Thiols bewahrt.^[138,139]

Um die aufwändige Darstellung des S-(4-Iodphenyl)thioacetats (**58**) als Syntheseschritt zu sparen, wurde versucht, das käufliche Bromid S-(4-Bromphenyl)thioacetat (**83**) mit TMS-Acetylen zu kuppeln. Brousseau *et al.* beschreiben eine erfolgreiche Kupplung unter Verwendung von Pd₂(dba)₃, CuI, PPh₃ und Et₃N bei 80 °C.^[15] Die gleichen Reaktionsbedingungen wurden nicht getestet. Kupplungen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen hingegen scheiterten. Weder die Verwendung von Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, *i*-Pr₂NEt in THF bei Raumtemperatur noch Pd(dba)₂, CuI, PPh₃, *i*-Pr₂NEt in THF bei 70 °C oder Pd(dba)₂, CuI, P(*t*-Bu)₃, *i*-Pr₂NH in THF bei 70 °C führten zu einem Umsatz. Des Weiteren scheiterte die Reaktion unter Verwendung von Pd₂(dba)₃, CuI, P(*o*-Tol)₃ in Toluol und NEt₃ bei 70 °C. Die Bromid-Funktion ist unter den genannten Reaktionsbedingungen offenbar nicht reaktiv genug.

Das Diiodid **56₁** wurde mit 2.2 Äquivalenten des Alkins **60** durch Alkynyl-Aryl-Kupplung mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ und CuI als Katalysatoren in *i*-Pr₂NEt und THF zur Reaktion gebracht. Trotz sehr langer Reaktionszeit von 10 Tagen war die Reaktion unvollständig. Warum die

Reaktion so langsam abließ, ist ungeklärt. An der Schwefel-Funktion, welche evtl. an die Katalysator-Metalle binden könnte, kann es nicht liegen, dagegen spricht der hohe und schnelle Umsatz bei der Synthese des TMS-geschützten Alkins **59**. Vermutlich ist das freie Alkin **60** reaktionsträge oder die verwendeten Katalysatoren für diese Kupplung ungeeignet. Durch Chromatographie wurden die beiden Edukte Diiodid **56₁** und Alkin **60** zurück gewonnen sowie das Monokupplungsprodukts **62₁** isoliert, bei dem nur eine Iod-Funktion des Diiodids **56₁** mit einem Alkin **60** reagiert hat. Das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** wurde mit Spuren von unidentifizierten Verunreinigungen erhalten. Selbst durch eine zweite Chromatographie der Fraktion, welche hauptsächlich das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** enthielt, konnten die Verunreinigungen nicht abgetrennt werden. Das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** wurde mit einer Ausbeute von 32 % mit Spuren unbekannter Verbindungen isoliert. Umkristallisation des durch Säulenchromatographie isolierten Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol oder Ethanol, aber auch in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Pentan oder Cyclohexan, erlaubte keine Abtrennung der Verunreinigungen.

Bemerkenswert ist, dass bei Einsatz von *i*-Pr₂NEt als Base bei einer Alkynyl-Aryl-Kupplung das Alkin zum Teil reisoliert werden konnte. Bei Kupplungen mit Piperidin als Base, ist die Reisolierung des Alkins unüblich, da es bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischungen durch Alkin-Dimerisierung rasch verbraucht wird. Sollte bei einer Alkynyl-Aryl-Kupplung das Alkin ein wertvoller Synthese-Baustein sein, dessen Reisolierung sich lohnt und eine Trennung des Alkins von allen anderen Produkten möglich ist, sollte der Einsatz von *i*-Pr₂NEt als Base in Erwägung gezogen werden.

Für das Ziel, ein deutlich längeres Acetyl-geschütztes Dithiol zu haben, wurde das Diiodid **56₄** synthetisiert (Abb. 2.41). Durch mehrstufige Synthese, bestehend aus alternierenden Schritten von Alkynyl-Aryl-Kupplung in Piperidin und THF und anschließender Entfernung der HOM-Schutzgruppe mit γ -MnO₂/KOH in Et₂O nach der Vorschrift von Kukulka *et al.*^[74], wurde das TIPS- und HOM-geschützte Trimer **5₃** aufgebaut. Die TIPS-Schutzgruppe des Trimers **5₃** wurde entfernt und das Alkin **35₃** erhalten, welches mit dem Diiodid **54** zum Iodid **4₄** umgesetzt wurde. Die HOM-Schutzgruppe von Iodid **4₄** wurde entfernt und das Alkin **55₄** erhalten. Dieses wurde in THF und Piperidin in Gegenwart von Pd(PPh₃)₂Cl₂ und CuI an Luft zum Diiodid **56₄** dimerisiert. Bei der Dimerisierungsreaktion wurde Palladium zugesetzt, um die Dimerisierungsreaktion zu beschleunigen. Nachteil ist, dass unter den Reaktionsbedingungen neben der Dimerisierungsreaktion auch Alkynyl-Aryl-Kupplung der eingesetzten Moleküle möglich war, da diese die dafür notwendigen Alkin- und Iod-Funktionen enthielten. Mit dem Wissen, dass neben dem Produkt der Dimerisierung auch Produkte, wie ein OPPE mit acht Phenylenethinyl-Wiederholungseinheiten sowie Dimerisierungsprodukte, bei denen dieser Baustein eingebaut worden war, vorlie-

gen konnten, wurde explizit nach den letztgenannten Produkten gesucht. Durch MALDI-Massenspektrometrie konnte das Dimerisierungsprodukt aus Alkin **55₄** und einem durch Sonogashira-Reaktion doppelt so langen Baustein, anhand eines sehr intensitätsschwachen Signals bei $m/z = 3473$ nachgewiesen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der durch MALDI untersuchten Substanz konnte ein entsprechendes Produkt nicht nachgewiesen werden, weshalb der Anteil dieses Produkts an der untersuchten Substanz nicht quantifizierbar ist. Die Alkynyl-Aryl-Kupplung spielte somit im Vergleich zur Glaser-Kupplung eine unbedeutende Rolle. Da $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ laut Kukula *et al.*^[74] kein zuverlässiger Katalysator für Alkynyl-Aryl-Kupplungen von Molekülen der vorliegenden Größe ist, wurde die Kupplung des Diiodids **56₄** mit dem Alkin **60** mit den von Kukula *et al.*^[74] für die Darstellung längerer OPPEs empfohlenen Katalysatoren $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit PPh_3 und CuI durchgeführt. *i*- Pr_2NEt wurde als Base und Cosolvens mit THF eingesetzt. Durch Chromatographie wurde das Acetyl-geschützte Dithiol **61₄** mit 67 % Ausbeute isoliert. Weitere Produkte, wie ein Monokupplungsprodukt, sofern im Rohmaterial enthalten, konnten nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das eingesetzte Alkin **60** konnte nachgewiesen werden, das Diiodid **56₄** nicht zweifelsfrei. Aus diesem Grund besitzt die Abb. 2.41 in Bezug auf die Reaktionsprodukte, wie Iodid **62₄** sowie die Edukte Diiodid **56₄** und Alkin **60**, nur eingeschränkte Gültigkeit. Wie beschrieben, enthielt das eingesetzte Diiodid **56₄** Spuren einer Verbindung, welche auf einer Seite acht Phenylethylen-Wiederholungseinheiten im Dimerisierungsprodukt aufwies. In dem durch Extraktion und Chromatographie isolierten Material, welches das Acetyl-geschützte Dithiol **61₄** enthielt, wurde nach dem entsprechenden Kupplungsprodukt dieser Verbindung mit dem Alkin **60** gesucht. Weder durch MALDI-Massenspektrometrie, noch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ein solches Produkt nachgewiesen werden, weshalb über den Verbleib nur spekuliert werden kann. Entweder ging die Verbindung keine Kupplung ein und wurde als unpolare Verbindung bei der Säulenchromatographie vor der Zielverbindung **61₄** eluiert oder hat aufgrund seiner Größe, nach erfolgreicher Kupplung, einen sehr niedrigen R_F -Wert. Oder es war aufgrund seiner Größe schlecht in Diethylether, dem verwendeten Extraktionsmittel, löslich und wurde im Laufe der extraktiven Aufarbeitung als Feststoff durch Filtration nach dem Trocknen über MgSO_4 abgetrennt. Die im Vergleich zum Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** hohe Ausbeute an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₄** von 67 % wird auf die verwendeten Katalysatoren zurückgeführt, weshalb bei erneuter Synthese vom Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** der Einsatz von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ mit CuI als Katalysatoren empfohlen wird.

Bei der Synthese des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** war der Umsatz unvollständig und es wurde eine große Menge des Monokupplungsprodukts **62₁** isoliert. Dieses Monokupplungsprodukt **62₁** wurde für die Synthese eines Acetyl-geschützten Monothiols **63₁** verwendet. Dazu wurde das Monokupplungsprodukt **62₁** mit 1-Ethynyl-4-methylbenzol unter

Pd/Cu-katalysierter Alkynyl-Aryl-Kupplung zur Reaktion gebracht (Abb. 2.41). Als Katalysatoren wurden $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und CuI mit PPh_3 als Ligand eingesetzt. Diese Katalysatoren haben bei der Synthese des langen Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** zu guten Ergebnissen geführt. Entgegen der Erwartung war die Reaktion langsam und unvollständig, wodurch sehr aufwändige Chromatographie betrieben werden musste. Die Abtrennung des Monokupplungsprodukts **62₁** vom Acetyl-geschützten Monothiol **63₁** war aufgrund sehr ähnlicher R_F -Werte schwierig. Erst durch Säulenchromatographie und fünffache präparative DC konnte das Acetyl-geschützte Monothiol **63₁** isoliert werden. Anstelle von 1-Ethynyl-4-methylbenzol wurde bei einer Reaktion auch 1-Ethynyl-4-methoxybenzol als Kupplungspartner eingesetzt. Bei der Synthese kam neben dem schlechten Umsatz noch ein weiteres Trennungsproblem hinzu. Das Glaser-Kupplungsprodukt 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)buta-1,3-diin und das Kupplungsprodukt von Monokupplungsprodukt **62₁** mit 1-Ethynyl-4-methoxybenzol konnten nicht voneinander getrennt werden.

2.2.2 Dithiol-verbrückte GNP-Dimere

Die stäbchenförmigen Acetyl-geschützten Dithiole **61_m** wurden genutzt, um Dispersionen mit Dithiol-verbrückten Dimeren zu erhalten (Abb. 2.42). Der Aufbau solcher Dimere wird dadurch erklärt, dass das stäbchenförmige Dithiol über seine Schwefel-Atome an die Gold-Oberflächen bindet, wobei die Acetyl-Schutzgruppen *in situ*^[140] abgespalten werden. Das an zwei Partikel angebundene Dithiol separiert die GNP durch seine stäbchenförmige Struktur.

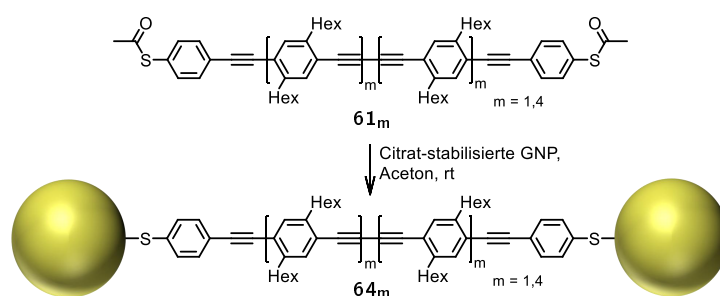


Abbildung 2.42: Darstellung von Dispersionen mit Dithiol-verbrückten Dimeren.

Feldheim *et al.*^[15] beschreiben die Darstellung von GNP-Dimeren in Wasser/Ethanol (3:1) als Dispersionsmedium unter Verwendung von Acetyl-geschützten zweifach Thiol-funktionalisierten OPPEs, welche keine am Rückgrat angebrachten Seitenketten tragen. Es wird vermutet, dass die OPPEs in Wasser/Ethanol ohne Seitenketten praktisch unlöslich sind. Aus diesem Grund erscheinen die veröffentlichten Ergebnisse als zweifelhaft. Zudem werden keine TEM-Bilder gezeigt, die einen großen Ausschnitt zeigen, welcher auf die Zusammensetzung der Probe schließen lässt. Später beschreiben Feldheim *et al.*^[16,17] vergleichbare Experimente mit einer 3:2-Mischung aus THF/Ethanol als Reaktionsmedium.

Ob die beschriebenen Ergebnisse reproduzierbar sind, ist unbekannt. Im Rahmen der eigenen Masterarbeit wurde mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** eine zuverlässige Prozedur entwickelt, um Dimere zu erzeugen.^[18] Das strukturbildende Molekül wurde dazu in Aceton gelöst und ein durch Zentrifugation erhaltenes GNP-Konzentrat zugegeben und die Reaktionsdispersion für zwei Stunden gerührt (Abb. 2.42). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die so erhaltenen Dimere weiter untersucht.

Zunächst wurde der Einfluss der Konzentration an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** auf die Dimer-Bildung untersucht. Dazu wurde das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** in Aceton gelöst und von dieser Lösung wurden fünf unterschiedliche Volumina entnommen und jeweils mit Aceton auf 1 mL aufgefüllt, wodurch Lösungen mit einem Gehalt von 1.0 mg bis 0.04 mg des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** erhalten wurden. Zu den unterschiedlich konzentrierten Dithiol-Lösungen wurden gleiche Mengen GNP zugegeben und nach gleicher Reaktionszeit jeweils eine Probe entnommen und mittels TEM analysiert. Es zeigte sich, dass die Verwendung von etwa 0.1 mg an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** gute Ergebnisse brachte. Eine Vielzahl an Dimeren (Abb. 2.43 - Histogramm) wurde nachgewiesen. Aus den TEM-Bildern der Proben der Dispersion, welche mit einer Konzentration von 0.1 mg Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in 1 mL Aceton erhalten worden sind, wurde durch statistische Auswertung bestimmt, dass je 100 Einzelpartikel 39 Dimere, 20 Trimere, 7 Tetramere und 24 höhere Partikel-Aggregate vorlagen. Ähnliche Zusammensetzungen wurden bereits von Feldheim *et al.* beschrieben.^[17] Anhand der TEM-Bilder wurde der mittlere Partikel-Abstand der GNP eines GNP-Dimers mit 1.64 nm mit einer Varianz von 0.12 nm über 60 Messwerte bestimmt. Der Einsatz von deutlich mehr Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** führte nicht zur Ausbildung eines höheren Anteils an Dimeren in der Dispersion, sondern zu erhöhter Anzahl an höheren Partikel-Aggregaten und zusätzlich nachweisbarem Belag auf dem TEM-Gitter, wobei es sich vermutlich um OPPE/B-Aggregate handelte. Wurde deutlich weniger Acetyl-geschütztes Dithiol **61₁** verwendet, ordneten sich die Partikel in geringerem Anteil zu Dimeren zusammen. Durch statistische Auswertung von 1012 Partikel-Aggregaten von einer Probe der Dispersion, welche durch Reaktion von 0.04 mg an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** mit GNP erhalten worden war, wurden 29 Dimere, 13 Trimere, 7 Tetramere und 29 höhere Aggregate je 100 Einzelpartikel nachgewiesen. Im Vergleich zur zuvor beschriebenen Zusammensetzung der Dispersion die durch Reaktion von 0.1 mg Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** mit GNP erhalten wurde, ist die Anzahl der Dimere um 10 geringer. Dieser Befund führt zu der Hypothese, dass die Partikel erst zu Dimeren aggregieren, wenn die Oberflächen der Partikel mit einer ausreichenden Menge an Dithiol belegt waren. Im Zuge von Raman-Experimenten wird berechnet, dass ca. ein Molekül je nm² auf einem Partikel sind. Die Berechnung dazu wird weiter unten beschrieben. Würde schon ein einzelnes Moleküle ausreichen, um zwei GNP zu verbrücken, hätten die

Partikel, da sie eine Vielzahl an Dithiolen auf den Oberflächen trugen, aggregieren müssen, was die Instabilität der Dispersion zur Folge gehabt hätte. Somit scheint es, dass eine Mindestanzahl an verbrückenden Molekülen notwendig ist, um zwei GNP zu einem Dimer zu verbrücken. Aufschluss darüber, wie sich eine Probe im Laufe der Zeit verhält, lieferte ein Langzeitexperiment, bei dem über einen längeren Zeitraum Proben genommen und mittels TEM analysiert wurden. Eine deutliche Veränderung in der Zusammensetzung der Probe sowie Instabilität der Dispersion über Tage hinweg konnte nicht festgestellt werden. Selbst nach Wochen war die Dispersion noch gefärbt, lediglich ein schwarzer Belag auf dem Rührkern lag vor.

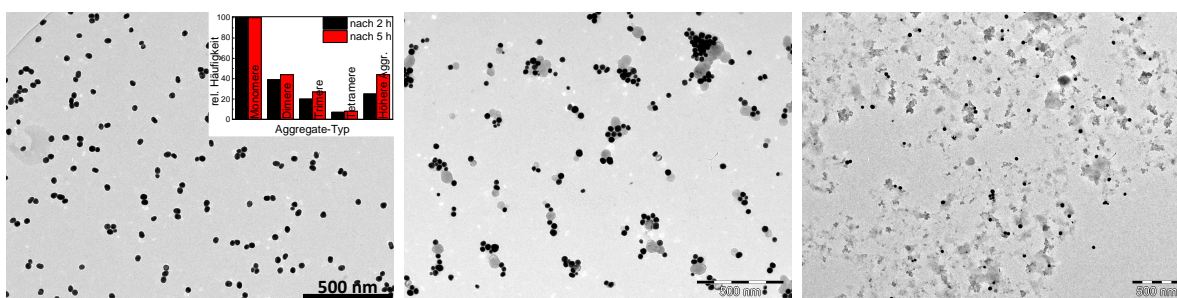


Abbildung 2.43: TEM-Bilder. Links: TEM-Bild einer Probe, welche durch Umsetzung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** mit GNP erhalten worden ist. TEM-Bild übernommen aus der eigenen Masterarbeit^[18]. Das Histogramm zeigt die auf Monomere normalisierten Zusammensetzungen der Dispersion nach 2 Stunden und nach ca. 5 Stunden, bestimmt durch TEM-Analyse von zufällig ausgewählten Ausschnitten. Für das Histogramm wurden 951 Partikel-Aggregate (2 h) bzw. 342 Aggregate (5 h) ausgezählt. Mitte: TEM-Bild einer Probe, welche durch Umsetzung von GNP mit ca. 0.8 mg Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** und rechts: TEM-Bild einer Probe, welche durch Umsetzung mit ca. 1.0 mg Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** erhalten worden ist. Je mehr Acetyl-geschütztes Dithiol **61₁** genutzt worden war, desto mehr Belag wurde auf dem Gitter nachgewiesen.

Das längere Acetyl-geschützte Dithiol **61₄** wurde synthetisiert (Abb. 2.41), um es mit dem kurzen Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** in Hinsicht der Ausbildung von Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren zu vergleichen. Dabei war besonders der Einfluss der Länge des Dithiols auf den Abstand der Partikel eines GNP-Dimers von Interesse und ob dieser sich durch Wahl des Dithiols einstellen lässt.

Zunächst galt es zu klären, ob durch Verwendung des längeren Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** GNP-Dimere zugänglich sind. Dazu wurde ein Dispersionsmedium gesucht, in dem GNP ausreichend stabil sind und das Acetyl-geschützte Dithiol **61₄** löslich ist. Zu diesem Zweck wurden Aceton, Ethanol, Dichlormethan und THF getestet. THF und Dichlormethan sind gute Lösemittel für das Acetylthio-terminierte OPPE **61₄**, sind aber evtl. ungeeignet für GNP, besonders im Fall von THF, aufgrund seiner korrosiven^[141] Wirkung auf Gold. Der Einsatz von Ethanol als Cosolvens zur Darstellung von GNP-Dimeren wurde bereits von Feldheim *et al.*^[15–17] beschrieben.

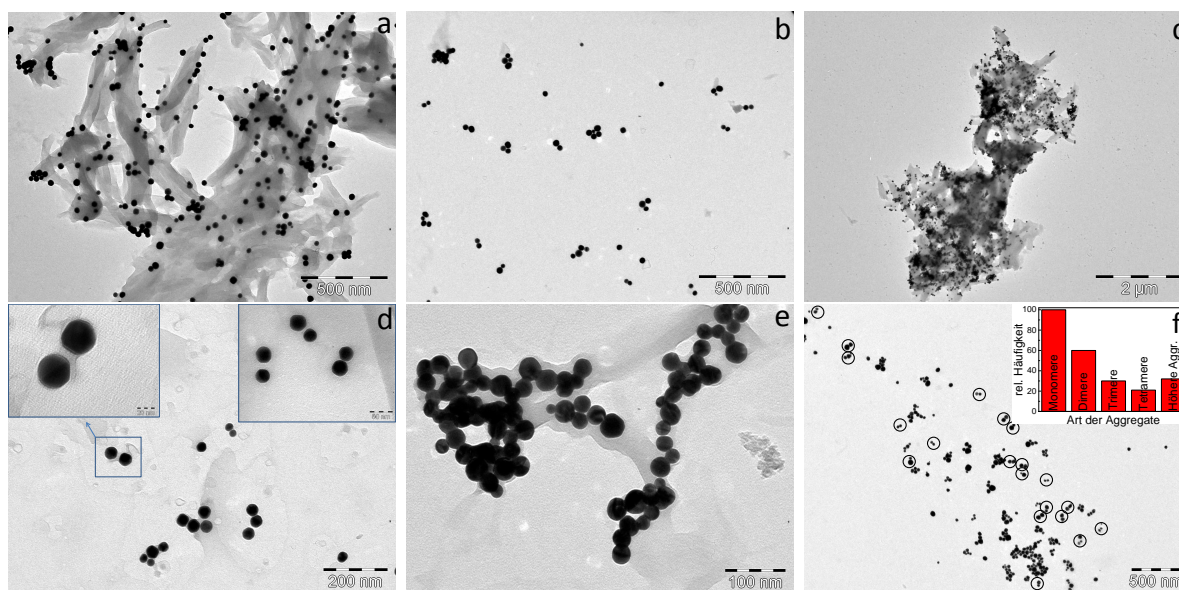


Abbildung 2.44: TEM-Aufnahmen der Proben nachdem Lösungen/Dispersionen des Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** in den Lösemitteln/Dispersionsmedien Aceton (a, b, f), Ethanol (Abb. c und d) und THF (e) mit Citrat-stabilisierten GNP versetzt wurden. In Ethanol lagen GNP sowohl in Anhäufungen von aggregiertem organischem Material, als auch außerhalb von diesem Material, dann auch als Anordnungen, die als Dimere aufgefasst werden können (Vergrößerung Abb. d), vor. Im Fall von THF (e) lagen die GNP ausschließlich in Aggregaten von organischem Material vor. Handelte es sich bei der OPPE-Lösung um eine gesättigte und filtrierte Aceton-Lösung, wurden keine OPPE-Aggregate mit eingelagerten GNP, sondern vermehrt Dimere nachgewiesen (f).

Es wurde versucht 0.4 mM Lösungen des Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** herzustellen, was einem Gehalt von ca. 1.0 mg pro mL Lösungsmittel entspricht, was in Dichlormethan und THF auch problemlos möglich war. Im Fall von THF ist noch eine Lösung mit einem Gehalt von 0.12 mM des Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** hergestellt worden. In Aceton und Ethanol wurde das OPPE/B nicht vollständig gelöst, stattdessen lag eine Dispersion mit geringem Anteil gelöster Dithiole vor. Zu diesen Mischungen wurde eine durch Zentrifugation aufkonzentrierte wässrige Dispersion Citrat-stabilisierter GNP gegeben. Nach einiger Zeit wurden Proben entnommen und mittels TEM untersucht. Alle erhaltenen Mischungen waren instabil. Die Mischung in THF entfärbte sich binnen zwei Tagen, im Fall von Aceton und Ethanol flockten die GNP innerhalb eines Tages aus. Im Fall von Dichlormethan wurde keine homogene Mischung, sondern ein Zweiphasen-Gemisch erhalten, bei dem die Partikel ausschließlich in der wässrigen Phase blieben. Eine Reaktion erfolgte nicht. Hätte eine Reaktion an der Grenzfläche stattgefunden, hätte mit zunehmendem Beladungsgrad der Partikel-Oberfläche mit den Dithiolen zumindest ein Teil der Partikel in die organische Phase wandern^[142] müssen, was anhand der zu erwartenden Rotfärbung leicht nachweisbar gewesen wäre.

In THF als Dispersionsmedium wurden in organischem Material eingelagerte GNP nachgewiesen (Abb. 2.44e). Die Ergebnisse bei Verwendung von Lösungen des Acetyl-geschützten

Dithiols **61₄** in THF mit Konzentrationen von 0.12 mM und 0.4 mM ähneln sich. In beiden Fällen wurden in organischem Material eingelagerte GNP nachgewiesen. Allerdings war die organische Hülle bei Verwendung der niedrigeren Konzentration weniger ausgeprägt. Eine kontrollierte Verknüpfung der GNP erfolgte in keinem der Experimente mit THF als Dispersionsmedium.

Wurden Aceton (Abb. 2.44a/b/f) oder Ethanol (Abb. 2.44c/d) als Lösemittel bzw. Dispersionsmedium genutzt, ähnelten sich die Ergebnisse. In beiden Fällen wurden sowohl in einer großen Menge an organischem Material eingelagerte GNP, als auch GNP, die nicht in einer großen Menge an organischem Material eingelagert waren, nachgewiesen. Im Fall der nicht eingelagerten GNP kann von manchen Partikeln behauptet werden, dass sie in Form von Dimeren vorlagen. Im Fall von Ethanol wurden Dimere (Abb. 2.44d, linke Vergrößerung) nachgewiesen, die einen deutlich größeren Abstand haben, als die Dimere, die in Aceton erhalten wurden. Bei dem organischen Material handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ungelöste OPPE/Bs oder um Aggregate^[143–145] von OPPE/Bs.

Aceton wurde als Dispersionsmedium für weitere Experimente gewählt. Um keine ungelösten OPPE/Bs vorliegen zu haben, wurde eine gesättigte Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₄** in Aceton angesetzt und durch Filtration wurde die Suspension von ungelöstem Feststoff befreit. Das klare Filtrat wurde für die Reaktion zur Darstellung der Dimer-angereicherten Dispersionen genutzt und dafür mit einem durch Zentrifugation gewonnenen Konzentrat Citrat-stabilisierter GNP versetzt. Die Dispersion wurde mittels TEM untersucht. OPPE/B-Aggregate wurden nicht nachgewiesen und GNP lagen gehäuft in Dimer-Anordnung vor (Abb. 2.44f). Die Zusammensetzung der Dispersion wurde durch statistische Auswertung bestimmt. Auf 100 Einzelpartikel, welche die dominante Spezies darstellten, kamen 60 Dimere, 30 Trimere, 21 Tetramere und 32 höhere Partikel-Aggregate (Abb. 2.44f - Histogramm). Die Abstände zwischen den Partikeln von Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren **64₄** wurden an 42 Dimeren mittels TEM bestimmt und gemittelt. Die Dithiol-verbrückten Dimere **64₄** weisen einen mittleren Partikel-Abstand von 2.11 nm mit einer Varianz von 0.23 nm auf. Der verlängerte Abstand im Vergleich zu den Dithiol-verbrückten Dimeren **64₁**, für die ein mittlerer Abstand von 1.64 nm mit einer Varianz von 0.12 nm bestimmt worden war, ist ein Hinweis darauf, dass das oben skizzierte Modell, bei dem sich das Dithiol zwischen den Partikeln befindet, zutrifft, da ein längerer Abstandhalter zu einem größeren Abstand der Partikel führen sollte.

Bemerkenswert ist, dass in beiden Fällen die gemessenen Abstände niedriger sind, als der intramolekulare Schwefel-zu-Schwefel Abstand der eingesetzten Acetyl-geschützten Dithiole **61₁** und **61₄**. Der Schwefel-zu-Schwefel Abstand beträgt, berechnet aus der Summe der Bindungslängen^[96] für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen, für das kürzere Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** rund 3.1 nm und für das längere

Acetyl-geschützte Dithiol **61₄** rund 7.5 nm. Diese verkürzten Abstände lassen sich durch folgendes Modell erklären (Abb. 2.45).

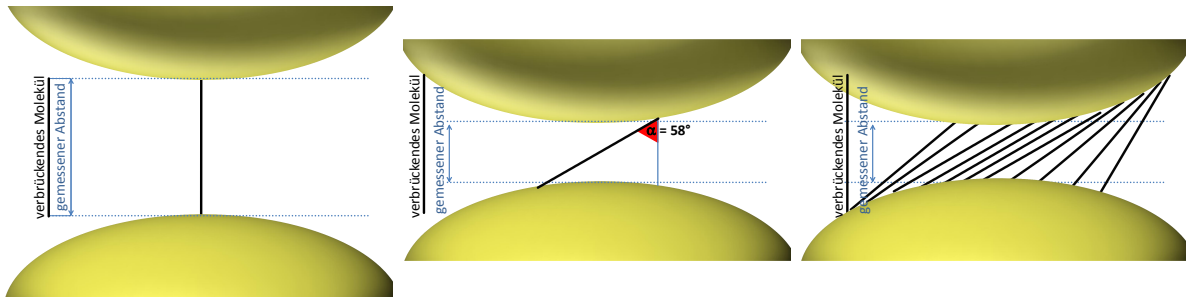


Abbildung 2.45: Schematische Darstellung zur Erklärung der verkürzten Abstände der GNP-Dimere. Das Molekül steht nicht senkrecht auf den Tangenten der Partikel-Oberflächen, sondern im Winkel (rot) von etwa 58° zur Normalen auf der Tangente zur Partikel-Oberfläche (Mitte). Dieser Wert ergibt sich aus dem durch TEM-Analysen bestimmten Partikel-Abstand und der Länge des eingesetzten Stäbchen-förmigen Moleküls. Durch den Winkel ist der Abstand der Partikel kleiner, als der Schwefel-zu-Schwefel-Abstand der verbrückenden Moleküle, sichtbar durch die Abstände, welche die blauen Pfeile widerspiegeln. Der deutlich verkürzte Abstand ist durch Vergleich des gemessenen Abstands (blauer Pfeil) mit einem Molekül (schwarze Linie) dargestellt. Rechts ist ein komplexeres Bild dargestellt, wobei berücksichtigt wird, dass eine Vielzahl an verbrückenden Dithiolen zwischen den Partikeln vorliegt. Sie sind alle gleich lang und unterscheiden sich in ihrem Neigungswinkel zur Gold-Oberfläche. Die Einnahme von variablen Anstellwinkeln wird dadurch ermöglicht, dass höchstwahrscheinlich keine dicht gepackte SAM der Dithiole in der Lücke zwischen den Partikeln vorliegt. Zur besseren Anschaulichkeit wurde in dieser Skizze nur ein Teil der Oberfläche mit dem Dithiol belegt.

Von selbst-aggregierten Monoschichten (SAM) ist bekannt, dass die Moleküle nicht senkrecht auf der Oberfläche stehen, sondern in einem Neigungswinkel von etwa 20° zur Normalen der Gold-Oberfläche.^[146] Aus diesem Grund wurde für die folgende Betrachtung davon ausgegangen, dass auch die verbrückenden Dithiole in einem Anstellwinkel zur Tangente der Partikel-Oberflächen stehen (Abb. 2.45 - Mitte). Zur Bestimmung des Neigungswinkels wurde zwischen den Partikeln ein rechtwinkliges Dreieck mit dem Winkel α und der Länge l des Moleküls als Hypotenuse aufgespannt (Abb. 2.45 - Mitte). Der Abstand, welcher betrachtet wird, entspricht die Länge der Ankathete zu Winkel α , welcher sich durch $\cos(\alpha) \cdot l$ berechnen lässt. Mit dem durch TEM-Analyse bestimmten Abstand von 1.64 nm, welcher für GNP-Dimere, die mit dem kurzen Dithiol verbrückt sind, bestimmt worden ist, ergibt sich in dem Modell ein Winkel von 58° als erste Näherung. Zu beachten gilt es, dass der Winkel so berechnet wurde, dass das Molekül zu zwei parallel ausgerichteten Tangenten steht, die Krümmung der Partikel-Oberfläche wurde nicht berücksichtigt. Für dieses Modell ist der gemessene Abstand durch einen blauen Pfeil angedeutet. Daneben ist eines der Moleküle, welches in der Zeichnung genauso lang ist wie die Moleküle zwischen den Partikeln. Eine deutlich verkürzter gemessener Abstand ist sichtbar. Bei der zuvor durchgeführten Rechnung, wurde nur ein Molekül zwischen den Partikeln berücksichtigt. Wahrscheinlicher

ist es aber, dass mehr als ein verbrückendes Molekül zwischen den Partikeln vorliegt und der Raum zwischen den Partikeln mit vielen Molekülen bevölkert ist, wodurch das realere Bild (Abb. 2.45 - rechts) zwischen den Partikeln komplexer wird, als es in Abb. 2.45 (Mitte) angedeutet ist. In dem Bild deuten schwarze Striche die verbrückenden Moleküle an, wobei alle Striche in der Zeichnung die gleiche Länge besitzen, sie unterscheiden sich nur in ihrem Winkel zur jeweiligen Tangente der Oberfläche. Die sich in diesem Raum aufhaltenden Moleküle entgehen der polaren Umgebung und können mit ihresgleichen hydrophobe Wechselwirkungen eingehen. Dabei bilden die Moleküle vermutlich keine dicht gepackte SAM aus und sind daher in ihren einnehmbaren Winkeln zur Gold-Oberfläche flexibel und ordnen sich mit unterschiedlichen Neigungswinkeln an. Dass höchstwahrscheinlich keine dicht gepackte SAM des Dithiols zwischen den Partikel eines Dimers vorliegt, spiegelt sich im berechneten Winkel von 58° wider. Zu beachten gilt es, dass der Winkel von 58° anhand des Abstandes, welcher für die Dithiol-verbrückten Dimere **64₁** bestimmt worden ist. Die selbe Berechnung für den Abstand, der für die Dithiol-verbrückten Dimere **64₄** bestimmt wurde, führt zu einem Winkel von 73° .

2.2.3 Strukturaufklärung Dithiol-verbrückter GNP-Dimere

Das Interesse an den erhaltenen Dispersionen lag bei den Dimeren. Wie dem Histogramm in Abb. 2.43 zu entnehmen ist, bestanden die Dispersionen neben Dimeren aus einer Mischung verschiedener Partikel-Aggregate, weshalb versucht worden war, die Aggregate durch Zentrifugation über Dichtegradienten in wässrigen Lösungen von Saccharose^[17] und CsCl^[147] zu separieren. In keinem Fall wurde eine Auftrennung der Bestandteile erzielt. Die Separation solcher Nanokristall-Aggregate aus Materialien mit hoher Dichte, zu denen insbesondere Edelmetall-Nanopartikel zählen, stellt immer noch eine Herausforderung dar.^[148] Bei Materialien so hoher Dichte sind die Dichte-Unterschiede zu gering für eine effektive Trennung. Alternative Trennungsmöglichkeiten wären die Separation mittels Größenausschlusschromatographie^[17] oder mittels Elektrophorese^[149]. Da passende Instrumente nicht zur Verfügung standen, konnten beide Methoden nicht getestet werden. Aus diesem Grund wurden alle durchgeführten Experimente an Dispersionen und Proben von Dispersionen durchgeführt, die ohne weitere Aufarbeitung erhalten worden waren.

2.2.3.1 Strukturaufklärung Dithiol-verbrückter GNP-Dimere durch EDX- und EELS

Eine Frage war, ob in der Lücke zwischen den Partikeln eines Dithiol-verbrückten Dimers **64₁** das Dithiol nachweisbar ist. Dies wäre ein Beweis dafür, dass die Bildung der Dimere über das Dithiol erfolgte. Der Beleg wurde durch den elementspezifischen und orts aufgelösten Nachweis von Schwefel an einem Dithiol-verbrückten Dimer **64₁** erbracht.

Schwefel konnte ausschließlich vom Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ stammen. Die Experimente zum elementspezifischen und ortsauflösenden Nachweis von Schwefel wurden im Auftrag von Prof. A. Hütten in Form von Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) bei der Firma JEOL und Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bei der Firma FEI durchgeführt.

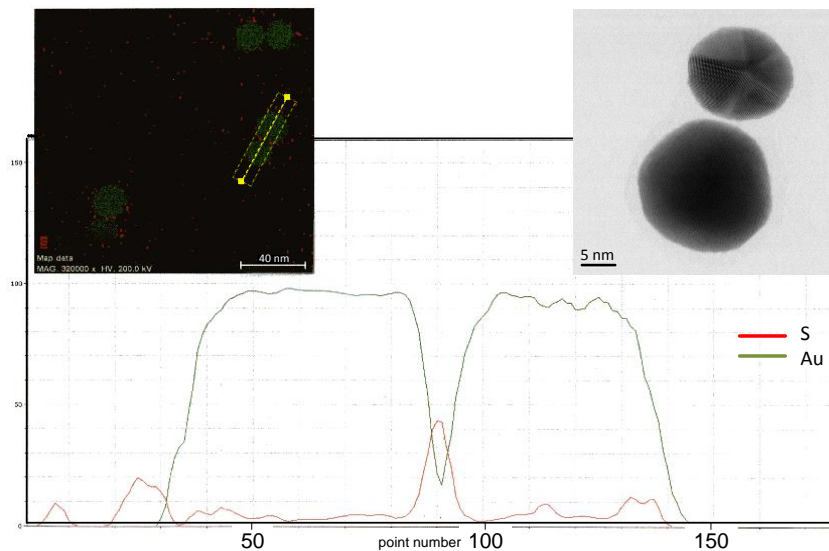


Abbildung 2.46: EDX-Scan eines Dithiol-verbrückten Dimers **64**₁ von FEI. In grün ist Gold dargestellt, in rot Schwefel. Das Dimer, das gescannt wurde, ist mit einer gelben Linie in der EDX-Karte markiert, der Scanbereich erstreckt sich in etwa über den gelb umrandeten Bereich.

Von einem GNP-Dimer wurde ein EDX-Linien-Profil aufgenommen (Abb. 2.46). Der Scan erfolgte entlang der gelben Linie, die in der EDX-Karte in Abb. 2.46 enthalten ist und erstreckte sich in etwa über den gelb umrandeten Bereich. Die grüne Linie im EDX-Linienscan stellt das Signal des Goldes dar, die rote Linie das Signal des Schwefels. Die zwei separierten GNP sind im EDX-Scan klar abgebildet, wobei das Gold-Signal zwischen den Partikeln erwartungsgemäß deutlich abnimmt. Das Signal des Goldes sinkt aber nicht auf Null ab. Die Elektronen aus dem Primärstrahl wurden am Gold gestreut, was zu verbreiterten Signalen und somit zu einem Signal größer Null führte. Zwischen den Partikeln ist das Signal des Schwefels dominant, welches in dieser Lücke als globales Maximum vorliegt. Dies belegt das Vorliegen des Dithiols **61**₁ zwischen den Partikeln, was die Hypothese bestärkt, dass die Anordnung zu Dimeren auf das verbrückende Dithiol **61**₁ zurückzuführen ist. Des Weiteren geht aus der EDX-Map und dem EDX-Linien-Scan hervor, dass Schwefel nicht nur zwischen den Partikeln vorliegt, sondern auch an anderen Stellen auf den Partikel-Oberflächen vorkommt, was besonders durch den Anstieg des Schwefel-Signals am äußeren Rand der Dimere des EDX-Linien-Scans bekräftigt wird. Die Partikel tragen auf der gesamten Oberfläche eine Hülle aus organischem Material. Am Rand der Partikel ging der Primärstrahl durch diese Hülle, welche dem EDX-Scan zu Folge, zumindest zum

Teil, aus dem Dithiol besteht. Der Strahl wurde von Gold an dieser Stelle kaum gestört und passierte aufgrund der sphärischen Form der Partikel eine Vielzahl an Molekülen, was zu einem erhöhten Schwefel-Signal führte. Eine genaue Verteilung des Schwefels auf den Partikeln lässt sich aus der Abbildung nicht entnehmen. Dazu wurde eine weitere Probe mit einem Elektronenmikroskop der Firma JEOL untersucht (Abb. 2.47).

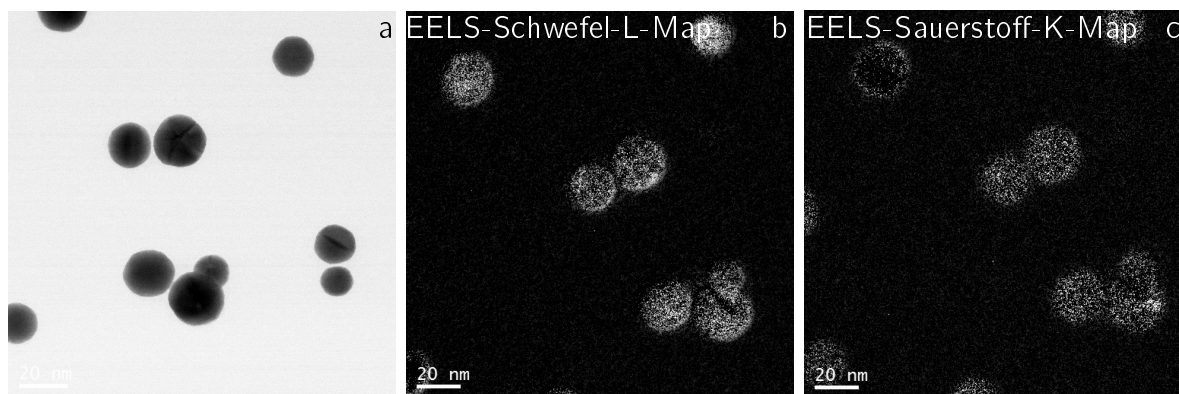


Abbildung 2.47: TEM-Abbildungen von Nanopartikel-Aggregaten, die durch Behandlung von GNP mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** erhalten wurden. a) Überblick b) EELS-Schwefel-L-Map c) EELS-Sauerstoff-K-Map. Die Messungen wurden im Auftrag von Prof. A. Hütten bei JEOL durchgeführt.

Das TEM-Bild in Abb. 2.47a zeigt Partikel einer Probe von einer Dispersion, die durch in Kontakt bringen von Citrat-stabilisierten GNP mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** erhalten worden war. Die Dispersion enthielt Dithiol-verbrückte GNP-Dimere **64₁**, welche durch EELS untersucht wurden (Abb. 2.47b und c). Ziel war der ortsspezifische Nachweis von Schwefel und Sauerstoff. Beide Elemente wurden auf der gesamten Oberfläche der Partikel nachgewiesen. Der nachgewiesene Schwefel (2.47 b) stammt von der einzigen Schwefel-Quelle, dem zugesetzten Dithiol **61₁**. Ein Dithiol, welches zwei Partikel verbrückt, beinhaltet keinen Sauerstoff, sodass das Signal des Sauerstoffs von anderen Spezies hervorgerufen worden sein muss. Eine mögliche Sauerstoff-haltige Spezies ist z. B. das einfach Acetyl-geschützte Dithiol, bei der eine Thiol-Funktion des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** an die Partikel-Oberfläche angebunden hat und die zweite Thiol-Funktion noch Acetyl-geschützt vorliegt. Eine Überlagerung der EELS-Karten zeigt, dass Sauerstoff-haltige Verbindungen auf den Partikel-Oberflächen auch an Stellen vorliegen, wo kein Signal von Schwefel detektiert worden ist. Demzufolge befanden sich auf den Oberflächen der untersuchten Partikel noch weitere Sauerstoff-haltige Moleküle, als das zuvor genannte Dithiol mit einer Acetyl-Schutzgruppe. Die Sauerstoff-Signale könnten auch durch auf der Probe verbliebenen Spuren von Sauerstoff, Aceton oder Wasser hervorgerufen worden sein. Diese Stoffe sind jedoch flüchtig und hätten im Ultrahochvakuum der Messzelle verdampfen müssen. Als wahrscheinlichste Sauerstoffquelle bleibt somit Citrat übrig, was zu der Hypothese führt, dass die Citrat-Stabilisatoren nur partiell vom Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** ersetzt

wurden und auf der Oberfläche eine Mischung aus Citrat und dem Dithiol vorliegt. Da keine Vergrößerung für die Lücke zwischen den Partikeln eines GNP-Dimers angefertigt worden war, konnte keine Häufung an Schwefel zwischen den GNP eines GNP-Dimers nachgewiesen werden. Der Schwefel-Nachweis zeigt, dass die Partikel auf der gesamten Oberfläche das Dithiol tragen, was die oben formulierte Hypothese unterstützt, dass mehrere Dithiole notwendig sind, um zwei GNP zu verbrücken.

2.2.3.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung

Die Dithiol-verbrückten Gold-Nanopartikel-Dimere **64_m** sind interessante Objekte für Oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie (SERS). Befinden sich Raman-aktive Gruppen auf oder in der Nähe einer Gold-Oberfläche, welche die Polarisierbarkeit des zu analysierenden Materials erhöht, genügen bereits sehr wenige Moleküle oder sogar ein einzelnes Molekül, um durch SERS detektiert werden zu können.^[150-152] In dem hier vorliegenden Fall befinden sich einige Moleküle sogar zwischen zwei Gold-Oberflächen, welche im unteren einstelligen Nanometerbereich separiert sind. Dieser Aufbau mit zwei Gold-Oberflächen sollte eine noch größere Verstärkung des Raman-Signal bewirken, als es einzelne Gold-Oberflächen tun.^[153-160] Im hier betrachteten Fall stammen die Gold-Oberflächen von zwei Nanopartikeln^[161,162], welche als optische Antennen fungieren.

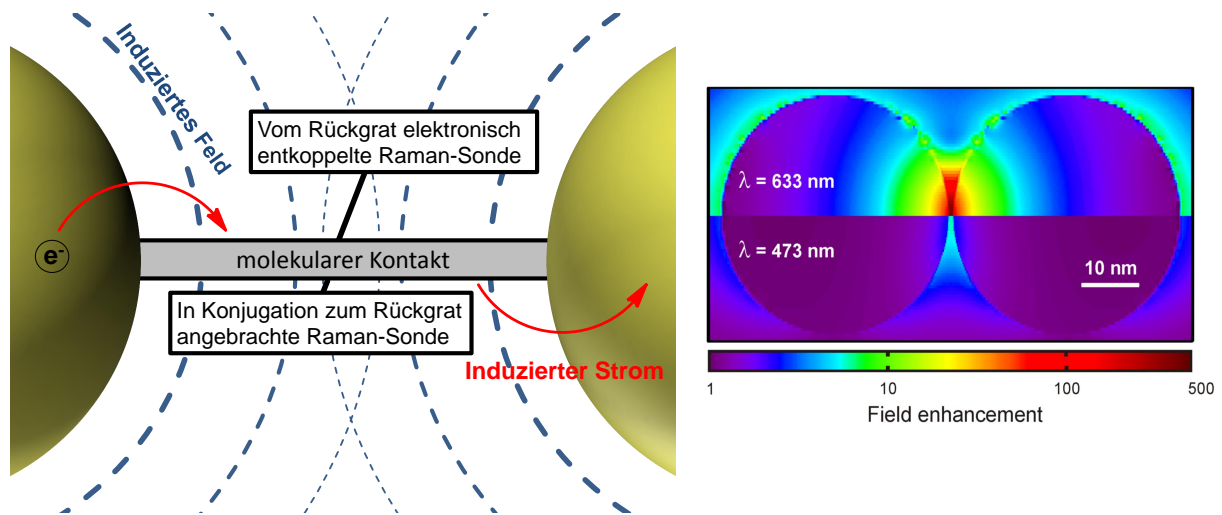


Abbildung 2.48: Links: Schematische Darstellung der zwei diskutierten SERS-Mechanismen. Die blau gestrichelten Linien deuten den sog. Feld-Verstärkungs-Mechanismus an. Ein von den Partikeln ausgehendes Feld, welches durch lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz erzeugt wird, erreicht die Raman-aktiven Gruppen, welche dadurch eine Verstärkung in ihrem Raman-Signal erfahren. Dafür ist es irrelevant, wo sich die Raman-aktiven Sonden des Moleküls befinden, solange sie sich im Raum der Feld-Verstärkung aufhalten. In diesem Fall erfährt sowohl die vom Rückgrat des Moleküls elektronisch entkoppelte, isolierte Raman-Sonde, als auch die in Konjugation zum Rückgrat des Moleküls befindliche, nicht isolierte Raman-Sonde eine Verstärkung. Auf der anderen Seite steht die sog. chemische Verstärkung. Elektronen werden von einem Partikel über eine kovalente Anbindung über das Molekül zum jeweils anderen Partikel abgeleitet, skizziert durch rote Pfeile. Dieser oszillierende Strom bewirkt während des Passierens des Moleküls eine Verstärkung des Raman-Signals. In diesem Fall erfahren nur die Raman-aktiven Gruppen, welche der Strom passiert, hier die in Konjugation stehende Raman-Sonde, eine Verstärkung. Rechts: Von M. Hensen angefertigte Simulation von der Feldverstärkung von GNP-Dimeren bei nicht resonanter Anregung bei 473 nm Anregungswellenlänge und resonante Anregung bei 633 nm Anregungswellenlänge, im resonanten Fall.^[163] Im Fall der resonanten Anregungswellenlänge bei 633 nm ist die Feldverstärkung zwischen den Dimeren um ein Vielfaches größer als im nicht resonanten Fall. Die linke Grafik wurde von M. Hensen angefertigt. Die linke Abb. ist einem unveröffentlichten Manuskript entnommen.^[163]

Für die SERS-Mechanismen, die im SERS-Experiment zu erhöhter Signalintensität führen, werden derzeit zwei Theorien diskutiert, welche beide in Abb. 2.48 (links) skizziert sind. Das skizzierte Bild zeigt ein Molekül, welches kovalent zwischen zwei GNP angebunden ist und im konkreten Kontext ein vollständig konjugiertes π -Elektronensystem aufweist. Das Molekül trägt Raman-aktive Gruppen, die entweder in Konjugation oder isoliert zum vorhandenen π -Elektronensystem stehen. Auf der einen Seite steht eine von den GNP ausgehende Feld-Verstärkung^[150,152,161,164–166], auch als *field enhancement* bezeichnet, dargestellt durch blaue Linien. Ein von den Partikeln ausgehendes Feld, welches durch Plasmonresonanz^[156,166,167] erzeugt wird, erreicht die Raman-aktiven Gruppen, welche dadurch eine Verstärkung in ihrem Raman-Signal erfahren. Dafür ist es irrelevant, wo sich die Raman-aktiven Sonden im Molekül befinden, solange sie sich im Bereich aufhalten, in dem die Feld-Verstärkung wirkt. In diesem Fall erfährt sowohl die elektronisch entkoppelte, als auch die in Konjugation zum Rückgrat vorliegende Raman-Sonde eine Verstärkung. Es wird deut-

lich, dass zwischen den Partikeln, aufgrund des Überlapps zweier Felder, der Ort maximaler Feld-Verstärkung vorliegt. Berechnung von M. Hensen bestätigen dieses Bild (Abb. 2.48 - rechts). Auf der anderen Seite steht die chemische Verstärkung^[152,154,155,162,164,168,169], auch *chemical enhancement* genannt, als SERS-Mechanismus. Bei der chemischen Verstärkung werden Elektronen von einem Partikel über eine kovalente Anbindung über das Molekül zum jeweils anderen Partikel abgeleitet, skizziert durch rote Pfeile (Abb. 2.48 - links). Dieser oszillierende Strom bewirkt während des Passierens des Moleküls eine Verstärkung des Raman-Signals. In diesem Fall erfahren nur die Raman-aktiven Gruppen eine Verstärkung, welche der Strom passiert, in diesem Fall die in Konjugation zum OPPE-Rückgrat angebrachte Raman-Sonde.^[154,169–172] Für letzteren Prozess ist eine Anbindung an die verstärkend wirkende Oberfläche notwendig.

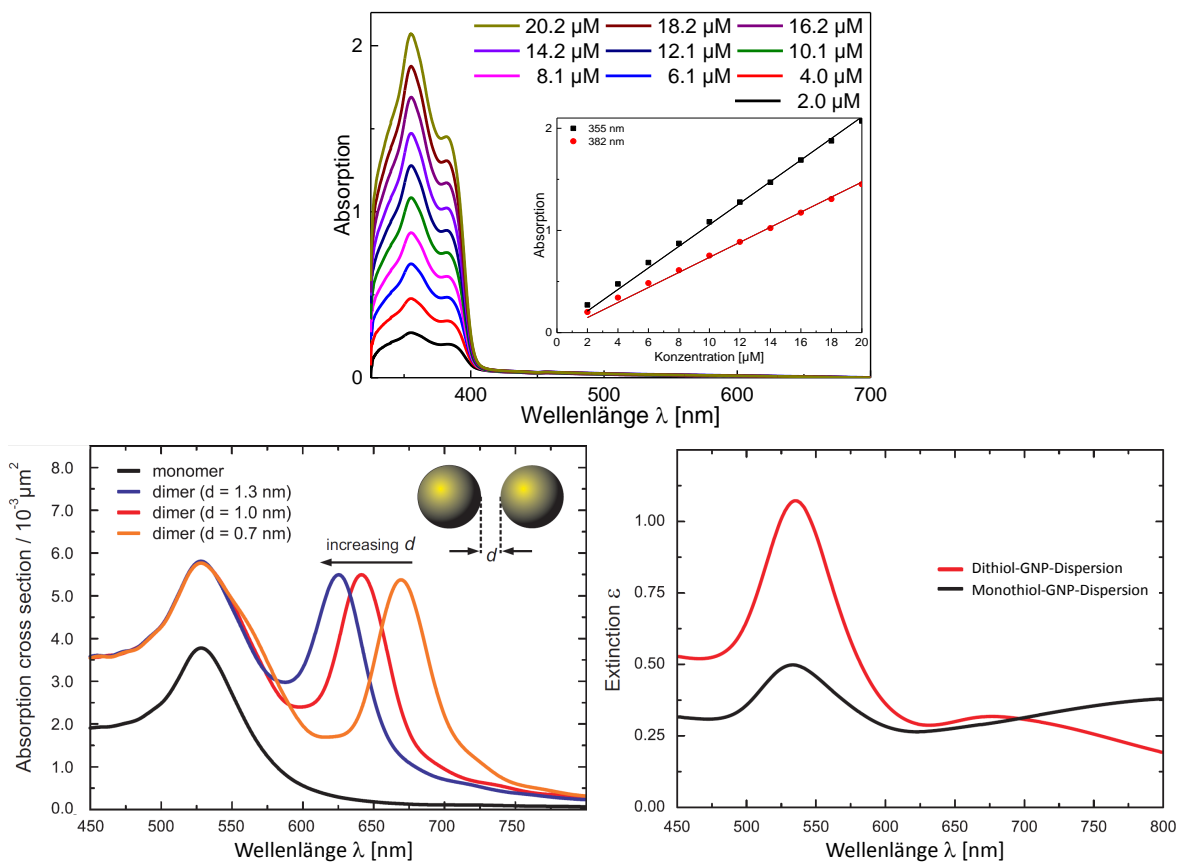


Abbildung 2.49: Oben: UV-Vis Spektren von Lösungen des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** mit unterschiedlichen Konzentrationen und Auftragung der Absorption gegen die Konzentration zur experimentellen Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ . Links unten: Simulierte UV-Vis-Spektren von GNP-Dimeren. Die Maxima um 650 nm werden von GNP-Dimeren verursacht, wobei die Lage der Maxima vom Abstand der Partikel der GNP-Dimere abhängig ist. Rechts unten: Gemessene Absorptionsspektren von den durch Raman-Spektroskopie untersuchten Dispersionen. In schwarz ist das Absorptionsspektrum der Dispersion mit Monothiol-beschichteten GNP abgebildet. Eine breite Absorption zw. ca. 600 und 800 nm zeigt das Vorliegen höherer Partikel-Aggregate an. In rot ist das Absorptionsspektrum der Dispersion mit Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren **64₁**. Das Absorptionsmaximum bei ca. 670 nm wird den Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren **64₁** zugeordnet. Die unteren Abb. sind einem unveröffentlichten Manuskript^[163] entnommen und wurden von M. Hensen angefertigt.

Um einen Beitrag für die Diskussion der SERS-Mechanismen zu leisten, wurden SERS-Experimente an Dispersionen, die Dithiol-verbrückte Dimere **64₁** enthielten, durchgeführt. Die untersuchte Dispersion wurde durch Zugabe einer durch Zentrifugation aufkonzentrierten Dispersion Citrat-stabilsierter GNP zu 0.105 mg Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in 1 mL Aceton erhalten. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde die Dispersion für die SERS-Messungen in eine Küvette überführt und messbedingt mit Aceton auf 1.4 mL aufgefüllt. Von der Dispersion wurde ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 2.49 - links unten) und eine Probe entnommen, welche mittels TEM analysiert wurde, um die Zusammensetzung der Probe vor den Raman-Messungen zu bestimmen (Abb. 2.43 - Histogramm (schwarz)). Neben Einzelpartikeln lagen Dimere gehäuft vor. Anschließend wurden von den Kooperationspartnern E. Oberländer und M. Hensen die Raman-Spektren der Probe bei Laser-Wellenlängen von 488 nm, 514 nm, 568 nm, 633 nm, 647 nm und 785 nm aufgenommen. Nach Abschluss der Raman-Experimente wurde erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen und eine weitere Probe entnommen, die mittels TEM auf ihre Zusammensetzung hin untersucht wurde (Abb. 2.43 - Histogramm (rot)). Die UV-Vis-Spektren und die Ergebnisse der statistischen Auswertungen der Proben von vor und nach der Raman-Messung sind in beiden Fällen nahezu identisch und belegen, dass sich die Dispersion über den Zeitraum der Raman-Messungen nicht signifikant veränderte. Nach Abschluss der Experimente wurden die Partikel durch Zentrifugation am Boden konzentriert und der klare Überstand entnommen und durchmischt. Ein Teil der durchmischten Probe wurde entnommen, verdünnt und mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Anhand der Absorption bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ und $\lambda = 382 \text{ nm}$ und Verwendung der experimentell bestimmten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{355 \text{ nm}} = 104500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{382 \text{ nm}} = 72900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Abb. 2.49 - oben) wurde die Lösung auf den Gehalt von Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** untersucht. Durch das Lambert-Beer-Gesetz^[173] wurde ein Gehalt von 0.062 mg bzw. $7 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** im Überstand bestimmt. Dementsprechend waren 0.043 mg bzw. $5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ an die Partikel gebunden worden. Diese für die Raman-spektroskopische Untersuchung vorgestellte Prozedur, bestehend aus UV-Vis-Spektroskopie und TEM-Analysen, wurde auch für alle folgenden Experimente zur Raman-Spektroskopie angewandt.

Anhand der experimentell bestimmten Menge an Molekülen, die an die Partikel gebunden haben, wurde der Beladungsgrad der Partikel berechnet. Die Menge an eingesetzter Goldsäure und dadurch die Menge an eingesetztem Gold, die bei der durchgeführten Synthese der Nukleationskeime 5 mg betrug, ist bekannt. Mit dem berechneten Gewicht eines Partikels und der bekannten Menge an eingesetztem Gold, wurde die Anzahl der Nukleationskeime mit $2.7 \cdot 10^{14}$ pro mL, wie in Kapitel 2.1.5.3 beschrieben, berechnet. Aus dem entnommenen Volumen der Nukleationskeim-Dispersion kann die Anzahl der Partikel be-

stimmt werden, die zum Wachsen eingesetzt wurden. Für den Wachstumsschritt wurden 50 μL der Nukleationskeim-Dispersion, was $1.4 \cdot 10^{13}$ Partikeln entspricht, entnommen und in einem Reaktionsvolumen von 28.7 mL nach der Perrault-Methode^[21] auf 40 nm wachsen gelassen. Unter der Annahme, dass keine neue Nukleation stattfand, befanden sich folglich $1.4 \cdot 10^{13}$ Partikel in dem Reaktionsvolumen, was einem Partikelgehalt von $4.9 \cdot 10^{11}$ GNP pro mL entspricht. Für die Reaktion des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** mit GNP wurden 12 mL der 40 nm-Partikel-Dispersion entnommen, was $5.7 \cdot 10^{12}$ Partikeln entspricht, und durch Zentrifugation aufkonzentriert. Unter der Annahme, dass kein Verlust beim Zentrifugieren und Umpipettieren der Dispersionen entstand, wurden $5.7 \cdot 10^{12}$ Partikel mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** zur Reaktion gebracht. Dieser Wert, der für die weiteren Abschätzungen genutzt wird, stellt eine Obergrenze dar. Die reale Anzahl an Partikel ist etwas geringer, da z. B. nicht von fehlerfreiem Pipettieren ausgegangen werden kann. Für die Reaktion der GNP wurden 0.10 mg an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** eingesetzt. Aus den UV-Vis-Messungen nach den Raman-Experimenten wurde bestimmt, dass 0.043 mg der eingesetzten Menge an Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** an die Partikel gebunden haben. Bei einer molaren Masse des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** von $887.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entsprechen 0.043 mg des Moleküls einer Stoffmenge von $4.8 \cdot 10^{-8}$ mol bzw. einer Molekül-Anzahl von $2.9 \cdot 10^{16}$. Somit haben $2.9 \cdot 10^{16}$ Moleküle an $5.7 \cdot 10^{12}$ Partikel gebunden, was einer mittleren Beladung von ca. 5100 Molekülen pro Partikel entspricht. 40 nm große Partikel haben eine Oberfläche von ca. 5000 nm^2 , was einer mittleren Beladungsdichte von 1 Molekül pro nm^2 entspricht. Von selbstaggregierten Monolagen von Thiophenol, welches als einfaches Beispiel zum Vergleich der Beladungsdichten dient, wird eine Beladungsdichte von 4 Molekül pro nm^2 auf Gold(111) berichtet.^[174] Folglich bildet das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** keine dicht gepackte Monolage auf den Partikeln. Dieses Ergebnis wird durch die EELS-Aufnahme in Abb. 2.47b bestätigt, aus dem hervorgeht, dass die Partikel nicht dicht gepackt auf den Partikel-Oberflächen verteilt vorliegen.

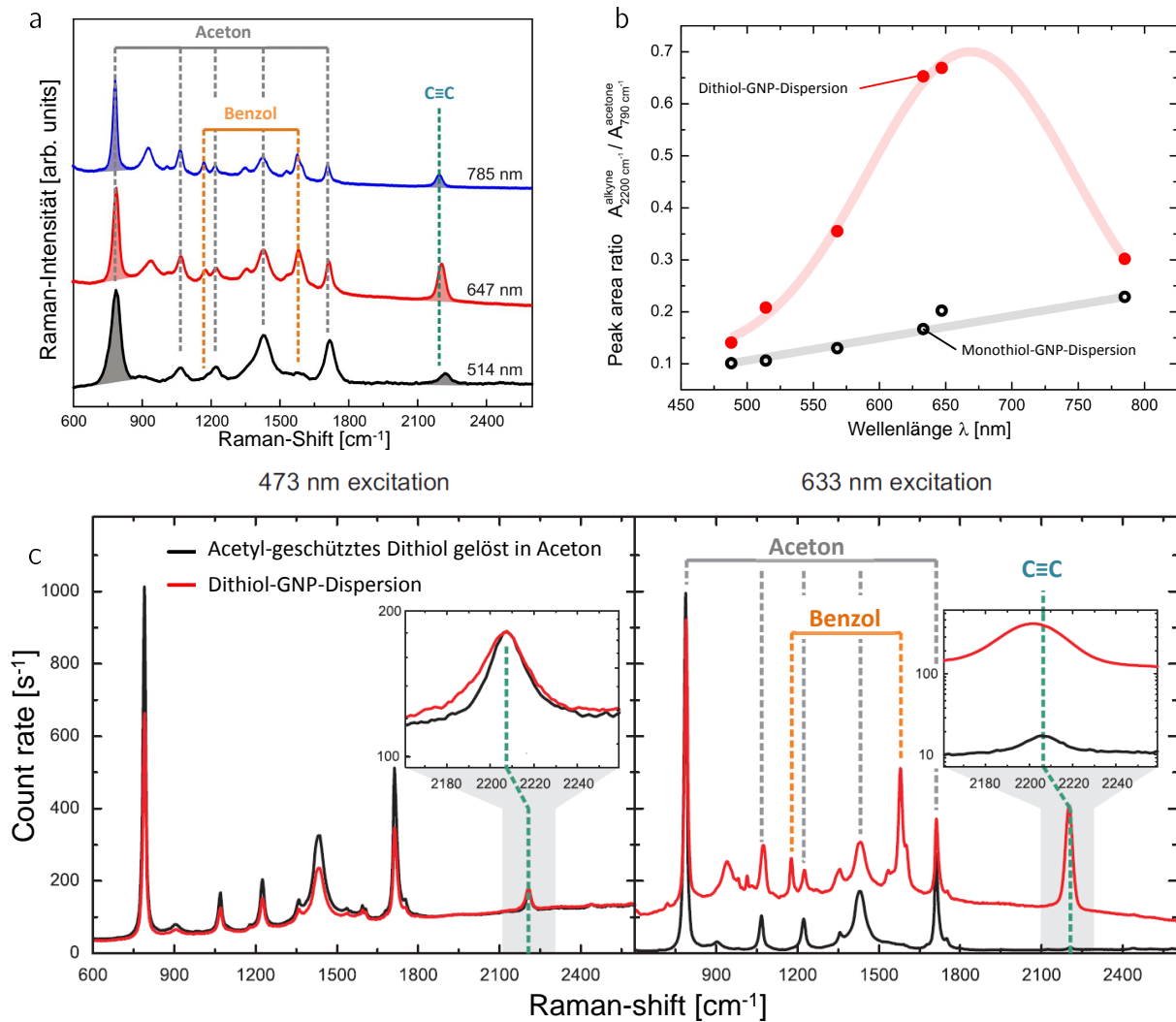


Abbildung 2.50: Ergebnisse der Raman-Experimente an Dispersionen mit GNP-Aggregaten in Aceton. a) Raman-Spektren einer an Dimeren **64₁** angereicherten Dispersion bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Das farbig unterlegte Signal bei 2200 cm^{-1} wird den Alkynyl-Einheiten zugeordnet. Die Flächen unter den Signalen bei 2200 cm^{-1} wurden zu den Flächen des Signals bei 790 cm^{-1} , welches dem Lösungsmittel Aceton zugeordnet wird, in Relation gesetzt, wodurch Abb. b) erhalten worden ist. Das Flächenverhältnis und damit die Verstärkung des Signals der Alkynyl-Einheiten war von der Anregungswellenlänge abhängig. Wurde nahe des Absorptionsmaximums der Dimere angeregt (rote Messpunkte), war die Verstärkung des Signals der Alkynyl-Einheiten am größten. Zum Vergleich wurden GNP mit dem Acetyl-geschützten Monothiol **63₁** in Kontakt gebracht und die erhaltene Dispersion wurde Raman-spektroskopisch untersucht (schwarze Messpunkte). Dabei wurde keine signifikante Verstärkung des Raman-Signals festgestellt. Die Verstärkung ist somit auf das Vorliegen der Dimere zurückzuführen. Die eingezeichneten Linien in b) dienen lediglich dazu den wahrscheinlichsten Kurvenverlauf anzudeuten. c) Darstellung der Raman-Spektren bei 433 nm und bei 633 nm Anregungswellenlänge des reinen Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** (schwarz), einer Dimer-angereicherten GNP-Dispersion (rot) und einer GNP-Dispersion, welche mit dem Acetyl-geschützten Monothiol **63₁** erhalten wurde (blau). Die Grafiken wurden von M. Hensen angefertigt. Die Abb. sind einem unveröffentlichten Manuskript entnommen. ^[163]

Die Ergebnisse aus den Raman-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit M. Hensen (physikalische Messungen und Auswertung) und E. Oberländer (physikalische Messungen und Auswertung) erarbeitet. Das Raman-Signal der Alkynyl-Einheiten wurde bei etwa

2200 cm⁻¹ detektiert und das Signal wurde nicht von anderen Signalen Raman-aktiver Gruppen überlagert (Abb. 2.50a). Bemerkenswert ist, dass die Signalintensität des Signals bei 2200 cm⁻¹ je nach Anregungswellenlänge unterschiedlich war. Um ein Verhältnis der Signale bei verschiedenen Anregungswellenlängen zu bestimmen, wurde auf das Signal des Acetons bei etwa 790 cm⁻¹ normalisiert. Von den normalisierten Spektren wurden die Integrale der Flächen unter den Signalen bei 790 cm⁻¹ und 2200 cm⁻¹ zueinander ins Verhältnis gesetzt. Mit diesen erhaltenen Punkten wurde eine Grafik erstellt, indem das Flächenverhältnis gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen wurde (Abb. 2.50b - rot). Stimmt die Anregungswellenlänge des Lasers mit dem Absorptionsmaximum der Dimere überein, kam es zu einer maximalen Verstärkung des Raman-Signals. Wurde abseits des Absorptionsmaximums angeregt, fand nur eine geringe Verstärkung statt. Dies belegt, dass GNP-Dimere geeignete Konstrukte sind, um als Verstärker für SERS zu dienen. Zum Absichern dieser Aussage wurden Raman-Spektren des reinen Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ in Lösung aufgenommen. Dabei war das Raman-Signal der Alkynyl-Einheiten intensitätsschwach (Abb. 2.50c), was belegt, dass die Verstärkung auf die Gold-Partikel zurückzuführen sein muss und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf den kovalent verbrückten GNP-Dimer-Strukturen beruhte.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Verstärkung auf die GNP-Dimere oder vielleicht doch auf Einzelpartikel zurückzuführen ist, wurde das Acetyl-geschützte Monothiol **63**₁ genutzt. Das Acetyl-geschützte Monothiol **63**₁ ist in Bezug auf seine Struktur dem Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ sehr ähnlich. Das Acetyl-geschützte Monothiol **63**₁ besitzt eine Acetyl-geschützte Thiol-Funktion und weist anstelle einer zweiten Thiol-Funktion eine inerte Methyl-Gruppe auf. Somit ist dieses Molekül nicht in der Lage, gleichzeitig kovalent an zwei GNP zu binden. Das führte zu der Erwartung, dass bei in Kontakt bringen des Acetyl-geschützten Monothiols **63**₁ mit Citrat-stabilisierten GNP einzelne GNP, auf deren Oberfläche das Monothiol über die Schwefel-Atome gebunden vorliegt, gebildet werden.

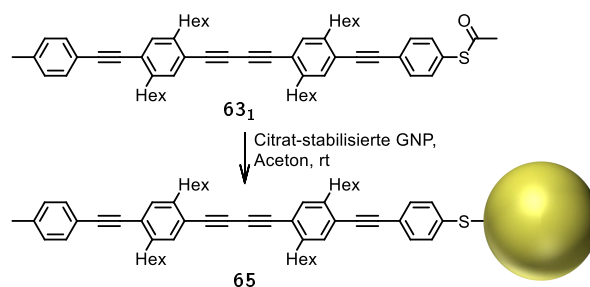


Abbildung 2.51: Darstellung von Dispersionen mit Monothiol-beschichteten GNP **65**.

Für die Darstellung einer Dispersion von Monothiol-beschichteten GNP **65** wurde das Acetyl-geschützte Monothiol **63**₁ in Aceton gelöst und eine durch Zentrifugation aufkonzentrierte Dispersion Citrat-stabilsierter GNP zugesetzt. Die Partikel hatten eine Größe

von ca. 40 nm. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde die erhaltene Dispersion nach der oben beschriebenen Prozedur der Raman-Experimente genutzt. TEM-Aufnahmen zeigen eine andere Zusammensetzung, als es erwartet worden war. Statt in Form von separierten Partikeln lag der überwiegende Teil der GNP bevorzugt zu höheren Aggregaten agglomeriert vor (Abb. 2.52), wobei sich die Zusammensetzung während der Experimente kaum änderte (Abb. 2.52 - Histogramm). Die UV-Vis-Spektren bestätigen das Vorliegen höherer Aggregate durch eine breite Absorptionsbande zwischen 600 nm und weit über 800 nm hinaus (Abb. 2.49 - rechts unten). Vermutlich war Aceton zu polar für Monothiol-beschichtete GNP **65**. Die Partikel bzw. die Moleküle auf der Oberfläche entgingen vermutlich der hohen Polarität, indem sich die Partikel aneinanderlagerten, wobei die unpolaren Reste der angebondenen Monothiole von der GNP-Oberfläche weg orientiert waren und wie Zahnräder ineinander griffen. Nach Abschluss der Raman-Experimente wurde die untersuchte Dispersion durch Zentrifugation von den Partikeln befreit. Der Partikel-freie Überstand wurde durch UV-Vis-Spektroskopie unter Verwendung experimentell bestimmter molarer dekadischer Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 353 \text{ nm}$ und $\lambda = 380 \text{ nm}$ von $\epsilon_{353 \text{ nm}} = 89800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{380 \text{ nm}} = 64400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Abb. 2.52) auf den Gehalt an Acetyl-geschütztem Monothiol **63₁** untersucht. Durch das Lambert-Beer-Gesetz^[173] wurde ein Gehalt von 0.062 mg an Acetyl-geschütztem Monothiol **63₁** im Überstand bestimmt, was $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht. Mit einem Ausgangsgehalt von 0.105 mg Acetyl-geschütztem Monothiol **63₁** wurde berechnet, dass 0.043 mg, was $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht, an die Partikel gebunden waren. $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entsprechen $2.9 \cdot 10^{16}$ Molekülen. Die eingesetzte Anzahl an GNP betrug $5.7 \cdot 10^{12}$. Analog zu der im Rahmen der Experimente mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** berechneten Beladungsdichte, wird eine Beladungsdichte vom Acetyl-geschützten Monothiol **63₁** von 1 pro nm^2 berechnet. Diese Beladungsdichte ist identisch zur Beladungsdichte der Partikel, die mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** beschichtet wurden. Beide Moleküle sind in gleichem Maße dazu fähig Citrat von der Oberfläche zu verdrängen und aufgrund des sehr ähnlichen molekularen Aufbaus der Thiole, benötigen beide Moleküle den gleichen Platz auf den Partikel-Oberflächen, woraus der selbe Beladungsgrad resultiert.

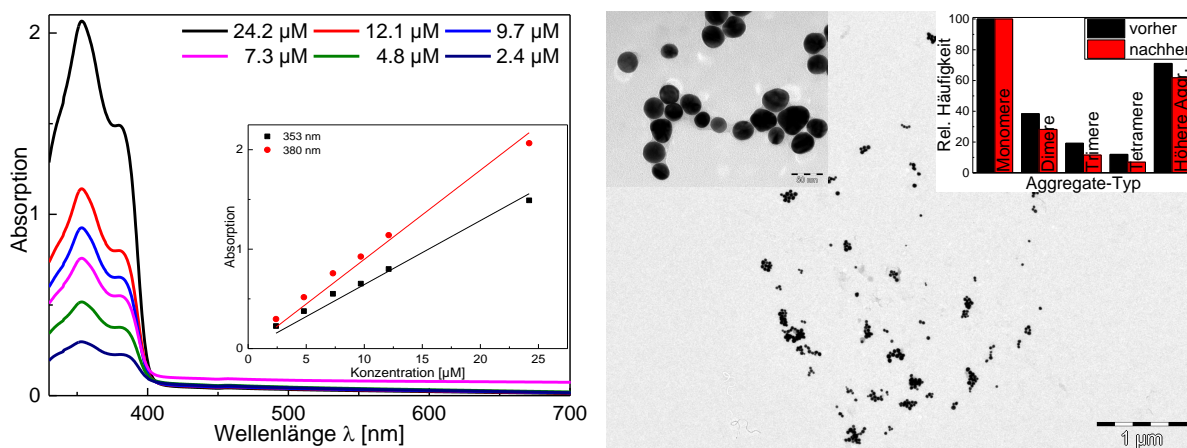


Abbildung 2.52: UV-Vis Spektren (links) von Lösungen des Acetyl-geschützten Monothiols **63**₁ mit unterschiedlichen Konzentrationen sowie die Auftragung der Absorption gegen die Konzentration zur experimentellen Bestimmung molarer dekadischer Extinktionskoeffizienten ϵ . TEM-Bild (rechts) einer Probe, welche durch Umsetzung von GNP mit dem Acetyl-geschützten Monothiol **63**₁ erhalten worden ist. Die Probe wurde für die beschriebenen Raman-Experimente an Monothiol-beschichteten GNP **65** genutzt. Die TEM-Aufnahme und das Histogramm deuten die Zusammensetzung der Probe an. Statt der erwarteten separiert vorliegenden Partikel, lagen diese gehäuft in höheren Aggregaten vor. Für die Erstellung des Histogramms wurden vor den Raman-Messungen 1266 Partikel-Aggregate aus gezählt und nach den Raman-Experimenten 813 Partikel-Aggregate.

In den aufgenommenen Raman-Spektren der Dispersion mit den Monothiol-beschichteten GNP **65**, ist das Signal der Alkynyl-Einheiten bei 2200 cm^{-1} bei allen Anregungswellenlängen deutlich sichtbar (Abb. 2.50). Die Raman-Signale der Alkynyl-Einheiten sind im Vergleich zu den Raman-Signalen der Alkynyl-Einheiten, welche mit den Dithiol-verbrückten Dimeren **64**₁ erhalten worden sind, intensitätsschwächer und bei allen Anregungswellenlängen im Vergleich zur Signalintensität des Aceton, von annähernd gleichbleibender Intensität. Offenbar fand kaum Verstärkung des Raman-Signals der Alkynyl-Einheiten (Abb. 2.50b - schwarz) statt. Besonders deutlich zeigt dies der Vergleich der Spektren der Dispersion mit Monothiol-beschichteten GNP **65** mit den Spektren der Dispersion mit Dithiol-verbrückten Dimeren **64**₁ bei den Anregungswellenlängen 633 nm und 647 nm. Während bei Monothiol-beschichteten GNP **65** kaum nennenswerte Verstärkung auftrat, zeigten die Dithiol-verbrückten Dimere **64**₁ die höchste Verstärkung. In den Fällen der nicht resonanten Anregung zeigten sowohl die Probe der Monothiol-beschichteten GNP **65**, als auch die Dithiol-verbrückten Dimere **64**₁ nur geringe Verstärkung. Die Monothiol-beschichteten GNP **65** waren aufgrund ihrer vielfältigen Strukturen in keinem Fall mit der Anregungswellenlänge in hohem Maße resonant (Abb. 2.49 - rechts unten), weshalb sie auch keine nennenswerte Verstärkung hervorriefen.

Aus diesen Ergebnissen wurde abgeleitet, dass die hohe Verstärkung des Raman-Signals der Alkynyl-Einheiten auf die GNP-Dimer-Strukturen mit kovalenter Verbrückung zurückzuführen sein muss und dass durch Abstimmung der Anregungswellenlänge auf die gekoppelte

Plasmonresonanz der Dimere die Verstärkung maximiert werden kann. Des Weiteren müssen sich die Moleküle zwischen den Partikeln befunden haben, da nur dadurch eine so starke Verstärkung erklärt werden kann. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass das oben skizzierte Bild zum Aufbau der Dimere korrekt ist und die Dimer-Bildung Dithiol-vermittelt erfolgte. An dieser Stelle kann keine Aussage darüber gemacht werden, welcher SERS-Mechanismus die Verstärkung des Raman-Signals der Alkynyl-Einheiten hervorrief. Die nachgewiesenen Alkynyl-Einheiten gehören zu Bindungen, die sich im Rückgrat der eingesetzten OPPE/Bs befanden und somit im Raum zwischen den Partikeln der Dimere vorlagen. Dadurch sind sowohl Feld-Verstärkung, als auch chemische Verstärkung mögliche Mechanismen, die zur Erhöhung der Signalintensität geführt haben können.

2.2.4 Stäbchenförmige Acetyl-geschützte Dithiole mit Nitril-Funktionen als Raman-Sonden in den Seitenketten

Um der Beantwortung der Frage näher zu kommen, ob Feld- oder chemische Verstärkung als dominanter Mechanismus zur Signalverstärkung bei SERS an den Dispersionen mit den GNP-Dimeren führte, wurden zwei weitere Acetyl-geschützte Dithiole synthetisiert und zur Darstellung von GNP-Dimeren genutzt. Als Raman-aktive Gruppen wurden einerseits die Alkynyl-Einheiten eines OPPE-Rückgrats genutzt, andererseits Nitril-Funktionen, welche als Seitenkette an OPPEs angebracht wurden. Das Raman-Signal einer Nitril-Gruppe wurde im Bereich von 2250 cm^{-1} ^[175] erwartet und hätte somit neben dem Signal von Alkynyl-Einheiten bei 2200 cm^{-1} nachweisbar sein sollen.

Die Nitril-Gruppe wurde so angebracht, dass sie in einem Fall vom OPPE-Rückgrat elektronisch entkoppelt vorlag und im anderen Fall direkt am OPPE-Rückgrat angebunden war, also in Konjugation zum π -Elektronensystems des OPPE-Rückgrats. Durch Nutzung dieser beiden Moleküle wurde erwartet, dass eine Unterscheidung zwischen chemischer Verstärkung und Feld-Verstärkung als SERS-Mechanismus möglich ist. Bei der isoliert vorliegenden Raman-Sonde sollte eine evtl. erfolgende Verstärkung des Raman-Signals ausschließlich auf Feld-Verstärkung zurückgeführt werden können und bei dem Molekül mit direkt am Rückgrat angebrachter zweiter Raman-Sonde sollte die Verstärkung durch beide Mechanismen hervorgerufen werden können. Liegt in beiden Fällen eine Verstärkung vor, ist Feld-Verstärkung der dominante Prozess, liegt nur im Fall der in Konjugation stehenden funktionellen Gruppe eine Verstärkung vor, spricht dies für die chemische Verstärkung als dominanten Mechanismus.

2.2.4.1 Synthese Acetyl-geschützter Dithiole mit Nitril-Funktionen als Raman-Sonden in den Seitenketten

Für die Raman-Experimente wurden die zwei Acetyl-geschützten und Nitril-funktionalisierten Dithiole **69** und **75** dargestellt (Abb. 2.53 und Abb. 2.54), deren Synthese im Folgenden beschrieben wird. Die Länge der Moleküle sollte vergleichbar zur Länge des Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ sein. Um Moleküle der benötigten Länge aufzubauen, wurde auf bereits vorhandene Bausteine, welche Hexyl-Seitenketten tragen, zurückgegriffen. Um die Wahrscheinlichkeit zu minimieren, dass die Nitril-Gruppen mit den Gold-Oberflächen in Kontakt kommen, wurden diese Gruppen am zentralen Baustein des OPPE-Rückgrats angebracht. Da die Moleküle vermutlich in einem Anstellwinkel zu den Partikel-Oberflächen stehen, ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Nitril-Gruppen in Kontakt mit den Goldoberflächen kommen, bei diesem molekularen Aufbau am geringsten. Evtl. unterstützen sogar die Hexyl-Seitenketten eine Abschirmung der Nitril-Funktionen von den Partikel-Oberflächen.

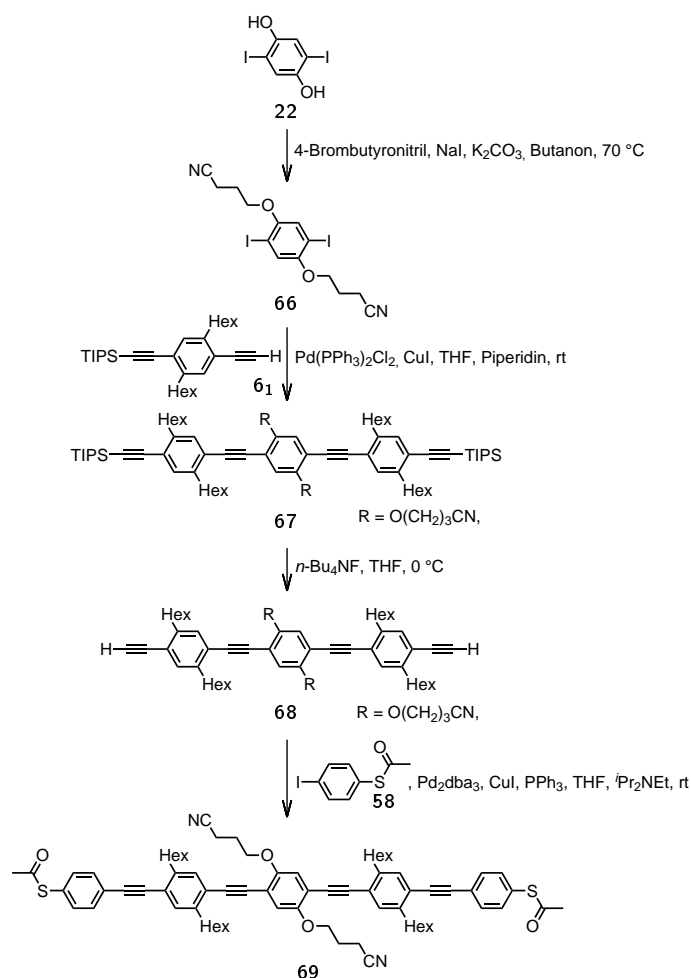


Abbildung 2.53: Synthese des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69**. Die Nitril-Funktionen sind durch Propyloxy-Ketten vom OPPE-Rückgrat separiert und dadurch elektronisch vom delokalisierten π -Elektronensystem entkoppelt.

Die Synthese des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69** mit isoliert vorliegender Raman-Sonde erfolgte ausgehend von Diiodhydrochinon **22** über vier Stufen (Abb. 2.53). Diiodhydrochinon^[126,127] wurde von B. Brosent synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Diiodhydrochinon **22** wurde mit 4-Brombutannitril in Butanon in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Natriumiodid nach unveröffentlichter Vorschrift von B. Brosent zur Reaktion gebracht.^[126] Durch zweimalige Umkristallisation in Ethanol konnte die Verbindung in kristalliner Form erhalten werden. Diiodid **66** wurde mit dem Alkin **61** durch Alkynyl-Aryl-Kupplung in THF und Piperidin zur Reaktion gebracht. Nach vier Tagen Reaktionszeit wurde aufgearbeitet und das Nitril-funktionalisierte Trimer **67** durch Säulenchromatographie isoliert. Die TIPS-Schutzgruppen der terminalen Alkynyl-Funktionen wurden durch Reaktion mit *n*-Bu₄NF in THF entfernt. Das erhaltene Diin **68** wurde mit S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) durch Alkynyl-Aryl-Kupplung in THF und *i*-Pr₂NEt zur Reaktion gebracht. Da bei der Darstellung des Acetyl-geschützten Monothiols **63**₁ der Einsatz von Pd₂(dba)₃ und PPh₃ keinen Vorteil gebracht hatte, wurde auf Pd(PPh₃)₂Cl₂ mit CuI als Katalysatoren zurückgegriffen. Nach fünf Tagen Reaktionszeit konnte kein Umsatz festgestellt werden. Die Reaktionsmischung wurde extraktiv aufgearbeitet. Mittels Filtration durch Kieselgel wurde die Mischung von den Katalysatoren befreit. Das erhaltene Material bestand aus den beiden Edukten S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) und Diin **68**, welche anschließend mit Pd₂(dba)₃, PPh₃ und CuI als Katalysatoren erfolgreich gekuppelt wurden. Durch zweimalige Chromatographie wurde das Nitril-funktionalisierte Dithiol **69** erhalten. Nachteil dieser Synthese war, dass aufgrund von Glaser-Kupplung des Diins **68** vermutlich Oligomere oder Polymere dieses Bausteins vorlagen, welche zusätzlich auch noch mit S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) gekuppelt werden konnten. Dadurch lag eine hohe Bandbreite an möglichen Nebenprodukten vor. Diese Nebenprodukte tragen ein Vielfaches an Nitril-Funktionen im Vergleich zum doppelt Nitril-funktionalisierten Dithiol **69**. Der Einfluss der 3-Nitrilpropyloxy-Kette auf die Chromatographie war enorm, weshalb eine Abtrennung von den vermutlich gebildeten Nebenprodukten möglich war. Laut DC lagen stark fluoreszierende Verbindungen mit sehr niedrigen *R_F*-Werten vor, wobei es sich dabei vermutlich um die beschriebenen Nebenprodukte handelte. Diese Substanzen wurden bei der Säulenchromatographie nicht isoliert. Keines der beschriebenen Nebenprodukte konnte in dem isolierten Produkt durch ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden.

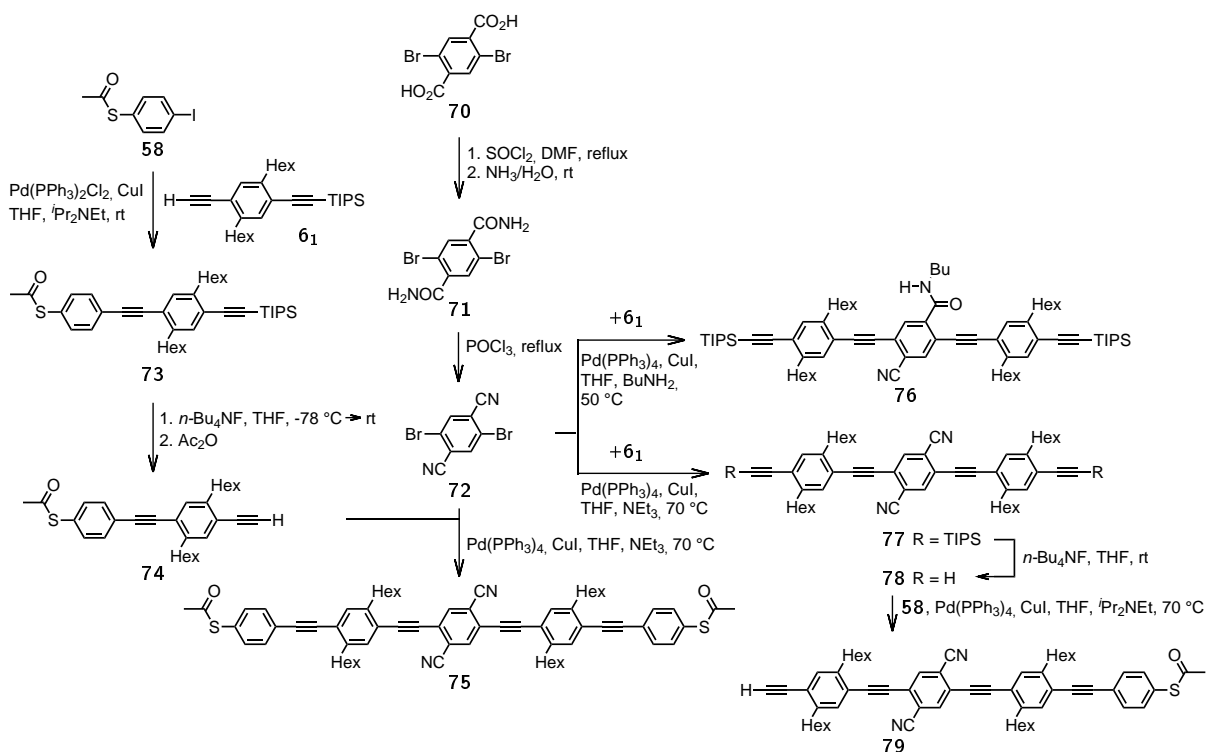


Abbildung 2.54: Synthese des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75**. Die Nitril-Funktionen dieser Verbindung sind Teil des vollständig konjugierten π -Systems des OPPEs.

Für die Synthese des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** (Abb. 2.54) wurde zunächst ein kuppelbarer Baustein mit Arylnitril-Funktion synthetisiert. Als Grundbaustein wurde 2,5-Dibromterephthalsäure (**70**) gewählt und nach einer Vorschrift von Cheng *et al.*^[176] zum Dinitril **72** umgesetzt. Durch Reaktion mit Thionylchlorid, dem ein Tropfen DMF zugegeben worden war, wurden die Carbonsäure-Funktionen von 2,5-Dibromterephthalsäure (**70**) in Carbonsäurechlorid-Funktionen überführt. Durch Reaktion mit Ammoniak-Wasser wurde das Diamid **71** erhalten, dessen Amid-Funktionen durch Kochen in Phosphorylchlorid zu Nitril-Funktionen dehydratisiert wurden. Das Dinitril **72** wurde ausgefällt und durch Filtration isoliert.

Die Kupplung des Dinitrils **72** mit dem Alkin **61** wurde bei einer erhöhten Temperatur von 70 °C durchgeführt, da Bromide bei Alkynyl-Aryl-Kupplungen träger sind als Iodide. Die Kupplungsreaktion wurde in THF mit Triethylamin als Base durchgeführt. Die Kupplung war erfolgreich und es wurde das Arylnitril-funktionalisierte Trimer **77** erhalten. Wurde die Reaktion mit *n*-Butylamin als Base durchgeführt, waren die Kupplungsreaktionen zwar erfolgreich, jedoch fand eine zweite Reaktion statt. Eine der zwei Nitril-Funktionen reagierte mit Butylamin unter Ausbildung des Amids **76**.

Die TIPS-geschützten Alkynyl-Funktionen des Arylnitril-funktionalisierten Trimers **77** wurden durch Reaktion mit *n*-Bu₄NF entschützt und das Diin **78** erhalten. Zuletzt sollte das Diin **78** durch Kupplung mit S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) zum Arylnitril-funktionalisierten Dithiol **75** umgesetzt werden. Das gewünschte Produkt wurde nicht gebildet. Anstelle des

zweifach gekuppelten Bausteins wurde das einfach gekuppelte Nitril-funktionalisierte Tetramer **79** erhalten. Als Grund kann eine zu kurze Reaktionszeit ausgeschlossen werden. Der Reaktion wurden fast drei Tage Zeit gegeben. Die Synthese des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** mit Nitril-Funktionen direkt am OPPE-Rückgrat nach der Syntheseroute, die zum Nitril-funktionalisierten Dithiol **69** führte, war somit nicht zur Darstellung des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** geeignet, weshalb eine andere Synthese-Route ausgearbeitet wurde.

Da bereits gezeigt wurde, dass sich das Dinitril **72** bereitwillig kuppeln ließ, wurde ein Kupplungspartner synthetisiert, der zur direkten Synthese des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75**, mit dem Dinitril **72** als Edukt, genutzt werden konnte. Als Kupplungspartner wurde das Alkin **74**, welches auf der einen Seite eine Acetylthio-Funktion trägt und auf der anderen Seite eine freie Alkynyl-Gruppe, durch mehrstufige Synthese dargestellt (Abb. 2.54). Zur Darstellung des Kupplungspartners wurde S-(4-Iodphenyl)thioacetat (**58**) mit dem Alkin **61** gekuppelt und das Acetyl-geschützte Thiol **73**, welches eine TIPS-geschützte Alkynyl-Gruppe trägt, erhalten. Da es in der Literatur kein Beispiel gibt, wo die Abspaltung einer TIPS-Schutzgruppe in Gegenwart eines Acetyl-geschützten Thiols beschrieben wird, wurde versucht, in Anlehnung an die Entfernung der TMS-Schutzgruppe zur Darstellung des Alkins **60** (Abb. 2.41), die TIPS-Schutzgruppe zu entfernen. Es wurde versucht, mit *n*-Bu₄NF, in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Essigsäure und Essigsäureanhydrid die TIPS-Schutzgruppe vom Acetyl-geschützten Thiol **73** zu entfernen. Es fand keine Reaktion statt. Positiv festzuhalten war, dass die Acetyl-Funktion erhalten blieb. Vermutlich wurde das Fluorid durch Essigsäure und Essigsäureanhydrid oder durch Wasser, welches bei der Zugabe evtl. mit eingebracht worden war, so gut solvatisiert, dass es die TIPS-Gruppe nicht mehr angreifen konnte. Aus diesem Grund wurden beide Additive beim nächsten Versuch weggelassen und weitere Reaktionsparameter variiert. Da erwartet wurde, dass auch die Acetyl-Gruppe durch das Fluorid angegriffen wird, wurde versucht durch starkes Kühlen der Reaktionsmischung diese Reaktion zu unterdrücken. Das Acetyl-geschützte Thiol **73** wurde in THF gelöst und die Lösung mit Aceton/Trockeneis auf eine Außentemperatur von -78 °C gekühlt und 30 Minuten temperiert. *n*-Bu₄NF wurde in die gekühlte Lösung zugegeben. Nach 30 Sekunden Reaktionszeit wurde eine gesättigte wässrige Lösung von CaCl₂ zugegeben. Calcium-Ionen bilden mit Fluorid schwer lösliche Salze. Dadurch sollte unverbrauchtes Fluorid abfangen und eine Hydrolyse der Acetyl-Schutzgruppe vermieden werden. Die Abspaltung der Schutzgruppe geschah nur in geringem Maß. Offenbar war die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe bei dieser Temperatur eine langsame Reaktion. Daher wurden beim nächsten Experiment die Reaktionszeit und Temperatur variiert. Die Lösung wurde auf -72 °C Außentemperatur gekühlt, 1.1 Äquivalente an *n*-Bu₄NF zugegeben und die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Um freie Thiole wieder

mit einer Acetyl-Schutzgruppe zu versehen, wurde nach dem Auftauen Essigsäureanhydrid zugegeben. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid schien keinen Einfluss zu nehmen. Es wurde das Produkt mit freier Thiol-Funktion und freier Alkynyl-Funktion erhalten. Vermutlich war die Reaktionszeit bei höheren Temperaturen zu lang, weshalb die Reaktionszeit beim nächsten Versuch reduziert wurde. Die Reaktionslösung wurde auf -70°C Außentemperatur gekühlt und $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ zugegeben. Bereits bei -5°C wurde Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach einer Stunde wurde Wasser zugesetzt und extraktiv mit Diethylether aufgearbeitet. Das isolierte Rohmaterial bestand zu etwa 80 mol% aus dem Alkin **74** und zu etwa 20 mol% aus dem eingesetzten Acetyl-geschützten Thiol **73**. Evtl. erfolgte die Zugabe von Essigsäureanhydrid zu früh und desaktivierte das Fluorid oder es war eine geringfügig höhere Temperatur vor der Zugabe notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.

Falls eine Trennung des Alkins **74** vom verbliebenen Acetyl-geschützten Thiol **73** notwendig ist, sollte ein möglichst vollständiger Umsatz erzielt werden. Beide Substanzen weisen ähnliche R_F -Werte auf, was eine chromatographische Trennung erschwert. Die Trennung der Acetyl-geschützten Verbindung **74** von dem Produkt, welches ähnlich wie die Acetyl-geschützte Verbindung **74** aufgebaut ist, jedoch ein freies Thiol anstelle des Acetyl-geschützten Thiols trägt, war durch deutlich unterschiedliche R_F -Werte unproblematisch. Bei einem weiteren Experiment wurde das freie Thiol durch Chromatographie zur Charakterisierung isoliert. Das freie Thiol war an Luft instabil. Bereits nach einem Tag an Luft verfärbte sich das zuvor farblose Öl rot. Sollte das freie Thiol als Reaktionspartner von Interesse sein, sollte es demnach zeitnah umgesetzt werden. Es wurde vermutet, dass das Acetyl-geschützte Thiol **73** die Umsetzung des Alkins **74** mit dem Dinitril **72** nicht stört. Deshalb wurde die erhaltene Mischung mit einem Anteil von etwa 80 mol% an Alkin **74** für die Kupplung eingesetzt. Alkin **74** und Dinitril **72** wurden in einer Alkynyl-Aryl-Kupplung in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und CuI in THF und NEt_3 zur Reaktion gebracht. Die Kupplung war erfolgreich und durch aufwändige Chromatographie konnte das Arylnitril-funktionalisierte Dithiol **75** isoliert werden.

In Anbetracht, dass für die Synthese des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** die Darstellung des Alkins **74** erarbeitet worden war, sollte diese Entwicklung auch für andere Synthesen berücksichtigt werden. Auch die Synthese des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69** wäre mit diesem Baustein sicherlich möglich gewesen. Das hätte zur Einsparung von Synthese-Schritten geführt und die Problematik der Oligomerbildung wäre vermieden worden. Im Vergleich zur oben beschriebenen Synthese des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** wäre dieses durch Glaser-Kupplung des Alkins **74** vermutlich in hoher Ausbeute zugänglich gewesen und die Chromatographie zur Gewinnung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** wäre vermutlich einfach durchführbar, da nur wenige Substanzen getrennt werden müssten.

2.2.4.2 Kommentar zur Kupplung von Acetylthio-funktionalisierten Bausteinen

Bei allen Synthesen Acetylthio-funktionalisierter Stäbchen gestalteten sich die Kupplungen, bei denen die Acetylthio-Funktionen eingebracht wurden, als schwierig. Die Reaktionen waren immer unvollständig, was stets eine aufwändige Chromatographie zur Folge hatte. Die unvollständige Kupplung wird auf die genutzten Kupplungsbedingungen zurückgeführt. Als Palladium-Quelle wurden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zusammen mit CuI als Kupfer(I)-Quelle eingesetzt. Keines der Katalysatoren-Paare konnte überzeugen. In einem Fall versagte der Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ völlig, weshalb für Synthesen von Verbindungen mit Acetylthio-Funktionen auf diesen Katalysator verzichtet werden sollte und bevorzugt auf $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zurückgegriffen werden sollte. Beide zeigten vergleichbare Leistungen. Eine Variation der eingesetzten Basen ist schwierig. Aufgrund der Acetyl-Schutzgruppe kommen ausschließlich nicht-nukleophile Basen wie Triethylamin und *i*- Pr_2NEt in Frage.

2.2.4.3 Darstellung und Raman-spektroskopische Untersuchungen von Dispersionen mit doppelt Raman-Sonden-markierten GNP-Dimeren

Mit den zwei Nitril-funktionalisierten Dithiolen **69** und **75** lagen zwei Verbindungen vor, welche zur Untersuchung des SERS-Mechanismus eingesetzt wurden. Das Nitril-funktionalisierte Dithiol **69** trägt durch Propyloxy-Ketten vom Rückgrat elektronisch entkoppelte Nitril-Funktionen. Sollte chemische Verstärkung als SERS-Mechanismus dominant sein, läge ein induzierter Strom zwischen den Partikeln vor, welcher über das Rückgrat oszilliert. Durch die elektronische Entkopplung kann dieser Strom die Nitril-Funktionen nicht erreichen. Das Arylnitril-funktionalisierte Dithiol **75** trägt in Konjugation zum π -Elektronensystem des OPPE-Rückgrats angebrachte Nitril-Funktionen, wodurch ein induzierter Strom zwischen den Partikeln auch die Nitril-Funktionen erreichen könnte.

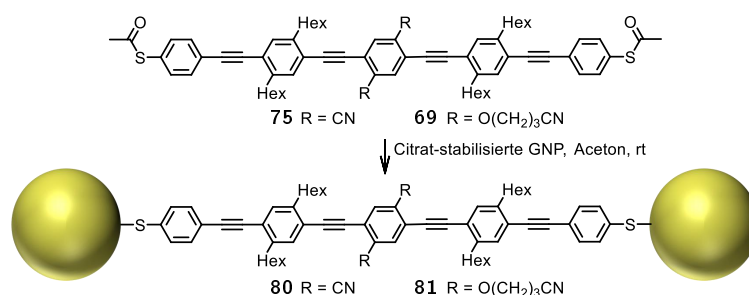


Abbildung 2.55: Darstellung von Dispersionen mit GNP-Dimeren **80** und **81** unter Nutzung der Nitril-funktionalisierten und Acetyl-geschützten Dithiole **75** und **69**.

Es wurden beide Nitril-funktionalisierten Dithiole eingesetzt, um an den Dimer-Spezies **80** oder **81** angereicherte Dispersionen zu erzeugen (Abb. 2.55). Die erhaltenen Proben wurden nach dem oben beschriebenen Protokoll für Raman-Experimente behandelt.

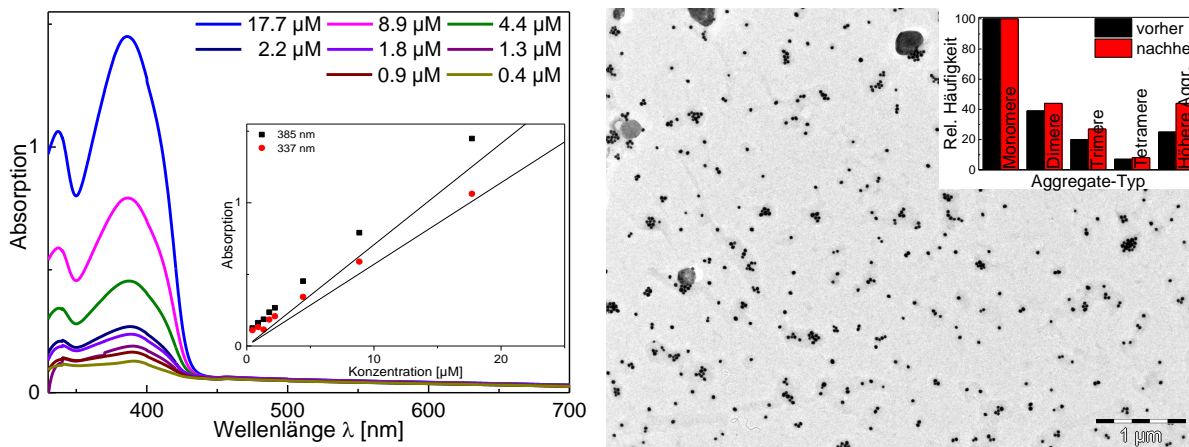


Abbildung 2.56: Rechts ist ein TEM-Bild der an Dimer **81** angereicherten Dispersion mit zugehörigem Histogramm abgebildet. Das Histogramm zeigt die Zusammensetzung der Probe vor Beginn der Raman-Experimente (schwarz), wofür 1639 Aggregate ausgezählt wurden und nach Abschluss der Experimente (rot), wofür 2412 Aggregate ausgezählt wurden. Das relative Auftreten der Partikel-Aggregate wurde auf die Monomere normalisiert. Links sind UV-Vis-Spektren von Lösungen des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69** in Aceton mit unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt. Durch Auftragung der Absorption gegen die Konzentration wurden die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{337\text{nm}} = 70700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{385\text{nm}} = 57000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt.

Durch Reaktion des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69** mit Citrat-stabilisierten GNP wurde eine an Dimeren **81** angereicherte Dispersion erhalten (Abb. 2.56), welche für Raman-Experimente genutzt wurde. Laut UV-Vis-Spektren veränderte sich die Probe während der Experimente nicht. Dieser Befund wurde durch TEM-Analyse (Abb. 2.56) inklusive statistischer Auswertung der Partikel-Aggregate bestätigt, wobei 1639 Partikel-Aggregate aus den TEM-Aufnahmen vor den Raman-Messungen und 2412 nach den Raman-Messungen erfasst wurden (2.56 - Histogramm). Nach Abschluss der Messungen wurden die Partikel der Dispersion durch Zentrifugation am Boden eines Zentrifugenröhrchens gesammelt und ein klarer Überstand erhalten. Der Gehalt an Nitril-funktionalisiertem Dithiol **69** im Überstand wurde durch UV-Vis-Spektroskopie unter Nutzung des experimentell bestimmten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{385\text{nm}} = 57000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 385 \text{ nm}$ mit 0.067 mg, was $5.9 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht, ermittelt. Bei 0.100 mg Startgehalt ergibt sich, dass 0.033 mg, was $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht, an die Partikel gebunden hatten. Bei 40 nm großen Partikeln entspricht dieser Wert einer Beladungsdichte von 0.6 Molekülen pro nm^2 . Der Beladungsgrad wurde analog zur Berechnung des Beladungsgrads von GNP mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** berechnet.

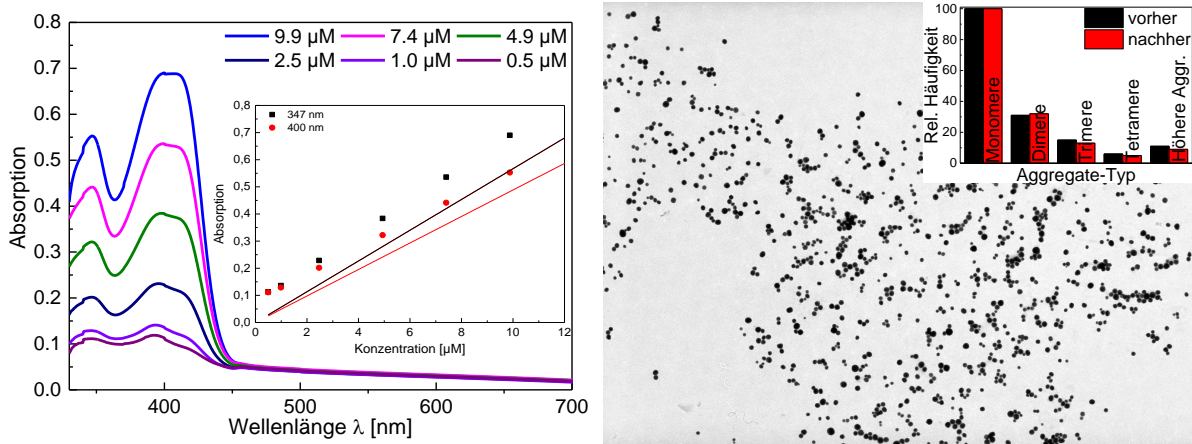


Abbildung 2.57: Rechts ist ein TEM-Bild der an Dimer **80** angereicherten Dispersion mit zugehörigem Histogramm abgebildet. Das Histogramm zeigt die Zusammensetzung der Probe vor Beginn der Raman-Experimente (schwarz), wofür 983 Aggregate ausgezählt wurden und nach Abschluss der Experimente (rot), wofür 1565 Aggregate ausgezählt wurden. Das relative Auftreten der Partikel-Aggregate wurde auf die Monomere normalisiert. Links sind UV-Vis-Spektren des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** von Lösungen in Aceton mit unterschiedlichen Konzentrationen abgebildet. Durch Auftragung der Absorption gegen die Konzentration wurden die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{347nm} = 66500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{400nm} = 53400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt.

Das Arylnitril-funktionalisierte Dithiol **75** wurde zur Darstellung einer an Dimeren **81** angereicherte Dispersion genutzt (Abb. 2.57), welche für Raman-Experimente genutzt wurde. Die Zusammensetzung der Probe änderte sich während der Raman-Experimente laut UV-Vis-Spektren und TEM-Analyse (Abb. 2.57) nicht. Die Zusammensetzung der Dispersion wurde anhand von TEM-Bildern der Probe von vor und direkt nach den Raman-Experimenten bestimmt. Dazu wurden insgesamt 983 Partikel-Aggregate vor den Raman-Messungen und 1565 Partikel-Aggregate nach den Raman-Messungen erfasst (2.56 - Histogramm). Nach Abschluss der Messungen wurden die Partikel der Dispersion durch Zentrifugation am Boden eines Zentrifugenröhrchens gesammelt und ein klarer Überstand erhalten. Durch UV-Vis-Spektroskopie unter Nutzung der experimentell bestimmten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{347nm} = 66500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 347 \text{ nm}$ und $\epsilon_{400nm} = 53400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ wurde der Gehalt an Arylnitril-funktionalisiertem Dithiol **75** im Überstand ermittelt. Im Überstand wurde ein Gehalt von 0.04 mg , was $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht, an ungebundenen Arylnitril-funktionalisierten Dithiol **75** berechnet. Bei 0.106 mg Startgehalt ergibt sich, dass 0.062 mg , was $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$ entspricht, an die Partikel gebunden hatten. Bei 40 nm großen Partikeln entspricht dieser Wert einer Beladungsdichte von $1.3 \text{ Molekülen pro nm}^2$. Der Beladungsgrad wurde analog zur Berechnung des Beladungsgrads von GNP mit dem Acetylgeschützten Dithiol **61₁** berechnet. Der Beladungsgrad von 1.3 nm^{-2} , der mit dem Arylnitril-funktionalisierten Dithiol **75** erzielt wurde, ist ca. doppelt so hoch, wie der Beladungsgrad

von 0.6 nm^{-2} auf GNP, der mit dem Nitril-funktionalisierten Dithiol **69** erzielt wurde. Die Gründe für diesen Unterschied sind unbekannt.

Werden die Mengen an Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren, welche mit den Dithiolen **61₁**, **69** und **75** erhalten wurden, verglichen, lässt sich nur ein geringer Unterschied feststellen. In den Fällen des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** (Abb. 2.43) und des Nitril-funktionalisierten Dithiols **69** (Abb. 2.56) wurden je 100 Einzelpartikel ca. 40 Dimere durch TEM-Analysen nachgewiesen, im Fall des Arylnitril-funktionalisierten Dithiols **75** (Abb. 2.57) wurden je 100 Einzelpartikel 36 Dimere durch TEM-Analysen nachgewiesen. Die Dimer-Anzahlen sind sehr ähnlich, woraus gefolgert wird, dass die Nitril-Funktionen keinen Einfluss auf die Dimer-Bildung haben. In dem Kontext der Dimer-Anzahlen sind die unterschiedlichen Belegungsdichten der GNP bemerkenswert. Die berechneten Beladungsdichten betragen 1 nm^{-2} für das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁**, 0.6 nm^{-2} für das Nitril-funktionalisierte **69** und 1.3 nm^{-2} für das Arylnitril-funktionalisierte Dithiol **75**. Da für all diese Moleküle trotz der unterschiedlichen Belegungsdichten etwa ein gleicher Anteil an GNP-Dimeren nachgewiesen wurde, ist die mittlere Beladungsdichte der Partikel für die Ausbildung von GNP-Dimeren unwichtig, da es sonst eine Korrelation zwischen Anzahl an Dimeren und Beladungsdichte geben müsste. Damit es zur Ausbildung von GNP-Dimeren kommt, muss höchstwahrscheinlich auf den Partikel-Oberflächen lokal eine gewisse Häufung von Dithiolen vorliegen und erst wenn sich die Flächen, welche die notwendige Dichte an Dithiolen besitzen, annähern, kommt es zur Ausbildung der Dimere.

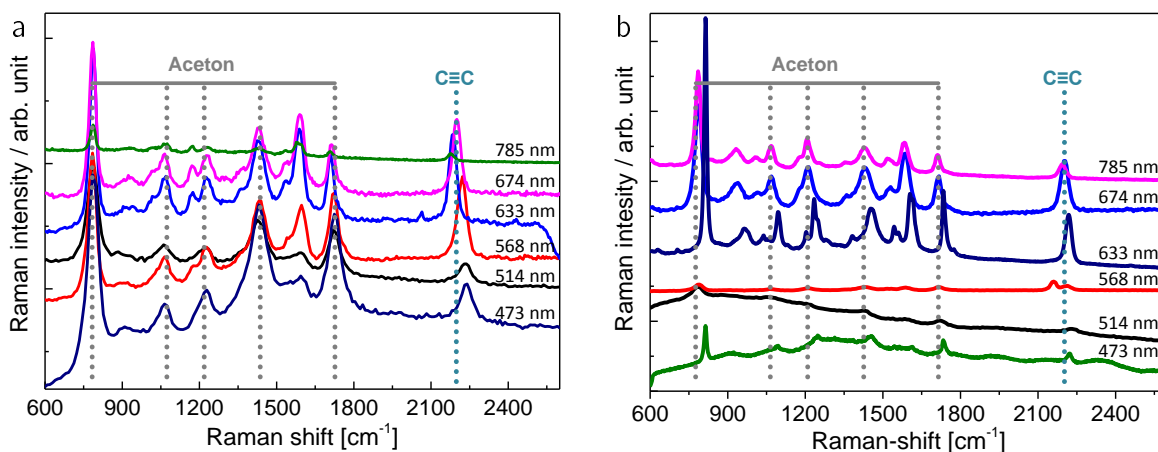


Abbildung 2.58: Raman-Spektren der Dispersionen, welche durch in Kontakt bringen von Citrat-stabilisierten GNP mit den Nitril-funktionalisierten Dithiolen **69** und **75** in Aceton erhalten wurden. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren in der y-Achse versetzt. a) Diese Spektren sind auf das zugrunde liegende Nitril-funktionalisierte Dithiol **69** mit entkoppelter Nitril-Funktion zurückzuführen; b) diese Spektren sind auf das Arylnitril-funktionalisierte Dithiol **75** mit in Konjugation zum OPPE-Rückgrat angebrachter Nitril-Funktion zurückzuführen. In keinem der beiden Fälle wurde ein Signal einer Nitril-Gruppe, welches bei etwa 2250 cm^{-1} ^[175] erwartet wurde, detektiert.

Die Ergebnisse der Raman-Experimente, welche mit den Dispersionen, die die GNP-Dimere **81** und **80** enthielten, erzielt worden sind, ähneln sich. In beiden Fällen ist das Signal der Alkynyl-Gruppen bei 2200 cm^{-1} bei allen Anregungswellenlängen deutlich sichtbar. Besonders hohe Verstärkung erfuhren die Alkin-Signale bei 633 nm und 647 nm Anregungswellenlänge, wenn die gekoppelte Plasmonresonanz der GNP-Dimere mit der Anregungswellenlänge resonant war. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen, die bei den Raman-Experimenten mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** erzielt wurden. Als Vergleich wurden die Nitril-funktionalisierten Dithiole **69** und **75** in Aceton-Lösung ohne GNP gemessen. Ohne GNP erzeugten die Alkynyl-Gruppen nur ein schwaches Raman-Signal. Die Verstärkung des Raman-Signals muss in beiden Fällen auf die Struktur der GNP-Dimere zurückzuführen sein, wobei die Dithiole verbrückend zwischen den GNP vorlagen.

Ziel dieser Versuche war der Nachweis der Raman-aktiven Nitril-Funktionen in Gegenwart der Alkynyl-Gruppen, um auf diesem Weg einen Beitrag zur Aufklärung der SERS-Mechanismen zu leisten. Der Nachweis einer Nitril-Funktion gelang in keinem der beschriebenen Raman-Experimente, wofür es mehrere Gründe geben kann: Entweder fand keine Verstärkung des Signals der Nitril-Funktionen statt oder das Raman-Signal war evtl. so schwach, dass es nicht detektiert werden konnte oder die Signale der Nitril-Gruppen und Alkynyl-Gruppen lagen nicht separiert vor. Es bleibt somit festzuhalten, dass die Nitril-Funktion als Raman-Sonde nicht die beste Wahl darstellte.

Das Konzept der unabhängig nachweisbaren Raman-Sonden ist nach wie vor ein vielversprechender Weg, der gut zu realisieren ist und einen bedeutenden Beitrag zur Aufklärung des SERS-Mechanismus leisten kann. Aus diesem Grund sollten weitere OPPE-basierte Dithiole synthetisiert werden, welche neben den Raman-aktiven Alkynyl-Gruppen eine weitere Raman-Sonde tragen. Idealerweise würden beide Raman-Sonden jeweils ein Signal an einer Stelle erzeugen, welche völlig separiert von anderen Signalen liegt. Durch diese Bedingung ist das Fenster, in dem das Signal auftreten darf, beschränkt. Von Nachteil ist, dass die Bandenlage der Raman-aktiven Gruppen für SERS scheinbar nicht genau genug vorhergesagt werden kann, was die Auswahl zusätzlich erschwert. Moleküle, welche unter der Fragestellung, welcher SERS-Mechanismus dominant ist, eingesetzt werden könnten, wären vielleicht Acetyl-geschützte Dithiole, welche Amid-Funktionen tragen. Dabei sollten beide Anbindungsmöglichkeiten ausprobiert werden, einmal die Anbindung der Amid-Funktion über das Stickstoff-Atom an das OPPE-Rückgrat sowie die Anbindung über die Carbonylgruppe. Zusätzlich sollte ein Molekül synthetisiert werden, welches eine durch eine Alkylkette vom Rückgrat isolierte Amid-Gruppe trägt. Sollte sich keine geeignete funktionelle Gruppe finden lassen, wäre es möglich, auch das Rückgrat zu verändern. Anstelle eines OPPEs könnte z. B. ein Acetylthio-terminiertes Terphenyl oder Quarterphe-

nyl, welches Alkin-Funktionen als Seitenkette trägt, genutzt werden. In einem Fall würde eine Alkin-Funktion direkt am Terphenyl- oder Quarterphenyl-Rückgrat angebracht sein und bei dem zweiten Molekül durch eine Alkylkette vom Rückgrat separiert vorliegen. Dadurch würde die Information erhalten werden, ob es zwingend notwendig ist, dass die Alkinyl-Einheiten in Konjugation zum Rückgrat stehen müssen, damit deren Raman-Signal verstärkt wird. Von Nachteil ist die Verdrillung der Benzol-Ringe gegeneinander, wodurch die Konjugation des π -Elektronensystems gestört und somit ein Elektronentransfer über das Molekülrückgrat erschwert wird.

2.2.4.4 Vergleich der Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Dispersionen mit Dithiol-verbrückten Dimeren mit Dispersionen mit Polymer-vermittelten Dimeren und Trimeren

Abschließend zu den Raman-Experimenten werden die Raman-Spektren der Dispersionen mit Dithiol-verbrückten Dimeren mit Raman-Spektren der Dispersionen mit KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)**-verbrückten Dimeren und Triknäuel-Blockcopolymer **46b(40 %)**, **46b(50 %)**-verbrückten Trimeren verglichen.

Im Vergleich zu den Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren ist die Anbindung der Triknäuel-Blockcopolymer und KSK-Blockcopolymer an die GNP höchstwahrscheinlich nicht kovalent. Dies machte die GNP-Polymer-Hybride zu interessanten Objekten für die Raman-Spektroskopie. Wird ein Raman-Signal durch SERS detektiert, kann die Erhöhung der Signalintensität, aufgrund der nicht-kovalenten Anbindung, höchstwahrscheinlich auf die Feld-Verstärkung zurückgeführt werden. Das Stäbchen-Segment des KSK-Blockcopolymer **12₂b(20 %)** und die sternförmigen Segmente der Triknäuel-Blockcopolymer **46b** enthalten Raman-aktive Alkinyl-Einheiten. Es wurde versucht das Raman-Signal dieser Alkinyl-Einheiten, welches bei 2200 cm^{-1} erwartet wurde, durch SERS zu detektieren.

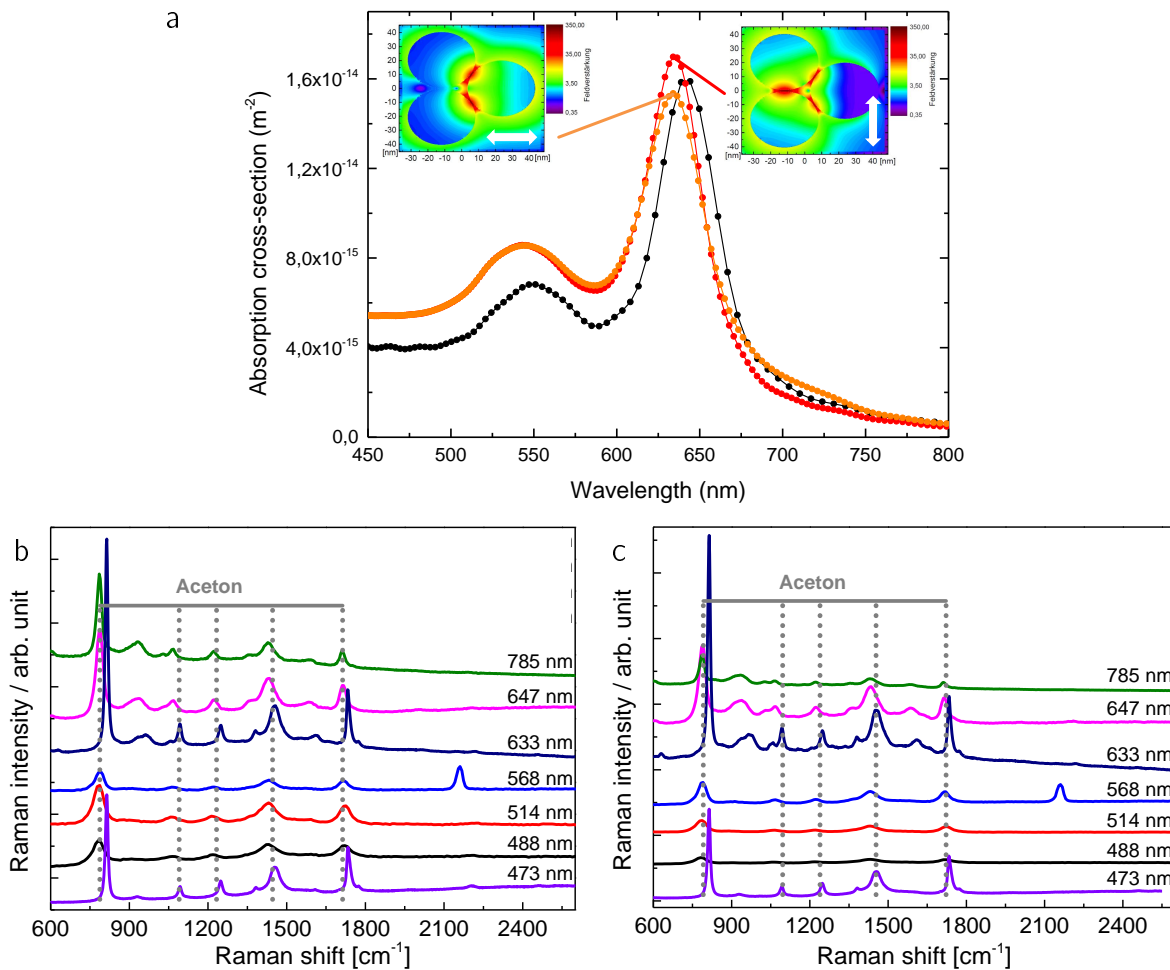


Abbildung 2.59: a) Simulationen von UV-Vis-Spektren von Trimeren (orange und rot) in Abhängigkeit der Anregungsrichtung der Plasmon-Resonanz eines Trimers und Simulation eines UV-Vis Spektrums eines GNP-Dimers (schwarz). Die Lage der Maxima unterscheiden sich von Dimer zu Trimer kaum. Die orange und die rote Linie dienen der Zuordnung der Absorptionsspektren zu den Anregungsrichtungen. Das Maximum bei ca. 535 nm wird durch die Plasmon-Resonanz der Partikel eines GNP-Aggregats verursacht, wenn sie sich wie Einzelpartikel verhalten, das Maximum bei ca. 630 nm durch gekoppelte Plasmon-Resonanz der Partikel die an einem Aggregat beteiligt sind. Zusätzlich sind in den kleineren Abbildungen Simulationen zur Feld-Verstärkung eines GNP-Trimers mit triangulärer Anordnung abgebildet, wobei Orte mit höchster Feld-Verstärkung rot gefärbt sind. Die Anregungsrichtung, angedeutet durch die Pfeile, ist ausschlaggebend dafür, wo die Feld-Verstärkung maximal ist. In jedem Fall ist die Feld-Verstärkung zwischen zwei Partikeln am höchsten. Alle Simulationen und Berechnungen wurden von M. Hensen durchgeführt. b) Raman-Spektren der Dispersionen, welche durch in Kontakt bringen von GNP mit den Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(40 %)** erhalten worden ist. c) Raman-Spektren der Dispersionen, welche durch in Kontakt bringen von GNP mit den Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(50 %)** erhalten worden ist. In beiden Fällen ist das Signal einer Alkynyl-Gruppe bei einer Anregungswellenlänge von 568 nm sichtbar, bei allen anderen Anregungswellenlängen nicht. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren in der y-Achse versetzt.

Die GNP-Dispersionen, welche durch Reaktion von Citrat-stabilisierten GNP mit den Triknäuel-Blockcopolymeren **46b(40 %)** und **46b(50 %)** erhalten worden waren, wurden Raman-spektroskopisch bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht (Abb. 2.59b

und c). Nur bei einer Anregungswellenlänge von 568 nm konnte ein Signal bei ca. 2200 cm^{-1} in beiden Proben detektiert werden, wobei zur Begründung dieses Befunds nur spekuliert werden kann. GNP-Trimere zeigen in UV-Vis-Spektren zwei Absorptionsmaxima (Abb. 2.59a), welche Simulationen von M. Hensen zu Folge bei etwa 535 nm und 630 nm liegen. Chen *et al.*^[147] geben ähnliche Werte für die Maxima an. Das Maximum bei 535 nm wird durch Plasmon-Resonanz der GNP erzeugt, die am Aufbau eines Trimers beteiligt sind, welche sich, obwohl sie am Aufbau eines Trimers beteiligt sind, wie Einzelpartikel verhalten. Das Maximum bei etwa 630 nm wird durch gekoppelte Plasmonresonanz der GNP, die ein Trimer aufbauen, erzeugt. Stimmt das in Abb. 2.38c skizzierte Bild, befinden sich die Alkynyl-Gruppen, die in dem sternförmigen Grundgerüst der Triknäuel-Blockcopolymeren **46b**, die zum Aufbau der GNP-Trimere genutzt worden waren, nicht in der Lücke zwischen zwei Partikeln, den Orten höchster Feld-Verstärkung, sondern in der Mitte zwischen den drei Partikeln eines GNP-Trimers, wo die Feld-Verstärkung Simulationen von M. Hensen zu Folge vergleichsweise gering ist (Abb. 2.59a). In der Mitte wird die Feld-Verstärkung innerhalb eines GNP-Trimers nicht durch gekoppelte Plasmon-Resonanz hervorgerufen, sondern hauptsächlich durch resonante Anregung der Partikel, die an einem Trimer-beteiligt sind, die sich in diesem Fall wie Einzelpartikel verhalten. Die Anregungswellenlänge 568 nm ist relativ nah am Absorptionsmaximum der Einzelpartikel, sodass in gewissem Maße eine Feld-Verstärkung durch angeregte Plasmonresonanz der Einzelpartikel erzeugt werden könnte. Zusätzlich ist zu beachten, dass die untersuchten Dispersionen nicht nur aus Trimeren bestanden, sondern auch GNP-Dimere etc. enthielten (Abb. 2.38). Evtl. ist der Nachweis des Signals bei ca. 2200 cm^{-1} auf andere GNP-Aggregate als Trimere zurückzuführen. Dass das detektierte Signal auf Dimere zurückzuführen ist, ist unwahrscheinlich. Dimere würden vermutlich zu Signalen auch bei den anderen genutzten Anregungswellenlängen führen, insbesondere bei 633 nm wäre ein intensitätsstarkes Signal zu erwarten, so wie es von den SERS-Experimenten an den Dithiol-verbrückten GNP-Dimeren **64₁** bekannt ist.

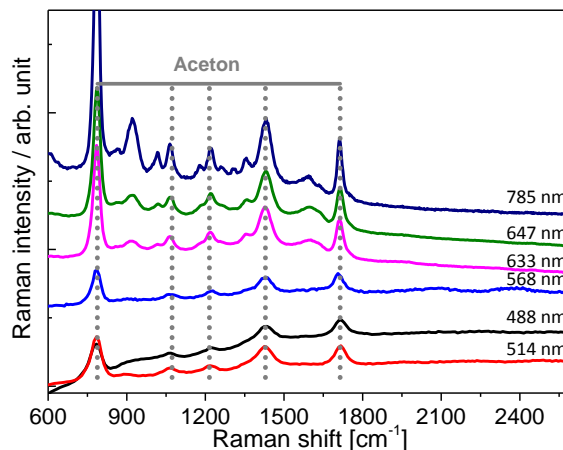


Abbildung 2.60: Raman-Spektren der Dispersion, welche durch in Kontakt bringen von GNP mit dem KSK-Blockcopolymer **12₂(20 %)** erhalten worden ist. Bei keiner Anregungswellenlänge ist das Signal einer Alkynyl-Gruppe sichtbar. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren in der y-Achse versetzt.

Zum Vergleich wurde eine Dispersion mit KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Dimeren, welche durch in Kontakt bringen von KSK-Blockcopolymer **12_{2b}(20 %)** mit GNP in Aceton erhalten worden war, Raman-spektroskopisch untersucht. In diesem Fall ist bei keiner Wellenlänge das Raman-Signal einer Alkynyl-Gruppe nachweisbar (Abb. 2.60).

Im Gegensatz zu den Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Dispersionen, die Dithiol-verbrückte GNP-Dimere enthielten und bei denen bei jeder Anregungswellenlänge die Raman-Signale der Alkin-Banden bei 2200 cm^{-1} deutlich sichtbar waren, fehlten diese Banden bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Dispersionen, die KSK-Blockcopolymer-vermittelte GNP-Dimere enthielten, völlig. Der größte Unterschied bei den unterschiedlichen Dimeren ist die Art der Anbindung der Moleküle an die GNP-Oberflächen, welche im Fall der Dithiol-verbrückten Dimere kovalent und im Fall der KSK-Blockcopolymer-vermittelten Dimere vermutlich nicht kovalent ist. Dieser Unterschied führt dazu, dass an KSK-Blockcopolymer-vermittelten Dimeren vermutlich nur Feld-Verstärkung zu einer Erhöhung der Raman-Signalintensität hätte führen können. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass chemische Verstärkung für SERS an den GNP-Dimeren der dominante Mechanismus ist.

2.2.5 Entwicklung eines Modells zum Aufbau der Dithiol-verbrückten GNP-Dimere

Aus den Ergebnissen der vorgestellten Experimente wird ein Modell zur Bildung und zum Aufbau der Dithiol-verbrückten GNP-Dimere abgeleitet (Abb. 2.61).

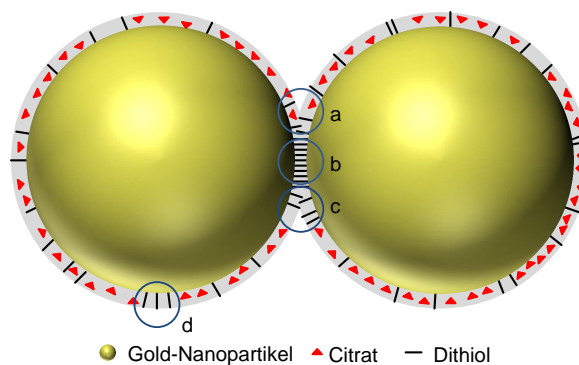


Abbildung 2.61: Modell des Aufbaus von Dithiol-verbrückten Dimeren unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Daten. a) Citrat-Stabilisatoren auf den Partikel-Oberflächen bewirken eine Abstoßung der Gold-Partikel eines Dimers, aber auch eine Abstoßung weiterer GNP; b) ausreichend hohe Dichte an Dithiolen, um zwei Partikel verbrücken zu können. Durch die hohe Dichte, werden die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen maximiert; c) durch die sphärische Form der Partikel, sind die verbrückend wirkenden Moleküle nicht mehr in der Lage, gleichzeitig an zwei Partikel zu binden und gehen durch ihre Nähe zu den Molekülen in der Lücke hydrophobe Wechselwirkungen ein; d) Anhäufung an Dithiolen, allerdings in zu geringer Anzahl um ein zweites Partikel zu binden.

Alle durchgeführten Experimente zur Nutzung von Dithiolen zur Darstellung von Dimeren und Untersuchungen an diesen Dimeren sprechen dafür, dass die stäbchenförmigen Dithiole kovalent an GNP binden und diese zu Dimeren verbrücken. Durch ein EDX-Experiment wurde ein Dithiol gehäuft zwischen den Partikeln, die ein Dimer bildeten, nachgewiesen. Zusätzlich wurde durch ein EELS-Experiment gezeigt, dass auch Sauerstoff-haltige Moleküle auf den Partikeln, die ein Dimer bildeten, ubiquitär verteilt vorlagen. Bei diesen Molekülen handelt es sich wahrscheinlich um Citrat. Durch UV-Vis-Spektroskopie wurde der Nachweis erbracht, dass in den Dispersionsmedien, in denen die Dithiol-verbrückten Dimere vorlagen, noch ungebundene Dithiole vorlagen. Anhand des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** wurde eine Beladungsdichte von 1 Molekül pro nm² berechnet. Für Thiophenol wird beispielsweise eine Beladungsdichte von 4 Molekülen pro nm² auf Gold(111) berichtet.^[174] Das Dithiol war somit trotz eines Überangebots im Dispersionsmedium nicht in der Lage, das Citrat völlig zu verdrängen und die Partikel-Oberflächen absolut dicht zu belegen. Daraus wurde abgeleitet, dass auf den Partikel-Oberflächen von den Dithiolen keine dicht gepackte SAM gebildet worden war. Diese Hypothese wird durch die Stabilität der Dispersionen unterstützt.

Unter Berücksichtigung dieser Befunde wird ein Modell zur Bildung der Dimere mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** entwickelt. Im ersten Schritt der Dimer-Bildung lagert sich das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** an der Oberfläche der Partikel an und verdrängt das Citrat und ersetzt es - zumindest partiell. Dabei bildet sich unter Abspaltung einer der Acetyl-Schutzgruppen eine kovalente Schwefel-Gold-Bindung aus. Nach der Anbindung einer Schwefel-Gruppe steht das Molekül auf der Oberfläche, wodurch die zweite Thiol-

Funktion für ein zweites Partikel zur Anbindung zugänglich ist. Im nächsten Schritt kommt es zur Ausbildung der GNP-Dimere. Damit sich Dimere ausbilden, müssen zwei Partikel in passender Art und Weise aufeinander treffen. Mindestens eines der Partikel, vermutlich eher beide Partikel, müssen das Dithiol in ausreichender Menge auf dem Teil der Oberfläche tragen, welche dem zweiten Partikel zugewandt ist. Dass bei der Dimer-Bildung vermutlich beide Partikel Dithiole tragen oder eines der Partikel eine Mindestanzahl an Dithiolen, die zur Ausbildung der Dimere beitragen, trägt, wird aus der Stabilität der Dispersionen abgeleitet. Wäre ein Partikel, welches nur eine geringe Menge des Dithiols auf seiner Oberfläche trägt dazu in der Lage, Dithiol-vermittelt an ein zweites Partikel zu binden, hätten die Partikel im Laufe der Zeit immer größere Partikel-Agglomerate bilden müssen, was mit einer Instabilität der Dispersionen einher gegangen wäre. Eine Instabilität der Partikel-Dispersionen wurde nicht festgestellt. Die zu verbrückenden Oberflächen müssen sich zur Dimer-Bildung sehr nah kommen, damit sich eine kovalente Verbrückung ausbilden kann. Für den Fall, dass nur ein Partikel das verbrückend wirkende Molekül trägt, müssen diese Moleküle die Stabilisator-Schicht des zweiten Partikels überwinden und das Citrat verdrängen. Da bei diesem Prozess vermutlich vorher eine Abstoßung der Partikel, aufgrund der auf beiden Partikel-Oberflächen vorhandenen bzw. noch zum Teil noch vorhandenen Citrat-Schicht, stattgefunden hätte, scheint dieses Szenario unwahrscheinlich. Tragen bereits beide Partikel die verbrückend-wirkenden Moleküle, können sich die mit dem verbrückend-wirkenden Molekül ausgestatteten Oberflächen annähern, da durch die Dithiole die Citrat-Stabilisatoren zumindest partiell an diesen Stellen schon verdrängt wurden. Somit wäre der Prozess der Annäherung erleichtert, da die abstoßende Wirkung der Oberflächen hinreichend reduziert wäre. Die eingesetzten Dithiole selbst, mit ihrem unpolaren Rückgrat und ihren unpolaren Hexyl-Seitenketten, gehen vermutlich bereitwillig hydrophobe Wechselwirkungen mit ihresgleichen ein, sodass die Moleküle im ersten Schritt, wie bei einem Zahnrad, ineinandergreifen. Zur Maximierung der hydrophoben Wechselwirkungen greifen die Molekül-Schichten immer tiefer ineinander und verdrängen im Zuge dessen weiteres Citrat. Dadurch kommen die ungebundenen Schwefel-Funktionen der Dithiole der zweiten Oberfläche nah und können, wenn sie auf die zweite Oberfläche treffen eine kovalente Bindung ausbilden, wodurch die Dimer-Bildung abgeschlossen ist.

2.2.6 Berechnung der Inkremente eines Acetylthio-Substituenten

NMR-spektroskopische Daten von 1,4-disubstituierten Benzolen mit einer Acetylthio (SAC)-Funktion und einem weiteren Substituenten, z. B. einer Ethinyl-Gruppe oder einem Halogenid, sind in der Literatur beschrieben. Allerdings werden die Signale der aromatischen Protonen typischerweise als zwei Dubletts^[136–139,177] oder als Multipletts^[178,179] beschrieben. Korrekt ist die Beschreibung als Signale eines AA'XX'-Spinsystem^[180], einem charak-

teristischen Signalmuster mit vielen Linien im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In einer Publikation^[178] werden die Signale zwar als Multipletts bezeichnet, gleichzeitig wird aber auch ein Verweis darauf gegeben, dass es sich um ein AA'XX'-Spinsystem handelt. Eine Zuordnung der Signale ist nicht publiziert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Vielzahl an SAC-funktionalisierten Benzolen mit einem weiteren Substituenten in para-Position synthetisiert. Die experimentell bestimmten NMR-Daten und bekannte Inkremente^[72] von Iod-, Brom- und Ethinyl-Substituenten wurden genutzt, um die NMR-Signale zuzuordnen und aus den NMR-Daten die Inkremente I_{SAC} der SAC-Gruppe für Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome in SAC-substituierten Benzolen zu bestimmen.

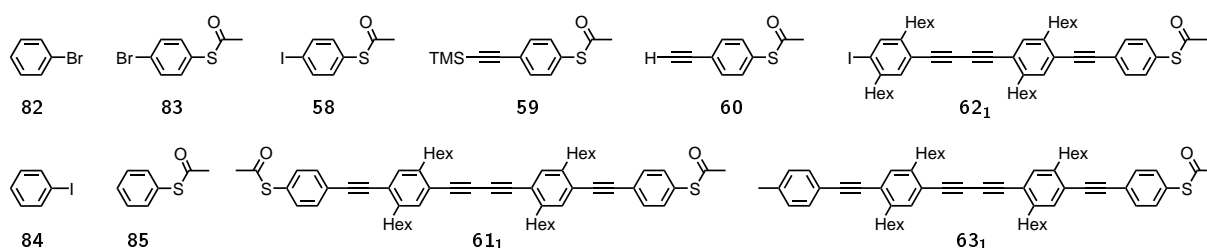


Abbildung 2.62: Zur Bestimmung der Inkremente I_{SAC} genutzte Verbindungen.

Für die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurde die Gleichung^[72] $\delta = 7.26 + \sum I$ mit der chemischen Verschiebung δ in ppm und I als das spezifische Inkrement eines Substituenten genutzt. Zur Bestimmung der Inkremente für die SAC-Gruppe wurden die Inkremente I_{Br} und I_{I} und die experimentell bestimmten $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Iodid **58** und dessen Brom-Analogon Bromid **83** genutzt. Mit I_{I} und I_{Br} wurde zunächst der Inkrementunterschied $I_{\text{I} \rightarrow \text{Br}}$ für den Wechsel von Iodid **58** zum Bromid **83** berechnet. $I_{\text{I} \rightarrow \text{Br}}$ wurde mit den Unterschieden der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen von Iodid **58** zum Bromid **83** für alle möglichen Zuordnungen der zur SAC-Gruppe ortho- und meta-ständigen Wasserstoffatomen verglichen. Die beste Übereinstimmung lag vor, wenn die Signale, die im tieferen Feld liegen, den Protonen ortho zum Halogen-Substituenten zugeordnet wurden und die Signale bei höherem Feld, den Protonen meta zum Halogen-Substituenten zugeordnet wurden (Tabelle 2.4). Nach der Zuordnung dieser Signale wurden die Inkremente I_{SAC} der SAC-Gruppe mit der Gleichung^[72] $\delta = 7.26 + I_{\text{Hal}} + I_{\text{SAC}}$ und den bekannten I_{Hal} ^[72] berechnet (Tab. 2.5). Anhand des Iodids **58** wurden die Inkremente I_{SAC} für die Protonen ortho und meta zur SAC-Gruppe mit +0.03 und +0.02 berechnet. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Bromids **83** wurden fast identische Inkremente von +0.04 und +0.03 berechnet. Zur Berechnung des Inkrements I_{SAC} für ein Proton para zu einem SAC-Substituenten wurden die experimentell bestimmten $^1\text{H-NMR}$ -Daten von S-Phenylthioacetat (**85**) genutzt. Alle $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen dieser Verbindung liegen in Form eines Singulettts bei einer chemischen Verschiebung von 7.41 ppm vor. Aus diesen Daten wurde

ein identisches Inkrement von +0.15 für Protonen ortho, meta und para zu SAc abgeleitet. Für weitere Berechnungen wurden die berechneten Inkremente für Protonen ortho und meta zu einer SAc-Gruppe jeweils zu +0.07 gemittelt.

Tabelle 2.4: Inkremente^[72] I_I und I_{Br} für Iod- und Brom-Substituenten an einem Benzolring lieferten die berechneten Inkrementunterschiede $I_{I \rightarrow Br}$. Nur wenn die experimentell bestimmten ¹H-NMR-Daten δ von Iodid **58** und Bromid **83** (in ppm, CDCl₃, rt) wie in der Tabelle beschrieben zugeordnet wurden, stimmen die Differenzen δ (**83**) - δ (**58**) mit den erwarteten Inkrementunterschieden $I_{I \rightarrow Br}$ überein.

	I_I ^[72]	I_{Br} ^[72]	δ (58)	δ (83)	ber. $I_{I \rightarrow Br}$ = $-I_I + I_{Br}$	gef. $I_{I \rightarrow Br}$ = $-\delta$ (58) + δ (83)
H ortho zu Hal	+0.39	+0.18	7.73	7.53	-0.21	-0.20
H meta zu Hal	-0.21	-0.08	7.12	7.26	+0.13	+0.14

Tabelle 2.5: Berechnung der chemischen Verschiebung δ der ¹H-NMR-Signale von Iodid **58** und Bromid **83** anhand der Gleichung $\delta = 7.26 + I$ ^[72] mit dem Inkrement I für den Iod- oder Brom-Substituenten. Aus der Differenz der experimentell bestimmten ¹H-NMR-Signallagen (in ppm, CDCl₃, rt) der Protonen von Iodid **58** und Bromid **83** und den gemessenen Signallagen der Verbindungen **84** und **82** ohne SAc-Substituenten wurden die Inkremente I_{SAc} für den SAc-Substituenten berechnet. Das Inkrement I_{SAc} für das Proton para zu SAc wurde anhand der experimentell bestimmten ¹H-NMR-Daten von S-Phenylthioacetat (**85**) berechnet.

	δ (84) gem.	δ (58) gem.	I_{SAc}	δ (82) gem.	δ (83) gem.	I_{SAc}	δ (85) gem.	I_{SAc}	$\ominus I_{SAc}$
H ortho zu Hal	7.70	7.73	+0.03	7.49	7.53	+0.04	7.41	+0.15	+0.07
H meta zu Hal	7.10	7.12	+0.02	7.23	7.26	+0.03	7.41	+0.15	+0.07
H para zu SAc							7.41	+0.15	+0.15

Tabelle 2.6: Berechnung der ¹H-NMR-Signallagen δ des Alkins **60** unter Verwendung der Gleichung $\delta = 7.26 + \sum I$ mit $\sum I$ als die Summe der Inkremente von SAc und C \equiv CH^[72] und Vergleich mit den experimentell bestimmten ¹H-NMR-Daten (in ppm, CDCl₃, rt) dieser Verbindung sowie Vergleich mit den strukturell verwandten Verbindungen TMS-geschütztes Alkin **59**, Monokupplungsprodukt **62**₁, Acetyl-geschütztes Dithiol **61**₁ und Acetyl-geschütztes Monothiol **63**₁. Die hohe Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen zeigt, dass der zweite Substituent des Alkiny-Substituenten nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen am Benzol-Ring hat.

	I_{CCH} ^[72]	I_{SAc}	δ (60) ber.	δ (60) gem.	δ (59) gem.	δ (61 ₁) gem.	δ (62 ₁) gem.	δ (63 ₁) gem.
H meta zu SAc	+0.15	+0.07	7.48	7.51	7.47	7.53	7.55	7.53
H ortho zu SAc	-0.02	+0.07	7.31	7.36	7.33	7.40	7.41	7.40

Anhand der berechneten Inkremente I_{SAc} und der bekannten Inkremente^[72] I_{CCH} einer Alkiny-Gruppe wurden die chemischen Verschiebungen der Signale von Alkin **60** im ¹H-NMR-Spektrum berechnet und mit den experimentell bestimmten ¹H-NMR-Daten dieser Verbindung verglichen (Tab. 2.6). Die berechneten Werte mit 7.48 ppm und 7.31 ppm

stimmen mit den experimentell bestimmten Werten 7.51 ppm und 7.36 ppm gut überein. Anhand dieser Daten wurde das Signal bei tieferem Feld den Protonen meta zur SAc-Gruppe zugeordnet und das Signal bei höherem Feld den Protonen ortho zur SAc-Gruppe. Neben dem Alkin **60** wurden mit dem TMS-geschützten-Alkin **59**, Monokupplungsprodukt **62₁**, Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** und Acetyl-geschütztem Monothiol **63₁** noch weitere Verbindungen synthetisiert, die das Strukturelement von 1,4-disubstituierten Benzolen mit einem SAc-Substituenten beinhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Protonen ortho und meta zur SAc-Gruppe in diesen Verbindungen sind alle sehr ähnlich. Dies zeigt, dass der zweite Substituent an der Alkynyl-Funktion nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebung der betrachteten aromatischen Protonen hat und die oben getroffene Zuordnung der Signale der aromatischen Protonen auch für die eben genannten Verbindungen übernommen werden kann.

Tabelle 2.7: Berechnung der Inkremente I_{SAc} unter Verwendung der experimentell bestimmten ¹³C-NMR-Signallagen von Iodid **58**, Bromid **83** und S-Phenylthioacetat (**85**) unter Verwendung bekannter Inkremente^[72] der Halogenid-Substituenten und Verwendung der Gleichung^[72] $\delta = 128.5 + \sum I$ mit $\sum I$ als die Summe der Inkremente der Substituenten. Durch Vergleich mit den experimentell ermittelten ¹³C-NMR-Daten (in ppm, CDCl₃, rt) wurden die Inkremente von SAc berechnet. Die berechneten Werte wurden gemittelt.

	δ (58) gem.	$I_I^{[72]}$	I_{SAc} ber.	δ (83) gem.	$I_{Br}^{[72]}$	I_{SAc} ber.	δ (85) gem.	I_{SAc} ber.	$\ominus I_{SAc}$
C-SAc	127.6	-0.4	-0.5	126.8	-1.0	-0.7	127.8	-0.7	-0.6
C ortho zu SAc	135.8	+2.6	+4.7	135.7	+2.2	+5.0	134.3	+5.8	+5.2
C meta zu SAc	138.2	+9.9	-0.2	132.2	+3.3	+0.4	129.1	+0.6	+0.3
C para zu SAc	95.9	-32.3	+0.3	123.9	-5.4	+0.8	129.3	+0.8	+0.6

Tabelle 2.8: Berechnung der ¹³C-NMR-Signallagen δ des Alkins **60** unter Verwendung der Gleichung $\delta = 128.5 + \sum I$ mit $\sum I$ als Summe der Inkremente I von SAc und $C\equiv CH$ ^[72] und Vergleich mit den experimentell bestimmten ¹³C-NMR-Daten (in ppm, CDCl₃, rt) dieser Verbindung sowie Vergleich mit den Daten von Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁**, Monokupplungsprodukt **62₁** und Acetyl-geschütztem Monothiol **63₁**, welche das betrachtete Strukturelement beinhalten.

	$\ominus I_{SAc}$	$I_{CCH}^{[72]}$	δ (60) ber.	δ (60) gem.	δ (61₁) gem.	δ (62₁) gem.	δ (63₁) gem.
C-SAc	-0.6	-0.2	127.7	128.7	128.1	128.1	128.1
C ortho zu SAc	+5.2	+0.4	134.1	134.1	134.3	134.2	134.3
C meta zu SAc	+0.3	+3.8	132.6	132.6	132.0	132.0	132.0
C para zu SAc	+0.6	-6.1	123.0	123.2	123.1	123.1	123.0

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch DEPT-135- und HMQC-Experimente unter Verwendung der Zuordnung der ¹H-NMR-Signale. Das HMQC-NMR-Experiment von Iodid **58** zeigt, dass das ¹³C-NMR-Signal bei 138.2 ppm mit dem Protonen Signal bei 7.73 ppm korreliert und das Kohlenstoff-Signal bei 135.8 ppm mit dem Protonen-Signal bei

7.12 ppm korreliert. Aus diesem Grund wurde das Signal bei 138.2 ppm dem Kohlenstoffatom meta zur SAC-Gruppe zugeordnet und das Signal bei 135.8 ppm dem Kohlenstoffatom ortho zur SAC-Gruppe. Der Effekt eines Iod-, Brom- oder Ethinyl-Substituenten auf ein Kohlenstoffatom para zum jeweiligen Substituenten ist gering. Daher wurde erwartet, dass bei Iodid **58**, Bromid **83** und S-Phenylthioacetat (**85**) ähnliche ^{13}C -NMR-Signallagen für das Signal des quartären Kohlenstoffatoms, an dem der SAC-Substituent gebunden ist, zu finden sind. Alle Verbindungen zeigen ein ^{13}C -NMR-Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei ca. 128 ppm, welches dem Kohlenstoff-Atom zugeordnet wird, welches die SAC-Gruppe trägt. Das Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei einer charakteristischen Signallage von 128 ppm liegt auch in den ^{13}C -NMR-Spektren vom Alkin **60**, dem TMS-geschützten Alkin **59**, dem Monokupplungsprodukt **62**₁, dem Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ und dem Acetyl-geschützten Monothioliol **63**₁ vor, was die zuvor getroffene Zuordnung bestätigt. Bei all den genannten SAC-haltigen Verbindungen wird das übrig gebliebene ^{13}C -NMR-Signal eines quartären aromatischen Kohlenstoffs dementsprechend dem Kohlenstoffatom zugeordnet, welches den zweiten Substituenten trägt.

So wie die Inkremente der SAC-Gruppe für Protonen bestimmt wurden, wurden auch die Inkremente der SAC-Gruppe für aromatische Kohlenstoffatome berechnet. Auf Grundlage der oben beschriebenen Zuordnung der Kohlenstoffatome wurden die Inkremente anhand der experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Signale von Iodid **58** und Bromid **83** und der bekannten Inkremente der Halogenatome berechnet. Dazu wurde die Gleichung $\delta = 128.5 + I_{\text{SAC}} + I_{\text{Hal}}$ genutzt und I_{SAC} berechnet (Tab. 2.7). Darüber hinaus wurden die Inkremente auch anhand der ^{13}C -NMR-Signallagen der Kohlenstoffatome von S-Phenylthioacetat (**85**) berechnet. Die anhand der drei Verbindungen berechneten Inkremente wurden gemittelt und die Inkremente I_{SAC} von -0.6, +5.2, +0.3 und +0.6 erhalten (Tab. 2.8). Anhand der bestimmten Inkremente I_{SAC} wurden die ^{13}C -NMR-Signallagen von Alkin **60** berechnet und mit den experimentell bestimmten ^{13}C -NMR-Daten verglichen, wobei die berechneten und experimentell bestimmten Daten mit 127.7, 134.1, 132.6 und 123.0 ppm zu 128.7, 134.1, 132.6 und 123.2 ppm gut übereinstimmen.

2.3 Experimente an Oberflächen

2.3.1 Theoretischer Aufbau eines Experimentes zur Photostrom-Spektroskopie an GNP-Dimeren

OPPE bzw. OPPE/B basierte Dithiole können zwei GNP zu Dimeren verbrücken und separieren diese mit einem Abstand im unteren Nanometer-Bereich. Sowohl die GNP, als auch

die OPPEs^[110] sind in der Lage, Strom zu leiten. Dies macht die Dimere zu einem möglichen Substrat für die molekulare Elektronik. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 613 - Teilprojekt D10 wurde versucht die Nutzbarmachung der Dimere als molekular elektronische Bausteine zu realisieren.

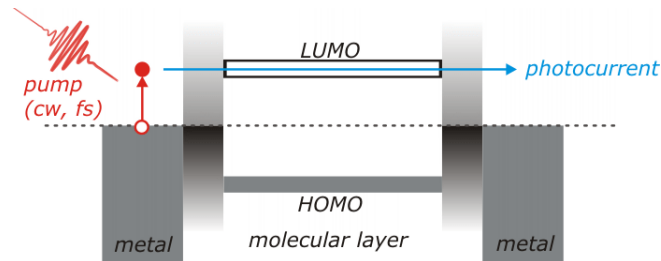


Abbildung 2.63: Schematische Darstellung eines Experiments zum Aufbau eines molekular-elektronischen Schaltkreises. Eine molekulare Schicht liegt zwischen zwei Metallflächen. Durch Kontaktierung der Metalle entsteht ein leitfähiger Schaltkreis. Wird Licht geeigneter Wellenlänge eingestrahlt, ist es möglich, Elektronen aus dem Metall herauszulösen und in das LUMO der Moleküle zu injizieren und zur zweiten Metallfläche abzuleiten. Abb. übernommen.^[181]

Eine schematische Darstellung des Experiments zur Nutzbarmachung der Dimere als molekular-elektronische Bausteine ist in Abb. 2.63 skizziert. Übertragen auf die Dithiol-verbückten Dimere stellen die GNP die Metall-Oberflächen dar und das separierende Dithiol zwischen den Partikeln die molekulare Schicht. Die Partikel müssen durch Elektroden kontaktiert werden und durch Anlegen von Strom kann getestet werden, ob ein leitfähiger Kontakt vorliegt. Dabei werden von der Kathode Elektronen über das kontaktierte Partikel in das LUMO der separierenden Moleküle injiziert und zur Anode abgeleitet. Dabei bietet das OPPE/B einen spezifischen Widerstand, durch den vermutlich auf die Anzahl an Kontakten geschlossen werden kann. Ein Dimer, dessen molekulare Schicht zwischen den Partikeln aus zwei OPPE/Bs besteht, liefert höchstwahrscheinlich einen anderen Messwert, als ein Dimer dessen molekulare Schicht zwischen den Partikeln aus einem OPPE/B besteht. Auf diese Art ist es theoretisch möglich, anhand des spezifischen Widerstands der Moleküle, Einzelmolekülspektroskopie zu betreiben. Im nächsten Schritt werden die Dimere mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, wodurch Elektronen mittels lichtelektrischem Effekt^[182] aus den GNP herausgelöst werden. Dadurch werden Elektronen von einem Metallpartikel, der als Kathode fungiert, in das LUMO des Dithiols injiziert. Das Elektron wird zur Anode abgeleitet und ist als Strom detektierbar. Dieses Photostrom-spektroskopische Experiment (Abb. 2.63) stellte ein Ziel des D10 Projektes dar.^[181]

Die Kontaktierung von Nanopartikeln durch Elektroden haben Dadosh *et al.* durch Ablagerung von GNP-Dimeren auf Bruchkanten von Elektroden demonstriert.^[183] Aufbauend auf diese Arbeit wurde zunächst versucht einen geeigneten experimentellen Aufbau zu entwickeln, der im Folgenden beschrieben wird.

2.3.2 Versuche zur Realisierung eines Experimentes zur Photostrom-Spektroskopie an GNP und GNP-Dimeren

Die Ausarbeitung der Experiment unter Nutzung von Dispersionen, die Dithiol-verbrückte Dimere enthielten, erfolgte in Zusammenarbeit mit S. Cunovic, später D. Differt (physikalische Untersuchung) und A. G. Venkatesch (physikalische Untersuchung, Darstellung der Oberflächen und REM). Im hier beschriebenen Fall war geplant die GNP-Dimere Feld-assistiert auf vorgefertigten Elektroden zu deponieren und durch Strom-Spannungskurven zu charakterisieren und zu analysieren. Der einfachste experimentelle Aufbau bestand aus vorgefertigten Elektroden mit einem definierten Abstand (Abb. 2.65a), wobei der Abstand der Elektroden so gewählt worden war, dass er größer war als der Durchmesser eines einzelnen GNP und kleiner als der maximale End-zu-End-Abstand eines GNP-Dimers. Auf den Elektroden sollten Partikel-Aggregate durch Auftropfen von 2-3 μL einer Dispersion mit Dithiol-verbrückten Dimeren **64₁**, während eine trapping-Spannung anlag, abgeschieden werden. Die Spannung wurde zwischen zwei benachbarten Elektroden angelegt, mit dem Ziel, dass falls eines der GNP eines Dimers an eine Elektrode gebunden hat, die Polarisierung der Elektrode über das gebundene Partikel auf das nicht angebundene Partikel zu übertragen. Das auf diese Weise zur zweiten Elektrode komplementär polarisierte Partikel sollte sich zur Gegen-Elektrode orientieren und sich unter Ausbildung eines leitfähigen Kontaktes anlagern. Ein leitfähiger Kontakt konnte aber nie erhalten werden. Die Elektroden wurden nach jedem durchgeführten Experiment durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, wofür die Oberfläche, auf der die Elektroden aufgebracht waren, vom Chip gelöst wurden. Dies verhinderte das mehrfache Benutzen eines Chips.

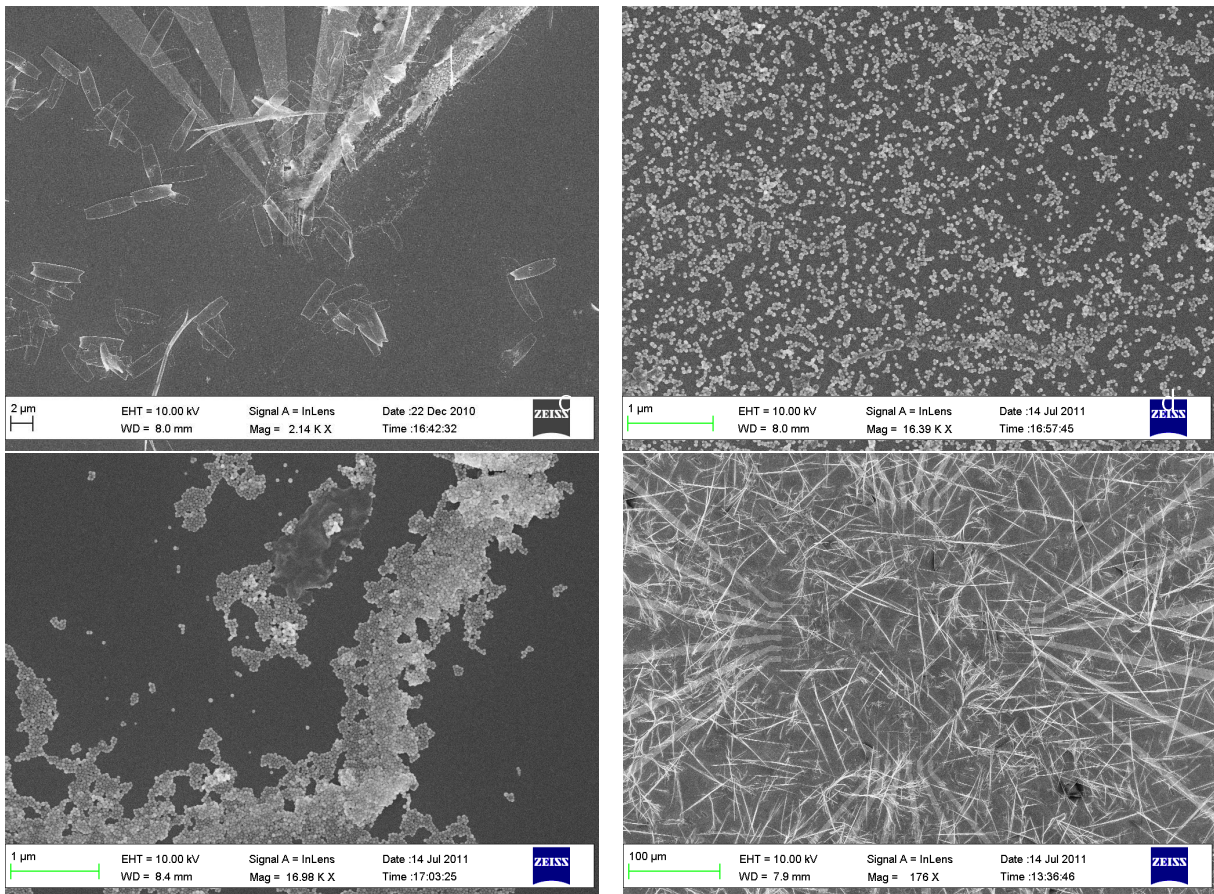


Abbildung 2.64: REM-Aufnahmen von Elektroden nach den Experimenten. a) Deponierung von Dimeren mit trapping-Spannung. Neben dem flockigen Belag sind defekte Elektroden zu sehen. b) Der Belag konnte durch Waschen mit Aceton beseitigt werden, während die Partikel auf der Oberfläche verblieben. c) Waschen mit Dichlormethan entfernte den Belag und führte zusätzlich zu einer Aggregation der GNP d) Waschen mit Ethanol reinigte die Oberfläche nicht.

Die Elektroden lagen zum Teil zerstört und mit einem Flocken-förmigen Belag bedeckt vor (Abb. 2.64a). Die defekten Elektroden wurden auf eine zu hohe trapping-Spannung zurückgeführt, weshalb diese von anfangs 100 mV auf bis zu 1 mV reduziert worden war und letztendlich weg gelassen wurde, da auch nach mehreren Experimenten kein positiver Effekt der trapping-Spannung festgestellt werden konnte. Der großflächig über die Elektroden verteilte Belag hätte vermutlich die Messungen beeinflussen können, weshalb dem Ursprung des Belags nachgegangen wurde. Zu diesem Zweck wurden auf verschiedenen Siliciumträgern eine wässrige GNP-Dispersion, eine Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** in Aceton, Aceton selbst und eine Dimer-enhaltene Dispersion aufgetropft. Nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile, wurden die Silicium-Wafer durch REM untersucht. Der flockige Belag wurde auf das Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** zurückgeführt und daraufhin eine Prozedur zum Entfernen des Belags entwickelt. Durch mehrmaliges Waschen des Wafers mit Aceton konnte der Belag entfernt werden, während die Nanopartikel auf der Oberfläche verblieben (Abb. 2.64b). Wurde Dichlormethan zum Waschen

genutzt, wurde der Belag von der Oberfläche gewaschen, die Partikel aber zur Agglomeration gebracht (Abb. 2.64c). Ethanol zeigte bezüglich des Entfernens der Rückstände keinen Effekt (Abb. 2.64d), sowohl der OPPE/B-Belag, als auch die Partikel waren nach dem Waschen noch auf der Oberfläche. Allerdings wurden in diesem Fall keine Flocken, sondern Nadeln auf der Oberfläche nachgewiesen. Mit dieser Erfahrung wurde erneut versucht einen leitfähigen Kontakt herzustellen. Dazu wurde eine Dispersion mit Dithiol-verbrückten Dimeren **64₁** auf vorgefertigte Elektroden getropft und nach Verdampfen der Flüssigkeit wurde die Oberfläche viermal mit Aceton gewaschen. REM-Aufnahmen des Experiments zeigen, dass es möglich war GNP zwischen den Elektroden zu platzieren (Abb. 2.65b), allerdings lagen die Dimere in falscher Ausrichtung vor. Ein Erfolg hinsichtlich der Darstellung leitfähiger Kontakte stellte sich nicht ein, weshalb die Prozedur aus Aufbringen von Partikeln und Waschen der Oberfläche mehrmals auf derselben Oberfläche wiederholt wurde. Ein leitfähiger Kontakt konnte aber nach wie vor nicht hergestellt werden. In Anbetracht der Menge an aufgetragenen Partikeln ist es verwunderlich, dass nicht einmal ein Kurzschluss aufgrund eines Nanopartikel-verbrückten Kontakts produziert werden konnte, obwohl anhand von REM-Bildern dies wahrscheinlich gewesen wäre (Abb. 2.65c). Dies führt zu der Vermutung, dass das organische Material, welches die Partikel umhüllt eine elektrisch isolierend-wirkende Schicht darstellte.

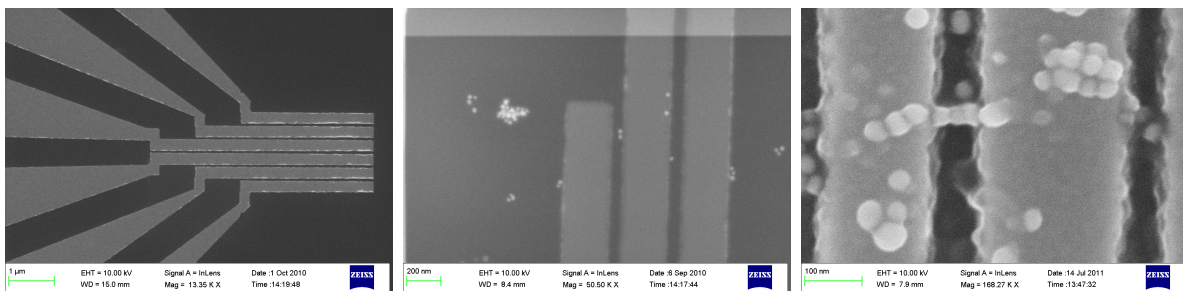


Abbildung 2.65: REM-Aufnahmen. a) Vorgefertigte Elektroden. b) Auf den Elektroden wurden GNP abgeschieden. Nach Waschen mit Aceton sind die Elektroden frei von Belag. Das Bild belegt, dass es möglich ist GNP-Dimere zwischen zwei Elektroden zu platzieren, anhand des Dimers mittig im Bild. c) Elektrode nach mehrmaligem Abscheiden von Dimeren und anschließendem Waschen mit Aceton. Es wurden viele Partikel abgeschieden und ein Nanopartikel-verbrückter Kontakt zwischen zwei Elektroden lag vor. Trotz dessen konnte kein leitfähiger Kontakt oder Kurzschluss nachgewiesen werden.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse wurden die Experimente an dieser Stelle grundlegend geändert. Anstelle der Dimere wurden leichter zugängliche Einzelpartikel und veränderte vorgefertigte Gold-Elektroden genutzt.

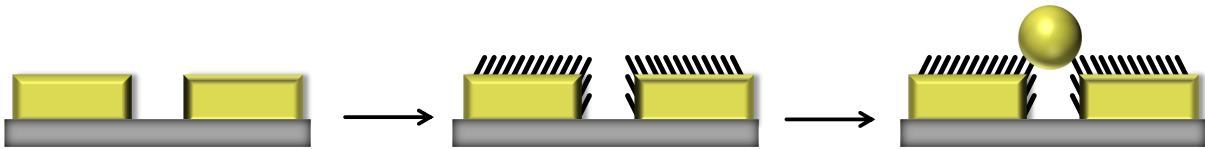


Abbildung 2.66: Schematische Darstellung der Beschichtung von Gold-Oberflächen auf einen nicht leitenden Träger (grau) mit einem organischen Molekül (schwarz) und anschließender Anbindung eines GNP (Kugel) zur Darstellung leitfähiger Kontakte.

Elektroden mit einem Abstand im Bereich des Durchmessers eines Einzelpartikels wurden hergestellt. Es war geplant auf den Elektroden eine selbst-aggregierte Monolage des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** aufzubringen. Die zweite ungebundene Acetyl-geschützte Thiol-Funktion zeigt bei diesem Aufbau von den Elektroden weg und sollte mit GNP adressierbar sein (Abb. 2.66). Dieser Aufbau vermied den Einsatz der Dimere und alle damit verbundenen Nachteile, wie den Belag von überschüssigem organischem Material und dem Vorhandensein anderer Partikel-Aggregate als Dimeren.

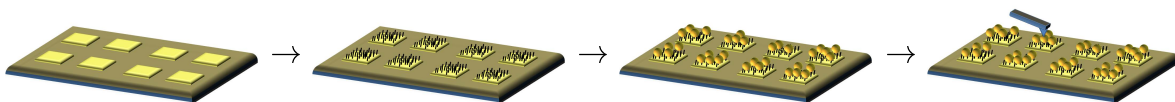


Abbildung 2.67: Schematische Darstellung der Beschichtung der Gold-Oberflächen (Quadrate) mit einem organischen Molekül (schwarz) und anschließender Anbindung von GNP (Kugeln). Würden die Goldflächen durch Leiterbahnen kontaktiert werden, könnte z. B. mit einer AFM-Spitze im *contact-mode* als Gegenelektrode ein Schaltkreis erzeugt werden, welcher für Photostrom-Spektroskopie interessant wäre.

Vorarbeiten für diese Experimente wurden an Silicium-Wafern, auf denen eine Goldschicht aufgetragen worden war, durchgeführt. Die Oberflächen wurden für 24 Stunden in eine 0.6 mM Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** in Dichlormethan gelegt und anschließend von überschüssigem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** durch Waschen mit Dichlormethan befreit. Die Gold-Oberflächen wurden folgend für 24 Stunden in eine Dispersion Citrat-stabilsierter GNP gelegt, damit GNP an die SAM-modifizierte Oberflächen binden konnten. Anschließend wurden die Oberflächen mit Aceton, Dichlormethan oder Ethanol gereinigt.

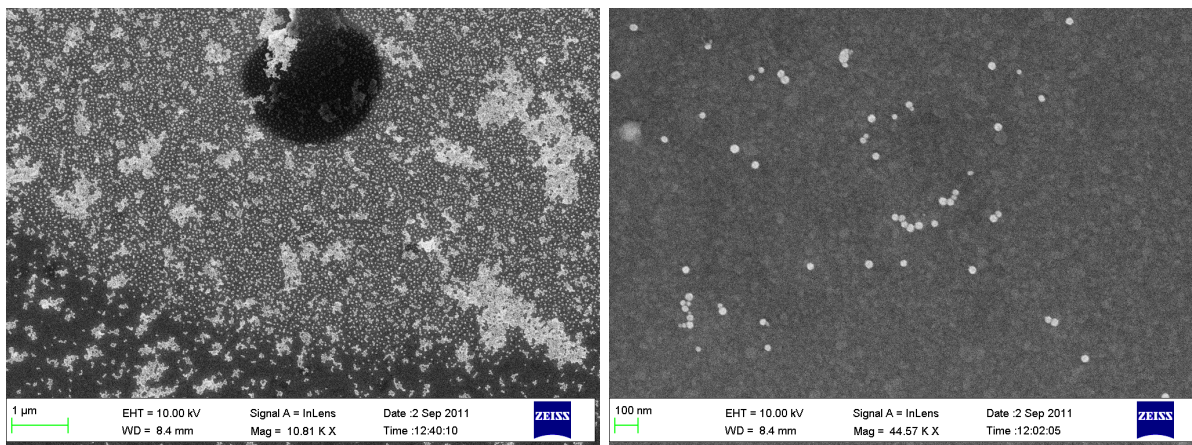


Abbildung 2.68: REM-Aufnahme der Gold-Oberflächen nach dem Waschen mit Ethanol (links) bzw. mit Dichlormethan (rechts). Links liegen Areale mit einer Vielzahl abgeschiedener GNP vor. Diese Areale fehlen rechts völlig. Lediglich vereinzelte Partikel befinden sich auf der Oberfläche.

Nur auf den Oberflächen, die mit Ethanol oder Aceton gewaschen wurden, konnten Strukturen, wie in Abb. 2.67 skizziert, in mehreren Mikrometer großen Arealen nachgewiesen werden (Abb. 2.68a). Ein Aufbringen der Partikel auf Gold-Oberflächen, wie gewünscht, schien möglich. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, wurden Oberflächen in Form von Silicium-Wafern, auf denen quadratische Goldflächen vorlagen, hergestellt (Abb. 2.67 und Abb. 2.69a). Diese Oberflächen dienten als Modell für die in Abb. 2.66 skizzierten Elektroden und wurden zur Entwicklung einer Route zur Anbindung des Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ bzw. GNP genutzt. Die GNP sollten bei diesen Experimenten nur auf den SAM-modifizierten Gold-Oberflächen zu liegen kommen und nicht auf dem Silicium. Es wurden zwei der strukturierten Silicium-Wafer verwendet. Einer dieser Wafer wurde für 24 Stunden in eine 1 mM Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ in Dichlormethan gelegt. Anschließend wurde die Oberfläche mit Dichlormethan von überschüssigem Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ befreit. Diese Oberfläche wurde daraufhin für 24 Stunden in eine wässrige Dispersion Citrat-stabilsierter GNP gelegt, anschließend mit Ethanol gereinigt und im REM vermessen. Der zweite Silicium-Wafer wurde parallel zur zuvor beschriebenen Prozedur mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61**₁, in Gegenwart von 25 %igem Ammoniakwasser und unter Argon-Atmosphäre behandelt und anschließend mit Citrat-stabilisierten GNP in Kontakt gebracht (Abb. 2.69b) und nach dem Waschen im REM vermessen. Das Ammoniakwasser wurde zugegeben, um die Acetyl-Schutzgruppe vom Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ abzuspalten, um ein freies Thiol zu erzeugen, welches im Vergleich zu Acetyl-geschützten Thiolen dichter gepackte SAMs^[140] bilden kann. Die Inertgasatmosphäre diente der Vermeidung der Bildung von Disulfiden. Hätten dennoch Disulfide vorgelegen, wäre dies kein Problem gewesen, da auch Disulfide SAMs in gleicher Qualität, wie Thiole aufbauen können.^[184–186] Durch ¹H-NMR-Spektroskopie an den Molekülen, die in Kontakt mit den Gold-Oberflächen und Ammoniak kamen, lässt sich

zeigen, dass die Zugabe von Ammoniakwasser keinen Effekt zeigte. Die Moleküle lagen unverändert vor. Ein Grund ist vermutlich die Unmischbarkeit von Ammoniakwasser mit Dichlormethan. Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen der beiden Experimente ähneln sich. Ausschließlich auf den Goldarealen wurden große Klumpen von Gold nachgewiesen (Abb. 2.69b). Diese Klumpen entstanden höchstwahrscheinlich aus den GNP und das Verklumpen hängt vermutlich mit den Gold-Oberflächen zusammen. Die GNP, die in der angebotenen Dispersion vorlagen, waren nach wie vor sphärisch. Es besteht die Vermutung, dass eine selbst-aggregierten Monolagen des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** aufgrund der Hexyl-Seitenketten und der Acetylthio-Gruppe nicht sehr dicht gepackt auf der Gold-Oberflächen vorlagen.^[140] Dadurch wurde das Gold der strukturierten Oberflächen für das Citrat, welches die Partikel stabilisierte, zugänglich und die Stabilisatoren wanderten von den GNP auf die Gold-Oberflächen. Diese Stabilisatoren fehlten den angebondenen Partikeln, sodass diese bei Kollision mit GNP mit diesen verschmolzen. Dadurch verringerten die Partikel insgesamt ihre Oberfläche und entgingen so dem Mangel an Stabilisatoren. Durch verkürzte Einlegezeit der Gold-Oberflächen in die Partikel-Dispersionen wurde diese Hypothese untersucht.

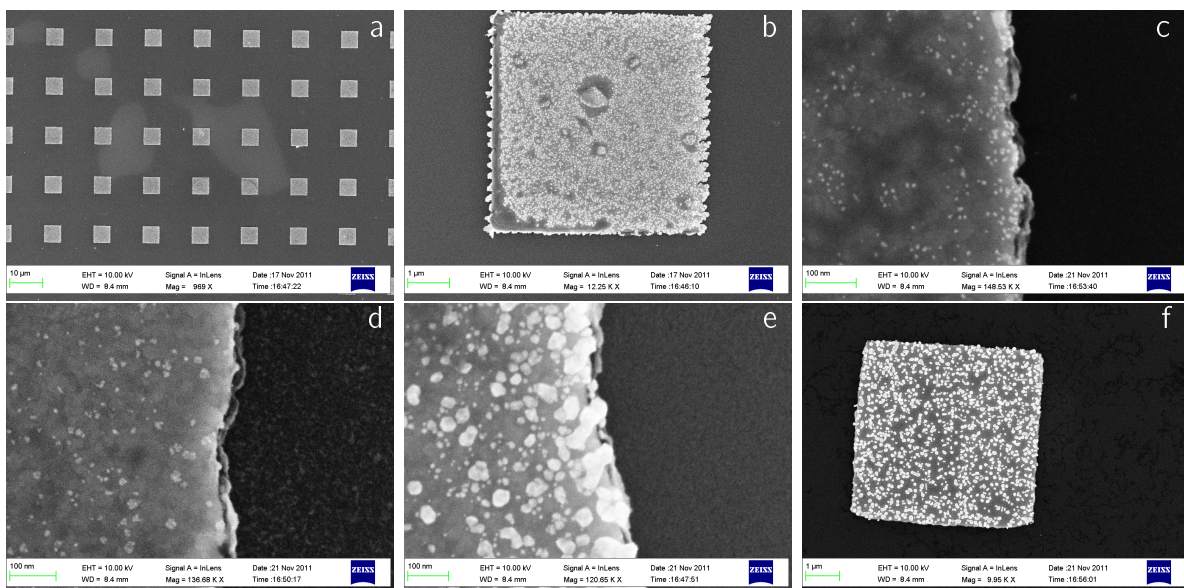


Abbildung 2.69: REM-Bilder. Alle Oberflächen wurden 24 h in eine Mischung aus gelöstem Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** und Ammoniakwasser (25 %ig) eingelegt. a) Viereckige Goldflächen auf Silicium-Wafer; b) Gold-Oberfläche nach Behandlung mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in Dichlormethan, GNP (1 Tag); c) Gold-Oberfläche nach Behandlung mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in Dichlormethan, GNP (5 min); d) Gold-Oberfläche nach Behandlung mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in Dichlormethan, GNP (10 min); e) Gold-Oberfläche nach Behandlung mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in Dichlormethan, GNP (1 h); f) Gold-Oberfläche nach Behandlung mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** in THF, GNP (1 h). Mit länger andauernder Behandlung mit GNP entstanden immer größere Goldklumpen.

Es wurden drei strukturierte Oberflächen für einen Tag in eine Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** in Dichlormethan in Gegenwart von Ammoniakwasser eingelegt, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend in eine wässrige Dispersion Citrat-stabilisierter GNP eingelegt. Eine Oberfläche wurde nach 5 Minuten (Abb. 2.69c), eine zweite Oberfläche nach 10 Minuten (Abb. 2.69d) und die dritte Oberfläche nach 60 Minuten (Abb. 2.69e) aus der Dispersion genommen, sofort mit Ethanol gewaschen, im Argonstrom getrocknet und durch REM untersucht. Die REM-Bilder zeigen Goldklumpen auf den Goldarealen der Oberflächen, welche mit zunehmender Einlegezeit an Größe zunahmten. Die Anbindung der Partikel an die Gold-Oberflächen sowie das Wachstum der angebundenen GNP zu den Goldklumpen waren beides schnelle Prozesse. Schon auf der Oberfläche, welche nach 5 Minuten Einlegezeit erhalten worden war, wurden die angebundenen GNP kaum bis gar nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form und Größe nachgewiesen (Abb. 2.69c). Das Lösemittel wurde für das folgende Experiment von Dichlormethan zu THF gewechselt. Dieses Lösemittel wird bei der Darstellung von SAMs häufig verwendet und ist mit Ammoniakwasser mischbar. Die Spaltung der Thiol-Schutzgruppe durch Ammoniak funktionierte. Auch bei Verwendung von THF anstelle von Dichlormethan auf diesen Oberflächen wurden Goldklumpen auf den Goldarealen nachgewiesen (Abb. 2.69f). Vorteil dieser Bedingungen war die hohe und vergleichsweise regelmäßige Belegung der Gold-Oberflächen mit GNP (Abb. 2.69b vs. 2.69f).

Mit dem Ziel der Vermeidung der Goldklumpen wurden weitere Experimente durchgeführt. Hierzu wurde den Gold-Oberflächen Citrat vor Behandlung mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** angeboten, jedoch war dies nicht zielführend. Auf den Gold-Oberflächen wurden durch REM nur vereinzelte abgelagerte Partikel nachgewiesen. Das Citrat belegte vermutlich die Gold-Oberflächen und stieß die sich annähernden Citrat-stabilisierten GNP ab. Vermutlich behinderte das Citrat auch das Anbinden des Acetyl-geschützten Dithiols **61₁** durch Belegung der Oberfläche oder verringerte die Menge an angebundenem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁**, da die Flächen für das Molekül nur erschwert zugänglich waren. Citrat führte somit vermutlich dazu, dass sich keine dicht gepackte Monoschicht aufbauen konnte. Valkenier *et al.*^[140] beschreiben die SAM-Bildung mit Acetyl-geschützten und stäbchenförmigen Dithiolen. Im ersten Schritt der SAM-Bildung kommt das Dithiol auf der Oberfläche zum Liegen. Im nächsten Schritt wird eine Acetylgruppe unter Ausbildung einer Gold-Schwefel-Bindung abgespalten und das Dithiol beginnt sich aufzurichten. Dies wiederholt sich so lange, bis eine relativ dicht gepackte selbst-aggregierte Monolage vorliegt. Der Prozess stoppt, wenn sich das Dithiol nicht mehr auf die Oberfläche legen kann. Die SAM-Bildung konnte somit auf Citrat-gesättigten Gold-Oberflächen vermutlich nicht effizient ablaufen.

Wurde einer mit Dithiol beschichteten Gold-Oberfläche eine wässrige GNP-Dispersion angeboten, zu der zusätzliches Citrat zugegeben worden war, lagerten sich die Partikel nicht auf den Oberflächen an. Die Partikel waren durch das zusätzliche Citrat gut mit Stabilisatoren versorgt und überschüssige Stabilisatoren belegten die evtl. vorhandenen Lücken in der selbst-aggregierten Monoschicht, was vermutlich dazu führte, dass sich Partikel und Oberflächen aufgrund der repulsiv wirkenden Stabilisatoren abstießen. Wurde Citrat nach Behandlung der Gold-Oberflächen mit Acetyl-geschütztem Dithiol **61₁** und vor Behandlung mit GNP angeboten, hatte dies keinen Effekt. Entgegen der Erwartung wurden auf den Gold-Oberflächen nach Abschluss der Experimente Goldklumpen nachgewiesen.

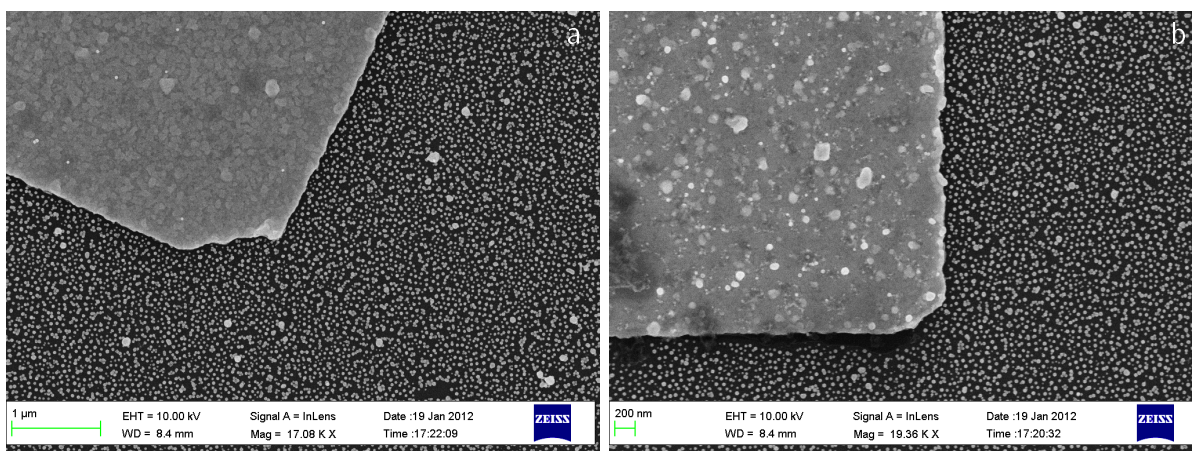


Abbildung 2.70: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Behandlung mit [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dithiol in THF (a) oder Dichlormethan (b) und anschließender Deposition von GNP. Die Situation auf den Gold-Oberflächen (hellere Flächen) ist vergleichbar zu den Ergebnissen, welche mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** erzielt worden sind. Die GNP sind nicht mehr sphärisch und haben sich in undefinierter Form auf den Gold-Oberflächen abgelagert. Vor der Benutzung der Oberflächen wurde diese mit Piranhasäure, Wasser, Aceton und Ethanol gereinigt, im Argonstrom getrocknet und umgehend in eine entgaste und wasserfreie Suspension mit wenig Feststoff von [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dithiol in Dichlormethan oder THF gelegt.

Es ist ungeklärt, ob das Acetyl-geschützte Dithiol **61₁** überhaupt geeignet ist SAMs zu bilden, da die Hexyl-Seitenketten des OPPE/B-Rückgrats eine dichte SAM-Bildung evtl. verhindern können. Aus diesem Grund wurde versucht, mit dem sterisch unbeladenen [1,1'-Biphenyl]-4,4'-dithiol, dessen SAM-bildende Eigenschaft bekannt ist^[187], ein SAM zu erzeugen und anschließend GNP auf der Oberfläche zu deponieren. Das Resultat ist mit den bisherigen Ergebnissen, die mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** erzielt worden sind, vergleichbar. Die GNP waren nicht mehr sphärisch und lagen in vielfältigen Formen auf den Gold-Oberflächen vor (Abb. 2.70).

Ein großes Problem bestand darin, dass anhand dieser Experimente keine Aussage über das Vorliegen oder die Qualität der SAMs gemacht werden kann, was aber maßgeblich für Erfolg oder Misserfolg der geplanten Experimente war. Im Fall des Acetyl-geschützten

Dithiols **61₁** wurde von D. Differt versucht die Schichtdicke des evtl. vorliegenden SAMs durch Ellipsometrie zu bestimmen, was kein aussagekräftiges Ergebnis brachte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es möglich war GNP selektiv auf strukturierten Oberflächen nahezu ausschließlich auf den Goldflächen zu deponieren. Allerdings waren die GNP in Kontakt mit den Gold-Oberflächen unter den angewandten Bedingungen nicht stabil und bildeten große Klumpen aus. Die Ausbildung dieser Klumpen war zeitabhängig. Je mehr Zeit den GNP zur Deposition auf den Gold-Oberflächen gegeben worden war, desto größere Klumpen bildeten sich aus. Die Versuche sphärische GNP auf den Gold-Oberflächen anzulagern, durch Zugabe von Citrat, scheiterten. Entweder lagerten sich keine Partikel ab oder die abgelagerten Partikel verklumpten. Es ist nach wie vor ungeklärt, weshalb die Partikel sich auf den Oberflächen ablagerten. Ein Grund kann die Aurophilie der Partikel sein, welche in Gegenwart von Gold-Oberflächen einen Teil ihrer Stabilisatoren verloren haben und sich an die Gold-Oberflächen anlagerten. Ein anderer Grund kann die Ausbildung eines SAMs vom Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** sein, wobei die GNP sich an die exponierten Schwefel-Funktionen des SAMs anlagerten.

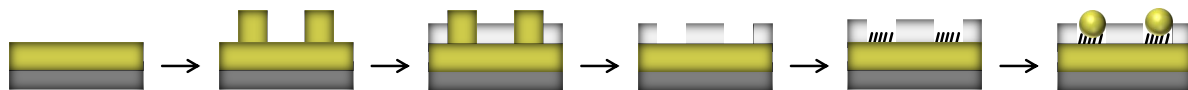


Abbildung 2.71: Darstellung von Silicium-Oberflächen mit Löchern, auf deren Grund Gold ist und deren Ränder aus Silicium bzw. Siliciumdioxid bestehen. Auf einem Silicium-Wafer wurde Gold aufgetragen. Auf diese Goldschicht wurden Gold-Spitzen aufgebracht. Darauf wurde anschließend Silicium oder Siliciumdioxid, durch Oxidation an Luft, aufgebracht und die Gold-Spitzen abgebrochen, wodurch eine Oberfläche mit Löchern erhalten wurde, auf deren Grund Gold vorliegt. Auf den Goldflächen sollte ein SAM vom Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** gebildet werden und darauf GNP (Kugeln) geeigneter Größe abgeschieden werden. Auf diesem Weg wird eine molekulare Brücke zwischen einer Gold-Oberfläche und einem GNP mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** (schwarze Balken) erzeugt.

An dieser Stelle wurden die Experimente erneut modifiziert. Es war geplant mit Löchern strukturierte Oberflächen zu nutzen, um molekulare Schaltkreise zu erzeugen. Diesen strukturellen Anforderungen entsprechend, wurde auf einer Silicium-Oberfläche Gold aufgebracht. Auf die Gold-Oberfläche wurden Gold-Spitzen aufgetragen. Die gesamte Oberfläche wurde mit einer Silicium-Schicht überzogen, deren Schichtdicke geringer war, als die Höhe der Gold-Spitzen. Die Gold-Spitzen wurden abgebrochen, wodurch eine Oberfläche mit der gewünschten Strukturierung erhalten worden war (Abb. 2.71). Der mittlere Durchmesser der Löcher betrug 250 nm.

Es war geplant auf den Gold-Oberflächen selbst-aggregierte Monolagen vom Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** ortsspezifisch zu erzeugen (Abb. 2.71). Die Experimente zur SAM-Darstellung wurden in THF oder Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Zu Beginn der Versuche wurden die Oberflächen durch Einlegen in Piranhasäure, dann in Wasser,

gefolgt von Aceton und abschließend in Ethanol, gereinigt. Für eine bessere Reinigungswirkung wurde Ultraschall genutzt. Die gereinigten Oberflächen wurden anschließend in eine entgaste 4 mM Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ in wasserfreiem THF gelegt. Nach mehreren Tagen Inkubationszeit wurde die Oberfläche aus der Dithiol-Lösung genommen, mit Dichlormethan gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Die Oberfläche wurde anschließend für mehrere Stunden in eine wässrige Dispersion von ca. 120 nm großen GNP gelegt. Die Partikel sollten in dieser Zeit die Gelegenheit haben, an die evtl. vorhandene SAM zu binden. Die REM-Analyse zeigt eine Oberfläche auf der keines der Löcher mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Klärung, auf welchen der Schritte das Verschwinden der Löcher zurückzuführen war, wurde die oben beschriebene Prozedur mit vier Oberflächen wiederholt. Eine dieser Oberflächen diente als Referenz und wurde direkt zurückgelegt. Die zweite Oberfläche wurde direkt nach dem Reinigen beiseite gelegt, die dritte nach dem Einlegen in die Dithiol-Lösung und anschließendem Waschen mit Dichlormethan. Die vierte Oberfläche wurde nach der vollständigen Prozedur erhalten. Alle Oberflächen wurden im REM untersucht. Auf der Referenz-Oberfläche und auf der gereinigten Oberfläche konnten die Löcher nachgewiesen werden. Auf beiden Oberflächen, die mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ in Kontakt kamen, konnten die Löcher nicht mehr nachgewiesen werden. Stattdessen lag ein großflächiger Belag vor.

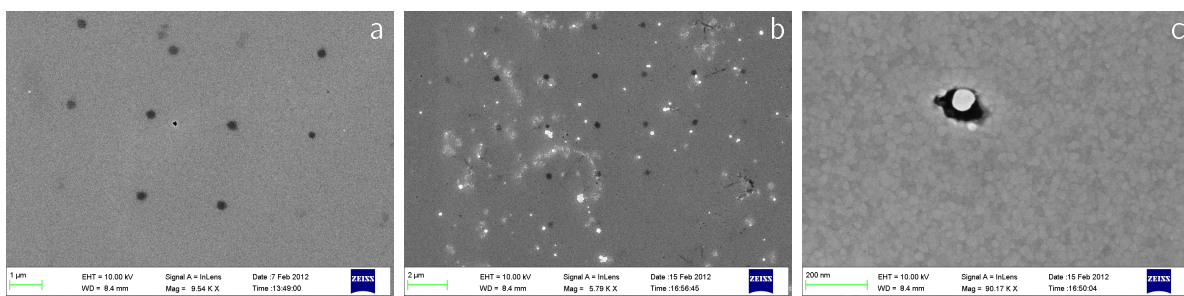


Abbildung 2.72: REM-Aufnahmen einer strukturierten Oberfläche (a) sowie Aufnahmen der Oberfläche nach Behandlung mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61**₁ und GNP (b und c). Vor der Benutzung der Oberfläche wurde diese mit Piranhasäure, Wasser, Aceton und Ethanol gereinigt, im Argonstrom getrocknet und umgehend in eine entgaste und wasserfreie Lösung des Acetyl-geschützten Dithiols **61**₁ in THF gelegt. Die Oberfläche wurde mit Dichlormethan gereinigt, um überschüssiges Acetyl-geschütztes Dithiol **61**₁ zu entfernen. Anschließend wurde die Oberfläche in eine wässrige Dispersion von GNP gelegt (b und Vergrößerung c). Rechts ist ein Loch abgebildet (dunkle Fläche), in dem ein Gold-Partikel (helle Kugel) eingelagert vorliegt. Die restlichen Löcher dieser Oberfläche sind hingegen unbesetzt oder nicht mehr nachweisbar (b).

Weitere Experimente wurden mit Dichlormethan statt THF als Lösungsmittel durchgeführt. In diesem Fall konnten nach vollständiger Prozedur die Löcher auf den Oberflächen immer noch nachgewiesen werden (Abb. 2.72b und c). Die REM-Aufnahmen der Oberflächen zeigen, dass es tatsächlich möglich ist, GNP auf den strukturierten Oberflächen so zu deponieren, wie es gewünscht ist (Abb. 2.72c). Allerdings war ein solches Ergebnis nicht die

Regel, sondern die Ausnahme (Abb. 2.72b). Auch auf dieser Oberfläche wurde großflächig ein Belag nachgewiesen der entweder aus dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** resultierte oder aus Abbauprodukten der GNP. Dieser Belag überdeckte einige der Löcher und machte diese für die GNP unzugänglich. Sorgfältigeres Waschen, evtl. im Ultraschallbad, nach Behandlung mit dem Acetyl-geschützten Dithiol **61₁** könnte dieses Problem lösen.

An dieser Stelle wurden die Experimente beendet. Trotz großer Bemühungen und vielfältiger Ansätze konnte keine Prozedur erarbeitet werden, welche es zuverlässig ermöglichte molekulare Brücken mit einem Dithiol als Bestandteil zu erzeugen. Das größte Problem stellte der fehlende Nachweis eines SAMs auf den Gold-Oberflächen dar, dessen Vorliegen zwingend notwendig war.

3 Zusammenfassung

OPPEs mit zwei terminal angebrachten Thiol-Gruppen oder Copolymeren als funktionelle Gruppen wurden als strukturgebende Verbindungen zur Anordnung von GNP genutzt. Dabei stand die Anordnung der GNP zu Dimeren im Fokus.

Acetyl-geschützte Dithiole mit 3.1 nm und 7.5 nm Länge wurden genutzt, um Dithiol-verbrückte Dimere darzustellen. Durch EDX, EELS und Raman-Spektroskopie wurde belegt, dass die Dimer-Bildung auf Verbrückung der GNP durch mehrere Dithiole beruht. Die Schwefel-Funktionen binden an die GNP, wobei die GNP durch das Stäbchen separiert werden. Dabei liegen die Moleküle in einem berechneten Anstellwinkel von 58° bzw. 73° zu den GNP-Oberflächen vor, was dazu führt, dass der Abstand zwischen den GNP kleiner ist, als es die Länge des Dithiols ist. Obwohl sich die Dithiole um ca. 4.4 nm in ihrer Länge unterscheiden, unterscheiden sich die gemittelten Abstände der Dimere nur um 0.47 nm. Durch SERS an Dispersionen, welche mit dem kurzen Dithiol verbrückte Dimere enthielten, wurden die Alkynyl-Einheiten des OPPE-Rückgrats nachgewiesen. Je nach Anregungswellenlänge war die Signalintensität der Alkynyl-Gruppen verschieden. Entsprechend der Anregungswellenlänge dem Absorptionsmaximum der Dimere, war die Verstärkung des Raman-Signals am höchsten. Als Referenz wurden Monothiol-beschichtete GNP untersucht. Das Monothiol kann nicht gleichzeitig an zwei GNP kovalent binden. Diese Probe zeigte kaum Verstärkung des Raman-Signals der Alkynyl-Gruppen. Die Verstärkung wird somit auf die Dimer-Strukturen als effiziente Verstärker zurückgeführt.

Als Beitrag für die Klärung der diskutierten SERS-Mechanismen, der chemischen Verstärkung und der Feld-Verstärkung, wurden Acetyl-geschützte Dithiole mit Nitril-Funktionen als Raman-Sonden in den Seitenketten des OPPE-Rückgrats genutzt, um Nitril-markierte GNP-Dimere darzustellen. Eines der Moleküle trägt in Konjugation zum OPPE-Rückgrat angebrachte Nitril-Gruppen, das zweite Molekül trägt vom OPPE-Rückgrat elektronisch entkoppelte Nitril-Gruppen. Die Nitril-Gruppen sollten neben den Alkynyl-Gruppen nachgewiesen werden, was misslang. Wäre z. B. das entkoppelte Nitril durch SERS nachgewiesen worden, wäre die Signal-Verstärkung auf Feld-Verstärkung zurückzuführen.

Polymersegmente, bestehend aus Copolymeren von Styrol mit *tert*-Butyl-3-(4-vinylphenyl)propanoat, 4-Vinylanilin, 4-Vinylpyridin oder Na-4-vinylbenzolsulfonat, wurden als weitere funktionelle Gruppen für die Anbindung von OPPEs an GNP genutzt. Die Copolymere imitieren die Funktion der Stabilisatoren von GNP und ersetzen diese partiell. Zu GNP

mit dünnem Polymerfilm führten alleinig *tert*-Butylester-funktionalisierte Copolymere. Alle anderen Copolymere führten zu Polymeraggregaten mit eingelagerten GNP. Dies liegt vermutlich an der Löslichkeit der Copolymere in Aceton, dem zur Darstellung der GNP-Polymer-Hybriden genutzten Lösungsmittel. Sind die Polymere nicht molekular gelöst, liegen sie aggregiert vor und GNP werden in die vorliegenden Aggregate eingebettet.

Für die Darstellung Polymer-vermittelter GNP-Dimere wurden *tert*-Butylester-funktionalisierte KSK-Blockcopolymere eingesetzt. Diese KSK-Blockcopolymere wurden hinsichtlich der Kettenlänge und der Zusammensetzung im Knäuel-Segment und der Stäbchenlänge variiert und auf ihr Vermögen GNP zu Dimeren zu verbrücken, untersucht. Für ein *tert*-Butylester-funktionalisiertes KSK-Blockcopolymer mit kurzem Stäbchen-Segment führte ein Anteil von 20 % funktionalisierten WHE in den Knäuel-Segmenten zu Dimeren, im Fall des KSK-Blockcopolymers mit längerem Stäbchen-Segment führte ein Anteil von 50 % funktionalisierten WHE in den Knäuel-Segmenten zu Dimeren. Anhand der KSK-Blockcopolymere mit kurzem Stäbchen-Segment und 20 % funktionalisierten WHE wurde festgestellt, dass Knäuel-Segmente, die aus ca. 100-150 WHE aufgebaut sind, für die Ausbildung von GNP-Dimeren geeignet sind. Die Länge des Stäbchen-Segments spielt für den gemessenen Abstand zwischen den GNP eines Dimers, welcher 2.0 nm beträgt, keine Rolle. Die Beladungsdichte der GNP mit KSK-Blockcopolymeren ist mit max. 0.2 nm^{-2} gering, wodurch sich die Stäbchen-Segmente, welche die GNP auf Abstand halten, gegenseitig kaum beeinflussen und in beliebigen Winkeln zu den GNP-Oberflächen stehen können. Auf die Anzahl der Dimere hat die Länge des Stäbchen-Segments einen großen Einfluss. Ein *tert*-Butylester-funktionalisiertes KSK-Blockcopolymer mit langem Stäbchen-Segment führte zu Dispersionen mit stärkerer Anreicherung an Dimeren. Es wird anhand von Berechnungen vermutet, dass wenn die Stäbchen-Segmente der KSK-Blockcopolymere lang genug sind, damit die Knäuel-Segmente separiert vorliegen, es wahrscheinlich ist, dass die Knäuel-Segmente an zwei unterschiedliche GNP binden. Können die Knäuel-Segmente aufgrund eines kurzen Stäbchen-Segments überlappen, können die Knäuel vermutlich nicht getrennt voneinander an GNP binden, was die Ausbildung von Dimeren erschwert.

Zum Nachweis, dass die Anordnung der GNP Polymer-vermittelt erfolgt, wurden sternförmige Triknäuel-Blockcopolymere genutzt, um GNP anzuordnen. Trimeren werden zwar ohne signifikante Häufung nachgewiesen, aber mit veränderter Struktur im Vergleich zu den Trimeren, die in Proben von KSK-Blockcopolymer-vermittelten GNP-Aggregaten vorliegen. Die gehäuft nachgewiesene trianguläre Trimer-Struktur wird auf die sternförmigen Triknäuel-Blockcopolymere zurückgeführt. Dieser Befund weist darauf hin, dass die GNP-Anordnung durch die eingesetzten Moleküle erfolgt und die Struktur des mittleren Segments die Form der GNP-Aggregate vorgibt. Somit beruht die KSK-Blockcopolymer-vermittelte Anordnung der GNP höchstwahrscheinlich auf der Anbindung der Knäuel-Segmente an die GNP-Oberflächen, wobei das Stäbchen-Segment die GNP separiert.

4 Ausblick

In Anknüpfung an diese Arbeit sollte versucht werden, das für die KSK-Blockcopolymer-verbrückten GNP-Dimere entwickelte Modell anhand der Phosphor-markierten GNP-Dimere an einem TEM der neuesten Generation, zu belegen. Sollte dies misslingen, sollte die Darstellung von GNP-Polymer-Hybriden mit einer anderen elementspezifischen Markierung in Betracht gezogen werden. Denkbar wäre die Markierung mit Verbindungen schwerer Elemente, etwa in Form von Metallocenen.

Zur Gewinnung von GNP-Dimeren kann der Einsatz von Molekülen mit Dendrimer-Stäbchen-Dendrimer Struktur, welche terminal Carbonsäure-Funktionen tragen, von Interesse sein. Es kann sein, dass diese Moleküle weniger variable Winkel der Stäbchen-Segmente zu den Gold-Oberflächen ermöglichen als die verwendeten Polymere, wodurch sich der Abstand zwischen zwei Partikeln evtl. besser einstellen ließe.

Der gleichzeitigen Nachweis zweier Raman-Sonden, misslang. Das Ziel dieser Experimente war es einen Beitrag zur Klärung, ob Feld- oder Chemische-Verstärkung der dominante SERS-Mechanismus für die Verstärkung von Raman-Signalen ist. Dennoch ist der Ansatz unabhängig nachweisbarer Raman-Sonden vielversprechend und es könnte ein bedeutender Beitrag zur Aufklärung des SERS-Mechanismus geleistet werden. Dazu müssten weitere stäbchenförmige Dithiole, welche zwei Raman-aktive Gruppen tragen, synthetisiert werden. Idealerweise sind die Signale der Raman-Sonden in den Raman-Spektren separiert von allen anderen Signalen im Raman-Spektrum. Durch diese Bedingung ist das Fenster, in dem die Signale auftreten dürfen, beschränkt. Dabei müssen nicht zwangsläufig Alkynyl-Gruppen im Rückgrat des stäbchenförmigen Moleküls eingesetzt werden. Sollte sich keine geeignete funktionelle Gruppe finden lassen, wäre es z. B. möglich, das Rückgrat des stäbchenförmigen Moleküls zu ändern. Anstelle eines OPPEs könnten z. B. Acetylthio-terminierte stäbchenförmige Terphenyle oder Quarterphenyle, welche Alkin-Funktionen als Seitenkette tragen, genutzt werden. In einem Fall würde eine Alkynyl-Funktion am Terphenyl- oder Quarterphenyl-Rückgrat direkt als Seitenkette angebracht sein und bei einem zweiten Molekül durch eine isolierend wirkende Alkylkette vom Rückgrat separiert vorliegen. Durch diese Experimente werden zwar nicht zwei funktionelle Gruppen gleichzeitig nachgewiesen, es wird aber ein erster Eindruck gewonnen, ob die Alkynyl-Gruppe in Konjugation zum Rückgrat stehen muss, um eine Verstärkung des Raman-Signals zu erfahren.

5 Experimental Section

5.1 general

If not mentioned otherwise the reactions were carried out in argon using the Schlenk technique. Solutions were degassed via three freeze-pump-thaw cycles. Solvents were removed at reduced pressure and 40 °C (bath temperature) using a rotary evaporator. The products were freed of solvent using a rotary vane pump (pressure about 0.01 mbar). For the preparation of the chromatotron plates (plates for centrifugal preparative thin layer chromatography) Merck silica gel 60 PF₂₅₄ was used. Column chromatography was carried out on silica gel (Merck, 40-63 μm, or Acros, 35-70 μm) applying a slight pressure during elution. The size of the silica gel column is given in diameter x length. The compositions of solvent mixtures are given in volume ratios. If a compound was brought onto the silica gel column as an adsorbate on silica gel, the compound had been dissolved in CH₂Cl₂, silica gel had been added to this solution and then CH₂Cl₂ had been removed at 40 °C (bath temperature) and slightly reduced pressure. The resulting fine, freely flowing powder was added on the top of a silica gel column through pouring it into a small amount of solvent which overlaid the silica gel. Thin layer chromatography was performed on silica gel coated aluminum foil (Merck, 60 F254). The spots were detected with UV light of λ = 254 and 366 nm.

NMR spectra were recorded of solutions in CDCl₃, CD₂Cl₂ and DMSO-d₆ at room temperature on a 600 MHz, 500 MHz or 300 MHz instrument. The spectra were calibrated with the help of the solvent signals (CDCl₃: 7.25 ppm (¹H) and 77.0 ppm (¹³C); CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H) and 53.80 ppm (¹³C); DMSO-d₆: 2.49 ppm (¹H) and 39.50 ppm (¹³C)). Assignment of the ¹³C NMR signals is in agreement with the data of DEPT-135 spectra. The detailed assignment is based on reported shift increments^[72,96] and on our own data obtained from related compounds.^[74,77] All specified contents of impurities like solvents were determined through ¹H NMR spectroscopy. Additional signals assigned to solvents are not listed in the NMR data. Additional found signals are listed and if not mentioned otherwise of low intensity.

MALDI TOF mass spectra were recorded with a VoyagerTM DE Instrument mounted with a 1.2 m flight tube. Ionization was achieved using a LSI nitrogen laser (337 nm beam

wavelength, 3 ns pulse width, 3 Hz repetition rate). Depending on the mass range the ions were accelerated at 15 to 25 kV with the option of detecting positive or negative ions. ESI/APCI mass spectra were recorded using an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer equipped with a standard ESI/APCI source. Samples were introduced by direct infusion with a syringe pump. Nitrogen served both as the nebulizer gas and the dry gas. Nitrogen was generated by a Bruker nitrogen generator NGM 11. Helium served as cooling gas for the ion trap. The spectra are recorded with the Bruker Daltonik esquireNT 5.2 esquireControl software by the accumulation and averaging of several single spectra. DataAnalysisTM software 3.4 was used for processing the spectra. EI mass spectra were recorded using an Autospec X magnetic sector mass spectrometer with EBE geometry (Vacuum Generators, Manchester, UK) equipped with a standard EI source. Samples were introduced by push rod in aluminum crucibles. Ions were accelerated by 8 kV in EI mode. The spectra shown here are recorded and processed with the OPUS software (V3.6, Micromass 1998) by the accumulation and averaging of several single spectra. Accurate mass measurements were performed using a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer APEX III (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 7.0 T, 160 mm bore superconducting magnet (Bruker Analytik GmbH – Magnetics, Karlsruhe, Germany), infinity cell, and interfaced to an external (nano) ESI or MALDI ion source. Nitrogen served both as the nebulizer gas and the dry gas for ESI. Nitrogen was generated by a Bruker nitrogen generator NGM 11. Argon served as cooling gas in the infinity cell. Scan accumulation and Fourier transformation were performed with XMASS NT (7.08). For further data processing DataAnalysisTM 3.4 was used.

SEC spectra were recorded at Agilent Technologies 1200 Series from solutions of the polymers in THF with a content of 1mg/mL with Polymer Standard Services columns with a pore sizes of 10^5 Å, 10^3 Å and 10^2 Å. THF was used as mobile phase with a flow rate of 1 mL/min at 30 °C. The detection occurred by refractive index (RI) and UV-light (UV, 254 nm) detectors. As reference material for the determination of the molecular mass distributions \overline{M}_n and \overline{M}_w and the resulting polydispersity (d), polystyrene standards from PSS were used for calibration.

For preparing gold nanoparticles the aqueous solutions of hydroquinone and sodium citrate were prepared immediately before use. Solutions of tetrachloroauric acid were prepared freshly and centrifuged for at least 30 minutes at 13400 rpm in an Eppendorf MiniSpin (rotor with six cm radius) prior to use.

TEM images were recorded with the CM 100 ST transmission electron microscope from Philips with a tungsten cathode and an acceleration voltage of 80 kV. 400-mesh copper grids with 3.05 mm diameter coated with carbon purchased from Plano were used as sample holder. For investigations with TEM 3 L of the colloidal dispersion were dropped onto

a TEM grid and then most of the dispersion was immediately sucked off using a filter paper. The nanoparticle dimer gap width was retrieved as the mean of much aggregates. The width itself was determined by the method of shortest distances provided by built-in tools of the TEM software. The size of nanoparticles was determined in a similar way, i.e. selecting two pixels at opposing particle ends and measuring the distance.

IR spectra were recorded with ATR technique. The melting points were determined in open capillaries and are uncorrected. UV-Vis spectra were recorded on two beam spectrometers.

Purchased chemicals. Purchased compounds were used as received if not mentioned otherwise. All solvents that were used to set up reactions were of p. A. grade. Diethyl ether and THF were distilled from Na/benzophenone and diisopropylethylamine and piperidine were distilled from CaH₂ in argon atmosphere prior to use. Water that was used for the preparation of and work with nanoparticles was deionized and filtered through a Millipore filter. Solvents used for the work-up of reactions and for chromatography were of technical grade and were distilled at 40 °C and slightly reduced pressure prior to use. Acetic acid (VWR, p. A.), acetic anhydride (J. T. Baker, 97 %), acetyl chloride (Merck, for synthesis), ammonium chloride (VWR, p. A.), anisole (for synthesis), basic aluminum oxide (Marchery Nagel), *n*-Bu₄NF (Acros Organics, 1 M in THF), [1,1'-biphenyl]-4,4'-dithiol (Sigma Aldrich, 95 %), 2,2-bipyridine (Arcos Organics, 99+ %), 4-bromostyrene (Merck, for synthesis), *tert*-butyl acetate, *n*-butyl lithium (Acros Organics, 1.6 M in hexane), *tert*-butyl lithium (Acros Organics, 1.6 M in pentane), chloroform (VWR, p. A.), copper(I) bromide (Fluka, >98 %), copper(II) bromide (ABCR, 99 %), copper(I) iodide (Aldrich, 98 %), copper(II) sulfate - pentahydrate (Carl Roth, for synthesis), diethyl (3-bromopropyl)phosphonate (Aldrich, 95 %), diisopropylethylamine (Merck, for synthesis, ≥98 %, distilled from CaH₂), di-*tert*-butyl peroxide (Acros Organics, 99 %), 1,4-diodobenzene (Merck, for synthesis), ethylenediamine (Merck, for synthesis), ethylene glycol (Appli Chem, p. A.), hydrochloric acid (technical grade), hydroquinone (for synthesis), isopropanol (Fluka, p. A., dried with molsieve), K₂CO₃ (Carl Roth, p. A.), methanesulfonyl chloride (for synthesis), MnCl₂ (for synthesis), MgSO₄ (Carl Roth, reinst), nitric acid (VWR, 65 %), *N*-bromosuccinimide (Merck, for synthesis), piperidine (Alfa Aesar, 99 %, distilled from CaH₂), 1,10-phenanthroline (Janssen Chimica, 99+ %), potassium hydroxide, propargyl alcohol (dest.), PdCl₂ (Sigma Aldrich), Pd(dba)₂ (Sigma Aldrich), Pd₂(dba)₃ (Sigma Aldrich), Pd(OAc)₂ (Sigma Aldrich), Pd(PPh₃)₄ (Sigma Aldrich), salicylaldehyde (for synthesis), sodium 4-vinylbenzenesulfonate (Alfa Aesar), sodium azide (Merck, for synthesis), sodium borohydride (Acros Organics, 98+ %), sodium carbonate (Carl Roth, p. A.), sodium chloride (VWR, Normapur), sodium citrate 5.5-hydrate (for synthesis), sodium hydrogen carbonate (Carl Roth, p. A.), sodium hydroxide (Carl Roth, p. A.), (+)-sodium

L-ascorbate (Appli Chem, pure), styrene (Sigma Aldrich, >99 %, dest. from CaH₂), sulfur (for synthesis), sulfuric acid (technical grade), sulfuric acid (VWR, p. A.), TEMPO (Alfa Aesar, 98+ %), tetrachloroauric acid - n-hydrate (Chempur, trace metals basis), tetra-*n*-octylammonium bromide (Sigma Aldrich, 98 %), TIPS-acetylene (ABCR, 97 %), TMS-acetylene (ABCR, 98 %), triphenylphosphine (Acros Organics, 99 %), 4-vinylaniline (Alfa Aesar, 97 %, dest. in high vacuum), 4-vinylbenzyl chloride (Sigma Aldrich, 90 %, dest. from CaH₂ and stored under Argon), 4-vinylpyridine (Alfa Aesar, 96 %, dest. in high vacuum).

Synthesized chemicals. *Tert*-butyl 3-(4-vinylphenyl)propanoate (**17**) was synthesized over four steps following the described procedure by C. Schmidt.^[32] As intermediate compounds 4-vinylbenzyl 4-nitrobenzoate (**14**), (4-vinylphenyl)methanol (**15**) and 1-(bromomethyl)-4-vinylbenzene (**16**) were obtained. Alkoxyamines were synthesized following the described synthesis of 1-(1-(4-(chloromethyl)phenyl)ethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**2c**) published by Bothe *et al.*^[70] and Dao *et al.*^[71] with modifications. Initiators for ATRP were provided from C. Schmidt and M. Hülsmann. OPPE building-Blocks were synthesized following the published procedures by Sahoo *et al.*^[77] and Kukula *et al.*^[74] with slight modifications. 1,4-Dihexylbenzene,^[188] and γ -MnO₂^[77,189] were prepared as described. The OPPE building blocks 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**54**), iodide **4₁**, the TIPS and HOM protected molecules **5₁**, **5₂**, and **5₃** were synthesized as described^[74,77] including the alkynes **6₁**, **6₂**, and **6₃** obtained through removal of the HOM protecting group following the described procedure^[74]. THP protected diarylalcohol **47** and the diarylalcohol **48** were prepared as described.^[73] The diamino terminated OPPE was provided by S. Karacor. 2,5-Dibromoterephthalonitrile (**72**) was prepared as described with 2,5-dibromoterephthalamide (**71**) as intermediate.^[176] 2,5-Diiodohydroquinone was provided by B. Brosent, C. Meyer and T. Preuße. The copper catalysts Cu(PPh₃)₃Br and Cu(phen)(PPh₃)Br were prepared as described.^[78]

5.2 OPPE building blocks

Alkyne 6₃. Trimer **5₃** (815 mg, 0.8 mmol) was dissolved in Et₂O (25 mL) and protected from light. γ -MnO₂ (altogether 1.18 g, 13.6 mmol) and KOH (altogether 373 mg, 6.6 mmol) were added in five portions in intervals of 45 min till 1 h. After the last addition the suspension was stirred for 30 minutes. The black suspension was poured onto a silica gel column (3.5 cm x 6 cm). Elution with Et₂O and subsequent removal of the solvent gave a red oil (790 mg) consisting of alkyne **6₃** (742 mg, 94 % yield) and Et₂O (48 mg, 46

mol%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.35 and 7.32 (2 s, 2 H each, ArH), 7.31 and 7.29 (2 s, 1 H each, ArH), 3.29 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.86-2.68 (m, 12 H, ArCH_2), 1.77-1.56 (m, ArCH_2CH_2), 1.47-1.22 (m, 36 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.14 (s, 21 H, TIPS), 0.95-0.79 (m, 18 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Additional signal: 0.06 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 142.8, 142.6, 141.92, 141.90, and 141.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Hex}$), 133.0, 132.9, 132.41, 132.40, and 132.35 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$), 123.3, 122.84, 122.78, 122.73, 122.6, and 121.3 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}\equiv\text{C}$), 105.7 (Si- $\text{C}\equiv\text{C}$), 95.3, 93.05, 93.04, 92.8, and 92.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.5 and 81.4 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 34.4, 34.2, 34.1, and 33.9 (ArCH_2), 31.82, 31.82, 31.80, 31.7, 30.9, 30.8, 30.70, 30.69, 30.6, 30.5, 29.4, 29.34, 29.29, 29.23, 29.15, 22.68, 22.66, 22.64, and 22.61 (CH_2), 18.7 (CHCH_3), 14.1 (CH_3 of Hex), 11.4 (SiCH). Additional signal: 1.02 ppm.

Alkyne 35₃. Slightly impure trimer **5₃** (1.65 g, 1.64 mmol) was dissolved in THF (40 mL). To the yellow solution *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 3.3 mL, 3.3 mmol) was added and immediately after the addition the color changed to brown. One hour later saturated aqueous solution of NH₄Cl (30 mL) and Et₂O (30 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 20 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl (20 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a red oil which solidified to a violet solid (1.76 g) consisting of the alkyne **35₃** (1.24 g, 1.44 mmol 88 % yield), THF (250 mg, 53 mol%) and Et₂O (3 mg, 0.23 mol%), TIPS-F/TIPS-OH (254 mg, 22 mol%) and traces of not identified impurities: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 and 7.32 (2 s, 2 H each, ArH), 7.31 and 7.27 (2 s, 1 H each, ArH), 4.54 (d, 3J = 5.7 Hz, 2 H, CH_2OH), 3.29 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.85-2.65 (m, 12 H, ArCH_2), 1.75-1.51 (m, 13 H, ArCH_2CH_2 and OH), 1.46-1.21 (m, 36 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.92-0.80 (m, 18 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Additional signals: 7.70, 7.52, 3.37, 2.96, 1.04 (TIPS-F), 0.14 ppm, most of these impurities were part of the starting material.

Tetramer 5₄. Starting material was alkyne **6₃** containing 46 mol% of Et₂O. To a degassed solution of the alkyne **6₃** (790 mg, 0.75 mmol) and the iodide **4₁** (322 mg, 0.76 mmol) in THF (10 mL) and piperidine (3.6 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4.38 mg, 6.2 μmol) and CuI (2.37 mg, 12.4 μmol). 14 h later all volatiles were removed at rt. The crude material was diluted with *n*-pentane/Et₂O (5:2), filtered and poured onto a silica gel column (4 cm x 37 cm). Elution with *n*-pentane/Et₂O (5:2) and subsequent removal of the solvent gave first a red solid (23 mg; R_F = 0.98), second the Glaser coupling product as a brown oil (48 mg, 0.024 mmol, 2 %; R_F = 0.93), third the alkyne **6₃** mixed with the Glaser coupling product (21 mg, R_F = 0.93 and 0.87), fourth not identified compounds (17 mg; R_F = 0.73) and finally the tetramer **5₄** (901 mg, 0.70 mmol, 93 %; R_F = 0.50) containing traces of Et₂O (ca. 1 mol%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.45 and 7.44 (2 s, 2 H each, ArH),

7.41, 7.40, 7.38, and 7.35 (4 s, 1 H each, ArH), 4.56 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H, CH_2OH), 2.96-2.74 (m, 16 H, ArCH_2), 2.04 (t like, $^3J = 6$ Hz, 1 H, OH), 1.83-1.65 (m, 16 H, ArCH_2CH_2), 1.56-1.30 (m, 48 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.21 (s, 21 H, TIPS), 1.00-0.87 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.2, 142.8, 142.5$ (broad), 142.42, and 142.41 ($\text{C}_{\text{Ar-Hex}}$), 133.3, 133.0, 132.89 (broad), 132.85, and 132.82 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 123.5, 123.34, 123.33 (broad), 123.30, 123.28, and 122.5 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 106.2, 95.9, 93.61, 93.57, 93.55, 93.45, 93.40, 93.31, 92.6, and 84.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.0 (CH_2OH), 34.9, 34.70, 34.69, 34.62, and 34.4 (ArCH_2), 32.38 (very broad), 32.36, 32.2, 31.5, 31.4, 31.3, 31.2, 31.1, 29.91, 29.86, 29.85, 29.84, 29.80, 29.7, 23.23 (broad), 23.22, and 23.16 (CH_2), 19.0 (CHCH_3), 14.43 and 14.42 (CH_3 of Hex), 11.9 (SiCH). Additional signal (level of Si satellites): 125.9, 32.5, 31.6, 23.7, 23.1, 22.9, 15.6 ppm. For the Glaser coupling product: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (s, 2 H, ArH), 7.36 (s, 4 H, ArH), 7.35, 7.32, and 7.31 (3 s, 2 H each, ArH), 2.89-2.71 (m, 24 H, ArCH_2), 1.76-1.60 (m, 24 H, ArCH_2CH_2), 1.47-1.21 (m, 72 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.15 (s, 42 H, TIPS), 0.95-0.81 (m, 36 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

1-Ethynyl-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (55**₁).** To a solution of iodide **4**₁ (2.00 g, 4.7 mmol) in dry Et_2O (50 mL) were added KOH (2.1 g, 38 mmol) and $\gamma\text{-MnO}_2$ (6.4 g, 74 mmol) in four portions, one portion every hour. The suspension was protected from light and the process was monitored with TLC. After addition of the last portion the suspension was stirred for 100 minutes. The black suspension was poured onto a silica gel column (3.5 cm x 6 cm). Elution with Et_2O and subsequent removal of the solvent gave a red oil (1.85 g) consisting of 87 mol% 1-ethynyl-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (**55**₁) (1.60 g, 86 % yield) and ca. 13 mol% Et_2O . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (s, 1 H, ArH ortho to I), 7.25 (s, 1 H, ArH meta to I, the signal is very close to solvent signal), 3.24 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.66 and 2.61 (2 t like, $^3J = 8.0$ Hz each, 2 H each, ArCH_2), 1.65-1.48 (m, 4 H, ArCH_2CH_2), 1.43-1.22 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.89 and 0.88 (2 t like, $^3J = 7$ Hz, the resolution is too low to extract the coupling constants with a higher accuracy, 3 H each, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

1,4-Bis-(2,5-dihexyl-4-iodophenyl)buta-1,3-diyne (56**₁).** This reaction was run in air. Starting material was the mixture of 1-ethynyl-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (**55**₁) with ca. 13 mol% of Et_2O (see synthesis of **55**₁). To the red solution of this mixture (1.85 g; this corresponds to 4.04 mmol of 1-ethynyl-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (**55**₁)) in DMF (100 mL) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (1.5 mL, 9.9 mmol) were added CuCl (230 mg, 2.33 mmol). The resulting suspension became first brown then green and was stirred for 3 h at 60 °C in a flask open to air. While stirring the green reaction mixture for further 16.5 h at room temperature a precipitate formed. The suspension was cooled with an ice

bath. Water (100 mL) was added and the deep blue suspension was stirred for 1 h while being cooled with an ice bath. The ice cold suspension was filtered. The isolated pale red solid was washed with water (50 mL), dried at reduced pressure and poured onto a silica gel column (4 cm x 8 cm). Elution with *n*-pentane/Et₂O (100:1) and subsequent removal of the solvent gave 1,4-bis-(2,5-dihexyl-4-iodophenyl)buta-1,3-diyne (**56₁**) (1.59 g, 99 %) as a pale yellow solid. Mp.: 64 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 and 7.29 (2 s, 2 H each, ArH ortho and meta to I, respectively), 2.69 and 2.62 (2 t like, ³J = 7.8 Hz and ³J = 7.9 Hz, respectively, 4 H each, ArCH₂), 1.62 and 1.56 (2 quintet like, ³J = 8 Hz, 4 H each, ArCH₂CH₂), 1.42-1.27 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.89 and 0.88 (2 t like, ³J = 7 Hz, the resolution is too low to extract coupling constant with a higher accuracy, 3 H each, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 145.3 and 142.9 (C_{Ar}-Hex), 139.6 and 133.1 (C_{Ar}-H), 121.3 (C_{Ar}-C≡C), 102.2 (C_{Ar}-I), 80.8 and 77.7 (C≡C), 40.2 (ArCH₂ ortho to I), 33.6 (ArCH₂ meta to I), 31.63, 31.57, 30.56, 30.1, 28.99, 28.98, 22.58, and 22.59 (CH₂), 14.12 and 14.09 (CH₃ of Hex). MS (EI): m/z = 790.0, calcd for C₄₀H₅₆I₂⁺: 790.247. Elemental analysis calcd (%) for C₄₀H₅₆I₂ (790.247): C 60.76, H 7.14. Found C 60.95, H 7.43.

Iodide 4₄. Starting material was the alkyne **35₃** (1.24 g, 1.44 mmol) containing THF (250 mg, 53 mol%), Et₂O (3 mg, 0.23 mol%), TIPS-F/TIPS-OH (254 mg, 22 mol%) and traces of not identified impurities (see synthesis of **35₃**). To a degassed solution of alkyne **35₃** (1.24 g, 1.43 mmol) and 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**54**) (1.63 g, 3.28 mmol) in dry THF (50 mL) and dry piperidine (22 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (12 mg, 0.018 mmol) and CuI (6 mg, 0.032 mmol). The deep red solution was stirred for 17.5 h while a precipitate formed. 2 M aqueous HCl (50 mL) and Et₂O (30 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl, dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a green solid (3.3 g) which was adsorbed on silica gel (6.0 g). Column chromatography on silica gel (5 cm x 36 cm) with *n*-pentane/Et₂O (5:2) as mobile phase gave first 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**4₁**) (1.11 g, 68 %; R_F = 0.82), second an unidentified compound (88 mg; R_F = 0.62), third iodide **4₄** as a bright yellow solid (1.04 g, 0.84 mmol, 59 %; R_F = 0.44) with traces of Et₂O (less than 1 mol%) and traces of TIPS-F/OH. The solvent was changed to pure CH₂Cl₂ and a not identified compound and finally a mixture of the twofold coupled compound together with the Glaser coupling compound as minor species (together 408 mg, ca. 25 %; R_F = 0.12) were eluted. Analytical data of iodide **4₄**: Mp.: 84 °C ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.71 (s, 1 H, ArH ortho to I), 7.39, 7.39, and 7.38 (3 s, 4 H altogether, ArH), 7.35, 7.33, and 7.30 (3 s, 1 H each, ArH), 4.52 (d, ³J = 6.2 Hz, 2 H, CH₂OH), 2.87-2.79 (m, 10 H,

ArCH₂), 2.78 (t like, ³J = 8.0 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.73 (t like, ³J = 7.8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.67 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂), 1.78 (t, ³J = 6.2 Hz, 1 H, OH), 1.75-1.55 (m, 16 H, ArCH₂CH₂), 1.47-1.26 (m, 48 H, (CH₂)₃CH₃), 0.93-0.84 (m, 24 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 1.04 (TIPS-F/OH), 0.13, 0.06 ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.2, 143.3, 142.7, 142.41, 142.39, 142.32, and 139.9 (C_{Ar}-Hex), 132.84, 132.76, 132.75, 132.72, and 132.67 (C_{Ar}-H), 123.29, 123.26, 123.16, 123.13, 123.10, 123.03, and 122.3 (C_{Ar}-C≡C), 101.1 (C_{Ar}-I), 93.4, 93.3, 93.22, 93.20, 92.8, 92.7, 92.4, 84.4 (C≡C), 51.9 (CH₂OH), 40.5 (ArCH₂ ortho to I), 34.50, 34.50, 34.4, 34.20, and 34.16 (ArCH₂), 32.20, 32.19, 32.15, 32.06, 32.03, 31.11, 31.09, 31.08, 31.04, 30.9, 30.6, 29.64, 29.59, 29.5, 29.4, 23.05, 23.04, 23.03, 23.00, and 22.99 (CH₂), 14.25 and 14.24 (CH₃ of Hex), Additional signals: 17.8, 12.7 (TIPS-F/OH) ppm. Analytical data of the twofold coupled compound: Mp.: 167 °C. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.40, 7.40, and 7.39 (3 s, altogether 10 H, ArH), 7.35 and 7.30 (2 s, 2 H each, ArH), 4.52 (d, ³J = 6.2 Hz, 4 H, CH₂O), 2.89-2.77 (m, 24 H, ArCH₂), 2.73 (t like, ³J = 7.8 Hz, 4 H, ArCH₂), 1.76 (t, ³J = 6.2 Hz, 2 H, OH), 1.76-1.60 (m, 28 H, ArCH₂CH₂), 1.48-1.26 (m, 84 H, (CH₂)₃CH₃), 0.94-0.84 (m, 42 H, (CH₂)₅CH₃). MALDI-ToF MS (2,5-Dihydroxybenzoic acid as the matrix): *m/z* = 1964.11, calcd for C₁₄₄H₂₀₂O₂⁺ = 1963.57.

Alkyne 55₄. Starting material was iodide **4₄** (see synthesis of **4₄**). HOM and iodo terminated tetramer **4₄** (1.02 g, 0.83 mmol) was dissolved in Et₂O (60 mL) and protected from light. γ-MnO₂ (1.15 g, 13.2 mol) and KOH (384 mg, 6.84 mmol) were added in three portions in intervals of 30 minutes. After the last addition the suspension was stirred for 1 h. The black suspension was poured on silica gel (3 cm x 6 cm) and eluted with Et₂O. Removal of the solvent gave alkyne **55₄** as a yellow solid (960 mg, 0.80 mmol, 96 %) with traces of Et₂O (less than 1 mol%). Mp.: 148 °C. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.72 (s, 1 H, ArH ortho to I), 7.39 (s, 1 H, ArH), 7.39 (s, 2 H, ArH), 7.38, 7.36, 7.35, and 7.34 (4 s, 1 H each, ArH), 3.37 (s, 1 H, C≡C-H), 2.88-2.79 (m, 10 H, ArCH₂), 2.78 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.76 (t like, ³J = 7.8 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.67 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂), 1.76-1.56 (m, 16 H, ArCH₂CH₂), 1.47-1.26 (m, 48 H, (CH₂)₃CH₃), 0.94-0.85 (m, 24 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 1.04 (TIPS-F/OH, this compound was part of the starting material), 0.13, 0.16 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.2, 143.29, 143.26, 142.45, 142.43, 142.40, and 142.3 (C_{Ar}-Hex), 139.9, 133.3, 132.78, 132.77, 132.73, 132.70, and 132.68 (C_{Ar}-H), 123.6, 123.3, 123.18, 123.17, 123.07, 123.04, and 121.8 (C_{Ar}-C≡C), 101.1 (C_{Ar}-I), 93.37, 93.35, 93.1, 92.8, and 92.7 (C≡C), 82.6 and 81.9 (C≡C-H), 40.5 (ArCH₂ ortho to I), 34.51, 34.43, 34.20, and 34.18 (ArCH₂), 32.21, 32.20, 32.19, 32.15, 32.04, 31.11, 31.09, 31.08, 31.05, 30.91, 30.61,

29.65, 29.64, 29.60, 29.60, 29.49, 29.39, 23.05, 23.03, 23.00, and 22.99 (CH₂), 14.25 and 14.24 (CH₃ of Hex). Additional signal: 1.14 ppm.

Diiodide 56₄. Alkyne **55₄** (960 mg, 0.79 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and piperidine (5 mL). Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10 mg, 0.014 mmol) and CuI (5 mg, 0.026 mmol) were added and the mixture was stirred in a flask open to air for 20 h. To this solution 2 M HCl (30 mL) was added by what some precipitate formed. CH₂Cl₂ (30 mL) was added and the solid became dissolved. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 10 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl, dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow brown solid, which was poured on silica gel (4 cm x 6 cm) and eluted with THF. Removal of the solvent gave a yellow orange solid, which was adsorbed on silica gel (4.0 g). Column chromatography on silica gel (5 cm x 30 cm) with *n*-pentane/Et₂O (5:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first an unidentified compound as a brown oil (8 mg; *R_F* = 0.99), second the diiodide **56₄** (220 mg, 0.09 mmol, 23 %; *R_F* = 0.89) and third the diiodide together with unidentified impurities (*R_F* = 0.60) as minor species (together 653 mg, ca. 0.27 mmol, ca. 67 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.72 (s, 2 H, ArH ortho to I), 7.41, 7.40, 7.39, 7.39, and 7.38 (5 s each, together 12 H, ArH ortho to Hex), 7.34 (s, 2 H, ArH ortho to Hex), 2.89-2.79 (m, 24 H, ArCH₂), 2.78 (t like, ³*J* = 7 Hz, the resolution is too low to extract coupling constants with higher accuracy, 4 H, ArCH₂), 2.69 (t like, ³*J* = 7.9 Hz, 4 H, ArCH₂), 1.78-1.63 (m, 28 H, ArCH₂CH₂), 1.63-1.55 (m with quintett like structure, 4 H, ArCH₂CH₂), 1.49-1.25 (m, 96 H, (CH₂)₃CH₃), 0.95-0.84 (m, 48 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signal: 1.49, 1.04, 0.08 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 144.23, 144.20, 143.3, 142.50, 142.49, 142.45, 142.44, and 142.41 (C_{Ar}-Hex), 139.9, 133.6, 132.82, 132.80, 132.79, 132.75, and 132.70 (C_{Ar}-H), 124.2, 123.3, 123.1, 123.1, 123.0, and 121.4 (C_{Ar}-C≡C), 101.2 (C_{Ar}-I), 94.1, 93.5, 93.4, 93.2, 92.9, and 92.7 (C≡C), 82.1 and 78.6 (C≡C-C≡C), 40.6 (ArCH₂ ortho to I), 34.54, 34.53, 34.46, 34.3, and 34.2 (ArCH₂), 32.24, 32.23, 32.18, 32.1, 31.1, 31.11, 31.11, 31.05, 31.0, 30.6, 29.69, 29.67, 29.63, 29.5, 29.4, 23.08, 23.07, 23.06, 23.04, and 23.03 (CH₂), 14.32, 14.29, and 14.27 (CH₃ of Hex). Additional signal: 1.16 ppm.

5.3 Tripods

3-(2,5-Dihexyl-4-iodophenyl)prop-2-yn-1-yl methanesulfonate (33). 3-(2,5-Dihexyl-4-iodophenyl)prop-2-yn-1-ol (**4₁**) (26 mg, 0.061 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (500 μL). The solution was cooled to -11 °C outer temperature (ice bath/NaCl) and stirred for 15

minutes. To this solution NEt_3 (21 μL , 151 μmol) and methanesulfonyl chloride (7.1 μL , 91 μmol) were added. 10 minutes later water (5 mL) was added. After another 10 min Et_2O (10 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (2 x 10 mL). Removal of the solvent gave a yellow oil (22 mg) consisting of mesylate **33** (22 mg, 43 μmol , 72 %) with traces of Et_2O (5 mol%, 0.2 mg) and traces of impurities. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.65 (s, 1 H, ArH ortho to I), 7.21 (s, 1 H, meta to I), 5.09 (s, 2 H, CH_2O), 3.13 (s, 3 H, SCH_3), 2.63 (t like, 3J = 8.3 Hz, 2 H, ArCH_2), 2.61 (t like, 3J = 8.6 Hz, 2 H, ArCH_2), 1.61-1.49 (m, 4 H, ArCH_2CH_2), 1.40-1.22 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.89 and 0.88 (t like, 3J = 6.8 Hz and 6.9 respectively, 3 H each, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Additional signal: 4.59, 4.38, 2.78, 1.46, 0.06 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 144.5 and 143.0 ($\text{C}_{\text{Ar-Hex}}$), 139.6 and 132.7 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 120.6 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 102.5 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 87.8 and 84.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 58.3 (CH_2O), 40.1 (ArCH_2 ortho to I), 39.0 (SCH_3), 33.5, 31.6, 30.6, 30.1, 29.01, 28.97, 22.58, and 22.55 (CH_2), 14.1 (CH_3 of Hex). Additional signal: 8.1, 1.0 ppm. Mass (ESI) m/z : 504.8, calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{IO}_3\text{S}^+$: 504.1.

1-(3-Azidoprop-1-yn-1-yl)-2,5-dihexyl-4-iodobenzene (34). To a solution of mesylate **33** (20 mg, 39 μmol) in DMSO-d_6 (650 μL) was added NaN_3 (3.9 mg, 60 μmol). The solution was shaken for 5 minutes and then stored for three days. Water (15 mL) and Et_2O (10 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (10 mL) and the combined organic phases were washed with water (3 x 5 mL), dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a pale yellow oil (4 mg). The aqueous phase was again extracted with CH_2Cl_2 (2 x 10 mL). Removal of the solvent gave further yellow oil (7 mg). The combined obtained materials consisted of azide **34** (11 mg, 24 μmol , 62 %) with traces of unidentified impurities. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.64 (s, 1 H, ArH ortho to I), 7.22 (s, 1 H, ArH meta to I), 4.15 (s, 2 H, CH_2N_3), 2.65 and 2.61 (2 t like, 3J = 7.9 Hz, 2 H each, ArCH_2), 1.63-1.50 (m, 4 H, ArCH_2CH_2), 1.41-1.23 (m, 12 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.89 and 0.88 (2 t like, 3J = 6.8 Hz, 3 H each, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Additional signals: 3.64, 3.63, 1.24, 0.06 ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ = 144.2 and 142.8 ($\text{C}_{\text{Ar-Hex}}$), 139.5 and 132.7 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 121.4 and 101.6 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 85.6 and 85.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 65.9 (CH_2N_3), 40.8, 40.2, 33.6, 31.62, 31.61, 30.5, 30.1, 29.1, 29.0, 22.59, 22.56, and 15.3 (CH_2), 14.1 (CH_3 of Hex). Additional signals: 130.5, 127.7, 70.6, 54.1, 29.7, 17.7, 8.4, 1.1 ppm. Accurate mass (EI) m/z : 451.14826, calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{IN}_3^+$ 451.14789.

Trialcohol 37. To a degassed solution of 1,3,5-triiodobenzene (**36**) (106 mg, 0.23 mmol) and the alkyne **35₂** (666 mg, 1.12 mmol) in THF (10 mL) and piperidine (5 mL) were added $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.77 mg, 2.5 μmol) and CuI (0.88 mg, 4.6 μmol). The solution

was stirred for 20 h while a colorless precipitate formed. 2 M aqueous HCl (30 mL) was added and an orange solid formed. By adding Et₂O (30 mL) the solid was dissolved and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2 x 30 mL). The organic phases were combined, dried (MgSO₄) and filtered. The solvent was removed and the obtained brown solid (621 mg) was adsorbed on silica gel (2 g). Column chromatography on silica gel (3 cm x 32 cm) with *n*-pentane/Et₂O (1:1) as mobile phase gave first a colorless oil (2 mg; *R_F*: not detectable), second the alkyne **35**₂ (59 mg; *R_F* = 0.64) with traces of impurities as a red oil, third the Glaser coupling product (70 mg; *R_F* = 0.38) with traces of impurities and finally the trialcohol **37** (381 mg, 0.21 mmol, 89%; *R_F* = 0.21) as a yellowish solid. Mp.: 122 °C. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 7.67 (s, 3 H, C₆H₃), 7.43, 7.41, 7.37, and 7.31 (4 s, 3 H each, ArH), 4.53 (s, 6 H, CH₂O), 2.90-2.79 (m, 18 H, ArCH₂), 2.75 (t like, ³*J* = 7.8 Hz, 6 H, ArCH₂), 1.91 (br. s, 3 H, OH), 1.79-1.60 (m, 24 H, ArCH₂CH₂), 1.51-1.28 (m, 72 H, (CH₂)₃CH₃), 0.96-0.86 (m, 36 H, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz): δ = 143.0, 142.8, 142.5, and 142.4 (C_{Ar}-Hex), 134.0 (C_{Ar}-H of C₆H₃), 132.9, 132.8, and 132.7 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 124.8, 123.7, 123.3, 122.45, and 122.39 (C_{Ar}-C≡C), 93.5, 93.2, 92.6, 92.5, 90.1, and 84.4 (C≡C), 52.0 (CH₂O), 34.54, 34.51, 34.49, and 34.2 (ArCH₂), 32.26, 32.25, 32.21, 32.1, 31.14, 31.10, 31.09, 30.9, 29.69, 29.67, 29.53, 23.11, 23.09, and 23.04 (CH₂), 14.4 and 14.3 (CH₃ of Hex). Additional signal: 17.9 ppm. Accurate mass (MALDI, 2,5-Dihydroxybenzoic acid as the matrix) *m/z*: 1849.38841, calcd for C₁₃₅H₁₈₀O₃⁺: 1849.39270. Elemental analysis calcd (%) for C₁₃₅H₁₈₀O₃ (1850.872): C 87.60, H 9.80. Found C 88.14, H 10.25.

Trimesylate 38. A solution of the trialcohol **37** (43 mg, 23 μmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) was cooled with an ice bath. *i*-PrNEt₂ (29 μL, 0.17 mmol) was added and the colorless solution became deep yellow. 15 minutes later methanesulfonyl chloride (10 μL, 0.13 mmol) was added in one portion and the yellow solution was stirred for 10 minutes. Water (5 mL) and Et₂O (10 mL) were added and the phases were separated. The organic phase was washed with water (10 mL). The solvent was removed and the trimesylate **38** was isolated as a yellow solid (48 mg, 23 μmol, ca. 100%) with traces of unidentified impurities. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.66 (s, 3 H, C₆H₃), 7.42, 7.41, 7.38, and 7.34 (4 s, 3 H each, ArH ortho to Hex), 5.14 (s, 6 H, CH₂O), 3.15 (s, 9 H, SCH₃), 2.89-2.79 (m, 18 H, ArCH₂), 2.74 (t like, ³*J* = 7.8 Hz, 6 H, ArCH₂), 1.78-1.60 (m, 24 H, ArCH₂CH₂), 1.51-1.26 (m, 72 H, (CH₂)₃CH₃), 0.96-0.83 (m, 36 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 4.52, 3.65, 3.29, 3.13, 2.92, 2.69, 0.09 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.3, 143.0, 142.57, and 142.55 (C_{Ar}-Hex), 134.0 (C_{Ar}-H of C₆H₃), 133.2, 132.93, 132.86, and 132.84 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 124.8, 124.3, 123.5, 122.5, and 121.0 (C_{Ar}-C≡C), 93.7, 93.2, 92.7, 90.1, 88.3, and 85.6 (C≡C), 59.0 (CH₂O), 39.3 (SCH₃), 34.50, 34.47, 34.45,

and 34.2 (ArCH₂), 32.21, 32.19, 32.18, 32.1, 31.11, 31.08, 31.04, 29.63, 29.61, 29.5, 23.08, 23.06, 23.00, 18.8, and 17.5 (CH₂), 14.33 and 14.26 (CH₃ of Hex). Additional signals: 18.8, 17.5 ppm. Accurate mass (MALDI, α -Cyano-4-hydroxycinnamic acid as the matrix) m/z: 2083.32194, calcd for C₁₃₈H₁₈₆O₉S⁺: 2083.32535.

Triazide 39. The trimesylate **38** (45 mg, 21 μ mol) was suspended in DMSO (1 mL). By addition of THF (500 μ L) the starting material became dissolved. To the stirred solution sodium azide (7.32 mg, 0.11 mmol) was added. 2 h later water (10 mL) and Et₂O (20 mL) were added and the phases were separated. The organic phase was washed with water (5 x 5 mL). Removal of the solvent gave a yellow solid (45 mg) that was dissolved in *n*-pentane/Et₂O (1:1) and poured on silica gel (1 cm x 5 cm) and eluted with *n*-pentane/Et₂O (1:1) as mobile phase. Removal of the solvent gave the triazide **39** as a yellow solid (38 mg, 19 μ mol, 94%; *R_F* = 0.86). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.66, 7.42, 7.41, 7.38, and 7.34 (5 s, 3 H each, ArH), 4.22 (s, 6 H, CH₂N₃), 2.90-2.79 (m, 18 H, ArCH₂), 2.76 (t like, ³*J* = 7.8 Hz, 6 H, ArCH₂), 1.78-1.60 (m, 24 H, ArCH₂CH₂), 1.50-1.25 (m, 72 H, (CH₂)₃CH₃), 0.93-0.86 (m, 36 H, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 143.00, 142.97, 142.54, and 142.47 (C_{Ar}-Hex), 134.0 (C_{Ar}-H of C₆H₃), 133.1, 132.9, 132.83, and 132.81 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 124.8, 123.7, 123.6, 122.4, and 121.8 (C_{Ar}-C \equiv C), 93.4, 92.6, 90.1, and 86.1 (C \equiv C), 41.2 (CH₂N₃), 34.51, 34.48, 34.47, and 34.3 (ArCH₂), 32.22, 32.21, 32.18, 32.1, 31.11, 31.08, 31.0, 29.64, 29.63, 29.62, 29.5, 23.08, 23.05, and 23.00 (CH₂), 14.33 and 14.25 (CH₃ of Hex). Accurate mass (MALDI, 2,5-Dihydroxybenzoic acid as the matrix) m/z: 1924.41191, calcd for C₁₃₅H₁₇₇N₉⁺: 1924.41215. Elemental analysis calcd (%) for C₁₃₅H₁₇₇N₉ (1925.910) (oxidized with V₂O₅): C 84.19, H 9.26 N 6.55. Found C 83.99, H 9.76, N 6.25.

THP protected triarylalcohol 43. The preparation followed a procedure given in the literature.^[73] To a degassed violet solution of the alkyne **44** (400 mg, 0.54 mmol) and 1,3,5-triiodobenzene (**36**) (70 mg, 0.15 mmol) in dry THF (17 mL) and dry piperidine (7 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (1.13 mg, 1.61 μ mol) and CuI (0.85 mg, 4.47 μ mol) while the solution was cooled with an ice bath. 40 min later the ice bath was removed and the solution was stirred for additional 60 h at room temperature. A colorless precipitate formed. Water (40 mL) and Et₂O (30 mL) were added to the suspension and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2 x 30 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NH₄Cl and saturated aqueous solution of NaCl, dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a violet oil which was poured onto silica gel and eluted with *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:1). Removal of the solvent gave a yellow oil. Chromatography on silica gel (4 mm) using

a chromatotron and *n*-pentane/CH₂Cl₂ (4:1) with a gradient to pure CH₂Cl₂ as mobile phase gave first impure THP protected triarylalcohol **43** (altogether 142 mg) then the THP protected triarylalcohol **43** (124 mg, 35 %, $R_F = 0.21$ with Et₂O/*n*-pentane 1:5) as yellow solid with traces of unknown impurities. The yellow solid from the latter fraction was dissolved in THF (4 mL) and cooled with an ice bath. Through addition of ice cold water (25 ml) the THP protected triarylalcohol **43** precipitated as a yellow solid. The last step was repeated once. The THP protected triarylalcohol **43** was isolated as a yellow solid (99 mg, 0.043 mmol, 28 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.63$ (s, 3 H, ArH of C₆H₃), 7.45 (half of AA'XX' spin system, 6 H, ArH meta to OTHP), 7.38 and 7.38 (s, 3 H each, ArH ortho to Hex), 7.35 (s, 6 H, ArH ortho to Hex), 7.04 (half of AA'XX' spin system, 6 H, ArH ortho to OTHP), 5.46 (t, ³J = 3.2 Hz, 3 H, O-CH-O), 3.92-3.86 and 3.65-3.59 (m, 3 H each, OCH₂), 2.86-2.77 (m, 24 H, ArCH₂), 2.06-1.96, 1.90-1.84, 1.77-1.64, 1.64-1.57, 1.48-1.27 (m, 114 H together, CH₂), 0.93-0.84 (m, 36 H, (CH₂)₅CH₃). From another batch (DK10): ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.1$ (C_{Ar}-O), 142.4, 142.1, 141.93, and 141.87 (C_{Ar}-Hex), 133.7 (C_{Ar}-H of C₆H₃), 132.8 (C_{Ar}-H meta to OTHP), 132.5, 132.4, and 132.1 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 124.3, 123.3, 122.9, 122.3, and 121.9 (C_{Ar}-C≡C), 116.45 (C_{Ar}-H ortho to OTHP), 116.42 (C_{Ar}-C≡C), 96.2 (O₂CH), 94.1, 93.4, 92.7, 92.3, 89.7, and 87.2 (C≡C), 62.0 (O-CH₂), 34.19, 34.18, 34.17, 34.14 (ArCH₂), 31.84, 31.83, 31.78, 31.77, 30.7, 30.6, 30.2, 29.29, 29.27, 29.24, 25.1, 22.67, 22.66, 22.66, 22.65, and 18.7 (CH₂), 14.2 and 14.1 (CH₃ of Hex). Additional signal: 1.0 ppm. Accurate mass (ESI) m/z: 2310.60594, calcd for C₁₆₅H₂₁₀O₆Na⁺ 2310.60197. This substance was synthesized by D. Kressmann.

Triarylalcohol 45. The preparation followed a procedure given in the literature.^[73] The THP protected triarylalcohol **43** (60 mg, 0.03 mmol) was dissolved in methanol (2.5 mL) and THF (9 mL). *p*-Toluenesulfonic acid mono-hydrate (36 mg, 0.19 mmol) was added and the solution was stirred for 42 h at room temperature. The solvent was removed and the residue was dissolved in THF and cooled with an ice bath. To the cold solution water (20 mL) was added. The obtained suspension was filtered and the yellow solid was washed with water (10 mL). Column chromatography on silica gel (1.5 cm x 25 cm) with Et₂O/CH₂Cl₂ (10:3) as mobile phase gave first a fraction consisting of the triarylalcohol **45** and unknown impurities (ca. 1 mg; $R_F = 0.73$), second a fraction consisting of the triarylalcohol **45** ($R_F = 0.64$) and another unknown impurities (together 43 mg) and third a fraction (<1mg) consisting of the triarylalcohol **45** and other unknown impurities. Preparative thin-layer chromatography of the second fraction on silica gel and Et₂O/CH₂Cl₂ (10:3) as mobile phase gave triarylalcohol **45** (38 mg, ca. 62 % yield) with the same impurities. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.63$ (s, 3 H, C_{Ar}H of C₆H₃), 7.42 (half of AA'XX'

spin system, 6 H, meta to OH), 7.39, 7.38, 7.35, and 7.35 (4 s, 3 H each, ArH ortho to Hex), 6.82 (half of AA'XX' spin system, 6 H, ortho to OH), 2.87-2.76 (m, 24 H, ArCH₂), 1.77-1.65 (m, 24 H, ArCH₂CH₂), 1.48-1.24 (m, 72 H, (CH₂)₃CH₃), 0.92-0.83 (m, 36 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 8.14, 7.96 (half of AA'XX' spin system), 7.86 and 6.89 (AA'XX' spin system), 7.86 (half of AA'XX' spin system), 6.98, 4.27, 3.49, 2.53, 1.56, 0.06 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 155.7 (C_{Ar}-OH), 142.4, 142.0, 141.93, and 141.88 (C_{Ar}-Hex), 133.7 (C_{Ar}-H of C₆H₃), 133.13 (C_{Ar}-H meta to OH), 132.5, 132.4, and 132.1 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 124.3, 123.3, 122.9, 122.3, 121.9, and 115.8 (C_{Ar}-C≡C), 115.5 (C_{Ar}-H ortho to OH), 93.9, 93.3, 92.7, 92.3, 89.7, and 87.1 (C≡C), 34.18, 34.17, and 34.13 (ArCH₂), 31.83, 31.83, 31.78, 31.76, 30.7, 30.64, 30.62, 29.28, 29.27, 29.24, 22.67, 22.66, and 22.64 (CH₂), 14.2 and 14.1 (CH₃ of Hex).

5.4 NMP initiators

2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidine (2a). No Schlenk technique used. To the red solution of TEMPO (525 mg, 3.4 mmol) and styrene (**1a**) (515 μL, 4.5 mmol) in 2-propanol (10 mL) was added manganese (salen)chloride (119 mg, 0.33 mmol). To the pale brown suspension NaBH₄ (244 mg, 6.4 mmol) was added in four portions within 15 minutes. The dark brown suspension was stirred in a flask open to air for 21 h. Water (15 mL) and Et₂O (15 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 15 mL). The combined organic phases were dried (Na₂SO₄) and filtered. Removal of all volatiles gave a dark brown oil which was adsorbed on silica gel (1.0 g). Column chromatography on silica gel (3 cm x 25 cm) with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as mobile phase gave a bright yellow oil (555 mg) consisting of **2a** (526 mg, 2.0 mmol, 60%; *R_F* = 0.58) and isomer **3a** (29 mg, 0.11 mmol, 3%). Second TEMPO (72 mg; *R_F* = 0.17) was eluted. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.32-7.27 and 7.24-7.19 (2 m, altogether 5 H, ArH), 4.76 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, ArCHCH₃), 1.59-1.32 (m, 6 H, CH₂), 1.47 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, ArCHCH₃), ca. 1.55-1.25 (m, 6 H, CH₂), 1.28, 1.15, 1.01, and 0.64 (4 br. s, 3 H each, NC(CH₃)). Additional signals assigned to the isomer **3a** are at 3.93 and 2.81 (t each), 1.06 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 145.8 (C_{Ar}-CH), 127.9, 126.7, and 126.5 (C_{Ar}-H), 83.0 (ArCH), 59.6 (broad, NC(CH₃)₂), 40.3 (CH₂CH₂CH₂), 34.4 and 34.1 (NC(CH₃)₂), 23.5 (ArCHCH₃), 20.3 (NC(CH₃)₂), 17.2 (NCCH₂CH₂). Additional signals: 129.4, 128.0, 39.6 ppm. This substance was synthesized by J. Wegner.

1-[1-(4-Bromophenyl)ethoxy]-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine (2b). No Schlenk technique used. To a solution of TEMPO (953 mg, 6.1 mmol) and 4-bromostyrene (**1b**) (1.68 g, 9.2 mmol) in 2-propanol (14.5 mL) was added manganese (salen)chlorid (269 mg, 0.76 mmol). To the orange suspension was added NaBH₄ (374 mg, 9.9 mmol) in 5 portions within 32 minutes. The suspension was stirred in a flask open to air for 17 h. 2 M HCl (40 mL) was added. The aqueous suspension was extracted with CHCl₃ (1 x 30 mL, 3 x 15 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 30 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a deep brown oil. Column chromatography on silica gel (3 cm x 30 cm) with *n*-pentane/Et₂O (20:1) as mobile phase gave first 4-bromostyrene (**1b**) (342 mg, 1.87 mmol; *R_F* = 0.82) and second the NMP initiator **2b** (1.43 g, 4.2 mmol, 69 %; *R_F* = 0.30) as colorless crystals. Immediately after a mixture (25 mg) consisting of the NMP initiator **2b** (45 mol%) (11 mg, 0.03 mmol, 0.5 %) and its isomer **3b** (55 mol%) (14 mg, 0.04 mmol, 0.7 %; *R_F* not detectable) was eluted. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (half of AA'XX' spin system, 2 H each, ArH ortho to Br), 7.19 (half of AA'XX' spin system, 2 H each, ArH meta to Br), 4.74 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, ArCHCH₃), 1.60-1.22 (m, 6 H, CH₂), 1.44 (d, ³*J* = 6.7 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.27, 1.15, 1.01, and 0.65 (4 br. s, 3 H each, CH₃). Additional signal: 0.88 ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 144.8 (C_{Ar}Br), 131.1 (C_{Ar}-H ortho to Br), 128.3 (C_{Ar}-H meta to Br), 120.5 (C_{Ar}CH), 82.5 (ArCH), 59.7 (NC(CH₃)₂), 40.4 (CH₂CH₂CH₂), 34.4 and 34.3 (NC(CH₃)₂), 23.5 (ArCHCH₃), 20.3 (NC(CH₃)₂), 17.2 (NCCH₂CH₂). Mass (EI) *m/z*: 340.2 calcd for C₁₇H₂₆BrNO⁺: 339.120.

1-[1-(4-Chloromethylphenyl)ethoxy]-2,2,6,6-tetramethyl piperidine (2c). No Schlenk technique used. To a solution of 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (3.0 g, 19.7 mmol) and TEMPO (2.1 g, 13.5 mmol) in 2-propanol manganese (salen)chloride (578 mg, 2.8 mmol) was added, immediately after NaBH₄ (831 mg, 22.0 mmol) and di-*tert*-butyl peroxide (3.8 mL, 20.8 mmol) were added. The orange suspension was stirred in a flask open to air for 22 h. 2 M aqueous HCl (50 mL) was added and the color of the suspension changed from brown to yellow. The aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 50 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the volatiles gave a deep red oil which solidified partially. Chromatography using a chromatotron of the crude material brought on a silica gel plate (4 mm) diluted with small amount of *n*-pentane/Et₂O 40:1 and using *n*-pentane/Et₂O 40:1 as the mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first vinylbenzyl chloride (*R_F* = 0.58) mixed with NMP initiator **2c** and unidentified impurities as a yellowish oil (altogether 426 mg) and second colorless crystals (1.70 g) consisting of NMP initiator **2c** (more than 99 %) (1.68 g, 5.42 mmol, 40 %; *R_F* = 0.38) and the isomer **3c** (less than 1 %) (17 mg, 0.055 mmol, 0.4 %; *R_F* not detectable). The solvent

was changed to methanol and another material (18 mg) was isolated. The latter fraction consists mainly of the isomer **3c**. Preparative TLC of the latter fraction on silica gel with *n*-pentane/Et₂O 20:1 as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave NMP initiator **2c** ($R_F = 0.48$) (not isolated) and the isomer **3c** (8 mg, 0.03 mmol, 0.2%; $R_F = 0.40$) as a colorless oil. Analytical data of NMP initiator **2c**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.32$ and 7.29 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 4.77 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, ArCHCH₃), 4.58 (s, 2 H, ArCH₂), 1.60-1.20 (m, 6 H, CH₂), 1.46 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH₃), 1.27, 1.15, 1.01, and 0.65 (4 br. s, 3 H each, CH₃). From another batch: ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 146.1$ (C_{Ar}CH₂Cl), 135.8 (C_{Ar}CH), 128.3 and 126.9 (C_{Ar}), 82.7 (ArCH), 59.7 (NC(CH₃)₂), 46.3 (CH₂Cl), 40.3 (CH₂CH₂CH₂), 34.5 and 34.2 (NC(CH₃)₂), 23.6 (ArCHCH₃), 20.3 (NC(CH₃)₂), 17.2 (NCCH₂CH₂). Mass (EI) *m/z*: 309.2, calcd for C₁₈H₂₈ClNO⁺ 309.186. Analytical data of the isomer **3c**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.29$ and 7.22 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 4.57 (s, 2 H, CH₂Cl), 3.92 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2.81 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1.60-1.23 (m, 6 H, (CH₂)₃), 1.05 (s, 12 H, CH₃). Additional signals: 6.97, 4.99, 2.26, 0.06 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 140.1$ and 135.1 (C_{Ar}), 129.5 and 128.4 (C_{Ar}-H), 77.2 (ArCH₂CH₂), 59.7 (NC(CH₃)₂), 46.3 (ArCH₂Cl), 39.6 (CH₂CH₂CH₂), 35.1 (ArCH₂CH₂), 32.9 and 20.1 (NC(CH₃)₂), 17.1 (NCCH₂CH₂). Additional signal: 30.3 ppm. Accurate mass (ESI) *m/z*: 310.19261, calcd for C₁₈H₂₉ClNO⁺: 310.19322.

1-[1-(4-Azidomethylphenyl)ethoxy]-2,2,6,6-tetramethyl piperidine (2d). No Schlenk technique used. Benzyl chloride functionalized NMP initiator (1.62 g) containing of 99 % of **2c** (1.60 g, 5.19 mmol) and ca. 1 % of the isomer **3c** (16 mg, 0.05 mmol) (see synthesis of **2c**) was dissolved in DMSO (100 mL). To this solution NaN₃ (512 mg, 7.86 mmol) was added in one portion. Shortly after a yellow color occurred. The solution was stirred for 22.5 h at room temperature. Then water (130 mL) and Et₂O (75 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (4 x 75 mL). The combined organic phases were washed with water (5 x 30 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a pale yellow oil (1.63 g) consisting of azide **2d** (1.61 g, 5.09 mmol, 99 %) and its isomer (16 mg, 0.05 mmol, 100 %). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.33$ and 7.25 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 4.78 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, ArCHCH₃), 4.31 (s, 2 H, CH₂N₃), 1.60-1.22 (m, 6 H, CH₂), 1.47 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH₃), 1.28, 1.16, 1.01, and 0.62 (4 br. s, 3 H each, CCH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 146.0$ and 133.7 (C_{Ar}), 128.0 and 127.0 (C_{Ar}-H), 82.8 (ArCH), 59.7 and 59.6 (NC(CH₃)₂), 54.6 (CH₂N₃), 40.3 (CH₂CH₂CH₂), 34.4 and 34.1 (NC(CH₃)₂), 23.4 (ArCHCH₃), 20.3 (NC(CH₃)₂), 17.2 (NCCH₂CH₂). Mass (ESI) *m/z*: 317.3, calcd for C₁₈H₂₉N₄O⁺: 317.234. IR [cm⁻¹]: 2100 (very strong, azide).

NMP initiator 7₁. To a degassed mixture of azide **2d** (139 mg 0.44 mmol) containing ca. 1 % of its isomer, alkyne **6₁** (204 mg, 0.45 mmol) and (+)-sodium L-ascorbate (17 mg, 86 μ mol) in DMSO (6 mL) and water (0.8 mL) was added $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (11 mg, 44 μ mol). The suspension was stirred for 66 h at 50 °C. After 50 h more (+)-sodium L-ascorbate (10 mg, 50 μ mol) was added. The mixture was combined with other batches (DMF, CuBr (no conversion) and CDCl_3 , $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br}$ (no conversion) and $[\text{Cu}(\text{phen})\text{PPh}_3]\text{Br}$, CDCl_3 (ca. 96 % conversion of the alkyne (12.4 mg, 27.5 μ mol))) (altogether 66 mg azide, 95 mg alkyne). To the obtained mixture were added Et_2O (20 mL) and water (25 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 15 mL) and the combined organic phases were washed with water (3 x 15 mL), dried (MgSO_4) and filtered. The solvent was removed and the residue (409 mg) was adsorbed on silica gel (3.0 g). Column chromatography on silica gel (2 cm x 25 cm) with *n*-pentane/ Et_2O (5:1) as mobile phase gave first unidentified red and orange oils (39 mg; $R_F = 0.95, 0.90, 0.83$), second the azide **2d** with impurities (29 mg; $R_F = 0.83, 0.78, 0.70$) as an orange oil, third unidentified compounds (7 mg; $R_F = 0.83, 0.78, 0.70, 0.59, 0.48, 0.40$) and finally a yellow orange oil (276 mg) consisting of 99.5 mol% of the NMP initiator **7₁** (275 mg, 0.36 mmol, 80 % yield - calculated without the added batches; $R_F = 0.27$) and 0.5 mol% of the isomer (1 mg, 1.3 μ mol, 0.3 % yield). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ and 7.48 (2 s, 1 H each, ArH), 7.34 and 7.24 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 7.34 (s, 1 H, ArH), 5.55 (s, 2 H, ArCH₂N), 4.79 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, ArCHCH₃), 2.78 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2.68 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArCH₂), 1.69 - 1.60 (m, 2 H, ArCH₂CH₂), 1.59 - 0.95 (m, 26 H, 2 x CH₃ and 3 x CH₂ of piperidinyl-unit, ArCH₂CH₂, (CH₂)₃CH₃), 1.46 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH₃), 1.15 (s, 21 H, TIPS), 1.01 (s, 3 H, CH₃ of piperidinyl-unit), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, (CH₂)₅CH₃), 0.62 (s, 6 H, CH₃ of piperidinyl-unit). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.9, 146.4, 142.8,$ and 137.7 (C_{Ar}), 134.0 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 133.0 (C_{Ar}), 129.49 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 129.46 (C_{Ar}), 127.7 and 127.3 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ortho or meta to triazole), 122.5 (C_{Ar}), 121.4 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 105.7 (Si-C \equiv C), 93.9 (Si-C \equiv C), 82.5 (ArCH), 59.6 and 59.5 (NC(CH₃)₂), 53.9 (ArCH₂-triazole), 40.2 (CH₂CH₂CH₂), 34.5 (ArCH₂ of Hex), 34.3 and 34.0 (NC(CH₃)₂), 33.2 (ArCH₂ of Hex), $31.7, 31.5, 31.0, 30.8, 29.4,$ and 29.2 (CH₂ of Hex), 23.3 (ArCHCH₃), 22.6 and 22.5 (CH₂ of Hex), 20.2 (NC(CH₃)₂), 18.6 (SiCHCH₃), 17.1 (NCCH₂CH₂), 14.0 (CH₃ of Hex), 11.3 (SiCH). Accurate mass (ESI) m/z : 767.60135, calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{79}\text{N}_4\text{OSi}^+$: 767.60177. Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{OSi}$ (767.255): C 76.71, H 10.25 N 7.30. Found 76.65, H 10.28, N 7.33.

Tabelle 5.1: Another used reaction conditions for the preparation of NMP initiator **7₁**. Entry 1 and 2: Reactions were performed without Schlenk technique at rt. Entry 3: The reaction was performed using the Schlenk technique at rt.

Entry	Azide 2d mg / μ mol	Alkyne 6₁ mg / μ mol	Solvent / mL	Kat. / mg / μ mol	time	conversion
1	13.4 / 42	17.5 / 39	CDCl ₃ / 0.6	Cu(PPh ₃) ₃ Br / 4.0 / 4	14 d	0 %
2	9.9 / 31	12.4 / 28	CDCl ₃ / 0.6	Cu(phen)(PPh ₃)Br / 2.3 / 4	14 d	96 %
3 ^a	42 / 133	65 / 144	DMF / 6.0	CuBr / 1.9 / 13	2 d	0 %

Alkyne 8₁. To a solution of the TIPS protected alkyne **7₁** (50 mg, 0.065 mmol) in THF (5 mL) *n*-Bu₄NF (70 μ L, 70 μ mol, 1 M in THF) was added. 10 min later all volatiles were removed. Et₂O (5 mL) and water (15 mL) were added and the phases were separated. The organic phase was extracted with water (2 x 10 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a beige oil, which was diluted with Et₂O and poured onto silica gel (1 cm x 5 cm) and eluted with Et₂O. Removal of the solvent gave the alkyne **8₁** as a beige oil (37 mg, 0.061 mmol, 93 %) mixed with traces of impurities like TIPS-F/TIPS-OH. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (s, 2 H, ArH), 7.35 (s, 1 H, ArH), 7.34 and 7.24 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 5.57 (s, 2 H, ArCH₂N), 4.78 (q, ³J = 6.7 Hz, 1 H, ArCH₂CH₃), 3.23 (s, 1 H, C \equiv C-H), 2.75 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2.65 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1.69-1.57 (m with quintett like structure, 2 H, ArCH₂CH₂), 1.55-1.18 (m, 23 H, 1 x CH₃, 3 x CH₂ of piperidiny-unit, ArCH₂CH₂, (CH₂)₃CH₃), 1.45 (d, ³J = 6.7 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.15 and 1.00 (2 br. s, 3 H each, CCH₃), 0.86 (t like, ³J = 6.9 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃), 0.85 (t like, ³J = 7.0 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃), 0.61 (br. s, 3 H, CCH₃). Additional signals: 6.97, 5.00, 2.26, 1.42, 1.04 (TIPS-F/TIPS-OH) ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 147.0, 146.6, 143.1, and 137.8 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}-H), 133.0 and 130.0 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}-H), 127.8 and 127.4 (C_{Ar}-H ortho and meta to CH₂-triazole), 121.6 (C_{Ar}-H), 121.2 (C_{Ar}-C \equiv C), 82.6 (ArCH), 82.5 and 80.5 (C \equiv C-H), 59.7 (NC(CH₃)₂), 54.0 (ArCH₂-triazole), 40.3 (NCCH₂CH₂CH₂), 34.4 and 34.2 (NC(CH₃)₂), 34.0, 33.1, 31.64, 31.60, 30.73, 30.67, 29.20, and 29.16 (CH₂), 23.4 (ArCHCH₃), 22.6 and 22.5 (CH₂), 20.3 (NC(CH₃)₂), 17.2 (NCCH₂CH₂), 14.07 and 14.06 (CH₃ of Hex). Additional signals: 151.5, 135.8, 128.2, 125.5, 34.2, 30.3, 21.2, 13.4, 12.3 ppm. Accurate mass (ESI) *m/z*: 633.45127, calcd for C₄₀H₅₈N₄ONa⁺: 633.45028.

NMP initiator 7₂. *Route a*): The azide **2d** (319 mg 1.0 mmol) and alkyne **6₂** (718 mg, 1.0 mmol) were suspended in DMSO (12 mL) and water (2 mL). To the degassed suspension CuSO₄ · 5 H₂O (25 mg, 0.1 mmol) and (+)-sodium L-ascorbate (40 mg, 0.2 mmol) were added. The orange suspension with a red oil on the surface was stirred for 7 days at room

temperature and became dark green till greyish within 1 day. Et₂O (15 mL) and water (15 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (6 × 15 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl (15 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a red oil which was adsorbed on silica gel (1.3 g). Column chromatography on silica gel (3 cm × 35 cm) with *n*-pentane/Et₂O (5:1) as mobile phase gave first unidentified compounds ($R_F = 0.98, 0.96, 0.81$), second the azide **2d** (35 mg; 0.11 mmol, 11 %; $R_F = 0.69$) as a brown oil, third unidentified compounds (R_F not detectable) and finally the NMP initiator **7₂** (861 mg, 0.83 mmol, 83 %; $R_F = 0.18$) as a yellow oil.

Route b): To a degassed solution of the alkyne **6₂** (1.18 g, 1.63 mmol) and the azide **2d** (515 mg, 1.63 mmol) in dry THF was added a solution of CuSO₄ · 5 H₂O (22 mg, 0.09 mmol) and (+)-sodium L-ascorbate (64 mg, 0.32 mmol) in H₂O (0.5 mL). The solution was stirred for 4 d at room temperature. The solvent was removed at reduced pressure at room temperature. The red residue was adsorbed on silica gel (4.7 g). Column chromatography on silica gel (4 × 35 cm) with *n*-pentane/Et₂O (5:1) as mobile phase gave first an unidentified compound as a red oil (137 mg; $R_F = 0.98$ and 0.96), second the azide **2d** as a brown oil (75 mg, 0.23 mmol, 15 %; $R_F = 0.38$), third a mixture of the azide **2d** and NMP initiator **7₂** (3 mg) and finally a brown-yellow oil (1.44 g) consisting of the NMP initiator **7₂** (1.44 g, 1.39 mmol, 85 % yield; $R_F = 0.25$) and Et₂O (ca. 2 mg, 1.6 mol%). NMR data from the product obtained via route a and b are identical: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51, 7.49, and 7.38 (3 s, 1 H each, ArH), 7.34 and 7.25 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 7.31 and 7.29 (2 s, 1 H each, ArH), 5.58 (s, 2 H, ArCH₂-triazole), 4.78 (q, ³J = 6.7 Hz, 1 H, ArCHCH₃), 2.82 (t like, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2.78 (t like, ³J = 8.0 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2.74 (t like, ³J = 8.0 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 2.68 (t like, ³J = 8.0 Hz, 2 H, ArCH₂CH₂), 1.72-1.59 (m, 6 H, ArCH₂CH₂), 1.55-1.18 (m, 35 H, 1 × ArCH₂CH₂, 4 × (CH₂)₃CH₃, 1 × NC(CH₂)₃, 1 × NC(CH₃)), 1.48 (d, ³J = 6.7 Hz, 3 H, ArCHCH₃), 1.14 (s, 24 H, TIPS and NC(CH₃)), 1.00 (br. s, 3 H, NCCH₃), 0.90-0.82 (m, 12 H, (CH₂)₅CH₃), 0.61 (br. s, 3 H, NC(CH₃)). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 146.9, 146.3, 142.4, 142.0, 141.6, and 137.8 (C_{Ar}), 133.5 (C_{Ar}-H), 133.0 (C_{Ar}), 132.7, 132.2, and 129.50 (C_{Ar}-H), 129.46 (C_{Ar}), 127.6 and 127.2 (C_{Ar}-H ortho and meta to CH₂-triazole), 122.8, 122.5, and 122.4 (C_{Ar}), 121.4 (C_{Ar}-H), 105.7 (Si-C≡C), 94.9, 92.8, and 91.9 (C≡C), 82.5 (ArCH), 59.6 and 59.5 (NC(CH₃)₂), 53.8 (ArCH₂-triazole), 40.2 (NCCH₂CH₂CH₂), 34.4, 34.3, and 34.1 (ArCH₂), 34.0 (NC(CH₃)₂), 33.2, 31.71, 31.69, 31.5, 30.81, 30.79, 30.73, 30.69, 29.3, 29.2, and 29.1 (CH₂), 23.2 (ArCHCH₃), 22.56, 22.55, 22.54, and 22.46 (CH₂), 20.2 (NC(CH₃)₂), 18.6 (SiCHCH₃), 17.1 (NCCH₂CH₂), 14.0 (CH₃ of Hex), 11.3 (SiCH). Additional signal: 17.6 ppm. Accurate mass (ESI) m/z: 1035.82183, calcd for C₆₉H₁₀₇N₄OSi⁺: 1035.82087, data from route a. Elemental analysis

calcd (%) for $C_{69}H_{106}N_4OSi$ (1035.692): C 80.02, H 10.32, N 5.41. Found C 80.02, H 10.59, N 5.43, data from route b.

NMP initiator 7₄. To a degassed solution of the alkyne **6₄** (210 mg, 0.17 mmol) and the azide **2d** (77 mg, 0.24 mmol) in dry THF (1.5 mL) were added $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (6 mg, 0.024 mmol) and (+)-sodium L-ascorbate (9 mg, 0.045 mmol), each dissolved in H_2O (100 μL). The solution was stirred at 50 °C. Five days later an additional amount of (+)-sodium L-ascorbate (2 mg, 0.01 mmol) was added. Two hours later water (10 mL) and CH_2Cl_2 (10 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (8 x 10 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 40 mL), dried ($MgSO_4$) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow solid (275 mg). Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron with *n*-pentane/ CH_2Cl_2 (2:1) as mobile phase gave first unidentified compounds probably the alkyne (59 mg; $R_F = 0.87$), second the azide **2d** (32 mg; $R_F = 0.57$) and third a fraction, consisting of the azide and unidentified impurities, were eluted. Then the solvent was changed to *n*-pentane/ CH_2Cl_2 (1:1) and NMP initiator **7₄** was eluted. After the solvent was removed, the NMP initiator **7₄** was isolated as a hard yellow solid (165 mg, 0.11 mmol, 63%; $R_F = 0.43$). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.59, 7.54, 7.44, 7.41, 7.41, 7.40$ (6 s, together 7 H, ArH), 7.38 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH), 7.36 and 7.34 (2 s, together 2 H, ArH), 7.29 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH), 5.59 (s, 2 H, ArCH₂-triazole), 4.82 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, ArCH₂CH₃), 2.91-2.83 (m, 10 H, ArCH₂), 2.82 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2.78 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2.74 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArCH₂), 1.78-1.61 (m, 16 H, ArCH₂CH₂), 1.60-1.24 (m, 57 H, (CH₂)₃CH₃, CH₂ of piperidiny unit and NCCH₃), 1.47 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, ArCHCH₃), 1.17 (s, 24 H, TIPS and NCCH₃), 1.03 (s, 3 H, NCCH₃), 0.93-0.86 (m, 24 H, (CH₂)₅CH₃), 0.65 (s, 3 H, NCCH₃). ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 147.2, 146.8, 143.1, 142.6, 142.41, 142.39, 142.3$, and 138.5 (C_{Ar}), 134.0 (C_{Ar-H}), 133.9 (C_{Ar}), 133.2, 132.8, and 132.7 (C_{Ar-H}), 130.2 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar-H}), 128.1 and 127.8 (C_{Ar-H} ortho and meta to CH₂-triazole), 123.3, 123.18, 123.17, 123.14, 123.0, and 122.8 (C_{Ar}), 122.2 (C_{Ar-H}), 106.0 (Si-C \equiv C), 95.8, 93.44, 93.35, 93.33, 93.27, and 92.4 (C \equiv C), 82.9 (ArCH), 60.1 and 59.9 (NC(CH₃)₂), 54.3 (ArCH₂-triazole), 40.7 (NCCH₂CH₂CH₂), 34.8 and 34.7 (CH₂), 34.59 (CH₃ of piperidiny unit), 34.54 and 34.52 (CH₂), 34.4 (NC(CH₃)₂), 33.6, 32.24, 32.21, 32.1, 31.4, 31.33, 31.28, 31.23, 31.15, 31.13, 29.76, 29.75, 29.71, 29.68, and 29.67 (CH₂), 23.4 (ArCHCH₃), 23.1 and 23.0 (CH₂), 20.4 (NC(CH₃)₂), 18.9 (SiCHCH₃), 17.6 (NCCH₂CH₂), 14.3 (CH₃ of Hex), 11.8 (SiCH). Mass (ESI) *m/z*: 1572.3, calcd for $C_{109}H_{163}N_4OSi^+$: 1572.260. Elemental analysis calcd (%) for $C_{109}H_{162}N_4OSi$ (1572.564): C 83.25, H 10.38 N 3.56. Found C 83.22, H 10.64, N 3.67. This substance was synthesized by J. Wegner.

5.5 Actely protected Thiols

S-(4-iodophenyl) thioacetate (58). A published procedure^[136] was followed apart from minor modifications. To degas sulfur simultaneously with the other components the used apparatus consisted of a schlenk flask and a Claisen adapter in whose angle sulfur was deposited. To avoid a too early contact of the sulfur with the other reactants the apparatus was tilted. A degassed and frozen (liquid nitrogen was used for cooling during the degassing procedure) solution of 1,4-diiodobenzene (**57**) (12.1 g, 36.5 mmol) in Et₂O (330 mL) was allowed to thaw in a dry ice/acetone bath and the greyish suspension was stirred for 20 minutes while being cooled with a dry ice/acetone bath (-78 °C). Then a solution of *tert*-butyl lithium (1.6 M in pentane, 46 mL, 74 mmol) was added dropwise over a period of 9 minutes whereupon a colorless solid formed. The suspension was stirred for another 10 minutes at -78 °C (bath temperature). The dry ice/acetone bath was exchanged for an ice bath and the suspension was stirred for 14 min in the ice bath. Sulfur (1.17 g, 4.54 mmol) was added in one portion by tilting the apparatus. The orange reaction mixture was stirred for 40 minutes while being cooled with an ice bath. The ice bath was exchanged for a dry ice/acetone bath. 35 min later, acetyl chloride (3.6 mL, 50 mmol) was added in one portion. The yellow suspension was allowed to come to room temperature over a period of 16 h. Water (150 mL) and CH₂Cl₂ (100 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (5 x 30 mL). The combined yellow organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaHCO₃ (80 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave an orange oil. The crude material was diluted with a small amount of *n*-pentane/Et₂O (25:1) and this solution was brought onto a silica gel column (4.5 cm x 26 cm). Elution with *n*-pentane/Et₂O (25:1) gave S-(4-iodophenyl) thioacetate (**58**) (6.57 g, 65 %; $R_F = 0.19$) together with a trace of 1,4-diiodobenzene (**57**) (less than 0.25 mol%) as a beige solid. Ahead of this fraction a mixture (1.2 g; $R_F = 0.74$) consisting essentially of starting compound 1,4-diiodobenzene (**57**) and very probably 4-iodothiophenol and iodobenzene was eluted. Immediately after the product another compound ($R_F = 0.15$) was eluted. In another experiment on the same scale (12.0 g of diiodobenzene) a yield of 73 % was achieved. Mp.: 51 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.73$ (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.12 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 2.42 (s, 3 H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 193.0$ (SCO), 138.2 (ArH meta to SAc), 135.8 (ArH ortho to SAc), 127.6 (C_{Ar-S}), 95.9 (C_{Ar-I}), 30.19 (CH₃).

S-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl] thioacetate (59). The compound was synthesized according to a published procedure^[137] with slight modifications. To a degassed solution of 4-iodophenyl thioacetate (**58**) (1.61 g, 5.8 mmol) and (trimethylsilyl)ethyne (2.0 mL, 14 mmol) in dry THF (80 mL) and dry *i*-PrNEt₂ (26 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40 mg, 0.057 mmol) and copper(I) iodide (24 mg, 0.127 mmol). The dark yellow solution became brown within 25 minutes. The solution was stirred for 17 hours at room temperature. Then water (80 mL) and Et₂O (60 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 40 mL, 1 x 20 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄), filtered and the solvent was removed. The residual brown oil was adsorbed on silica gel. Column chromatography on silica gel (5 cm x 25 cm) with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as the mobile phase and subsequent removal of the solvents provided a yellow oil (1.19 g; *R*_F = 0.50) consisting of ca. 98 mol% S-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl] thioacetate (**59**) (83 % yield) and ca. 2 mol% of starting compound 4-iodophenyl thioacetate (**58**). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.33 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 2.41 (s, 3 H, C(O)CH₃), 0.24 (s, 9 H, SiCH₃). The material used to prepare S-(4-ethynylphenyl) thioacetate (**60**) (see experiment below) had been prepared in another experiment in which the conversion of 4-iodophenyl thioacetate (**58**) was comparatively low (ca. 64 %; ¹H NMR spectroscopically determined). The material obtained through column chromatography consisted of S-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl] thioacetate (**59**) and a trace of unidentified compounds, one being probably 1,4-bis-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzene.

S-(4-ethynylphenyl) thioacetate (60). The preparation followed a procedure given in the literature^[138,139] with some deviations. Slightly impure S-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl] thioacetate (**59**) (4.17 g, 16.8 mmol; see comment in section "S-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl] thioacetate") was dissolved in THF (100 mL). To the red brown solution acetic acid (580 μL, 10.1 mmol) and acetic anhydride (580 μL, 6.1 mmol) were added. *n*-Bu₄NF (1 M solution in THF, 17 mL, 17 mmol) was added. The color changed to brown within 1 min. The solution was stirred for 45 min. Then water (50 mL) and Et₂O (100 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl (30 mL), dried (MgSO₄) and filtered. The solvent was removed. The red orange, oily residue (3.2 g) was poured as such on the top of a silica gel column (4 cm x 35 cm). Elution with *n*-pentane/Et₂O (5:1) as the mobile phase and subsequent removal of the solvents gave first a colorless solid (171 mg; *R*_F = 0.52) consisting mainly of 1,4-diethynylbenzene and second S-(4-ethynylphenyl) thioacetate (**60**) (1.70 g, 58 %; *R*_F =

0.36) as a yellow oil with traces of other compounds, one of them being most probably 1,4-diethynylbenzene. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.36 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 3.14 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.42 (s, 3 H, CH_3). Additional signals: 7.41, 7.32 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 193.1 (SCO), 134.1 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ortho to SAc), 132.6 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ meta to SAc), 128.7 ($\text{C}_{\text{Ar-S}}$), 123.2 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 82.8 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 78.9 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$), 30.2 (CH_3).

S-(4-((2,5-dihexyl-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)phenyl) ethanethioate

73. To a degassed solution of the alkyne **6**₁ (403 mg, 0.89 mmol) and the iodide **5****8** (206 mg, 0.74 mmol) in dry THF (3 mL) and dry *i*-PrNEt₂ (1.2 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5.69 mg, 8 μmol) and CuI (2.54 mg, 13 μmol). The red solution was stirred for 3 d while a precipitate formed. All volatiles were removed at room temperature. To the red residue Et₂O (30 mL) and water (30 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2 x 30 mL). The combined organic phases were washed with 1 M aqueous HCl (2 x 15 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a red oil (500 mg). Column chromatography on silica gel (2.5 cm x 28 cm) with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first an unidentified compound as red oil (18 mg; R_F = 0.98), second the Glaser coupling product as a red oil (27 mg, 0.03 mmol; R_F = 0.91) with traces of unidentified impurities, third a brown material (27 mg; R_F = 0.60, 0.50) and finally the coupling product **73** (R_F = 0.40) as an orange oil (392 mg, 73 %) with traces of impurities. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.54 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.40 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 7.33 and 7.30 (2 s, 1 H each, ArH), 2.80-2.73 (m, 4 H, ArCH₂), 2.44 (s, 3 H, SCH₃), 1.71-1.60 (m, 4 H, ArCH₂CH₂), 1.44-1.27 (m, 12 H, (CH₂)₃CH₃), 1.15 (s, 21 H, TIPS), 0.89 (t like, 3J = 7.0 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃), 0.88 (t like, 3J = 7.1 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 7.50, 7.36 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 193.4 (SCO), 142.6 and 142.2 ($\text{C}_{\text{Ar-Hex}}$), 134.2 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ortho to SAc), 132.9 and 132.3 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ortho to Hex), 132.0 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ meta to SAc), 127.9 ($\text{C}_{\text{Ar-S}}$), 124.7, 123.1, and 122.1 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 105.6 (Si-C \equiv C), 95.4, 92.9, and 90.1 (C \equiv C), 34.4 and 34.2 (ArCH₂), 31.8, 31.7, 30.85, and 30.77 (CH₂), 30.2 (SCH₃), 29.35, 29.30, and 22.6 (CH₂), 18.7 (SiCHCH₃), 14.1 (CH₃ of Hex), 11.4 (SiCH). Accurate mass (EI) m/z : 639.34531, calcd for C₃₉H₅₆OSSiK⁺: 639.34527. Elemental analysis calcd (%) for C₃₉H₅₆OSSi (601.012): C 77.94, H 9.39, S 5.34. Found C 77.79, H 9.48, S 4.44.

S-(4-((4-ethynyl-2,5-dihexylphenyl)ethynyl)phenyl) ethanethioate (74). The TIPS protected alkyne **73** (50 mg, 0.08 mmol) was dissolved in dry THF (1 mL). The red brown solution was cooled with acetone/dry ice to ca. -70 °C outer temperature. To the cold

solution a solution of *n*-Bu₄NF (1 M in THF, 91.7 μL, 91.7 μmol) was added. The solution was allowed to warm in the cooling bath to 0 °C cooling bath temperature over a period of 70 minutes while it became yellowish. The cooling bath was removed and the solution was further stirred for 45 minutes at room temperature. Then acetic anhydride (100 μL, 1.06 mmol) was added. 75 minutes later the solution was poured into water (20 mL) and Et₂O (20 mL) was added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (20 mL). The combined organic phases were washed with water (3 x 15 mL). Removal of the solvent gave a red brown oil (32 mg). Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron with *n*-pentane/Et₂O (40:1) as mobile phase gave first the deprotected alkyne with free thiol (8 mg, 24 %; *R_F* = 0.64) containing ca. 1.2 mol% of TIPS protected alkyne with free thiol and second the deprotected alkyne with acetyl protected thiol (**74**) (20 mg, 54 %; *R_F* = 0.29) containing ca. 1.5 mol% of starting material **73**. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.39 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 7.32 and 7.32 (2 s, 1 H each, Ar H ortho to Hex), 3.29 (s, 1 H, C≡C-H), 2.76 and 2.73 (t like, ³*J* = 8 Hz, the resolution is too low to extract coupling constant with a higher accuracy, 2 H, ArCH₂), 2.43 (s, 3 H, C(O)CH₃), 1.69-1.59 (m, 4 H, ArCH₂CH₂), 1.41-1.26 (m, 12 H, (CH₂)₃CH₃), 0.88 (t like, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃), 0.86 (t like, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signal: 1.14 ppm (Signal of TIPS from starting material). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 193.5 (SCO), 142.8 and 142.3 (C_{Ar}-Hex), 134.3 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 133.0 and 132.3 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 132.0 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.0 (C_{Ar}-S), 124.7, 122.6, and 121.7 (C_{Ar}-C≡C), 93.1 and 89.9 (Ar-C≡C-Ar), 82.4 and 81.6 (Ar-C≡C-H), 34.1 and 33.8 (ArCH₂), 31.73, 31.65, 30.6, and 30.5 (CH₂), 30.3 (C(O)CH₃), 29.2, 29.1, 22.61, 22.59, and 18.7 (CH₂), 14.1 (CH₃ of Hex). Addition signal: 18.7 (TIPS of starting material). Accurate mass (EI) *m/z*: 467.23805, calcd for C₃₀H₃₆OSNa⁺: 467.23791. For free thiol: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 and 7.43 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH ortho and meta to S), 7.30 (s, 2 H, ArH ortho to Hex), 3.29 (s, 1 H, C≡C-H), 2.75 (t like, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H, ArCH₂), 2.72 (t like, ³*J* = 7.3 Hz, 2 H, ArCH₂), 1.70-1.56 (m, 4 H, ArCH₂CH₂), 1.42-1.24 (m, 12 H, (CH₂)₃CH₃), 0.88 (t like, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃), 0.85 (t like, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H, (CH₂)₅CH₃). Addition signal: 1.13 (Signal of TIPS from material with deprotected thiol). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.8 and 142.2 (C_{Ar}-Hex), 137.0 (C_{Ar}-S), 133.0 and 132.2 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 132.0 and 127.3 (C_{Ar}-H ortho or meta to S), 122.8, 122.4, and 121.5 (C_{Ar}-C≡C), 93.2 and 89.3 (Ar-C≡C-Ar), 82.4 and 81.5 (Ar-C≡C-H), 34.0 and 33.8 (ArCH₂), 31.72, 31.65, 30.54, 30.47, 29.2, 29.1, 22.60, and 22.58 (CH₂), 14.1 (CH₃ of Hex).

Acetyl protected dithiol 61₁. A solution of 1,4-bis-(2,5-dihexyl-4-iodophenyl)buta-1,3-diyne (**56₁**) (1.58 g, 2.00 mmol) and S-(4-ethynylphenyl) thioacetate (**60**) (770 mg, 4.37 mmol) in dry THF (50 mL) and dry *i*-Pr₂NEt (20 mL) was degassed. Pd(PPh₃)₂Cl₂ (13 mg, 0.019 mmol) and CuI (9 mg, 0.047 mmol) were added. 5 days later the reaction was incomplete and another portion of Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mg, 2.8 μmol) and CuI (1 mg, 5.3 μmol) were added, the reaction mixture was heated with a warm water bath for a short time and then stirred at room temperature for another 5 days. During the 10 d a precipitate formed slowly. Aqueous 2 M HCl (100 mL) and Et₂O (100 mL) were added successively. The aqueous phase was extracted with Et₂O (3 × 30 mL) and the combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl (30 mL), dried (MgSO₄) and filtered. The solvent was removed giving an orange solid (2.14 g), which was adsorbed on silica gel (5.7 g). Column chromatography on silica gel (5 cm × 45 cm) with *n*-pentane/Et₂O (8:1) as the mobile phase followed by removal of the solvent gave protected dithiol (888 mg, ca. 50%; *R_F* = 0.25) as yellow solid as fourth fraction. Prior to this compound, 1,4-bis-(2,5-dihexyl-4-iodophenyl)buta-1,3-diyne (**56₁**) (91 mg, ca. 5 % yield; *R_F* = 0.95), monocoupling product **62₁** (454 mg, ca. 27 % yield; *R_F* = 0.53) and S-(4-ethynylphenyl) thioacetate (**60**) (47 mg, ca. 8 % yield; *R_F* = 0.33) were eluted. All of these fractions contained additionally unidentified compounds as minor species. Second chromatography of the fourth fraction on silica gel (4 cm × 33 cm) with ethyl acetate/cyclohexane (1:4) as the mobile phase provided a pale yellow solid (640 mg) consisting essentially of acetyl protected dithiol **61₁** (32 % yield) and a trace of an unidentified compound. All fractions from second chromatography contained dithiol **61₁** in addition with traces of unidentified compounds. In the first fractions as minor species, in later fractions as major species. Analytical data of acetyl protected dithiol **61₁**: Mp.: 112 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (half of AA'XX' spin system, 2 H each, ArH meta to SAc), 7.40 (half of AA'XX' spin system, 2 H each, ArH ortho to SAc), 7.37 and 7.34 (2 s, 2 H each, ArH ortho to Hex), 2.80-2.73 (m, 8 H, ArCH₂), 2.44 (s, 6 H, C(O)CH₃), 1.71-1.62 (m with quintett like structure, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.44-1.25 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.89 and 0.87 (2 t like, ³J = 7.0 Hz, 3 H each, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 193.4 (SCO), 143.7 and 142.4 (C_{Ar}-Hex), 134.3 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 133.3 and 132.4 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 132.0 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.1 (C_{Ar}-S), 124.6, 123.1, and 121.4 (C_{Ar}-C≡C), 93.8 and 89.9 (Ar-C≡C-Ar), 81.7 and 78.4 (C≡C-C≡C), 34.1 and 33.9 (ArCH₂), 31.7, 31.6, 30.6, and 30.5 (CH₂), 30.3 (SC(O)CH₃), 29.2, 29.0, 22.60, and 22.59 (CH₂), 14.13 and 14.09 (CH₃ of Hex). Accurate mass (ESI): m/z = 909.47303, calcd for C₆₀H₇₀O₂S₂Na⁺: 909.47094. Analytical data of monocoupling product **62₁**: Mp.: 48 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (s, 1 H, ortho to I), 7.55 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.41 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to

SAc), 7.37, 7.36, and 7.31 (3 s, 1 H each, ArH ortho to Hex), 2.79 and 2.77 (2 t like, $^3J = 6$ Hz, the resolution is too low to extract coupling constant with a higher accuracy, 2 H each, ArCH₂), 2.71 (t like, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, ArCH₂), 2.64 (t like, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, ArCH₂ ortho to I), 2.44 (s, 3 H, C(O)CH₃), 1.72-1.53 (m, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.46-1.25 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.95-0.84 (m, 12 H, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 193.2$ (SCO), 145.2, 143.6, 142.8, and 142.3 (C_{Ar}-Hex), 139.5 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 134.2 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 133.3, 133.0, and 132.3 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 132.0 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.1 (C_{Ar}-S), 124.5, 123.1, 121.35, and 121.34 (C_{Ar}-C \equiv C), 102.2 (C_{Ar}-I), 93.8 and 89.9 (C \equiv C), 81.4, 81.1, 78.3, and 77.9 (C \equiv C-C \equiv C), 40.1 (ArCH₂ ortho to I), 34.0, 33.9, and 33.6 (ArCH₂), 31.7, 31.61, 31.56, 30.53, and 30.48 (CH₂), 30.2 (SC(O)CH₃), 30.0, 29.2, 29.01, 28.98, 28.95, 22.60, and 22.58 (CH₂), 14.11, 14.10, 14.08, and 14.07 (CH₃ of Hex). Additional signals: 127.2, 1.0 ppm. Accurate mass (ESI): $m/z = 839.37347$, calcd for C₅₀H₆₄IOS⁺: 839.37171.

Acetyl protected dithiol 61₄. To a degassed solution of diiodide **56₄** (225 mg, 94 μ mol) and alkyne **60** (49 mg, 280 μ mol) in dry THF (15 mL) and dry *i*-PrNEt₂ (6 mL) were added Pd₂(dba)₃ (40 mg, 4.8 μ mol), PPh₃ (4.8 mg, 18.4 μ mol) and CuI (1.5 mg, 8.0 μ mol). The solution was stirred for 6 days while a precipitate formed. To the brown suspension were added 2 M HCl (30 mL) and Et₂O (30 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl (30 mL), dried (MgSO₄) and filtered. The solvent was removed and the yellow orange solid residue was adsorbed on silica gel (1.3 g). Column chromatography on silica gel (2.5 cm x 50 cm) with cyclohexane/ethyl acetate (8:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first unidentified compounds (65 mg; $R_F = 0.71, 0.59, 0.51$) as a yellow solid consisting amongst others the alkyne **60** and the Glaser coupling product and second the acetyl protected dithiol **61₄** as a yellow solid (150 mg, 67%; $R_F = 0.41$). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.57$ (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH meta to SAc), 7.43 (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH ortho to SAc), 7.41, 7.40, and 7.39 (3 s, together 16 H, ArH), 2.89-2.77 (m, 32 H, ArCH₂), 2.43 (s, 6 H, C(O)CH₃), 1.76-1.65 (m, 32 H, ArCH₂CH₂), 1.48-1.29 (m, 96 H, (CH₂)₃CH₃), 0.94-0.86 (m, 48 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 7.35, 6.49, 1.50, 1.27, 1.26, 0.08 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 193.7$ (SCO), 144.2, 142.9, 142.51, 142.49, 142.48, 142.46, and 142.45 (C_{Ar}-Hex), 134.8 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 133.6, 132.85, 132.83, 132.82, 132.80, and 132.7 (C_{Ar}-H), 132.3 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.8 (C_{Ar}-S), 125.0, 124.2, 123.5, 123.3, 123.18, 123.16, 123.0, 122.5, and 121.4 (C_{Ar}-C \equiv C), 94.1, 93.54, 93.51, 93.48, 93.41, 93.36, 93.2, 90.4, 82.1, and 78.6 (C \equiv C), 34.54, 34.51, 34.45, and 34.3 (ArCH₂), 32.23, 32.22, 32.17, 32.1, 31.14, 31.12, 31.10, and

31.05 (CH₂), 30.5 (C(O)CH₃), 29.68, 29.66, 29.64, 29.62, 29.5, 23.08, 23.07, 23.05, and 23.03 (CH₂), 14.31 and 14.28 (CH₃ of Hex). Accurate mass (MALDI, DCTB as the matrix) *m/z*: 2495.78911, calcd for C₁₈₀H₂₃₈O₂S₂⁺: 2495.79578. Elemental analysis calcd (%) for C₁₈₀H₂₃₈O₂S₂ (2497,945): C 86.55, H 9.60, S 2.57. Found C 85.72, H 9.67, S 2.43.

Acetyl protected monothiol 63₁. A yellow solution of slightly impure monocoupling product **62₁** (78 mg, 93 μmol) and 1-ethynyl-4-methylbenzene (19 mg, 144 μmol) in dry THF (3 mL) and dry *i*-Pr₂NEt (1 mL) was degassed. Pd₂(dba)₃ (0.59 mg, 0.6 μmol), CuI (0.31 mg, 1.6 μmol) and PPh₃ (0.66 mg, 2.5 μmol) were added. Shortly after the solution turned from brown to yellow. It was stirred for 6 days at room temperature whereupon slowly a small amount of precipitate formed. All volatiles were removed at reduced pressure at room temperature. To the brown slimy residue Et₂O (20 mL) and water (20 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (2 x 20 mL). The combined yellow-orange organic phases were washed with water (15 mL) and 2 M aqueous HCl (15 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a brown solid which was dissolved in a small amount of *n*-pentane/Et₂O (25:1). With this solution a silica gel plate (2 mm) for chromatography using a chromatotron was charged. Elution with *n*-pentane/Et₂O (25:1) gave unidentified compounds (17 mg; *R_F* = 0.74, 0.68 and 0.61 with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as mobile phase), 1,4-di(4-methylphenyl)butadiyne (4 mg; *R_F* = 0.48) together with a trace of the monocoupling product **62₁**, unidentified compounds (altogether 5 mg; *R_F* = 0.48 and 0.42 with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as the mobile phase), and a mixture (48 mg) of the monocoupling product **62₁** (*R_F* = 0.42 with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as mobile phase) and the acetyl protected monothiol **63₁** (*R_F* = 0.38 with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as mobile phase). Chromatography of the latter fraction on a silica gel plate (2 mm) using a chromatotron with *n*-pentane/Et₂O (40:1) as the mobile phase gave only mixed fractions which were combined. Through fivefold preparative thin layer chromatography of the latter fraction with *n*-pentane/Et₂O (10:1) as the mobile phase the acetyl protected monothiol **63₁** (7 mg, 8.4 μmol, 9%) was obtained as a pale yellow solid. Mp.: 74 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.41 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to CH₃), 7.40 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 7.36, 7.35, 7.34, and 7.33 (4 s, 1 H each, ArH ortho to Hex), 7.16 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to CH₃), 2.80-2.73 (m, 8 H, ArCH₂), 2.44 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.37 (s, 3 H, ArCH₃), 1.71-1.61 (m, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.43-1.23 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.92-0.83 (m, 12 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 7.46, 7.04, 0.06 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 193.4 (SCO), 143.7, 143.6, 142.4, and 142.2 (C_{Ar}-Hex), 138.6 (C_{Ar}-Me), 134.3 (C_{Ar}-H

ortho to SAc), 133.32, 133.27, 132.4, and 132.2 (C_{Ar-H} ortho to Hex), 132.0 (C_{Ar-H} meta to SAc), 131.4 (C_{Ar-H} meta to Me), 129.2 (C_{Ar-H} ortho to Me), 128.1 (C_{Ar-S}), 124.6, 123.7, 123.0, 121.5, 120.9, and 120.2 ($C_{Ar-C\equiv C}$), 94.9, 93.7, 89.9, and 87.6 (Ar-C \equiv C-Ar), 81.9, 81.5, 78.5, and 78.1 (C \equiv C-C \equiv C), 34.1, 33.94, and 33.94 (ArCH₂), 31.74, 31.66, 31.65, 30.59, 30.57, 30.53, and 30.48 (CH₂), 30.3 (C(O)CH₃), 29.2, 29.1, 22.62, and 22.61 (CH₂), 21.5 (ArCH₃), 14.14 and 14.10 (CH₃ of Hex). Accurate mass (ESI): $m/z = 849.50216$, calcd for $C_{59}H_{70}OSNa^+$: 849.50396. Elemental analysis calcd (%) for $C_{59}H_{70}OS$ (826.515): C 85.66, H 8.53, S 3.88. Found C 85.11, H 8.62, S 3.42.

4,4'-((2,5-Diiodo-1,4-phenylene)bis(oxy))dibutanenitrile (66). Diiodohydroquinone (**22**) (250 mg, 0.69 mmol) was dissolved in butanone (9 mL). To the brown solution 4-bromobutyronitrile (137 μ L, 1.38 mmol), NaI (26 mg, 0.17 mmol) and K_2CO_3 (961 mg, 6.95 mmol) were added and the suspension was stirred at 70 °C for 16.5 h. Water (10 mL) and Et_2O (20 mL) were added to the deep brown suspension. The phases were separated and the aqueous suspension was extracted with Et_2O (3 x 20 mL). The combined organic phases were dried ($MgSO_4$) and filtered. Removal of the solvent gave a brownish solid (199 mg). To the aqueous phase of the extraction water was added and shortly after a colorless precipitate formed. The precipitate (69 mg) was isolated through filtration. Recrystallization of 190 mg of the first isolated crude material in ethanol (12 mL) gave diiodide **66** (96 mg) which was combined with the precipitate of the aqueous phase (69 mg) and again recrystallized in ethanol (18 mL). Filtration gave diiodide **66** (123 mg, 36 %) as pale brown crystals. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.18$ (s, 2 H, ArH), 4.05 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 4 H, OCH₂), 2.68 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, CH₂CN), 2.16 (tt, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, CH₂CH₂CN). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 152.4$ (C_{Ar-O}), 122.8 (C_{Ar-H}), 119.0 (CN), 86.2 (C_{Ar-I}), 67.4 (OCH₂), 25.4 (CH₂CH₂CN), 14.4 (CH₂CN). Accurate mass (ESI): $m/z = 518.90391$, calcd for $C_{14}H_{14}I_2N_2O_2Na^+$: 518.90369.

4,4'-((2,5-Bis((2,5-dihexyl-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-1,4-phenylene)bis(oxy))dibutanenitrile (67). To a degassed orange solution of diiodide **66** (75 mg, 0.15 mmol) and alkyne **61** (183 mg, 0.41 mmol) in dry THF (5 mL) and dry piperidine (2 mL) were added $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.10 mg, 1.6 μ mol) and CuI (0.69 mg, 3.6 μ mol). The solution was stirred for 4 d while a precipitate formed slowly. 2 M aqueous HCl (20 mL) and Et_2O (20 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (2 x 20 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 10 mL), dried ($MgSO_4$) and filtered. The solvent was removed. Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron with *n*-pentane/ CH_2Cl_2 (2:1) as mobile phase gave first a red oil consisting among other not identified compounds ($R_F = 0.98$) the alkyne **61**

and dimer of the alkyne (39 mg; $R_F = 0.93$ and 0.89) and second the trimer **67** (171 mg, 98 %) as a yellow orange solid. Mp.: = $80\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31$ (s, 4 H, ArH ortho to Hex), 7.00 (s, 2 H, ArH ortho to O), 4.16 (t, $^3J = 5.7$, 4 H, OCH_2), 2.79 (t like, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, ArCH_2), 2.76 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, ArCH_2), 2.65 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, CH_2CN), 2.23 - 2.16 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1.71 - 1.60 (m, 8 H, ArCH_2CH_2), 1.42 - 1.24 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.14 (s, 42 H, TIPS), 0.88 (t like, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.86 (t like, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.9$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 142.7 and 141.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Hex}$), 132.9 and 132.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ortho to Hex), 123.2 and 122.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 118.9 (CN), 117.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ortho to O), 114.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 105.5 (Si-C \equiv C), 95.6 , 94.5 , and 89.5 (C \equiv C), 66.8 (OCH_2), 34.4 and 33.9 (ArCH_2), 31.8 , 31.7 , 30.8 , 30.6 , 29.3 , and 29.2 (CH_2), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 22.6 (CH_2), 18.7 (SiCH CH_3), 14.13 (CH_2CN), 14.10 (CH_3 of Hex), 11.4 (SiCH).

Nitrile-functionalized alkyne 68. **67** (83 mg, 73 μmol) was dissolved in dry THF (5 mL) and cooled with an ice bath. To the ice cold solution $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (1 M in THF, 175 μL , 175 μmol) was added. 45 min later water (10 mL) and Et_2O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (2×10 mL). The combined organic phases were washed with water (2×10 mL), dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a red solid (61 mg) consisting of the diyne **68** (57 mg, 68 μmol , 94 % yield) and 27 mol% of TIPS-F/TIPS-OH (ca. 4 mg, 29 μmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ and 7.33 (2 s, 2 H each, ArH ortho to Hex), 7.01 (s, 2 H, ArH ortho to O), 4.16 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 4 H, OCH_2), 3.31 (s, 2 H, C \equiv C-H), 2.80 (t like, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, ArCH_2), 2.75 (t like, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, ArCH_2), 2.65 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, CH_2CN), 2.25 - 2.13 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.73 - 1.56 (m, 8 H, ArCH_2CH_2), 1.44 - 1.22 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.89 (t like, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.86 (t like, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Additional signals: 1.05, 1.04 (TIPS-F/TIPS-OH), 0.14, 0.11, 0.07 ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.9$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 142.9 and 141.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Hex}$), 133.0 and 132.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ortho to Hex), 122.8 and 121.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 118.9 (CN), 117.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ortho to O), 114.3 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 94.3 and 89.7 (Ar-C \equiv C-Ar), 82.3 and 81.7 (C \equiv C-H), 66.8 (OCH_2), 33.84 and 33.78 (ArCH_2), 31.7 , 31.6 , 30.46 , 30.45 , 29.09 , and 29.06 (CH_2), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 22.60 and 22.57 (CH_2), 14.12 (CH_2CN), 14.08 and 14.07 (CH_3 of Hex). Additional signals: 18.1, 17.8, 17.7, 13.4, 12.7, 12.3 ppm. Accurate mass (ESI) m/z : 851.55076, calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}^+$: 851.54860.

Nitrile functionalized acetyl protected dithiol 69. To a degassed solution of the diyne **68** (57 mg, 68 μmol) containing additional TIPS-F/TIPS-OH (ca. 4 mg) and the iodide **58** (45 mg, 162 μmol) in dry THF (4 mL) and dry $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2 mL) were added $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

(0.53 mg, 0.75 μmol) and CuI (0.35 mg, 1.8 μmol). The solution was stirred for 5 d at room temperature. 2 M aqueous HCl (20 mL) and Et₂O (20 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2 x 20 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄) and filtered. No conversion was detected. The isolated yellow solid was dissolved in Et₂O and poured onto silica gel (1 cm x 8 cm) and eluted with Et₂O. The solvent was removed and a yellow solid was isolated (106 mg) with the above described composition of the starting materials. To a degassed solution of the isolated material in dry THF (4 mL) and dry *i*-Pr₂NEt (1.5 mL) were added Pd₂(dba)₃ (0.55 mg, 0.56 μmol), PPh₃ (0.72 mg, 2.8 μmol) and CuI (0.25 mg, 1.3 μmol). The solution was stirred for 12 d. All volatiles were removed and the residue was diluted with CH₂Cl₂, poured onto silica gel (1.5 x 5 cm) and eluted with CH₂Cl₂. The solvent was removed. Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron with *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:1) and subsequent removal of the solvent gave first the iodide **58** as minor species together with unidentified compounds as orange solid (3 mg; R_F = 0.77, 0.70), second the iodide **58** (15 mg, 33 %; R_F = 0.60) as colorless till yellowish solid, third unidentified compounds (4 mg; R_F = 0.60, 0.48, 0.42) as yellow oil, fourth unidentified compounds mixed with the nitrile functionalized acetyl protected dithiol **69** as minor species (6 mg; R_F = 0.60, 0.48, 0.42, 0.29) and finally the nitrile functionalized acetyl protected dithiol **69** (10 mg, ca. 13 %; R_F = 0.29) with traces of impurities. Second chromatography of the latter fraction on silica gel (1 mm) using a chromatotron and *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:2) as mobile phase gave first an unidentified compound (R_F = 0.44; ca. 1 mg) and then the nitrile functionalized acetyl protected dithiol **69** (9 mg; R_F = 0.30). Filtration of the latter fraction through silica gel (1 cm x 4 cm) with *n*-pentane/CH₂Cl₂ (1:2) gave the nitrile functionalized dithiol **69** (9 mg, 7 μmol , 11 %) as an intensely yellow colored solid. Mp.: = 130-131 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH meta to SAc), 7.40 (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH ortho to SAc), 7.37 and 7.35 (2 s, 2 H each, ArH ortho to Hex), 7.01 (s, 2 H, ArH ortho to O), 4.17 (t, ³J = 5.7 Hz, 4 H, OCH₂), 2.82 (t like, ³J = 7.7 Hz, 4 H, ArCH₂), 2.80 (t like, ³J = 7.9 Hz, 4 H, ArCH₂), 2.67 (t, ³J = 7.1 Hz, 4 H, CH₂CN), 2.44 (s, 6 H, C(O)CH₃), 2.24-2.17 (m with quintett like structure, 4 H, CH₂CH₂CN), 1.73-1.65 (m, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.45-1.22 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.87 (t like, ³J = 7.0 Hz, 6 H, (CH₂)₅CH₃), 0.86 (t like, ³J = 7.0 Hz, 6 H, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 193.5 (SCO), 153.0 (C_{Ar}-O), 142.5 and 142.0 (C_{Ar}-Hex), 134.3 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 132.40 and 132.37 (C_{Ar} ortho to Hex), 132.0 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.0 (C_{Ar}-S), 124.7, 122.6, and 122.5 (C_{Ar}-C \equiv C), 119.0 (CN), 117.0 (C_{Ar}-H), 114.4 (C_{Ar}-C \equiv C), 94.5, 93.4, 90.0, and 89.8 (C \equiv C), 66.8 (OCH₂), 34.2 and 33.9 (ArCH₂), 31.8, 30.7, and 30.5 (CH₂), 30.3 (C(O)CH₃), 29.2 and

29.1 (CH₂), 25.6 (CH₂CH₂CN), 22.6 (CH₂), 14.2 (CH₂CN), 14.1 (CH₃ of Hex). Accurate mass (ESI) *m/z*: 1151.57286, calcd for C₇₄H₈₄N₂O₄S₂Na⁺: 1151.57647.

Arylnitrile functionalized trimer 77. To a degassed solution of alkyne **6**₁ (201 mg, 0.45 mmol) and 2,5-dibromoterephthalonitrile (**72**) (51 mg, 0.18 mmol) in dry THF (5 mL) and dry NEt₃ (5 mL) were added Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 18 μmol) and CuI (1.70 mg, 9 μmol). The red solution was stirred at 70 °C for 17 h while a colorless precipitate formed and then 2 h at room temperature. The red suspension was poured into 2 M aqueous HCl (20 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O (3 × 20 mL). The combined organic phases were washed with water (2 × 20 mL) until the aqueous phase had a neutral pH value, dried (MgSO₄) and filtered. The solvent was removed. Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron and *n*-pentane/Et₂O (50:1) as mobile phase gave a not characterized red solid (10 mg; *R*_F = 0.80) and then a light orange solid (66 mg) consisting of the aryl nitril functionalized trimer **77** (169 mg, 93 %; *R*_F = 0.66) with traces of the alkyne **6**₁ or its Glaser coupling product (ca. 1 mg, less than 1 mol%). Immediately after an unidentified compound (7 mg; *R*_F = 0.55) was eluted. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (s, 2 H, ArH ortho to CN), 7.39 and 7.32 (2 s, 2 H each, ArH ortho to Hex), 2.83 (t like, ³*J* = 7.8 Hz, 4 H, ArCH₂), 2.76 (t like, ³*J* = 7.9 Hz, 4 H, ArCH₂), 1.70-1.59 (m with septet like structure, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.44-1.23 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 1.14 (s, 42 H, TIPS), 0.88 (t like, ³*J* = 6.9 Hz, 6 H, (CH₂)₅CH₃), 0.87 (t like, ³*J* = 7.0 Hz, 6 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signal: 1.08 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 143.1 and 142.9 (C_{Ar}-Hex), 135.9 (C_{Ar}-H ortho to CN), 133.2 and 133.1 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 126.6, 124.8, and 120.2 (C_{Ar}-C≡C), 118.4 (C_{Ar}CN), 115.7 (CN), 105.2 (Si-C≡C), 99.5, 96.8, and 88.1 (C≡C), 34.4 and 34.0 (ArCH₂), 31.80, 31.76, 30.9, 30.8, 29.4, 29.1, 22.64, and 22.61 (CH₂), 18.7 (SiCHCH₃), 14.11 and 14.09 (CH₃ of Hex), 11.4 (SiCH). Additional signals: 90.2, 81.6, 18.6, 11.30, 1.02 ppm. Accurate mass (ESI) *m/z*: 1131.64444, calcd for C₇₀H₁₀₀N₂Si₂Ag⁺: 1131.64705.

Arylnitrile functionalized diyne 78. To a solution of the aryl nitrile functionalized trimer **77** (100 mg, 0.098 mmol) containing ca. 1 mol% of alkyne **6**₁ (see experiment above) in THF (5 mL) a solution of *n*-Bu₄NF (1 M in THF, 234 μL, 0.234 mmol) was added and the solution was stirred for 15 minutes. The color of the solution changed from yellow to violet immediately with the addition of the fluoride. The solution was poured into water (30 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O (3 × 20 mL) and the combined organic phases were washed with water (2 × 10 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow residue which was dissolved with CH₂Cl₂ (0.5 mL) and brought on silica gel plate (2 mm). Chromatography using a chromatotron and *n*-pentane/Et₂O

(40:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first the aryl nitrile functionalized diyne **78** ($R_F = 0.50$) mixed with alkyne **61** or the corresponding Glaser coupling product ($R_F = 0.72$) from starting material **61** (3 mg) and other impurities and second the aryl nitrile functionalized diyne **78** (52 mg, 75 %; $R_F = 0.50$) as a light yellow solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86$ (s, 2 H, ArH ortho to CN), 7.40 and 7.35 (2 s, 2 H, ArH ortho to Hex), 3.35 (s, 2 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.83 (t like, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, ArCH_2), 2.75 (t like, $^3J = 7.8$ Hz, 4 H, ArCH_2), 1.70-1.59 (m, 8 H, ArCH_2CH_2), 1.44-1.23 (m, 24 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.89 (t like, 6 H, $^3J = 7.1$ Hz, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.87 (t like, 6 H, $^3J = 7.1$ Hz, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.11$ and 143.09 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Hex}$), 135.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ortho to CN), 133.3 and 133.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ortho to Hex), 126.6, 123.5, and 120.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}\equiv\text{C}$), 118.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 115.7 (Ar-CN), 99.1 and 88.1 (Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ar), 82.5 and 82.1 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 33.9 and 33.8 (ArCH_2), 31.7, 31.6, 30.7, 30.4, 29.1, 29.0, 22.58, and 22.57 (CH_2), 14.09 and 14.08 (CH_3 of Hex). Accurate mass (ESI) m/z : 712.47363, calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_2^+$: 712.47510.

Aryl nitrile functionalized alkyne 79. To a degassed solution of aryl nitrile functionalized diyne **78** (52 mg, 73 μmol) and *S*-(4-iodophenyl) ethanethioate (**58**) (49 mg, 176 μmol) in dry THF (5 mL) and dry *i*- Pr_2NEt (3 mL) were added $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.01 mg, 1.7 μmol) and CuI (0.30 mg, 1.6 μmol). The solution was stirred for 68 h while a colorless precipitate formed slowly. The suspension was poured into 2 M aqueous HCl (30 mL). The aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 20 mL). The combined organic phases were dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow brown oil (103 mg), which was dissolved in *n*-pentane/ Et_2O (25:1) and brought on silica gel plate (2 mm). Chromatography using a chromatotron with *n*-pentane/ Et_2O (25:1) as mobile phase gave first the diyne **78** (19 mg; $R_F = 0.53$) as a bright yellow solid with other unidentified compounds (R_F not detectable), second the iodide **58** (26 mg, 53 %; $R_F = 0.35$) as a colorless till yellowish solid and finally the aryl nitrile functionalized alkyne **79** (19 mg; $R_F = 0.09$), contaminated with unidentified impurities. Preparative thin-layer chromatography of the latter fraction on silica gel with *n*-pentane/ Et_2O (20:1) as mobile phase gave the aryl nitrile functionalized alkyne **79** (17 mg, 73 μmol , 27 %) as yellow solid and then the aryl nitrile functionalized alkyne **79** containing unknown impurities (2 mg). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.88$ and 7.87 (2 s, 1 H each, ArH ortho to CN), 7.55 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH meta to SAc), 7.44 (s, 1 H, ArH ortho to Hex), 7.41 (half of AA'XX' spin system, 2 H, ArH ortho to SAc), 7.41, 7.40, and 7.36 (3 s, 1 H each, ArH ortho to Hex), 3.35 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.86 (t like, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2.84 (t like, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2.80 (t like, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2.75 (t like, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, ArCH_2), 2.44 (s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.73-1.59 (m, 8 H ArCH_2CH_2), 1.45-1.23

(m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.92-0.84 (m, 12 H, (CH₂)₅CH₃). Additional signals: 7.88, 2.47, and 1.24 ppm. Accurate mass (ESI) m/z: 862.48976, calcd for C₆₀H₆₆N₂OS⁺: 862.48904.

Arylnitrile functionalized acetyl protected dithiol 75. To a degassed solution of 2,5-dibromoterephthalonitrile (**72**) (15.1 mg, 53 μmol) and S-(4-((4-ethynyl-2,5-dihexylphenyl)ethynyl)phenyl) ethanethioate (**74**) (56 mg, ca. 126 μmol) which contains additional ca. 18 mol% (17 mg, 28 μmol) of the TIPS protected alkyne **73** in dry THF (3 mL) and dry NEt₃ (3 mL) were added Pd(PPh₃)₄ (1.54 mg, 1.3 μmol) and CuI (0.31 mg, 1.6 μmol). The solution was stirred and heated to 70 °C for 43 h while a precipitate formed slowly. The deep brown suspension was poured into 2 M aqueous HCl (30 mL). The aqueous phase was extracted with Et₂O (1 x 30 mL, 2 x 20 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 15 mL), dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a brown solid (102 mg). Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron and *n*-pentane/Et₂O (8:1 → 5:1) as mobile phase gave first a fraction (16 mg; R_F = 0.48, 0.46) consisting of the alkyne **74** and the TIPS protected alkyne **73** and free alkyne group and free thiol function as well as other not identified components, second a fraction consisting partially of the Glaser coupling product (altogether 5 mg; R_F = 0.12) besides unidentified compounds, third a fraction containing of the aryl nitrile functionalized acetyl protected dithiol **75** and unidentified side products (altogether 3 mg). The mobile phase was changed to *n*-pentane/Et₂O (5:1) and finally the aryl nitrile functionalized acetyl protected dithiol **75** with small amount of impurities (altogether 18 mg; R_F = 0.05) was eluted. Preparative thin-layer chromatography with *n*-pentane/Et₂O (3:1) of the latter fraction gave the aryl nitrile functionalized acetyl protected dithiol **75** (6 mg, 6 μmol, 11 %) as an intensely yellow colored solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (s, 2 H, ArH ortho to CN), 7.55 (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH meta to SAc), 7.44 (s, 2 H, ArH), 7.41 (half of AA'XX' spin system, 4 H, ArH ortho to SAc), 7.40 (s, 2 H, ArH), 2.86 (t like, ³J = 7.8 Hz, 4 H, ArCH₂), 2.81 (t like, ³J = 7.8 Hz, 4 H, ArCH₂), 2.44 (s, 6 H, C(O)CH₃), 1.73-1.65 (m, 8 H, ArCH₂CH₂), 1.45-1.26 (m, 24 H, (CH₂)₃CH₃), 0.88 (t like, ³J = 6.9 Hz, 12 H, (CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 193.4 (SCO), 143.3 and 142.7 (C_{Ar}-Hex), 135.9 (C_{Ar}-H ortho to CN), 134.3 (C_{Ar}-H ortho to SAc), 133.2 and 132.6 (C_{Ar}-H ortho to Hex), 132.1 (C_{Ar}-H meta to SAc), 128.3 (C_{Ar}-S), 126.6, 124.4, 124.2, and 120.5 (C_{Ar}C≡C), 118.5 (C_{Ar}CN), 115.7 (CN), 99.4, 94.1, 89.7, and 88.3 (C≡C), 34.1 and 34.0 (ArCH₂), 31.8, 31.7, 30.8, and 30.6 (CH₂), 30.3 (C(O)CH₃), 29.2, 29.0, 22.63, and 22.60 (CH₂), 14.13 and 14.11 (CH₃ of Hex). Accurate mass (ESI) m/z: 1012.50266, calcd for C₆₈H₇₂N₂O₂S₂⁺: 1012.50297.

5.6 Phosphor labeled NMP initiators

Phosphor labeled diiodide 23. A suspension of diiodohydroquinone **22** (500 mg, 1.3 mmol), diethyl (3-bromopropyl)-phosphonate (584 μL , 2.86 mmol) and K_2CO_3 (1.81 g, 13.1 mmol) in DMF (30 mL) was heated to 60 $^\circ\text{C}$ for 20 h. Water (50 mL) and Et_2O (50 mL) were added to the orange suspension and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 25 mL). The combined organic phases were washed with water (6 x 10 mL) and 2 M aqueous HCl (10 mL) and dried (MgSO_4). Removal of the solvent gave colorless crystals (990 mg). Twofold recrystallization in Et_2O (56 mL/g crude material) gave colorless crystals (656 mg) consisting of phosphor labeled diiodide **23** (654 mg, 0.91 mmol, 70 %) and 2 mol% Et_2O (ca. 2 mg). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 (s, 2 H, ArH), 4.12-3.99 (m, 8 H, OCH_2CH_3), 3.94 (t, 3J = 5.7 Hz, 4 H, ArOCH_2), 2.09-2.00 (m, 4 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.00-1.91 (m, 4 H, CH_2P), 1.26 (t, 3J = 7.1 Hz, 12 H, CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 152.4 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 122.6 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 86.0 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 69.4 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 61.5 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, OCH_2CH_3), 22.6 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.2 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 16.4 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_3). ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3): δ = 31.50. Accurate mass (ESI) m/z : 740.97076, calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{I}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Na}^+$: 740.97105.

Phosphor labeled iodide 24. To a degassed solution of phosphor labeled diiodide **23** (547 mg, 0.76 mmol) and 2-methylbut-3-yn-2-ol (496 μL , 0.508 mmol) in dry THF (5 mL) and dry piperidine (1 mL) were added $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (4.91 mg, 7 μmol) and CuI (2.62 mg, 14 μmol). The solution was stirred for 64 h at room temperature. 2 M aqueous HCl (10 mL) and CH_2Cl_2 (15 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). The combined organic phases were dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a brown solid (570 mg). The residue was diluted with CDCl_3 (ca. 650 μL) from NMR sample and brought on silica gel (3 x 45 cm). Column chromatography with methanol/ CHCl_3 (1:10) as mobile phase gave first an unidentified compound (28 mg) as deep brown solid (28 mg; R_F = 0.80), second phosphor labeled diiodide **23** (219 mg, ca. 42 % of starting material; R_F = 0.56) with traces of unidentified impurities and third the phosphor labeled iodide **24** (233 mg, 0.35 mmol, 68 % yield; R_F = 0.48) as a brownish oil, immediately followed by a brown solid (95 mg) consisting of twofold coupled compound mixed with the phosphor labeled iodide **24**. Analytical data of phosphor labeled iodide **24**: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (s, 1 H, ArH ortho to I), 6.71 (s, 1 H, ArH meta to I), 4.10-3.97 (m, 8 H, OCH_2CH_3), 3.95-3.90 (m, 4 H, ArOCH_2), 3.43 (br. s, 1 H, OH), 2.07-1.90 (m, 8 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.54 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 1.25 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.23 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 154.0 and 151.5 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 124.5 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ortho to I),

115.8 (C_{Ar-H} meta I), 114.0 ($C_{Ar-C\equiv C}$), 99.8 ($C\equiv C$), 86.6 (C_{Ar-I}), 77.2 ($C\equiv C$), 69.4 (d, $^3J(C,P) = 16$ Hz, $ArOCH_2$), 69.1 (d, $^3J(C,P) = 16$ Hz, $ArOCH_2$), 64.9 ($C(CH_3)_2$), 61.53 (d, $^2J(C,P) = 6$ Hz, OCH_2CH_3), 61.48 (d, $^2J(C,P) = 6$ Hz, OCH_2CH_3), 31.3 ($C(CH_3)_2$), 22.61 (d, $^2J(C,P) = 5$ Hz, CH_2CH_2P), 22.57 (d, $^2J(C,P) = 5$ Hz, CH_2CH_2P), 22.2 (d, $^1J(C,P) = 142$ Hz, CH_2P), 22.0 (d, $^1J(C,P) = 142$ Hz, CH_2P), 16.32 (d, $^3J(C,P) = 6$ Hz, CH_2CH_3), 16.30 (d, $^3J(C,P) = 6$ Hz, CH_2CH_3). ^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 32.00$, 31.63. Accurate mass (ESI) m/z : 697.11651, calcd for $C_{25}H_{41}IO_9P_2Na^+$: 697.11627. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) of the twofold coupled product tetraethyl-(((2,5-bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-yn-1-yl)-1,4-phenylene)bis(oxy))bis(propane-3,1-diyl))bis(phosphonate): $\delta = 6.82$ (s, 2 H, ArH), 4.14-4.01 (m, 8 H, OCH_2CH_3), 4.00-3.95 (m, 4 H, $ArOCH_2$), 3.07 (br. s, 2 H, OH), 2.12-1.95 (m, 8 H, $ArOCH_2CH_2$ and CH_2P), 1.59 (s, 12 H, $C(CH_3)_2OH$), 1.27 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 12 H, CH_2CH_3).

TIPS and HOM protected phosphor labeled monomer 25₁. To a degassed solution of phosphor labeled iodide **24** (229 mg, 0.34 mmol) and TIPS-acetylene (110 μ L, 0.41 mmol) in dry THF (5 mL) and dry piperidine (1 mL) were added $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.29 mg, 3 μ mol) and CuI (1.43 mg, 8 μ mol). The reaction was stirred for 66 h at 50 °C while a colorless precipitate formed. 2 M aqueous HCl (10 mL) and Et_2O (15 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 10 mL). The combined organic phases were washed with saturated solution of NaCl (10 mL), dried ($MgSO_4$) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow solid (209 mg). The solid was dissolved in $CHCl_3$ /methanol (15:1) and brought on silica gel plate (2 mm). Chromatography using a chromatotron and $CHCl_3$ /methanol (15:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first unidentified red solid (28 mg; $R_F = 0.30$ with methanol/ $CHCl_3$ 1:10), second the carbometallation product **28** (22 mg, 0.02 mmol, 7 %, $R_F = 0.18$ with methanol/ $CHCl_3$ 1:10) with traces of impurities, third a mixture (23 mg) consisting of the carbometallation product **28** and TIPS and HOM protected phosphor labeled monomer **25₁** and finally the TIPS and HOM protected phosphor labeled monomer **25₁** (124 mg, 0.17 mmol, 50 %; $R_F = 0.10$ with methanol/ $CHCl_3$ 1:10) as a brownish oil. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) of TIPS and HOM protected phosphor labeled monomer **25₁**: $\delta = 6.85$ and 6.78 (2 s, 1 H each, ArH), 4.14-4.00 (m, 8 H, OCH_2CH_3), 4.01-3.92 (m, 4 H, $ArOCH_2$), 3.32 (br. s, 1 H, OH), 2.12-1.82 (m, 8 H, CH_2CH_2P), 1.57 (s, 6 H, $C(CH_3)_2OH$), 1.26 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.25 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.09 (s, 21 H, TIPS). Additional signals: 3.40, 0.02 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 153.9$ and 153.1 (C_{Ar-O}), 118.7 and 116.4 (C_{Ar-H}), 114.4 and 113.7 ($C_{Ar-C\equiv C}$), 102.4, 100.23, 100.22 and 96.5 ($C\equiv C$), 69.3 (d, $^3J(C,P) = 15$ Hz, $ArOCH_2$), 68.5 (d, $^3J(C,P) = 16$ Hz, $ArOCH_2$), 65.0 ($C(CH_3)_2$), 61.6 (d, $^2J(C,P) = 6$ Hz, OCH_2CH_3), 61.4 (d, $^2J(C,P)$

= 6 Hz, OCH₂CH₃), 31.3 (C(CH₃)₂), 22.7 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.6 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.2 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 22.1 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 18.6 (SiCHCH₃), 16.4 (d, ³J (C,P) = 6 Hz, CH₂CH₃), 11.2 (SiCH). ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = 32.15, 31.69. Accurate mass (ESI) *m/z*: 751.35156, calcd for C₃₆H₆₂O₉P₂SiNa⁺: 751.35305. For the carbometalation product **28**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 and 6.71 (2 s, 1 H each, ArH), 6.30 (s, 1 H, CH-C(CH₃)₂OH), 4.14-3.94 (m, 12 H, OCH₂CH₃ and ArOCH₂), 2.12-1.98 (m, 4 H, CH₂P), 1.98-1.86 (m, 4 H, ArOCH₂CH₂), 1.31 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.29 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.12 and 1.08 (s, 21 H each, TIPS), 1.07 and 1.04 (s, 3 H each, C(CH₃)₂OH). Additional signals: 1.01, 0.05 ppm. Mass (ESI) *m/z*: 933.6, calcd for C₄₇H₈₄NaO₉P₂Si₂⁺: 933.50.

Phosphor labeled alkyne 26₁. 25₁ (90 mg, 0.12 mmol) was dissolved in dry toluene (5 mL) and powdered NaOH (9.64 mg, 0.24 mmol) was added. The yellow suspension was stirred for 16 hours at 120 °C. The brown suspension was brought on silica gel (2 cm x 4.5 cm) and eluted with CHCl₃/methanol (10:1). Removal of the solvent gave the phosphor labeled alkyne **26₁** (85 mg, 0.12 mmol, 100 %) as a yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.86 and 6.86 (2 s, 1 H each, ArH), 4.11-4.00 (m, 8 H, OCH₂CH₃), 4.00 (t, ³J = 6.0 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3.96 (t, ³J = 6.0 Hz, 2 H, ArOCH₂), 3.28 (s, 1 H, C≡C-H), 2.10-1.98 (m, 4 H, ArOCH₂CH₂), 1.98-1.85 (m, 4 H, CH₂P), 1.26 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.08 (s, 21 H, TIPS). Additional signals: 2.40 (very broad), 0.02 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 153.6 and 153.5 (C_{Ar}-O), 117.7 and 117.2 (C_{Ar}-H), 114.6 and 112.7 (C_{Ar}C≡C), 102.2 and 97.0 (C≡C), 82.5 and 79.6 (C≡C-H), 68.9 (d, ³J (C,P) = 16 Hz, ArOCH₂), 68.6 (d, ³J (C,P) = 16 Hz, ArOCH₂), 61.5 (d, ²J (C,P) = 7 Hz, OCH₂CH₃), 61.4 (d, ²J (C,P) = 7 Hz, OCH₂CH₃), 22.6 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.5 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.2 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 22.0 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 18.6 (SiCHCH₃), 16.3 (d, ³J (C,P) = 6 Hz, CH₂CH₃), 11.2 (SiCH). Additional signal: 29.6 ppm. ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = 31.74, 31.67. Mass (ESI) *m/z*: 671.4, calcd for C₃₃H₅₇O₈P₂Si⁺: 671.33; 693.3, calcd for C₃₃H₅₆NaO₈P₂Si⁺: 693.31.

TIPS and HOM protected phosphor labeled dimer 25₂. To a degassed solution of the phosphor-labeled iodide **24** (89 mg, 0.13 mmol) and the phosphor labeled alkyne **26₁** (82 mg, 0.12 mmol) in dry THF (5 mL) and dry piperidine (1 mL) were added Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.85 mg, 1.2 μmol), CuI (0.44 mg, 2.33 μmol). The yellow solution was stirred for 44 h while a precipitate formed. 2 M aqueous HCl (10 mL) and Et₂O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (5 x 10 mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous solution of NaCl,

dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow oil with some solid material (162 mg). The crude material was dissolved in CHCl_3 and brought on silica gel column (2.5 cm x 40 cm). Tedious column chromatography with methanol/ CHCl_3 (10:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave first unidentified compounds (29 mg; $R_F = 0.92, 0.55, 0.43$), second impure phosphor labeled iodide **24** (33 mg; $R_F = 0.41, 0.35, 0.32$) directly followed by a fraction (42 mg; $R_F = 0.35, 0.32, 0.26$) consisting of 33 mol% of the phosphor labeled iodide **24** (9 mg, 14 μmol) and 66 mol% of the TIPS and HOM protected phosphor labeled dimer **25**₂ (33 mg, 27 μmol), immediately followed by the TIPS and HOM protected phosphor labeled dimer **25**₂ (79 mg, 65 μmol , 54 %; $R_F = 0.26$) as a yellow oil with traces of impurities. Immediately followed unidentified compounds (1 mg; $R_F = 0.22$) were eluted. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.92, 6.89, 6.88$ and 6.85 (4 s, 1 H each, ArH), 4.12-3.93 (m, 24 H, OCH_2CH_3 and ArOCH_2), 2.10-1.99 (m, 8 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 1.99-1.87 (m, 8 H, CH_2P), 1.58 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 1.26 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.26 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.21 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.10 (s, 21 H, TIPS). Additional signals: 7.22, 7.20, 7.19, 7.14, 7.12, 7.11, 3.70, 3.41, 2.31, 2.13, 1.49. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.9, 153.4, 153.3$, and 152.9 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 117.90, 117.85, 117.1, and 116.4 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 114.5, 114.2, 114.0, and 113.8 ($\text{C}_{\text{Ar-C}\equiv\text{C}}$), 102.5, 100.5, 97.0, 90.9, 90.8, and 77.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 69.2 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 69.0 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 68.9 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 68.6 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 65.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 61.6 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 61.44 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 61.43 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 61.40 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.73 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.69 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.62 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.3 (d, 1J (C,P) = 143 Hz, CH_2P), 22.2 (d, 1J (C,P) = 143 Hz, CH_2P), 22.00 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 21.97 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 18.6 (SiCHCH_3), 16.4-16.3 (m, CH_2CH_3), 11.2 (SiCH). Additional signals: 128.9, 128.1, 125.2 ppm. ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.18, 31.79, 31.74, 31.72$. Mass (ESI) m/z : 1223.6, calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{96}\text{NaO}_{16}\text{P}_4\text{Si}^+$: 1223.53.

Phosphor labeled alkyne 26₂. The TIPS and HOM protected phosphor labeled dimer **25**₂ (70 mg, 0.06 mmol) was dissolved in dry toluene (3 mL). Powdered NaOH (10.0 mg, 0.25 mmol) was added and the suspension was stirred for 19 h at 120 °C. The brown suspension was brought on silica gel (1 cm x 5 cm) and eluted. Removal of the solvent gave the crude material (68 mg). Chromatography on silica gel (2 mm) using a chromatotron with CHCl_3 /methanol (10:1) as mobile phase and subsequent removal of the solvent gave the phosphor labeled alkyne **26**₂ (59 mg, 0.05 mmol, 89 %; $R_F = 0.34$) with traces of unidentified impurities ($R_F = 0.31$), immediately followed by an unidentified

compound (6 mg; $R_F = 0.28$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.95, 6.94, 6.91$ and 6.90 (4 s, 1 H each, ArH), $4.14\text{--}3.95$ (m, 24 H, OCH_2CH_3 and ArOCH_2), 3.31 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C}\text{--H}$), $2.14\text{--}2.02$ (m, 8 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), $2.02\text{--}1.89$ (m, 8 H, CH_2P), 1.29 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.28 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.22 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.11 (s, 21 H, TIPS). Additional signals: 0.85, 0.04 ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.91, 153.90, 153.04,$ and 153.01 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}$), 118.1, 118.0, 117.0, and 116.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$), 114.8, 114.3, 114.0, and 112.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv\text{C}$), 102.5, 97.1, 91.3, and 90.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.7 and 79.5 ($\text{ArC}\equiv\text{C}\text{--H}$), 69.12 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 69.06 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 68.9 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 68.7 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 61.54 (d, 2J (C,P) = 7 Hz, OCH_2CH_3), 61.48 (d, 2J (C,P) = 7 Hz, OCH_2CH_3), 61.47 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 61.45 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 22.73 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.72 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.67 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.34 (d, 1J (C,P) = 143 Hz, CH_2P), 22.15 (d, 1J (C,P) = 143 Hz, CH_2P), 22.07 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 22.02 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 18.7 (SiCHCH_3), 16.42 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_2CH_3), 16.37 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_2CH_3), 11.3 (SiCH). Additional signals: 31.9, 29.61, 29.3, 23.9, 14.07, 0.97 ppm. ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.83, 31.77, 31.75$. Mass (ESI) m/z : 1181.6, calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{90}\text{KO}_{15}\text{P}_4\text{Si}^+$: 1181.46.

Phosphor labeled NMP initiator 27₁. To a degassed solution of the phosphor labeled alkyne **26₁** (41 mg, 0.061 mmol) and the azide **2d** (30 mg, 95 μmol) in DMSO (1 ml) and H_2O (125 μL) were added $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2.49 mg, 0.01 mmol) and (+)-sodium L-ascorbate (4.34 mg, 0.02 mmol). The mixture was stirred for 5 d at room temperature. To the green suspension were added water (10 mL) and Et_2O (10 mL) and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et_2O (5 x 10 mL). The combined organic phases were washed with water (5 x 10 mL) and saturated aqueous solution of NaCl (10 mL), dried (MgSO_4) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow oil (55 mg) which was diluted with CHCl_3 and brought on silica gel plate (2 mm). Chromatography using a chromatotron with methanol/ CHCl_3 (1:10) as mobile phase gave the azide **2d** (13 mg; $R_F = 0.75$) and the phosphor labeled NMP initiator **27₁** (17 mg, 29 μmol , 48 %; $R_F = 0.10$) as a yellow oil with traces of THF. Additionally a fraction containing the phosphor labeled NMP initiator **27₁** (12 mg) with traces of unidentified impurities was collected. Immediately after the phosphor labeled NMP initiator **27₁** an unidentified compound (ca. 1 mg; $R_F = 0.07$) was eluted. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.05$ and 7.85 (2 s, 1 H each, ArH), 7.30 and 7.26 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 6.94 (s, 1 H, ArH), 5.56 (s, 2 H, ArCH_2Ar), 4.76 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 1 H, ArCH), 4.15-4.02 (m, 12 H, OCH_2CH_3 and ArOCH_2), 2.15-2.04 (m, 4 H, CH_2P), 2.00-1.91 and

1.89-1.80 (2 m, 2 H each, CH₂P), 1.43 (d, ³J = 6.6 Hz, 3 H, ArCHCH₃), 1.30 (t like, ³J = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.29 (t like, ³J = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.13 (s, 21 H, TIPS), 1.56-1.20 (m, 9 H, 1 × NCH₃, NC(CH₃)₂(CH₂)₃), 1.25, 0.99, and 0.62 (br. s, 3 H each, NCH₃). Additional signals: 1.74, 0.05 ppm. ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 154.5, 148.3, 146.3, 142.8, and 133.4 (C_{Ar}), 127.7 and 127.1 (C_{Ar}-H ortho and meta to CH₂-triazole), 123.5 (C_{Ar}-H), 120.8 (C_{Ar}), 117.0 (C_{Ar}-H), 112.7 (C_{Ar}), 111.1 (C_{Ar}-H), 102.9 and 95.7 (C≡C), 82.6 (ArCH), 68.8 (d, ³J (C,P) = 17 Hz, ArOCH₂), 68.4 (d, ³J (C,P) = 16 Hz, ArOCH₂), 61.7 (d, ²J (C,P) = 6 Hz, OCH₂CH₃), 61.4 (d, ²J (C,P) = 6 Hz, OCH₂CH₃), 59.7 (NC(CH₃)₂), 53.8 (ArCH₂-triazole), 40.3 (NCCH₂CH₂CH₂), 34.4 and 34.2 (NC(CH₃)₂), 25.6 (C(CH₃)₂CH₂), 23.5 (ArCHCH₃), 22.8 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.7 (d, ²J (C,P) = 5 Hz, CH₂CH₂P), 22.5 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 22.4 (d, ¹J (C,P) = 142 Hz, CH₂P), 20.3 (NC(CH₃)₂), 18.7 (SiCHCH₃), 17.2 (NCCH₂CH₂), 16.49 (d, ³J(C,P) = 6 Hz, CH₂CH₃), 16.45 (d, ³J(C,P) = 6 Hz, CH₂CH₃), 11.4 (SiCH). ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃): δ = 31.85, 31.27. Mass (ESI) *m/z*: 1009.6, calcd for C₅₁H₈₄N₄NaO₉P₂Si⁺: 1009.532.

Phosphor labeled NMP initiator 27₂. To a degassed solution of the alkyne **26₂** (41 mg, 35 μmol) and the azide **2d** (18 mg, 57 μmol) in DMSO (1 ml) and H₂O (70 μL) were added CuSO₄ · 5 H₂O (1.12 mg, 4.5 μmol) and (+)-sodium L-ascorbate (2.03 mg, 10 μmol). The mixture was stirred for 5 d at room temperature while the mixture became green. Water (10 mL) and Et₂O (15 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et₂O (2 × 15 mL) and CH₂Cl₂ (3 × 15 mL). The combined organic phases were washed with water (3 × 10 mL), saturated aqueous solution of NaCl, dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow oil (53 mg) which was diluted with CDCl₃ from NMR sample and brought on silica gel plate (2 mm). Chromatography using a chromatotron with a gradient of methanol/CHCl₃ (1:15 → 1:5) and subsequent removal of the solvent gave first the azide **2d** (14 mg; *R_F* = 0.76), second a not identified compound (5 mg) as a yellow oil, third phosphor labeled NMP initiator **27₂** (38 mg, 26 μmol, ca. 72 %) as a yellow oil with traces of impurities (probably plasticizers) immediately followed by a not identified yellow oil (9 mg), which containing traces of phosphor labeled NMP initiator **27₂**. Second chromatography of the third fraction on silica gel (2 mm) using a chromatotron with methanol/CHCl₃ (1:10), brought on silica gel diluted with CHCl₃ (500 μL) and subsequent removal of the solvent gave first a yellowish oil (ca. 1 mg; *R_F* not detected) consisting of unidentified compounds, second a yellow oil (5 mg) consisting of phosphor labeled NMP initiator **27₂** (*R_F* = 0.08) and unidentified compounds, third a yellow oil (24 mg) containing phosphor labeled NMP initiator **27₂** (ca. 24 mg, 16 μmol, 46 %; *R_F* = 0.08) with traces of unidentified impurities.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.09 and 7.91 (2 s, 1 H each, ArH), 7.30 and 7.26 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH ortho and meta to CH_2 -triazole), 7.01, 6.93, and 6.91 (3 s, 1 H each, ArH), 5.57 (s, 2 H, ArCH_2), 4.76 (q, 3J = 6.6 Hz, 1 H, ArCH), 4.18 (t, 3J = 6.0 Hz, 2 H, ArOCH_2), 4.14-3.95 (m, 22 H, OCH_2CH_3 and ArOCH_2), 2.17-2.03 (m, 8 H, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 2.03-1.82 (m, 8 H, CH_2P), 1.56-1.06 (m, 12 H, 2 \times NCH_3 , $\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.42 (d, 3J = 6.6 Hz, 3 H, ArCHCH_3), 1.29 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.29 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.22 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.20 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.12 (s, 21 H, TIPS), 0.98 and 0.62 (2 s, 3 H each, NCH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ = 153.9, 153.7, 152.9, 148.6, 146.3, 142.7, and 133.4 (C_{Ar}), 127.6 and 127.1 (C_{Ar} -H ortho and meta to CH_2 -triazole), 123.6 (C_{Ar} -H), 121.0 (C_{Ar}), 118.1, 116.5, and 116.2 (C_{Ar} -H), 114.4, 114.0, and 112.6 (C_{Ar}), 111.7 (C_{Ar} -H), 102.6, 96.9, 91.3, and 90.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.6 (ArCH), 69.2 (d, 3J (C,P) = 16 Hz, ArOCH_2), 69.0 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 68.7 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 68.4 (d, 3J (C,P) = 17 Hz, ArOCH_2), 61.7 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 61.5 (d, 2J (C,P) = 6 Hz, OCH_2CH_3), 59.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 53.8 (ArCH_2 -triazole), 40.3 ($\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.4 and 34.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$), 23.5 (ArCHCH_3), 22.78 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.76 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.68 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.63 (d, 2J (C,P) = 5 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 22.38 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 22.35 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 22.1 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 22.0 (d, 1J (C,P) = 142 Hz, CH_2P), 20.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (SiCHCH_3), 17.1 (NCCH_2CH_2), 16.50 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_2CH_3), 16.43 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_2CH_3), 16.38 (d, 3J (C,P) = 6 Hz, CH_2CH_3), 11.3 (SiCH). ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3): δ = 31.89, 31.86, 31.78, 31.34. Mass (ESI) m/z : 1475.6, calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{119}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{P}_4\text{Si}^+$: 1475.73.

5.7 Monomer

***N, N, N*-Tri-*n*-octyl-*N*-(4-vinylbenzyl)ammonium chloride (13)**. To 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (3.0 mL, 21 mmol) in ethanol (35 mL) was added NOct_3 (10.9 mL, 25 mmol) in which the yellow solution became deep yellow. The solution was stirred for 23 h at 60 °C. The volatiles were removed. The crude material separates in an oil on top and a solidifying material at the bottom. The oil (2.04 g), consisting mainly of 4-vinylbenzyl chloride (**1c**), was removed through decantation. The residue was suspended in *n*-pentane/ Et_2O (5:1) and brought on silica gel column (2.5 cm \times 7 cm). 4-Vinylbenzyl chloride (**1c**) and NOct_3 were eluted with *n*-pentane/ Et_2O (5:1) (altogether 2.76 g). The silica gel was extracted in a Soxhlet apparatus with ethanol for three days. The ethanolic solution was filtered and the solvent of the filtrate was removed at reduced pressure giving the ammonium salt **13**.

as a colorless waxy solid (6.1 g, 12 mmol, 57 %). Mp.: 91 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41$ and 7.31 (AA'XX' spin system, 2 H each, ArH), 6.58 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^2J = 10.9$ Hz, 1 H, ArCH), 5.69 (d, $^3J = 17.6$ Hz, 1 H, ArCHCH $_{2,trans}$), 5.24 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, ArCHCH $_{2,cis}$), 4.86 (s, 2 H, ArCH $_2$), 3.25 - 3.14 (m, 6 H, NCH $_2$ CH $_2$), 1.72 - 1.59 (m, 6 H, NCH $_2$ CH $_2$), 1.27 - 1.08 (m, 30 H, (CH $_2$) $_5$ CH $_3$), 0.76 (t like, $^3J = 6.9$ Hz, 9 H, CH $_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.5$ (C_{Ar}), 135.3 (C_{Ar}CH), 132.6 ($\text{C}_{Ar}\text{-H}$), 126.7 (C_{Ar}), 126.6 ($\text{C}_{Ar}\text{-H}$), 115.9 (CHCH $_2$), 62.8 (ArCH $_2$ N), 58.6 (NCH $_2$ CH $_2$), 31.4 , 28.82 , 28.81 , 26.2 , 22.4 , and 22.3 (CH $_2$), 13.8 (CH $_3$). Accurate mass (ESI) m/z : 470.47193, calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}^+$: 470.47203.

5.8 Polymers

NMP - general procedure. Initiator, monomer and comonomer where applicable and anisole where applicable were dissolved in degassed toluene. After degassing, the reaction mixture was placed in a preheated oil bath and stirred for the given time. The flask was placed in an ice bath to stop the polymerization. The obtained solution was diluted with a small amount of CH_2Cl_2 and the obtained solution was added dropwise to ice cold stirred methanol. The formed precipitate was isolated by filtration and washed with ice cold methanol. In some cases the precipitation step was repeated. The isolated polymer was dried at reduced pressure.

Elimination of TIPS group in polymers - general procedure. The preparation followed a procedure given by C. Schmidt^[32] with deviations. A solution of polymer containing a TIPS protected alkyne group in THF was stirred at rt or in an ice bath to which some sodium chloride was added (ca. -5 °C ice bath temperature). A solution of $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (1 M in THF) was added. For isolation two different procedures were followed. a) After the mentioned reaction time water was added. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 . If a phase separation was insufficient, some sodium chloride was added. The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and the solvent was removed. b) The solution was added dropwise to ice cold methanol and the precipitate was isolated through filtration and washed with methanol.

Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups - general procedure. The preparation followed a procedure given by C. Schmidt^[32] with deviations. The polymer with free alkyne group was dissolved in THF and piperidine and stirred at room temperature. To the solution $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, CuI and PPh_3 were added. The green mixture was stirred for

the given time in air. For workup two different procedures were used. a) To the mixture were added water and Et₂O. The aqueous phase was extracted with Et₂O. The combined organic phases were washed with 2 M HCl. The solvent was removed and the polymer was isolated as a gel-like coating of the inner flask surface. In some cases, upon adding 2 M HCl a voluminous precipitate or clouding in the organic phase was observed. If this was the case, the precipitate was isolated by filtration. The organic phase was isolated and the solvent was removed. If a polymer was isolated from the organic phase, it was added to the precipitated polymer. b) The solvent was removed at reduced pressure at room temperature and the green residue was dissolved in a small amount of CH₂Cl₂. The green solution was added dropwise to ice cold methanol. The precipitated polymer was isolated by filtration and washed with ice cold methanol.

Direct dimerization of TIPS protected rod-coil block copolymers - general procedure.

To a solution of a polymer, containing a TIPS protected alkyne group, in THF was added a solution of *n*-Bu₄NF (1 M in THF) in one portion at room temperature. 1 h later the flask was opened to air and piperine, Pd₂(dba)₃, CuI and PPh₃ were added either as solids or as standard solutions with 1 mg/ml in THF (palladium catalyst and PPh₃) or in piperidine (copper catalyst). The green mixture was stirred for the given time in air. The solvents were removed at reduced pressure at room temperature and to the green residue a small amount of CH₂Cl₂ was added and the mixture was filtered through basic aluminum oxide with CH₂Cl₂. The solvent was removed. If the coil-rod-coil block copolymer was isolated, the brownish residue was dissolved in THF and preparative SEC gave the coil-rod-coil block copolymer. If no preparative SEC was performed, the brownish residue was dissolved in a small amount of CH₂Cl₂ and the polymer was precipitated by dropping the solution in ice cold methanol or ice cold *n*-pentane.

Synthesis of tricoil block copolymers and coil-rod-coil block copolymers through substitution - general procedure.

To a solution of the alcohol (triarylalcohol or diarylalcohol) and the polymer with benzyl chloride moiety in toluene *n*-Bu₄NBr and a 5 M aqueous solution of NaOH were added by what the solution became yellow. The turbid solution was stirred for the given time at 50 °C. All volatiles were removed and the yellow residue was diluted in THF filtered through a syringe filter (13 mm syringe filter with PTFE membrane). Preparative SEC gave the desired material.

5.8.1 Polystyrene

Polystyrene with chloride moiety 9a. NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (10 mg, 0.032 mmol), styrene (**1a**) (732 μL , 6.40 mmol), toluene (750 μL), anisole (3.47 μL , 0.032 mmol). Reaction time 22.5 h, 110 °C. For precipitation: All volatiles were removed and the residue was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The polymer was isolated through filtration. Yield: 93 mg colorless powder. SEC (fig. 8.3): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 4970 (UV), 5140 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 6060 (UV), 6190 (RI); $D = 1.22$ (UV), 1.20 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 3850, $\overline{P}_n = 34$.

Polystyrene with short rod segment 10_{1a}. NMP. NMP initiator **7₁** (19 mg, 0.025 mmol), styrene (**1a**) (630 μL , 5.51 mmol), toluene (600 μL), anisole (3.0 μL , 0.028 mmol). Reaction time 23 h, 130 °C. For precipitation: All volatiles were removed and the residue was diluted with CH_2Cl_2 (5 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The polymer was isolated through filtration. The isolated polymer was dissolved in CH_2Cl_2 (5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The polymer was isolated through filtration. Yield: 115 mg colorless powder. SEC (fig. 8.4): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9500 (UV), 9500 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 10800 (UV), 11100 (RI); $D = 1.14$ (UV), 1.16 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9100, $\overline{P}_n = 80$.

Polystyrene with short rod segment and free terminal alkyne group 11_{1a}. Elimination of TIPS group in polymers. **10_{1a}** (81 mg, ca. 8 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 12 μL , 0.012 mmol), THF (5 mL), H₂O (25 mL). Extraction: 1 x 30 mL, 2 x 20 mL. For better phase separation sodium chloride (3 g) was added. Yield: 74 mg colorless coating. SEC (fig. 8.5): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 10500 (UV), 10600 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 11800 (UV), 12000 (RI); $D = 1.13$, (UV), 1.14 (RI).

Polystyrene with longer rod segment 10_{2a}. NMP. Initiator **7₂** (81 mg, 0.078 mmol), styrene (**1a**) (1798 μL , 15.6 mmol), toluene (1.5 mL), anisole (9 μL , 0.078 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. Yield: 686 mg colorless powder. SEC (fig. 8.6): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 10200 (UV), 9900 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 11200 (UV), 11200 (RI); $D = 1.09$ (UV), 1.14 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9200, $\overline{P}_n = 74$.

Polystyrene with longer rod segment and free terminal alkyne group 11_{2a}. Elimination of TIPS group in polymers. Polymer **10_{2a}** (303 mg, ca. 28 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 0.3 mL, 0.3 mmol), THF (10 mL). The solvent was removed and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol

(75 mL). The polymer precipitated as a colorless solid. The polymer was isolated through filtration and dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration. Yield: 236 mg colorless powder. SEC (fig. 8.7): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8500 (UV), 9800 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 10900 (UV), 11700 (RI); D = 1.29, (UV), 1.19 (RI).

Coil-rod-coil block copolymer with longer rod segment 12_{2a}. Direct dimerization of TIPS protected rod-coil block copolymers. Polymer **10_{2a}** (20 mg, ca. 2 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 250 μL , 250 μmol), THF (2 mL), one hour later the flask was opened to air. 15 min later CuI (0.19, 1 μmol), Pd₂(dba)₃ (0.92 mg, 1 μmol) and PPh₃ (2.10 mg, 8 μmol) were added. 15 min later the flask was closed and the reaction was stirred for another 40 h. SEC analysis shows a conversion of 67 %. No work up was performed. In similar performed experiments conversions from 54 % till 67 % were determined.

5.8.2 *Tert*-butyl ester functionalized copolymers

***Tert*-butyl ester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety 9b(10 %).** NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (20 mg, 0.065 mmol), styrene (**1a**) (1330 μL , 11.62 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (300 mg, 1.29 mmol), toluene (1400 μL), anisole (7.05 μL , 0.065 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 780 mg colorless powder. SEC (fig. 8.8): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12300 (UV), 13400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15100 (UV), 15800 (RI); D = 1.23 (UV), 1.18 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14400, \overline{P}_n = 116.

***Tert*-butyl ester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety 9b(20 %).** NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (20 mg, 0.065 mmol), styrene (**1a**) (1181 μL , 10.32 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (600 mg, 2.58 mmol), toluene (1400 μL), anisole (7.05 μL , 0.065 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 686 mg colorless powder. SEC (fig. 8.9): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 11100 (UV), 12400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13900 (UV), 14500 (RI); D = 1.25 (UV), 1.17 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 10100, \overline{P}_n = 95.

***Tert*-butyl ester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety 9b(30 %).**

NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (20 mg, 0.065 mmol), styrene (**1a**) (1034 μL , 9.03 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (899 mg, 3.87 mmol), toluene (1400 μL), anisole (7.05 μL , 0.065 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 819 mg colorless powder. SEC (fig. 8.10): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12600 (UV), 14500 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 16400 (UV), 17200 (RI); D = 1.29 (UV), 1.18 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13300, \overline{P}_n = 103.

***Tert*-butyl ester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety 9b(40 %).**

NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (10 mg, 0.032 mmol), styrene (**1a**) (443 μL , 3.87 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (600 mg, 2.58 mmol), toluene (700 μL), anisole (3.53 μL , 0.032 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 359 mg colorless powder. SEC (fig. 8.11): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 16600 (UV), 18100 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21400 (UV), 22200 (RI); D = 1.29 (UV), 1.23 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 24800, \overline{P}_n = 148.

***Tert*-butyl ester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety 9b(50 %).**

NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (10 mg, 0.032 mmol), styrene (**1a**) (370 μL , 3.23 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (750 mg, 3.23 mmol), toluene (700 μL), anisole (7.05 μL , 0.065 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 212 mg colorless pasty solid. SEC (fig. 8.12): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12900 (UV), 16600 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 20200 (UV), 21700 (RI); D = 1.57 (UV), 1.31 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21600, \overline{P}_n = 128.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %).**

NMP. Initiator **7₂** (28 mg, 0.027 mmol), styrene (**1a**) (988 μL , 8.63 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (500 mg, 2.15 mmol), toluene (1.2 mL), anisole (3 μL , 0.027 mmol). Reaction time 22 h,

130 °C. For precipitation: Few CH₂Cl₂ was added and the solution was added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in small amount of CH₂Cl₂ and added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in small amount of CH₂Cl₂ and added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 932 mg colorless powder. SEC (fig. 8.13): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 34000 (UV), 39000 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 55600 (UV), 57800 (RI); D = 1.64 (UV), 1.48 (RI); bimodal. \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 38300, \overline{P}_n = 287.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %).** NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (953 μL, 8.32 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (483 mg, 2.08 mmol), toluene (1.4 mL), anisole (6 μL, 0.054 mmol). Reaction time 43 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 713 mg colorless solid. SEC (fig. 8.14): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 37100 (UV), 33700 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 49000 (UV), 44200 (RI); D = 1.32 (UV), 1.31 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 13800, \overline{P}_n = 97.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %).** NMP. Initiator **7₂** (10 mg, 9.7 μmol), styrene (**1a**) (1776 μL, 15.51 mmol), *tert*-butyl 3-(4-vinylphenyl)propanoate (**17**) (948 mg, 4.08 mmol), toluene (2.5 mL), anisole (10.59 μL, 9.7 μmol). Reaction time 50 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (10 mL) and added dropwise to ice cold methanol (200 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (35 mL) and added dropwise to ice cold methanol (250 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in CH₂Cl₂ (35 mL) and added dropwise to ice cold methanol (250 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 1.87 g colorless solid. SEC (fig. 8.15): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 80300 (UV), 85700 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 194000 (UV), 199000 (RI); D = 2.42 (UV), 2.32 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 233700, \overline{P}_n = 1500.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %) with different PDI.** NMP. To a solution of the NMP Initiator **7₂** (100 mg, 0.097 mmol) in styrene (**1a**) (1776 μL, 15.52 mmol) and toluene (2.5 mL) *tert*-butyl ester monomer **17** (948 mg, 4.08 mmol) and anisole (10.59 μL, 0.097 mmol) were added. The mixture was split in 5 equal

parts which were each degassed through 3 freeze pump thaw cycles. Four of the solutions were placed in a preheated oil bath (130 °C) and stirred for 4 h, 12 h, 24 h and 48 h.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %) - 4h.** The solution was diluted with CDCl₃ (ca. 700 μL; from NMR sample) and was added dropwise to methanol, a not filterable dispersion was obtained. All volatiles were removed and the viscous residue was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 67 mg hard colorless solid. SEC (fig. 8.16): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 5300 (UV), 5400 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 5800 (UV), 5900 (RI); $D = 1.08$ (UV), 1.09 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 6300, $\overline{P}_n = 40$.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %) - 12h.** The solution was diluted with CDCl₃ (ca. 700 μL; from NMR sample) and was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in CH₂Cl₂ (1.5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 200 mg colorless powder. SEC (fig. 8.17): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 12300 (UV), 14600 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 16400 (UV), 17400 (RI); $D = 1.33$ (UV), 1.19 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 15100, $\overline{P}_n = 103$.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %) - 24 h.** The solution was diluted with CH₂Cl₂ (2 mL) and was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in CH₂Cl₂ (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 408 mg colorless solid. SEC (fig. 8.18): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 18600 (UV), 19000 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 21800 (UV), 22100 (RI); $D = 1.15$ (UV), 1.19 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 16800, $\overline{P}_n = 116$.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₂b(20 %) - 48h.** The solution was diluted with CH₂Cl₂ (2 mL) and was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, again dissolved in CH₂Cl₂ (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 408 mg colorless solid. SEC (fig. 8.19): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 15100 (UV), 17700 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 21400 (UV), 22800 (RI); $D = 1.41$ (UV), 1.28 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 21100, $\overline{P}_n = 147$.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₂b(20 %).** Elimination of TIPS group in polymers. **10₂b(20 %)** (150 mg, ca. 3 μmol), THF (10 mL), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 150 μL, 150 μmol). The solvent was removed and CH₂Cl₂ (10 mL) and H₂O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 10 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄), filtered and the solvent was removed. The polymer was isolated as a colorless coating (159 mg)

containing THF, traces of CH_2Cl_2 and $n\text{-Bu}_4\text{NF}$. SEC (fig. 8.20): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 36200 (UV), 39300 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 52900 (UV), 54300 (RI); D = 1.46 (UV), 1.38 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₂b(20 %).** Direct dimerization of TIPS protected rod-coil block copolymers. Polymer **10₂b(20 %)** - 4 h (67 mg, ca. 12 μmol) was dissolved in dry THF (5 mL) and cooled with an ice bath. $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (1 M in THF; 100 μL , 100 μmol) was added. 15 min later piperidine (4 mL), PPh_3 (2.93 mg, 11 μmol), CuI (0.53 mg, 2.8 μmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.28 mg, 1.4 μmol) were added and the solution was stirred in air for 3 days. Preparative SEC gave the coil-rod-coil block copolymer (10 mg). SEC (fig. 8.21): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 7300 (RI), 7900 (UV); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9400 (RI), 9600 (UV); D = 1.30 (RI), 1.21 (UV).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₂b(20 %).** Direct dimerization of TIPS protected rod-coil block copolymers. Polymer **10₂b(20 %)** - 12 h (188 mg, ca. 12 μmol) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled with an ice bath. $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (1 M in THF; 100 μL , 100 μmol) was added. 15 min later piperidine (4 mL), PPh_3 (2.93 mg, 0.011 mmol), CuI (0.53 mg, 2.8 μmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.28 mg, 1.4 μmol) were added and the solution was stirred in air for 3 days. Preparative SEC gave the coil-rod-coil block copolymer (10 mg). SEC (fig. 8.22): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21100 (RI), 20700 (UV); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 29100 (RI), 28700 (UV); D = 1.38 (RI), 1.39 (UV).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₂b(20 %).** Direct dimerization of TIPS protected rod-coil block copolymers. The Polymer **10₂b(20 %)** - 48 h (250 mg, ca. 13 μmol) was dissolved in dry THF (15 mL) and cooled with an ice bath. $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (1 M in THF; 100 μL , 100 μmol) was added. 15 min later piperidine (4 mL), PPh_3 (2.93 mg, 0.011 mmol), CuI (0.53 mg, 2.8 μmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.28 mg, 1.4 μmol) were added and the solution was stirred in air for 3 days. Preparative SEC gave the coil-rod-coil block copolymer (3 mg). SEC (fig. 8.23): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 27800 (RI), 27800 (UV); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 37300 (RI), 36900 (UV); D = 1.34 (RI), 1.33 (UV).

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₄b(10 %).** NMP. Initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (263 μL , 2.286 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (59 mg, 0.254 mmol), toluene (300 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The viscous solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved again in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 168 mg colorless

solid. SEC (fig. 8.24): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14400 (UV), 17300 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21400 (UV), 22900 (RI); D = 1.48 (UV), 1.32 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14200, \overline{P}_n = 108.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₄b(20 %).** NMP. NMP initiator **7₄** (40 mg, 0.025 mmol), styrene (**1a**) (467 μL , 4.06 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (236 mg, 1.02 mmol), toluene (600 μL), anisole (2.76 μL , 0.025 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The viscous solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved again in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 359 mg colorless solid. SEC (fig. 8.25): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14800 (UV), 18100 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21100 (UV), 22500 (RI); D = 1.43 (UV), 1.25 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 16400, \overline{P}_n = 114.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₄b(30 %).** NMP. NMP initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (204 μL , 1.78 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (177 mg, 0.762 mmol), toluene (300 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The viscous solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The polymer was isolated through filtration, dissolved again in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (40 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 211 mg colorless solid. SEC (fig. 8.26): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15700 (UV), 20400 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 25000 (UV), 27100 (RI); D = 1.59 (UV), 1.33 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15400, \overline{P}_n = 98.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₄b(40 %).** NMP. NMP initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (175 μL , 1.53 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (236 mg, 1.02 mmol), toluene (300 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The viscous solution was diluted with CDCl_3 (ca. 700 μL ; from NMR sample) and CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (50 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration, dissolved again in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (50 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 211 mg colorless solid. SEC (fig. 8.27): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14100 (UV), 20400 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 25500 (UV), 28300 (RI); D = 1.80 (UV), 1.38 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 21000, \overline{P}_n = 125.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 10₄b(50 %).** NMP. NMP initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (146 μL , 1.27 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (295 mg, 1.27 mmol), toluene (300 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol).

Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The viscous solution was diluted with CDCl_3 (ca. 700 μL ; from NMR sample) and CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (50 mL). The slimy polymer was isolated through filtration, dissolved again in CH_2Cl_2 and added dropwise to ice cold methanol (50 mL) and isolated through filtration immediately after the addition to methanol. The isolated polymer became slimy again. The colorless polymer was dried whereat it solidified. Yield: 232 mg colorless solid. SEC (fig. 8.28): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15400 (UV), 22700 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 26900 (UV), 29800 (RI); D = 1.74 (UV), 1.32 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15800, \overline{P}_n = 85.

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₄b(10 %)**. Elimination of TIPS group. Polymer **10₄b(10 %)** (100 mg, ca. 5 μmol) was dissolved in dry THF (4 mL) and *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 50 μL , 50 μmol) was added to the colorless solution. 15 min later, the yellow brown solution was added dropwise to ice cold methanol (45 mL). The obtained precipitate was isolated through filtration as a colorless solid and dried. Yield: 56 mg. SEC (fig. 8.29): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14200 (UV), 16800 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 20400 (UV), 21700 (RI); D = 1.43 (UV), 1.29 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₄b(20 %)**. Elimination of TIPS group. Polymer **11₄b(20 %)** (200 mg, ca. 10 μmol) was dissolved in dry THF (8 mL) and *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 100 μL , 100 μmol) was added to the colorless solution. 25 min later, the yellow brown solution was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The obtained precipitate was isolated through filtration as a colorless solid and dried. Yield: 150 mg. SEC (fig. 8.30): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15200 (UV), 17900 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 20900 (UV), 22200 (RI); D = 1.38 (UV), 1.23 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₄b(30 %)**. Elimination of TIPS group. Polymer **11₄b(30 %)** (100 mg, ca. 5 μmol) was dissolved in dry THF (4 mL) and *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 50 μL , 50 μmol) was added to the colorless solution. 35 min later, the solution was added dropwise to ice cold methanol (40 mL) in which a precipitate formed. The obtained precipitate was isolated through filtration as a colorless solid and dried. Yield: 68 mg. SEC (fig. 8.31): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 20100 (RI), 15000 (UV); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 24500 (UV), 26500 (RI); D = 1.63 (UV), 1.32 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₄b(40 %)**. Elimination of TIPS group. Polymer **10₄b(40 %)** (200 mg, ca. 9 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 50 μL , 50 μmol), THF (8 mL). The solvent was removed. To the violet brown slimy residue CH_2Cl_2 (2 mL) was added. The obtained solution was added dropwise to ice cold metha-

nol (50 mL) and filtered immediately after the addition to methanol. The polymer was isolated as a colorless solid through filtration and dried. Yield: 187 mg. SEC (fig. 8.32): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 15600 (UV), 21400 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 26000 (UV), 28200 (RI); D = 1.67 (UV), 1.32 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized rod-coil block copolymer 11₄b(50 %).** Elimination of TIPS group. Polymer **10₄b(50 %)** (220 mg, ca. 9 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 50 μL, 50 μmol), THF (8 mL). The solvent was removed. To the violet brown slimy residue CH₂Cl₂ (2 mL) was added. The obtained solution was added dropwise to ice cold methanol (50 mL) and filtered immediately after the addition to methanol. The polymer remained as a gel on the frit and was washed out with CH₂Cl₂. Removal of the solvent gave the polymer as a violet gel. Yield: 215 mg. SEC (fig. 8.33): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 15300 (UV), 23000 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 26800 (UV), 29800 (RI); D = 1.74 (UV), 1.29 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b(10 %).** Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. To a solution of polymer **11₄b(10 %)** (44 mg, ca. 2.4 μmol) in THF (5 mL) and piperidine (2 mL) were added Pd₂(dba)₃ (0.46 mg, 0.5 μmol), PPh₃ (0.53 mg, 2 μmol) and CuI (0.19 mg, 1 μmol). The solution was stirred for 3 d in air. All volatiles were removed and the green viscous residue was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol (40 mL). Through filtration the polymer was isolated as a pale yellow solid (82 mg). Preparative SEC and subsequent removal of the solvent gave the coil-rod-coil block copolymer, which was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated in methanol. The polymer was obtained as a light yellow solid (16 mg). SEC (fig. 8.34): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 38100 (UV), 38600 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 42000 (UV), 42700 (RI); D = 1.10 (UV), 1.11 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b(20 %).** Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. To a solution of polymer **11₄b(20 %)** (100 mg, ca. 5.2 μmol) in THF (10 mL) and piperidine (4 mL) were added Pd₂(dba)₃ (0.92 mg, 1 μmol), PPh₃ (1.05 mg, 4 μmol) and CuI (0.37 mg, 2 μmol). The solution was stirred for 3 d in air. All volatiles were removed and the green residue was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol (60 mL). Through filtration the polymer was isolated as a pale yellow solid (92 mg). Preparative SEC and subsequent removal of the solvent gave the coil-rod-coil block copolymer which dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and precipitated in methanol. The polymer was obtained as a light yellow solid (16 mg). SEC (fig. 8.35): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 41300 (UV), 42000 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 46200 (UV), 46900 (RI); D = 1.12 (UV), 1.12 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b(30 %).** Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. To a solution of polymer **11₄b(10 %)** (60 mg, 3.3 μmol) in THF (5 mL) and piperidine (2 mL) were added $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.46 mg, 0.5 μmol), PPh_3 (0.53 mg, 2 μmol) and CuI (0.19 mg, 1 μmol). The solution was stirred for 3 d in air. All volatiles were removed and the green residue was diluted with CH_2Cl_2 (1 mL). The solution was added dropwise to ice cold methanol (40 mL). Through filtration the polymer was isolated as a yellow solid (55 mg). Preparative SEC and removal of the solvent gave the coil-rod-coil block copolymer which was dissolved in CH_2Cl_2 (0.5 mL) and precipitated in methanol. The polymer was obtained as a light yellow solid (16 mg). SEC (fig. 8.36): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 54400 (UV), 55000 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 62300 (UV), 62900 (RI); D = 1.15 (UV), 1.14 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b(40 %).** Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. To a solution of polymer **11₄b(40 %)** (177 mg, ca. 7.8 μmol) in THF (20 mL) and piperidine (8 mL) were added $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83 mg, 2 μmol), PPh_3 (2.10 mg, 8 μmol) and CuI (0.74 mg, 4 μmol). The solution was stirred for 5 d in air. All volatiles were removed and the green slimy residue was poured onto basic aluminum oxide (1.5 cm x 4 cm) and eluted with CH_2Cl_2 . The solvent was removed. Preparative SEC of the yellow residue (165 mg) and subsequent removal of the solvent gave the coil-rod-coil block copolymer which was dissolved in CH_2Cl_2 (0.5 mL) and precipitated in ice cold methanol (20 mL). The polymer was isolated through filtration as a yellow solid (15 mg). SEC (fig. 8.37): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 37300 (UV), 37500 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 47200 (UV), 47700 (RI); D = 1.27 (UV), 1.27 (RI).

***Tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b(50 %).** Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. To a solution of polymer **11₄b(50 %)** (200 mg, ca. 8.4 μmol) in THF (20 mL) and piperidine (8 mL) were added $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83 mg, 2 μmol), PPh_3 (2.10 mg, 8 μmol) and CuI (0.74 mg, 4 μmol). The solution was stirred for 5 d in air. All volatiles were removed and the green slimy residue was diluted with CH_2Cl_2 (3 mL) and poured onto basic aluminum oxide (1 cm x 5 cm) and eluted with CH_2Cl_2 . The solvent was removed. Preparative SEC of the yellow residue (200 mg) and subsequent removal of the solvent gave the coil-rod-coil block copolymer which was dissolved in CH_2Cl_2 and precipitated in methanol (25 mL). The polymer was isolated through filtration as a yellow solid (6 mg). SEC (fig. 8.38): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 44400 (UV), 47500 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 56200 (UV), 57300 (RI); D = 1.27 (UV), 1.21 (RI).

5.8.3 Benzyl chloride functionalized copolymers

Benzyl chloride functionalized copolymer 9c(20 %). NMP. Chloromethyl functionalized NMP initiator **2c** (10 mg, 0.032 mmol), styrene (**1a**) (586 μL , 5.12 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (180 μL , 1.27 mmol), toluene (750 μL), anisole (3.47 μL , 0.032 mmol). Reaction time 22.5 h, 110 $^{\circ}\text{C}$. To stop the reaction CH_2Cl_2 (6 mL) was added to the hot viscous solution. All volatiles were removed. For precipitation: The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). Through filtration the precipitate was isolated. Yield: 82 mg colorless powder. SEC (fig. 8.39): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 6400 (UV), 6900 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8300 (UV), 8500 (RI); $D = 1.29$ (UV), 1.24 (RI). $\overline{P}_n = 41$.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₁c(10 %). NMP. NMP Initiator **7₁** (19 mg, 0.025 mmol), styrene (**1a**) (567 μL , 4.95 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (80 μL , 0.55 mmol), toluene (600 μL), anisole (3.0 μL , 0.028 mmol). Reaction time 23 h, 130 $^{\circ}\text{C}$. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dissolved in CH_2Cl_2 . The solution was added to ice cold methanol (75 mL). The colorless precipitate was isolated as colorless solid and dried. Yield: 221 mg colorless powder. SEC (fig. 8.40): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12500 (UV), 13900 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15700 (UV), 16500 (RI); $D = 1.25$ (UV), 1.19 (RI). $\overline{P}_n = 75$.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₁c(20 %). NMP. NMP Initiator **7₁** (19 mg, 0.025 mmol), styrene (**1a**) (503 μL , 4.40 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (160 μL , 1.10 mmol), toluene (600 μL), anisole (3.0 μL , 0.028 mmol). Reaction time 23 h, 130 $^{\circ}\text{C}$. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dissolved in CH_2Cl_2 . The solution was added to ice cold methanol (75 mL). The colorless precipitate was isolated as colorless solid and dried. Yield: 302 mg colorless powder. SEC (fig. 8.41): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 17400 (UV), 19400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 23300 (UV), 24400 (RI); $D = 1.34$ (UV), 1.26 (RI). $\overline{P}_n = 139$.

Benzyl chloride functionalized copolymer 11₁c(10 %). Elimination of TIPS group in polymers. Polymer **10₁c(10 %)** (151 mg, 10 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 20 μL , 0.02 mmol), THF (8 mL), H₂O (25 mL). Extraction: 1 x 30 mL, 2 x 20 mL. Yield: 136 mg colorless coating on glassware. SEC (fig. 8.42): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13400 (UV), 15400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 17000 (UV), 18000 (RI); $D = 1.26$ (UV), 1.17 (RI). The isolated material contains THF and *n*-Bu₄NX, determined through ¹H NMR spectroscopy.

Tried synthesis of coil-rod-coil block copolymer with benzyl chloride functionalized repeating units 12₁c(10 %). Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. Polymer **11₁c(10 %)** (136 mg, 9 μmol), Pd₂(dba)₃ (0.81 mg, 0.9 μmol), CuI (0.45 mg, 2.4 μmol), PPh₃ (0.94 mg, 3.6 μmol), piperidine (123 μL), THF (7.4 mL). SEC is identical to SEC of starting material - the dimerization failed.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 11₁c(20 %). Elimination of TIPS group in polymers. **10₁c(20 %)** (251 mg, 13 μmol), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 19 μL, 0.19 mmol), THF (8 mL), H₂O (25 mL). Extraction: 1 x 30 mL, 2 x 20 mL. For better phase separation sodium chloride (3 g) was added. Yield: 234 mg colorless coating on glassware. SEC (fig. 8.44): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 17300 (UV), 19300 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 24500 (UV), 25900 (RI); *D* = 1.42 (UV), 1.34 (RI).

Tried synthesis of coil-rod-coil block copolymer with benzyl chloride functionalized repeating units 12₁c(20 %). Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. Polymer **11₁c(20 %)** (136 mg, 12 μmol), Pd₂(dba)₃ (1.06 mg, 1.2 μmol), CuI (0.52 mg, 2.7 μmol), PPh₃ (1.23 mg, 4.7 μmol), piperidine (150 μL), THF (14 mL). SEC is identical to SEC of starting material - the dimerization failed.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₂c(10 %). NMP. NMP Initiator **7₂** (28.7 mg, 0.028 mmol), styrene (**1a**) (556 μL, 4.86 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (77 μL, 0.54 mmol), toluene (600 μL), anisole (3.0 μL, 0.028 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) again and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 368 mg colorless powder. SEC (fig. 8.45): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 15580 (UV), 18500 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 22460 (UV), 23620 (RI); *D* = 1.44 (UV), 1.27 (RI). \overline{P}_n = 232.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₂c(20 %). NMP. NMP Initiator **7₂** (28.6 mg, 0.028 mmol), styrene (**1a**) (494 μL, 4.32 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (154 μL, 1.08 mmol), toluene (600 μL), anisole (3.0 μL, 0.028 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipi-

pitrate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) again and added dropwise to methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 283 mg colorless powder. SEC (fig. 8.46): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 15380 (UV), 18140 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 23690 (UV), 25370 (RI); D = 1.54 (UV), 1.40 (RI). \overline{P}_n = 242.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₂c(10 %). NMP. NMP Initiator **7₂** (28 mg, 0.027 mmol), styrene (**1a**) (1112 μL, 9.72 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (154 μL, 1.08 mmol), toluene (1.2 mL), anisole (3 μL, 0.027 mmol). Reaction time 40 h, 130 °C. CH₂Cl₂ was added and the solution was added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dissolved in CH₂Cl₂ and added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration, dissolved again in CH₂Cl₂ and added dropwise to ice cold methanol (80 mL) again. The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 857 mg colorless powder. SEC (fig. 8.47): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 24700 (UV), 28700 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 40400 (UV), 42900 (RI); D = 1.64 (UV), 1.49 (RI). \overline{P}_n = 314.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 11₂c(10 %). Elimination of TIPS group in polymers. To a solution of Polymer **10₂c(10 %)** (150 mg, ca. 4.4 μmol) with TIPS protected alkyne group in THF (10 mL) *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 150 μL, 150 μmol) was added. The solution became slowly darker. 75 min later H₂O (10 mL) and CH₂Cl₂ (10 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 10 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a colorless coating (157 mg) on the glassware. The isolated polymer contains traces of *n*-Bu₄NF, CH₂Cl₂ and THF. SEC (fig. 8.48): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 36300 (UV), 39600 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 56600 (UV), 58500 (RI); D = 1.56 (UV), 1.47 (RI).

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 10₂c(20 %). NMP. NMP Initiator **7₂** (28 mg, 0.027 mmol), styrene (**1a**) (988 μL, 8.64 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**1c**) (308 μL, 2.16 mmol), toluene (1.2 mL), anisole (3 μL, 0.027 mmol). Reaction time 40 h, 130 °C. Few CH₂Cl₂ was added and the solution was added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dissolved in few CH₂Cl₂ again and added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dissolved again in few CH₂Cl₂ and added dropwise to ice cold methanol (80 mL). The colorless precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 744 mg colorless powder. SEC (fig. 8.49): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] =

24400 (UV), 28500 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 40900 (UV), 43500 (RI); D = 1.68 (UV), 1.53 (RI). \overline{P}_n = 181.

Benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer 11₂c(20 %). Elimination of TIPS group in polymers. To a solution of Polymer **10₂c(20 %)** (150 mg) with TIPS protected alkyne group in THF (10 mL) *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 150 μL, 150 μmol) was added. The solution became slowly darker. 95 min later the solvent was removed. To the residue H₂O (10 mL) and CH₂Cl₂ (10 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄) and filtered. Removal of the solvent gave a colorless slime (149 mg) which solidified. The isolated polymer contains traces of *n*-Bu₄NF, CH₂Cl₂ and THF. SEC (fig. 8.50): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 30300 (UV), 37000 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 51500 (UV), 54300 (RI); D = 1.70 (UV), 1.47 (RI).

5.8.4 Pyridine functionalized copolymers

For SEC analysis THF with 5 vol% NEt₃ was added to the SEC sample and was used as mobile phase. With increasing amount of functionalized repeating units a tailing occurred. Without NEt₃ a massive tailing occurred.

Pyridine functionalized copolymer 21d(10 %). NMP. Initiator **2a** (21.0 mg, 0.08 mmol), styrene (**1a**) (1566 μL, 13.7 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (162 μL, 1.52 mmol), toluene (1727 μL), anisole (8.40 μL, 0.08 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (1.5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 736 mg pale pink powder. SEC (fig. 8.51): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 8600 (UV), 9200 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 11000 (UV), 11400 (RI); D = 1.27 (UV), 1.24 (RI). \overline{M}_n (¹H NMR) [g · mol⁻¹] = 7100. \overline{P}_n = 53. The polymer contains ca. 13 % of pyridine functionalized repeating units as determined through ¹H NMR spectroscopy. This substance was synthesized by J. Wegner.

Pyridine functionalized copolymer 21d(20 %). NMP. Initiator **2a** (21.0 mg, 0.08 mmol), styrene (**1a**) (1392 μL, 12.2 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (323 μL, 3.04 mmol), toluene (1714 μL), anisole (8.40 μL, 0.08 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH₂Cl₂ (1.5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (3 mL) and

added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 570 mg pale pink elastic rubber. SEC (fig. 8.52): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9600 (UV), 10100 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12500 (UV), 12800 (RI); $D = 1.30$ (UV), 1.27 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 7900. $\overline{P}_n = 62$. The isolated polymer contains ca. 25 % of pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy. This substance was synthesized by J. Wegner.

Pyridine functionalized copolymer 21d(30 %). NMP. Initiator **2a** (21.0 mg, 0.08 mmol), styrene (**1a**) (1218 μL , 10.6 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (485 μL , 4.56 mmol), toluene (1702 μL), anisole (8.40 μL , 0.08 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The solution was diluted with CH_2Cl_2 (1.5 mL) and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 25 mg mg pale pink slime. SEC (fig. 8.53): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9300 (UV), 9700 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15600 (UV), 15800 (RI); $D = 1.67$ (UV), 1.63 (RI). A strong tailing in the SEC exist, this maybe falsified the SEC analysis. \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9700. $\overline{P}_n = 61$. The polymer contains ca. 34 % of the pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy. This substance was synthesized by J. Wegner.

Pyridine functionalized rod-coil block copolymer 10₂d(10 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (539 μL , 4.69 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (56 μL , 0.52 mmol), toluene (500 μL), anisole (3 μL , 0.026 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The slightly red brownish solution was diluted with CH_2Cl_2 (1 ml) and added dropwise to ice cold methanol (65 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in few CH_2Cl_2 and added dropwise to ice cold methanol (65 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 203 mg colorless powder. SEC (fig. 8.54): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8500 (UV), 8700 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9700 (UV), 9900 (RI). $D = 1.14$ (UV), 1.14 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 6600, $\overline{P}_n = 53$. The isolated polymer contains ca. 15 % of pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy.

Pyridine functionalized rod-coil block copolymer 10₂d(20 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (479 μL , 4.17 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (112 μL , 1.04 mmol), toluene (500 μL), anisole (3 μL , 0.026 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The brownish solution was diluted with CH_2Cl_2 and added dropwise to ice cold *n*-pentane (60 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield:

205 mg light pink powder. SEC (fig. 8.55): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 3200 (UV), 3400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 5400 (UV), 5600 (RI). $D = 1.71$ (UV), 1.67 (RI). A strong tailing in the SEC exist, this maybe falsified the SEC analysis. \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13400, $\overline{P}_n = 128$. The isolated polymer contains ca. 24 % of pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy.

Pyridine functionalized rod-coil block copolymer 10₄d(10 %). NMP. Initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (262 μL , 2.29 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (27 μL , 0.25 mmol), toluene (289 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The polymer was diluted with some CH_2Cl_2 and added dropwise to ice cold methanol (100 mL). The brown precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 40 mg brown solid. SEC (fig. 8.56): $\overline{M}_n = 8500$ (UV), 8700 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9600 (UV), 9700 (RI); $D = 1.12$ (UV), 1.11 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 2600. $\overline{P}_n = 10$. The isolated polymer contains ca. 13 % of the pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy. The isolated polymer contains initiator **7₄** as determined through SEC. This substance was synthesized by J. Wegner.

Pyridine functionalized rod-coil block copolymer 10₄d(20 %). NMP. Initiator **7₄** (20 mg, 0.013 mmol), styrene (**1a**) (233 μL , 2.04 mmol), 4-vinyl pyridine (**18**) (54 μL , 0.51 mmol), toluene (287 μL), anisole (1.38 μL , 0.013 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: Precipitation from methanol gave a hardly filterable suspension. The resulting precipitate was isolated through filtration. It was washed with CH_2Cl_2 out of the filter and the solvent was removed. Yield: 38 mg skin colored solid. SEC (fig. 8.57): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 6400 (UV), 6300 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 6900 (UV), 6900 (RI); $D = 1.08$ (UV), 1.09 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 4000. $\overline{P}_n = 21$. The isolated Polymer contains styrene (**1a**) and 4-vinyl pyridine as determined through ^1H NMR spectroscopy. The isolated polymer contains ca. 24 % of pyridine functionalized repeating units as determined through ^1H NMR spectroscopy. The isolated polymer contains initiator **7₄** as determined through SEC. This substance was synthesized by J. Wegner.

5.8.5 Amine functionalized copolymers

For SEC analysis THF with 5 vol% NEt_3 was added to the SEC sample and was used as mobile phase. Without NEt_3 a massive tailing occurred.

Amine functionalized rod-coil block copolymer 10₂e(10 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (536 μL , 4.69 mmol), 4-vinyl aniline (**19**) (61 μL , 0.52 mmol),

toluene (600 μL), anisole (2.85 μL , 0.026 mmol). Reaction time 22 h, 130 $^{\circ}\text{C}$. For precipitation: The green solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration as a greenish solid, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitated polymer was isolated through filtration and dried. Yield: 162 mg colorless powder. SEC (fig. 8.58): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 9600 (UV), 11100 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13200 (UV), 13800 (RI). $D = 1.37$ (UV), 1.25 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8600, $\overline{P}_n = 71$. The isolated polymer contains ca. 16% of aniline functionalized repeating units in the obtained polymer as determined through ^1H NMR spectroscopy.

Amine functionalized rod-coil block copolymer 10₂e(20 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (477 μL , 4.17 mmol), 4-vinyl aniline (**19**) (122 μL , 1.04 mmol), toluene (600 μL), anisole (2.85 μL , 0.026 mmol). Reaction time 22 h, 130 $^{\circ}\text{C}$. For precipitation: The green solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration as a greenish solid, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitated polymer was isolated through filtration as a greenish solid and dried. Yield: 137 mg. SEC (fig. 8.59): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8600 (UV), 10400 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14500 (UV), 15300 (RI). $D = 1.68$ (UV), 1.47 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 7300, $\overline{P}_n = 56$. The isolated polymer contains ca. 40% of aniline functionalized repeating units in the obtained polymer as determined through ^1H NMR spectroscopy.

Amine functionalized rod-coil block copolymer 10₂e(30 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (418 μL , 3.65 mmol), 4-vinyl aniline (**19**) (138 μL , 1.56 mmol), toluene (600 μL), anisole (2.85 μL , 0.026 mmol). Reaction time 22 h, 130 $^{\circ}\text{C}$. For precipitation: The green solution was diluted with CH_2Cl_2 (2 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration as a greenish solid, dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitated polymer was isolated through filtration as a greenish solid and dried. Yield: 135 mg. SEC (fig. 8.60): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8800 (UV), 10100 (RI); \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14200 (UV), 14800 (RI). $D = 1.61$ (UV), 1.45 (RI). \overline{M}_n (^1H NMR) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 5600, $\overline{P}_n = 41$. The isolated polymer contains ca. 50% of aniline functionalized repeating units in the obtained polymer as determined through ^1H NMR spectroscopy.

5.8.6 Sulfonic acid sodium salt functionalized copolymers

Sulfonic acid salt functionalized rod-coil block copolymer 10₂f(10 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (537 μ L, 4.69 mmol), sodium 4-vinylbenzene sulfonate (**20**) (107 mg, 0.52 mmol), toluene (80 μ L), ethylene glycol (1 mL), anisole (2.84 μ L, 0.026 mmol). A biphasic mixture with a clear solution at the bottom and a colorless dispersion on top was obtained. Reaction time 22 h, 130 °C, shortly after the flask was placed in the preheated oil bath a clear solution was obtained. For precipitation: The obtained colorless suspension was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 300 mg colorless powder. SEC (fig. 8.61): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 14600 (UV), 16100 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 18200 (UV), 19000 (RI). D = 1.25 (UV), 1.18 (RI).

Sulfonic acid salt functionalized rod-coil block copolymer 10₂f(20 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (477 μ L, 4.17 mmol), sodium 4-vinylbenzene sulfonate (**20**) (215 mg, 1.04 mmol), toluene (80 μ L), ethylene glycol (1 mL), anisole (2.84 μ L, 0.026 mmol). A biphasic mixture with a clear solution at the bottom and a colorless dispersion on top was obtained. Reaction time 22 h, 130 °C, shortly after the flask was placed in the preheated oil bath a clear solution was obtained. For precipitation: The obtained colorless suspension was diluted with CH₂Cl₂ (1 mL) and added dropwise to ice cold methanol (60 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 243 mg colorless powder. SEC (fig. 8.62): \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 10500 (UV), 11500 (RI), \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 12700 (UV), 13300 (RI). D = 1.22 (UV), 1.16 (RI).

Sulfonic acid salt functionalized rod-coil block copolymer 10₂f(30 %). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (417 μ L, 3.65 mmol), sodium 4-vinylbenzene sulfonate (**20**) (323 mg, 1.56 mmol), toluene (80 μ L), ethylene glycol (1 mL), anisole (2.84 μ L, 0.026 mmol). A biphasic mixture with a clear solution at the bottom and a colorless dispersion on top was obtained. Reaction time 22 h, 130 °C, shortly after the flask was placed in the preheated oil bath a clear solution was obtained. For precipitation: It was tried to precipitate the polymer from methanol which failed. The methanol was removed and the residue was dissolved in a mixture of CH₂Cl₂ (3 mL) and H₂O (two drops). The solution was added dropwise to ice cold methanol. The reddish precipitate was isolated through filtration. The obtained solid was suspended in CH₂Cl₂ (3 mL) and H₂O (0.3 mL) and added dropwise to ice cold methanol (50 mL). The precipitated polymer was isolated through filtration and dried. Yield: 198 mg pink solid. SEC: insoluble in THF.

5.8.7 Tried synthesis of NOct₃ functionalized copolymers

In all tried nitroxide mediated polymerizations to obtain NOct₃ functionalized copolymers the chloromethyl substituted copolymer was obtained.

Tried synthesis of NOct₃ functionalized copolymer 10₂ (10 % NOct₃Cl). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (536 μ L, 4.68 mmol), *N,N,N*-trioctyl-(1-(4-vinylphenyl)methan)ammonium chloride (**13**) (263 mg, 0.52 mmol), toluene (600 μ L), anisole (6 μ L, 0.054 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The obtained viscous solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (4 mL) and the solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 113 mg colorless solid. The isolated copolymer consists of chloromethyl functionalized units and styrene units. SEC: \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 12600 (UV), 14400 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 17200 (UV), 18100 (RI); *D* = 1.36 (UV), 1.26 (RI).

Tried synthesis of NOct₃ functionalized copolymer 10₂ (15 % NOct₃Cl). NMP. Initiator **7₂** (27 mg, 0.026 mmol), styrene (**1a**) (506 μ L, 4.42 mmol), *N,N,N*-trioctyl-(1-(4-vinylphenyl)methan)ammonium chloride (**13**) (395 mg, 0.78 mmol), toluene (600 μ L), anisole (6 μ L, 0.054 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The obtained viscous solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (4 mL) and the solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 132 mg colorless solid. The isolated copolymer consists of chloromethyl functionalized units and styrene units. SEC: \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 10600 (UV), 12600 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 15000 (UV), 16100 (RI); *D* = 1.42 (UV), 1.27 (RI).

Tried synthesis of NOct₃ functionalized copolymer 10₂ (20 % NOct₃Cl). NMP. Initiator **7₂** (54 mg, 0.052 mmol), styrene (**1a**) (988 μ L, 8.63 mmol), *N,N,N*-trioctyl-(1-(4-vinylphenyl)methan)ammonium chloride (**13**) (1.05 g, 2.08 mmol), toluene (1200 μ L), anisole (12 μ L, 0.108 mmol). Reaction time 22 h, 130 °C. For precipitation: The obtained viscous solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration, dissolved in CH₂Cl₂ and the solution was added dropwise to ice cold methanol (75 mL). The precipitate was isolated through filtration and dried. Yield: 424 mg colorless solid. The isolated copolymer consists of chloromethyl functionalized units and styrene units. SEC: \overline{M}_n [g · mol⁻¹] = 6500 (UV), 8800 (RI); \overline{M}_w [g · mol⁻¹] = 11700 (UV), 13300 (RI); *D* = 1.79 (UV), 1.51 (RI).

Tried synthesis of NOct₃ functionalized copolymer (20 % NOct₃Cl) through ATRP.

A solution of 4-methoxyphenyl 2-bromo-2-methylpropanoate (20 mg, 0.073 mmol), toluene (750 μ L), *N,N,N*-trioctyl-(1-(4-vinylphenyl)methan)ammonium chloride (**13**) (739 mg, 1.46 mmol), styrene (**1a**) (669 μ L, 5.84 mmol) and 2,2'-bipyridyl (34 mg, 0.218 mmol) was degassed. CuBr (10 mg, 0.07 mmol) was added. The red dispersion was placed in a preheated oil bath (110 °C) and stirred for 22 h. The brown mixture was placed in an ice bath and CH₂Cl₂ (5 mL) was added. Ca. 1 mL of the brown gel was poured on basic aluminum oxide (1 x 4.5 cm). The sample blocked the aluminum oxide. The aluminum oxide was Soxhlet extracted with CH₂Cl₂ (ca. 100 mL). The turbid solution was filtered and the solvent was removed. The residue was combined with the residue of the brown gel. To the obtained mixture CH₂Cl₂ was added, the residue swelled. The swelled gel was added to methanol (50 mL). A colorless slime was isolated through filtration which solidified to a colorless solid (58 mg) while drying. The solid is insoluble in THF and CDCl₃. No analysis was performed.

5.8.8 NMR data for polymers

In all cases only the signals resulting from the polymer are mentioned. Signals from the initiators are not listed. For the strongly broadened signals no multiplicities are specified. For polystyrene homopolymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-6.25 (ArH), 2.35-0.80 (polymer backbone Ar**CHCH**₂).

For *tert*-butyl ester functionalized copolymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.43-6.10 (ArH), 2.91-2.67 (ArCH₂), 2.55-2.32 (CH₂CO₂), 2.20-0.80 (C(**CH**₃)₃ and polymer backbone Ar**CHCH**₂).

For chloromethyl functionalized copolymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-6.20 (ArH), 4.60-4.40 (ArCH₂Cl), 2.40-0.80 (polymer backbone Ar**CHCH**₂).

For pyridine functionalized polymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.45-8.00 (ArH, ortho to N), 7.35-6.07 (ArH), 2.37-0.80 (polymer backbone Ar**CHCH**₂).

For aniline functionalized polymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.32-6.00 (ArH), 4.05-2.90 (NH₂), 2.44-0.80 (polymer backbone Ar**CHCH**₂).

For sulfonate functionalized polymers: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-6.25 (ArH), 2.42-0.80 (polymer backbone Ar**CHCH**₂).

5.8.9 Phosphor labeled and *tert*-butyl ester functionalized copolymers

Phosphor labeled rod-coil block copolymer 29₂b(20 %). NMP. Phosphor labeled initiator **27₂** (10 mg, 6.8 μmol), styrene (**1a**) (124 μL , 1.08 mmol), *tert*-butyl ester monomer **17** (63 mg, 0.27 mmol), toluene (333 μL), anisole (1.47 μL). Reaction time 23 h, 130 °C. Precipitated in ice cold methanol (30 mL). Yield: 55 mg colorless powder. SEC (fig. 8.63): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 13300 (UV), 14500 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 15100 (UV), 15600 (RI); D = 1.13 (UV), 1.08 (RI). \overline{M}_n ($^1\text{H NMR}$) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 8000, \overline{P}_n = 50.

Phosphor labeled rod-coil block copolymer with 30₂b(20 %). Elimination of TIPS group in polymers. Polymer **29₂b** (48 mg, 3.3 μmol), THF (3.5 mL), *n*-Bu₄NF (1 M in THF; 10 μL , 10 μmol), reaction time 10 min. For extraction H₂O (10 mL) and CH₂Cl₂ (4 x 10 mL). The combined organic phases were dried (MgSO₄), filtered and the solvent was removed. Yield: 45 mg. SEC (fig. 8.64): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 12800 (UV), 13500 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 14900 (UV), 15400 (RI); D = 1.16 (UV), 1.14 (RI).

Phosphor labeled coil-rod-coil block copolymer 31₂b(20 %). Oxidative dimerization of polymers with free alkyne groups. Polymer **30₂b** (45 mg, 3.3 μmol), CuI (0.75 mg, 3.9 μmol), Pd₂(dba)₃ (1.47 mg, 1.6 μmol), PPh₃ (2.06, 7.9 μmol), piperidine (200 μL), THF (5 mL), air. After a reaction time of 6 d the solvent was removed and the crude material was dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and filtered with basic aluminum oxide (2.5 x 1 cm) with CH₂Cl₂ (200 mL). After removal of the solvent the product was isolated as a yellow coating on the flask surface. Through preparative SEC the low-molecular compounds were removed. Because of insufficient conversion, the isolated polymer was dissolved in THF (5 mL) and piperidine (500 μL). To this solution CuI (0.72 mg, 3.8 μmol), Pd₂(dba)₃ (1.29 mg, 1.4 μmol), PPh₃ (1.68, 6.4 μmol) were added. After 5 d the same workup was performed. Although the second dimerization adduced no further conversion it was possible through preparative SEC to isolate a small amount of the phosphor labeled coil-rod-coil block copolymer **31₂b(20 %)** (1.4 mg) as a yellow coating. Aside from this about 50 mg of mixtures of the rod-coil block copolymer and coil-rod-coil-block copolymer were isolated through preparative SEC. SEC (fig. 8.65): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 26400 (UV), 26300 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 29900 (UV), 29900 (RI); D = 1.14 (UV), 1.14 (RI).

5.8.10 Tricoil- and coil-rod-coil block copolymers through substitution

Tricoil block copolymer 46a - through substitution. Triarylalcohol **45** (2.9 mg, 1.41 μmol), benzyl chloride functionalized polystyrene **9a** (100 mg, ca. 16 μmol), *n*-Bu₄NBr (5.1 mg, 16 mmol), toluene (9 mL), 5 M aqueous NaOH (2.55 μL , 12.8 μmol). The solution was stirred for 1 month and the process was monitored through SEC. No preparative SEC was performed. This substance was synthesized by D. Kressmann.

Tricoil block copolymer 46b(20 %) - through substitution. Triarylalcohol **45** (3.0 mg, 1.46 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(20 %)** (50 mg, ca. 5 μmol), *n*-Bu₄NBr (5.2 mg, 16 μmol), toluene (9 mL), 5 M aqueous NaOH (2.55 μL , 12.8 μmol). The solution was stirred for 16 d. Preparative SEC gave the tricoil block copolymer **46b(20 %)**. Yield: 4 mg. SEC (fig. 8.66): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 39900 (UV), 40200 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 41900 (UV), 42300 (RI). $D = 1.05$ (UV), 1.05 (RI).

Tricoil block copolymer 46b(30 %) - through substitution. Triarylalcohol **45** (3.0 mg, 1.46 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(30 %)** (50 mg, ca. 4 μmol), *n*-Bu₄NBr (5.2 mg, 16 μmol), toluene (9 mL), 5 M aqueous NaOH (2.55 μL , 12.8 μmol). The solution was stirred for 16 d. Preparative SEC gave the tricoil block copolymer **46b(30 %)**. Yield: 3 mg. SEC (fig. 8.67): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 39500 (UV), 39400 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 42400 (UV), 42900 (RI). $D = 1.07$ (UV), 1.09 (RI).

Tricoil block copolymer 46b(40 %) - through substitution. Triarylalcohol **45** (3.0 mg, 1.46 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(40 %)** (50 mg, ca. 3 μmol), *n*-Bu₄NBr (5.3 mg, 16 μmol), toluene (9 mL), 5 M aqueous NaOH (2.55 μL , 12.8 μmol). The solution was stirred for 16 d. Preparative SEC gave the tricoil block copolymer **46b(40 %)**. Yield: 3 mg. SEC (fig. 8.68): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 40600 (UV), 43600 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 45300 (UV), 47500 (RI). $D = 1.12$ (UV), 1.09 (RI).

Tricoil block copolymer 46b(50 %) - through substitution. Triarylalcohol **45** (3.0 mg, 1.46 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(50 %)** (50 mg, ca. 4 μmol), *n*-Bu₄NBr (5.2 mg, 16 μmol), toluene (9 mL), 5 M aqueous NaOH (2.55 μL , 12.8 μmol). The solution was stirred for 16 d. Preparative SEC gave the tricoil block copolymer **46b(50 %)**. Yield: 3 mg. SEC (fig. 8.69): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 42700 (UV), 41900 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 45300 (UV), 45200 (RI). $D = 1.06$ (UV), 1.08 (RI).

Coil-rod-coil block copolymer 49b(20 %) - through substitution. Diarylalcohol **48** (5 mg, 3.8 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(20 %)** (108 mg, ca. 11 μmol), *n*-Bu₄NBr (4.0 mg, 12.4 μmol), toluene (6 mL), 5 M aqueous NaOH (1.84 μL , 9.2 μmol). The solution was stirred for 8 d. Preparative SEC gave coil-rod-coil block copolymer **49b** (20 %). Yield: 4 mg. SEC (fig. 8.70): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 26200 (UV), 26700 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 28500 (UV), 28500 (RI). $D = 1.07$ (UV), 1.09 (RI).

Coil-rod-coil block copolymer 49b(50 %) - through substitution. Diarylalcohol **48** (5 mg, 3.8 μmol), benzyl chloride functionalized polymer **9b(50 %)** (149 mg, ca. 7 μmol), *n*-Bu₄NBr (4.1 mg, 12.7 μmol), toluene (5 mL), 5 M aqueous NaOH (1.84 μL , 9.2 μmol). The solution was stirred for 8 d. Preparative SEC gave coil-rod-coil block copolymer **49b** (50 %). Yield: 4 mg. SEC (fig. 8.71): \overline{M}_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 37900 (UV), 41000 (RI), \overline{M}_w [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] = 41000 (UV), 45300 (RI). $D = 1.10$ (UV), 1.10 (RI).

5.9 Gold nanoparticle hybrid materials.

Preparation of the dispersion of Au nanoparticles that were used as seeds. The preparation followed a procedure given in the literature^[91]. This reaction was run in air at room temperature. A solution of tetrachloroauric acid trihydrate (10 mg, 25 μmol) in water (1 mL) was diluted with water (100 mL) and the solution was stirred for one minute. A solution of sodium citrate (10 mg, 39 μmol) in water (1 mL) was added to the vigorously stirred solution. One minute later a solution of sodium borohydride (0.75 mg, 20 μmol) and sodium citrate (10 mg, 39 μmol) in water (1 mL) was added. Immediately a color change from pale yellow to red occurred. The dispersion was stirred for 5 min and then cooled to 4 °C and stored at this temperature.

For the calculation of the concentration the assumption was made that the gold density of the nanoparticles equals that of the bulk (19.32 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). With this density, the amount of HAuCl₄ used which is equal to 5 mg of gold, and the reported size of 2.6 nm of the seed particles^[91] we calculated the concentration to be $2.7 \cdot 10^{14}$ seed particles per mL.

Preparation of citrate stabilized GNP. The preparation followed a published procedure^[21]. This reaction was run in air at room temperature. To water (28 mL) a solution of tetrachloroauric acid trihydrate (3.0 mg, 8 μmol) in water (300 μL) and then a dispersion of Au seeds were added. The dispersion was stirred vigorously while a solution of sodium citrate (0.66 mg, 2.5 μmol) in water (66 μL) and immediately thereafter a solution of hydroquinone (0.99 mg, 9 μmol) in water (300 μL) were added. Immediately after addition

of the hydroquinone a color change from pale yellow to red was observed. The dispersion was stirred until no more change in color took place, which was the case after ca. 15 min.

Reaction of GNP with rodlike molecules - general procedure. The reactions were run in air at room temperature. An aqueous dispersion of citrate stabilized gold nanoparticles was filled into the given number of centrifuge tubes (1.5 mL portions). The dispersions were centrifuged for 5 min at 6000 rpm using an Eppendorf MiniSpin (radius of the rotor: 6 cm). The colorless supernatant solutions were removed and the concentrated dispersions (10 μ L) on the bottom of each of the tubes were combined in one, new centrifuge tube. This concentrated dispersion of GNP was centrifuged again for 5 min at 6000 rpm. The clear supernatant solution (70 μ L) was removed and the residue (10 μ L) was added to a stirred solution of the molecule in acetone (1.00 mL). These dispersions were stirred for the given time before using them for characterization with TEM or other experiments like Raman spectroscopy or UV-Vis spectroscopy. All following experiments are performed following this description. For explanation: The volume given for seeds is the used volume of the seed colloid dispersion (see above) used for the preparation of the GNP used for the following experiments.

Hybrids 64₁ of short acetyl protected dithiol 61₁ with GNP. Acetyl protected dithiol **61₁** (0.105 mg, 0.12 μ mol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 8 \times 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for Raman studies and characterization with TEM and UV-Vis spectroscopy. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected through TEM.

Hybrids 64₄ of long acetyl protected dithiol 61₄ with GNP. An at rt saturated solution of the long acetyl protected dithiol **61₄** in acetone (1.00 mL) was used. Seed colloid dispersion (200 μ L). 6 \times 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 1.5 h before characterization with TEM. The obtained violet dispersion was unstable and became colorless within 16 h.

Hybrids of acetyl protected monothiol 63₁ with GNP. Acetyl protected monothiol **63₁** (0.105 mg, 0.13 μ mol), seeds (50 μ L), acetone (1.00 mL). 8 \times 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for Raman studies and characterization with TEM and UV-Vis spectroscopy. Single particles and higher GNP aggregates were the dominant species.

Hybrids 81 of nitril functionalized and acetyl protected dithiol 69 and GNP. Nitril functionalized and acetyl protected dithiol **69** (0.106 mg, $9.4 \cdot 10^{-5}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 8×1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for Raman studies and characterization with TEM and UV-Vis spectroscopy. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected through TEM.

Hybrids 80 of aryl nitril functionalized and acetyl protected dithiol 75 and GNP. Aryl nitril functionalized and acetyl protected dithiol **75** (0.100 mg, $9.9 \cdot 10^{-5}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 8×1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for Raman studies and characterization with TEM and UV-Vis spectroscopy. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected.

Hybrids 32₂ of *Tert*-butyl ester functionalized and phosphor labeled coil-rod-coil block copolymer 31₂b(20 %) and GNP. Phosphor labeled coil-rod-coil block copolymer **31₂b** (20 %) (0.1 mg, ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (200 μ L). The obtained violet dispersion was stirred for 1.5 h before characterization with TEM. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected.

Hybrids of *tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₂b and GNP.

12₂b(20 %) ($\overline{P}_n = 40$) (0.100 μ g, ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mmol) with short coil segments, acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 8×1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

12₂b(20 %) ($\overline{P}_n = 147$) (0.100 μ g, ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mmol) with longer coil segments, acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 8×1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for characterization with TEM. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected.

Hybrids of *tert*-butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 12₄b and GNP.

12₄b(10 %) (415 μ g, ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μ L). 6×1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 4 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

12₄b(20 %) (213 μg , ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 4 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

12₄b(30 %) (191 μg , ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 4 h before using them for characterization with TEM. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected.

12₄b(40 %) (232 μg , ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μL). 5 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 1.5 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

12₄b(50 %) (204 μg , ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 μL). 5 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 1.5 h before using them for characterization with TEM. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were detected.

Hybrids of pyridine functionalized rod-coil block copolymer 10₂d(10 %) and GNP.

10₂d(10 %) (400 μg , ca. $6 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (150 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

10₂d(20 %) (315 μg , ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (150 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

Hybrids of aniline functionalized rod-coil block copolymer 10₂e and GNP.

10₂e(10 %) (176 μg , ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mmol), seed colloid dispersion (200 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

10₂e(20 %) (180 μg , ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mmol), seed colloid dispersion (200 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

10₂e(30 %) (280 μg , ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mmol), seed colloid dispersion (200 μL). 6 x 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

Hybrids of sulfonic acid sodium salt functionalized rod-coil block copolymer 10₂f and GNP.

10₂f(10 %) (212 µg), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2.5 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

10₂f(20 %) (219 µg), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 2.5 h before using them for characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

Hybrids of *tert* butyl ester functionalized tricoil block copolymer 46b and GNP.

46b(20 %) (175 µg, ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

46b(30 %) (252 µg, ca. $6 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. Polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

46b(40 %) (116 µg, ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. A dispersion containing thin coated GNP with monomer, dimer, trimer structure etc. was obtained.

46b(50 %) (186 µg, ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. A dispersion containing thin coated GNP with monomer, dimer, trimer structure etc. was obtained.

Hybrids of *tert* butyl ester functionalized coil-rod-coil block copolymer 49b and GNP.

49b(20 %) (268 µg, ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. Dimer enriched dispersion with thin coated GNP were obtained.

49b(50 %) (251 µg, ca. $6 \cdot 10^{-6}$ mmol), acetone (1.00 mL), seed colloid dispersion (50 µL). 6 × 1.5 mL centrifuged. The obtained violet dispersion was stirred for 75 min before characterization with TEM. Polymer aggregates and polymer aggregates with incorporated GNP were detected.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Cheng, M. Wang, G. Borghs, H. Chen, *Langmuir* **2011**, *27*, 7884–7891.
- [2] T.-J. Yim, Y. Wang, X. Zhang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 435605 (6pp).
- [3] F. J. G. de Abajo, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17983–17987.
- [4] L. Guo, A. R. Ferhan, H. Chen, C. Li, G. Chen, S. Hong, D.-H. Kim, *Small* **2013**, 234–240.
- [5] F. Huang, J. J. Baumberg, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1787–1792.
- [6] L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- [7] C. Höppener, Z. J. Lapin, P. Bharadwaj, L. Novotny, *PRL* **2012**, *109*, 017402.
- [8] J. M. McMahon, A.-I. Henry, K. L. Wustholz, M. J. Natan, R. G. Freeman, R. P. V. Duyne, G. C. Schatz, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 1819–1825.
- [9] R. C. Mucic, J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12674–12675.
- [10] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609.
- [11] C. J. Loweth, W. B. Caldwell, X. Peng, A. P. Alivisatos, P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1808–1812.
- [12] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schultz, *Nature* **1996**, *382*, 609–611.
- [13] E. Duguet, A. Deusert, A. Perrozab, S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 941–960.
- [14] H. Yao, C. Yi, C.-H. Tzang, J. Zhu, M. Yang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 015102 (7pp).
- [15] L. C. Brousseau, J. P. Novak, S. M. Marinakos, D. L. Feldheim, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 447–449.
- [16] J. P. Novak, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3979–3980.
- [17] J. P. Novak, C. Nickerson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5758–5761.
- [18] I. Heesemann. *Synthese und Charakterisierung von Nanopartikel-Polymerkompositen und Gold-Nanopartikel-Dimeren*, Masterarbeit, Universität Bielefeld **2010**.

- [19] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Disc. Faraday Soc.* **1951**, 19, 55–75.
- [20] G. Frens, *Colloid Polym. Sci.* **1972**, 250, 736–741.
- [21] S. D. Perrault, W. C. W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17042–17043.
- [22] G. Schmid, *Cluster and Colloids*, Wiley VCH Weinheim **1994**.
- [23] Y. Li, S. Lin, X. He, J. Lin, T. Jiang, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 014102.
- [24] J.-Z. Chen, Z.-Y. Sun, C.-X. Zhang, L.-J. An, Z. Tong, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 074904.
- [25] J.-Z. Chen, C.-X. Zhang, Z.-Y. Sun, L.-J. An, Z. Tong, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 024105.
- [26] H. Huo, K. Li, Q. Wang, C. Wu, *Macromolecules* **2007**, 40, 6692–6698.
- [27] M. R. Islam, P. R. Sundararajan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 21058–21069.
- [28] A. Halperin, *Macromolecules* **1990**, 23, 2724–2731.
- [29] J.-H. Hung, Y.-L. Lin, Y.-J. Sheng, H.-K. Tsao, *Macromolecules* **2012**, 45, 2166–2170.
- [30] Y.-L. Lin, H.-Y. Chang, Y.-J. Sheng, H.-K. Tsao, *Soft Matter* **2014**, 10, 1840–1852.
- [31] J. Zhu, K. Zhong, Y. Liang, Z. Wang, T. Chen, L. Y. Jin, *Tetrahedron* **2014**, 70, 1230–1235.
- [32] C. Schmidt, *PS-*b*-OPPE-*b*-PS Coil-Rod-Coil-Triplockcopolymer*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2010**.
- [33] M. Chiper, A. Winter, R. Hoogenboom, D. A. M. Egbe, D. Wouters, S. Hoepfener, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2008**, 41, 8823–8831.
- [34] K. Li, L. Guo, Z. Liang, P. Thiyagarajan, Q. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 6007–6019.
- [35] K. Li, Q. Wang, *Macromolecules* **2004**, 37, 1172–1174.
- [36] H. Kukula, U. Ziener, M. Schöps, A. Godt, *Macromolecules* **1998**, 31, 5160–5163.
- [37] S. Schmücker, D. Kuckling, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1725–1734.
- [38] P. K. Tsolakis, J. K. Kallitsis, A. Godt, *Macromolecules* **2002**, 35, 5758–5762.
- [39] M. Wang, K. Timachova, B. D. Olsen, *Macromolecules* **2013**, 46, 1651–1658.
- [40] M. Wang, K. Timachova, B. D. Olsen, *Macromolecules* **2013**, 46, 5694–5701.
- [41] H. Fujita, T. Michinobu, M. Tokita, M. Ueda, T. Higashihara, *Macromolecules* **2012**, 45, 9643–9656.

- [42] L. Bu, Y. Qu, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1580–1588.
- [43] H. C. Moon, A. Anthonysamy, Y. Lee, J. K. Kim, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1747–1752.
- [44] J. Hu, G. Zhang, Y. Geng, S. Liu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8207–8214.
- [45] P. K. Tsolakis, J. K. Kallitsis, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 936–943.
- [46] B. Guo, A. Finne-Wistrand, A.-C. Albertsson, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4045–4055.
- [47] G. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience **2004**.
- [48] D. H. Solomon, G. Y. N. Chan, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, ed., CRC Press, New York **1996**.
- [49] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- [50] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [51] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1996**, *28*, 1721–1723.
- [52] E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polym. Bull. 1* **1979**, *1*, 529–534.
- [53] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909–914.
- [54] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. Kamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [55] 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.
- [56] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672.
- [57] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- [58] B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2938–2943.
- [59] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, Wiley Interscience **2002**.
- [60] M. Tietz, *Nitroxid-vermittelte Polymerisation mittels NMR-Sonden tragender Initiatoren zur Darstellung von coil-rod-coil-Blockcopolymeren*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2014**.
- [61] E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 945–969.
- [62] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185–11186.
- [63] I. Q. Li, B. A. Howell, R. A. Koster, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8554–8555.

- [64] S. O. Hammouch, J. M. Catala, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 149–154.
- [65] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2993–2995.
- [66] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245–5254.
- [67] C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1456–1459.
- [68] D. Bertin, B. Boutevin, *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 337–344.
- [69] R. D. Puts, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7050–7055.
- [70] M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 609–613.
- [71] J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2161–2167.
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme **2012**.
- [73] A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7575–7582.
- [74] H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277–286.
- [75] N. A. Bumagin, A. B. Ponomaryov, I. P. Beletskaya, *Synthesis* **1984**, 728–729.
- [76] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's protective groups in organic synthesis*, Wiley-Interscience **2007**.
- [77] D. Sahoo, S. Thiele, M. Schulte, N. Ramezani, A. Godt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 57.
- [78] V. A. Ignatenko, N. Deligonul, R. Viswanathan, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3594–3597.
- [79] M. Qi. *Synthese wasserlöslicher Oligo(para-phenylenethinylene)*, Masterarbeit, Universität Bielefeld **2012**.
- [80] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 885–889.
- [81] C. O. Dietrich-Buchecker, A. Khemiss, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1376–1378.
- [82] M. R. Shah, S. Duda, B. Müller, A. Godt, A. Malik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5408–5414.
- [83] H. Li, M. Yang, Q. Pu, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *148*, 166–173.
- [84] X. Meng, C. Li, B. Han, T. Wang, B. Chen, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4029–4031.
- [85] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.

- [86] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2000**, 183–184.
- [87] B. Thieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH Weinheim **2005**.
- [88] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, *9*, 3408–3413.
- [89] A. Ohnuma, E. C. Cho, M. Jiang, B. Ohtani, Y. Xia, *Langmuir* **2009**, *25*, 13880–13887.
- [90] X. Wang, G. Li, T. Chen, M. Yang, Z. Zhang, T. Wu, H. Chen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2643–2647.
- [91] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. E. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, M. D. M. C. D. Keating, M. J. Natan, *Langmuir* **1996**, *12*, 2353–2361.
- [92] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [93] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter **2007**.
- [94] R. H. Wiley, B. Davis, *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 423–429.
- [95] A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329–385.
- [96] J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional **2005**.
- [97] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **2014**.
- [98] J. M. G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press **2008**.
- [99] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, K. Peter, *Organische Chemie*, Wiley-VCH **2005**.
- [100] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [101] P. Lacroix-Desmazes, T. Delair, C. Pichot, B. Boutevin, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3845–3854.
- [102] D. Braun, W. Czerwinski, G. Disselhoff, F. Tüdös, T. Kelen, B. Turcsanyi, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *125*, 161–205.
- [103] S. Kondo, T. Ohtsuka, K. Ogura, K. Tsuda, *J. Macromol. Sci.* **1979**, *13*, 767–775.
- [104] Y. E. K. Fujita, R. Yamaguchi, *Org. Synth.* **2006**, *83*, 217–221.
- [105] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2657.
- [106] H. Komber, U. Georgi, B. Voit, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8307–8315.
- [107] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3212–3222.

- [108] R. Kaminker, M. Lahav, L. Motiei, M. Vartanian, R. Popovitz-Biro, M. A. Iron, M. E. van der Boom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1218–1221.
- [109] L. Beverina, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2075–2077.
- [110] Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang, F. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- [111] B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221–1223.
- [112] T. Tamikado, *J. Polym. Sci.* **1960**, *43*, 489–500.
- [113] R. M. Fuoss, G. I. Cathers, *J. Polym. Sci.* **1949**, *4*, 97–120.
- [114] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley **1989**.
- [115] H.-H. Chu, L.-S. Liou, K. S. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 2883–2890.
- [116] A. Noro, A. Tamura, S. Wakao, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9277–9283.
- [117] C. D. Grande, G. Jiang, Y. Park, R. Ponnampati, F. Zuluaga, R. Advincula, *Polym. Prepr.* **2008**, *49*, 624–625.
- [118] I. Ehlers, P. Maity, J. Aube, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2474–2490.
- [119] M. Qi, A. Godt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] J. W. Munos, S.-J. Moon, S. O. Mansoorabadi, W. Chang, L. Hong, F. Yan, A. Liu, H.-W. Liu, *Biochemistry* **2008**, *47*, 8726–8735.
- [121] F. Hammerschmidt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 334–335.
- [122] L. Merckle, A. de Andres-Gomez, B. Dick, R. J. Cox, C. R. A. Godfrey, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1866–1874.
- [123] N. Gauvry, J. Mortier, *Synthesis* **2001**, 553–554.
- [124] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.
- [125] W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.
- [126] B. Brosent, A. Godt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] A. Schaate, P. Roy, T. Preusse, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320–9325.
- [128] H.-O. Kalinowski, S. Burger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme **2012**.
- [129] O. D. Montagnat, G. Lessene, A. B. Hughes, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6971–6974.
- [130] M. Nechab, D. Campolo, J. Maury, P. Perfetti, N. Vanthuyne, D. Siri, M. P. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14742–14744.

- [131] S. Roy, A. Anoop, K. Biradha, A. Basak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8316–8319.
- [132] Y. Tsukada, K. Yamada, M. Kunishima, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3358–3360.
- [133] P. H. L. Marx, Z. Eskandani, *Reactive & Functional Polymers* **2009**, *69*, 308–318.
- [134] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [135] S. Karacor, A. Godt. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [136] C. Hortholary, C. Coudret, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167–2174.
- [137] Z.-F. Shi, L.-J. Wang, H. Wang, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 595–598.
- [138] M. Nielsen, K. V. Gothelf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, *1*, 2440–2444.
- [139] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376–1387.
- [140] H. Valkenier, E. H. Huisman, P. A. van Hal, D. M. de Leeuw, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4930–4939.
- [141] W. R. T. Barden, S. Singh, P. Kruse, *Langmuir* **2008**, *24*, 2452–2458.
- [142] M. Karg, N. Schelero, C. Ooppel, M. Gradzielski, T. Hellweg, R. von Klitzing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4648–4654.
- [143] D. Maag, *Gemästete Oligo(para-phenylenthinylene)*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2009**.
- [144] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655–8659.
- [145] U. H. F. Bunz, J. M. Imhof, R. K. Bly, C. G. Bangcuyo, L. Rozanski, D. A. V. Bout, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5892–5896.
- [146] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [147] G. Chen, Y. Wang, L. H. Tan, M. Yang, L. S. Tan, Y. Chen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4218–4219.
- [148] D. Steinigeweg, M. Schütz, M. Salehi, S. Schlücker, *Small* **2011**, *7*, 2443–2448.
- [149] M. Viefhues, R. Eichhorn, E. Fredrich, J. Regtmeier, D. Anselmetti, *Lab Chip* **2012**, *12*, 485–494.
- [150] E. Hao, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 357–366.
- [151] S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, *275*, 1102–1106.

- [152] D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, J. Popp, *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 403, 27–54.
- [153] R. Jin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2888–2892.
- [154] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp, *Surface-enhanced raman scattering: physics and applications*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **2006**.
- [155] T. Dadosh, J. Sperling, G. W. Bryant, R. Breslow, T. Shegai, M. Dyschel, G. Haran, I. Bar-Joseph, *ACS Nano* **2009**, 3, 1988–1994.
- [156] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1087–1090.
- [157] A. M. Michaels, Jiang, L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11965–11971.
- [158] T. A. Laurence, G. Braun, C. Talley, A. Schwartzberg, M. Moskovits, N. Reich, T. Huser, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 162–169.
- [159] D. D. Whitmore, P. Z. El-Khoury, L. Fabris, P. Chu, G. C. Bazan, E. O. Potma, V. A. Apkarian, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 15900–15907.
- [160] J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1627–1637.
- [161] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 601–626.
- [162] M. Moskovits, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 5301–5311.
- [163] M. Hensen, I. Heesemann, E. Oberler, A. Godt, T. Huser, W. Pfeiffer, Manuskript geschickt an *PCCP*.
- [164] G. McNay, D. Eustace, W. E. Smith, K. Faulds, D. Graham, *Appl. Spectrosc.* **2011**, 65, 825–837.
- [165] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2957–2976.
- [166] K. A. Willets, R. P. V. Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267–297.
- [167] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7238–7248.
- [168] S. M. Morton, L. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4090–4098.
- [169] A. Champion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241–250.
- [170] J. A. Creighton, D. G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3881–3891.
- [171] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zoric, B. Kasemo, *Nano Lett.* **2006**, 6, 833–838.
- [172] J. R. Lombardi, R. L. Birke, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5605–5617.

- [173] J. B. Lambert, S. Gronert, H. E. Shurvell, D. A. Lighner, *Spektroskopie: Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Pearson **2012**.
- [174] G. Yang, Y. Qian, C. Engtrakul, L. R. Sita, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9059–9062.
- [175] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy*, Wiley **2005**.
- [176] J.-Z. Cheng, C.-C. Lin, P.-T. Chou, A. Chaskar, K.-T. Wong, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 734–739.
- [177] B. K. Pathem, Y. B. Zheng, S. Morton, M. A. Petersen, Y. Zhao, C.-H. Chung, Y. Yang, L. Jensen, M. B. Nielsen, P. S. Weiss, *Nano. Lett.* **2013**, *13*, 337–343.
- [178] C. Battocchio, F. Porcaro, S. Mukherjee, E. Magnano, S. Nappini, I. Fratoddi, M. Quintiliani, M. V. Russo, G. Polzonetti, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8159–8168.
- [179] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834–5838.
- [180] H. Günther, *NMR spectroscopy*, Weinheim: Wiley-VCH **2013**.
- [181] Sonderforschungsbereich-613, *Finanzierungsantrag 2009-2012*, Antrag D10.
- [182] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *6*, 132–148.
- [183] T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph, *Nature* **2005**, *436*, 677–680.
- [184] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 723–727.
- [185] H. Schönherr, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1996**, *12*, 3891–3897.
- [186] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.
- [187] W. Azzam, B. I. Wehner, R. A. Fischer, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, *18*, 7766–7769.
- [188] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 386–388.
- [189] A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, *8*, 65–104.

7 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter eigenständig verfasst wurde. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Quellen entnommen wurden, wurden als solche kenntlich gemacht. Ich habe diese Arbeit weder im Inland noch im Ausland einer anderen Prüfungskommission vorgelegt. Einige der verwendeten Chemikalien gehen auf die Arbeiten von Miriam Hülsmann, Birte Bosent, Christian Schmidt, Thomas Preuße, Mian Qi und Christian Meyer zurück, welche im Rahmen ihrer eigenen Arbeiten synthetisiert wurden. Einige, der unter meiner Anleitung entstandenen Ergebnisse aus Forschungspraktika von Julia Wegner, Dominik Strehl, Mian Qi und Daniel Kreßmann bzw. der Bachelorarbeit von Christian Wölke wurden in diese Arbeit integriert und sind als solche kenntlich gemacht.

Bielefeld, den _____

Unterschrift _____

8 Anhang

Röntgenstrukturanalysen

Der untersuchte Einkristall des Alkoxyamins **2c** kristallisierte aus *n*-Pentan und Diethylether (20:1) aus.

Der untersuchte Einkristall des Phosphor-markierten Diiodids **23** wurde durch zweimalige Umkristallisation in Diethylether erhalten. Alle erhaltenen Messdaten aus den Röntgenstrukturanalysen sind auf den folgenden Seiten aufgeführt.

Table 1. Crystal data and structure refinement for heese01.

Identification code	heese01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C18 H28 Cl N O
Formula weight	309.86
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 7.5605(2) Å alpha = 109.2580(16) deg. b = 11.0367(3) Å beta = 104.9846(14) deg. c = 11.2781(3) Å gamma = 90.2665(18) deg.
Volume	854.02(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.205 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.224 mm ⁻¹
F(000)	336
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.28 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.96 to 30.00 deg.
Index ranges	-10<=h<=10, -15<=k<=15, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	24292 / 4974 [R(int) = 0.033]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9401 and 0.9360
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4974 / 0 / 302
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0914 [4092]
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0965
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.273 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese01. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C1(1)	9015(1)	9425(1)	3148(1)	25(1)
O(1)	1776(1)	4782(1)	2256(1)	15(1)
N(1)	2660(1)	3598(1)	2186(1)	14(1)
C(1)	1130(1)	2546(1)	1739(1)	14(1)
C(2)	2008(1)	1268(1)	1580(1)	17(1)
C(3)	3243(2)	1028(1)	673(1)	19(1)
C(4)	4720(2)	2163(1)	1191(1)	21(1)
C(5)	3957(1)	3479(1)	1356(1)	17(1)
C(6)	-351(2)	2456(1)	481(1)	19(1)
C(7)	198(2)	2789(1)	2839(1)	18(1)
C(8)	3153(2)	3645(1)	27(1)	23(1)
C(9)	5584(2)	4514(1)	2137(1)	22(1)
C(10)	2288(2)	5735(1)	3563(1)	17(1)
C(11)	524(2)	6230(1)	3881(1)	28(1)
C(12)	3539(1)	6846(1)	3625(1)	16(1)
C(13)	5152(2)	7324(1)	4635(1)	18(1)
C(14)	6286(2)	8343(1)	4675(1)	19(1)
C(15)	5829(2)	8900(1)	3706(1)	18(1)
C(16)	4208(2)	8428(1)	2702(1)	20(1)
C(17)	3069(2)	7415(1)	2666(1)	19(1)
C(18)	7055(2)	9998(1)	3758(1)	23(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heese01.

C1(1)-C(18)	1.8213(12)
O(1)-C(10)	1.4517(12)
O(1)-N(1)	1.4584(10)
N(1)-C(1)	1.4973(12)
N(1)-C(5)	1.4997(13)
C(1)-C(7)	1.5301(14)
C(1)-C(6)	1.5371(14)
C(1)-C(2)	1.5376(14)
C(2)-C(3)	1.5184(15)
C(2)-H(2A)	0.991(14)
C(2)-H(2B)	0.993(14)
C(3)-C(4)	1.5242(15)
C(3)-H(3A)	0.961(15)
C(3)-H(3B)	0.993(14)
C(4)-C(5)	1.5369(15)
C(4)-H(4A)	0.990(15)
C(4)-H(4B)	1.003(14)
C(5)-C(9)	1.5350(14)
C(5)-C(8)	1.5361(16)
C(6)-H(6A)	0.970(15)
C(6)-H(6B)	0.993(14)
C(6)-H(6C)	1.000(14)
C(7)-H(7A)	0.985(15)
C(7)-H(7B)	0.985(14)
C(7)-H(7C)	0.953(14)
C(8)-H(8A)	0.979(15)
C(8)-H(8B)	0.987(16)
C(8)-H(8C)	0.958(16)
C(9)-H(9A)	0.975(14)
C(9)-H(9B)	0.996(14)
C(9)-H(9C)	0.987(14)
C(10)-C(12)	1.5176(14)
C(10)-C(11)	1.5262(16)
C(10)-H(10)	0.975(13)
C(11)-H(11A)	0.994(15)
C(11)-H(11B)	0.998(17)
C(11)-H(11C)	0.985(16)
C(12)-C(13)	1.3939(15)
C(12)-C(17)	1.3940(14)
C(13)-C(14)	1.3927(14)
C(13)-H(13)	0.971(13)
C(14)-C(15)	1.3930(15)
C(14)-H(14)	0.928(15)
C(15)-C(16)	1.3943(15)
C(15)-C(18)	1.4992(14)
C(16)-C(17)	1.3917(15)
C(16)-H(16)	0.988(14)
C(17)-H(17)	0.948(14)
C(18)-H(18A)	0.954(14)
C(18)-H(18B)	1.073(14)
C(10)-O(1)-N(1)	112.69(7)
O(1)-N(1)-C(1)	105.86(7)
O(1)-N(1)-C(5)	108.17(7)
C(1)-N(1)-C(5)	117.54(8)
N(1)-C(1)-C(7)	107.13(8)
N(1)-C(1)-C(6)	115.43(8)
C(7)-C(1)-C(6)	108.08(8)
N(1)-C(1)-C(2)	107.34(8)
C(7)-C(1)-C(2)	108.02(8)
C(6)-C(1)-C(2)	110.57(8)
C(3)-C(2)-C(1)	112.98(8)
C(3)-C(2)-H(2A)	107.7(8)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.1(8)
C(3)-C(2)-H(2B)	112.1(9)

C(1)-C(2)-H(2B)	108.8(8)
H(2A)-C(2)-H(2B)	105.9(11)
C(2)-C(3)-C(4)	108.55(9)
C(2)-C(3)-H(3A)	111.5(9)
C(4)-C(3)-H(3A)	110.4(9)
C(2)-C(3)-H(3B)	110.6(8)
C(4)-C(3)-H(3B)	109.4(8)
H(3A)-C(3)-H(3B)	106.4(12)
C(3)-C(4)-C(5)	114.13(9)
C(3)-C(4)-H(4A)	110.0(8)
C(5)-C(4)-H(4A)	107.2(8)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.4(8)
C(5)-C(4)-H(4B)	107.2(8)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.7(11)
N(1)-C(5)-C(9)	107.49(8)
N(1)-C(5)-C(8)	115.89(9)
C(9)-C(5)-C(8)	108.06(9)
N(1)-C(5)-C(4)	106.81(8)
C(9)-C(5)-C(4)	106.98(9)
C(8)-C(5)-C(4)	111.23(9)
C(1)-C(6)-H(6A)	109.1(8)
C(1)-C(6)-H(6B)	107.9(8)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.8(11)
C(1)-C(6)-H(6C)	111.4(8)
H(6A)-C(6)-H(6C)	110.6(11)
H(6B)-C(6)-H(6C)	108.0(11)
C(1)-C(7)-H(7A)	111.4(8)
C(1)-C(7)-H(7B)	110.8(9)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.6(12)
C(1)-C(7)-H(7C)	112.3(8)
H(7A)-C(7)-H(7C)	106.9(12)
H(7B)-C(7)-H(7C)	106.5(11)
C(5)-C(8)-H(8A)	114.5(8)
C(5)-C(8)-H(8B)	108.7(9)
H(8A)-C(8)-H(8B)	104.2(12)
C(5)-C(8)-H(8C)	110.4(9)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.4(12)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5(13)
C(5)-C(9)-H(9A)	112.5(8)
C(5)-C(9)-H(9B)	110.1(8)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9(11)
C(5)-C(9)-H(9C)	110.8(8)
H(9A)-C(9)-H(9C)	108.3(12)
H(9B)-C(9)-H(9C)	106.9(11)
O(1)-C(10)-C(12)	110.26(8)
O(1)-C(10)-C(11)	107.73(9)
C(12)-C(10)-C(11)	109.74(9)
O(1)-C(10)-H(10)	108.6(8)
C(12)-C(10)-H(10)	108.8(8)
C(11)-C(10)-H(10)	111.7(8)
C(10)-C(11)-H(11A)	110.7(9)
C(10)-C(11)-H(11B)	109.8(9)
H(11A)-C(11)-H(11B)	106.4(13)
C(10)-C(11)-H(11C)	111.7(10)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.8(13)
H(11B)-C(11)-H(11C)	108.2(13)
C(13)-C(12)-C(17)	118.91(9)
C(13)-C(12)-C(10)	121.27(9)
C(17)-C(12)-C(10)	119.82(9)
C(14)-C(13)-C(12)	120.47(10)
C(14)-C(13)-H(13)	118.2(8)
C(12)-C(13)-H(13)	121.3(8)
C(13)-C(14)-C(15)	120.61(10)
C(13)-C(14)-H(14)	120.0(9)
C(15)-C(14)-H(14)	119.4(9)
C(14)-C(15)-C(16)	118.90(10)
C(14)-C(15)-C(18)	120.26(10)
C(16)-C(15)-C(18)	120.83(10)
C(17)-C(16)-C(15)	120.51(10)

C(17)-C(16)-H(16)	117.4(8)
C(15)-C(16)-H(16)	122.0(8)
C(16)-C(17)-C(12)	120.58(10)
C(16)-C(17)-H(17)	120.1(8)
C(12)-C(17)-H(17)	119.4(8)
C(15)-C(18)-C1(1)	111.28(8)
C(15)-C(18)-H(18A)	112.8(8)
C1(1)-C(18)-H(18A)	105.0(8)
C(15)-C(18)-H(18B)	113.5(7)
C1(1)-C(18)-H(18B)	103.5(7)
H(18A)-C(18)-H(18B)	110.1(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese01. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1(1)	27(1)	24(1)	24(1)	6(1)	9(1)	-4(1)
O(1)	18(1)	11(1)	15(1)	3(1)	4(1)	3(1)
N(1)	13(1)	11(1)	17(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(1)	14(1)	13(1)	15(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(2)	18(1)	13(1)	19(1)	5(1)	7(1)	1(1)
C(3)	23(1)	14(1)	22(1)	4(1)	10(1)	3(1)
C(4)	19(1)	18(1)	29(1)	6(1)	12(1)	3(1)
C(5)	17(1)	15(1)	19(1)	4(1)	9(1)	0(1)
C(6)	17(1)	19(1)	18(1)	5(1)	1(1)	0(1)
C(7)	18(1)	17(1)	20(1)	6(1)	8(1)	1(1)
C(8)	33(1)	20(1)	21(1)	7(1)	13(1)	0(1)
C(9)	17(1)	18(1)	31(1)	4(1)	11(1)	-2(1)
C(10)	24(1)	13(1)	14(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(11)	31(1)	17(1)	36(1)	0(1)	20(1)	0(1)
C(12)	19(1)	12(1)	15(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(13)	22(1)	16(1)	15(1)	6(1)	4(1)	2(1)
C(14)	20(1)	17(1)	17(1)	4(1)	1(1)	0(1)
C(15)	21(1)	13(1)	20(1)	5(1)	6(1)	2(1)
C(16)	24(1)	16(1)	19(1)	9(1)	3(1)	1(1)
C(17)	20(1)	17(1)	18(1)	6(1)	1(1)	0(1)
C(18)	24(1)	15(1)	27(1)	7(1)	6(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese01.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2770(19)	1286(13)	2446(13)	21(3)
H(2B)	1020(2)	554(14)	1291(14)	29(4)
H(3A)	2560(2)	919(14)	-206(15)	28(4)
H(3B)	3839(19)	221(14)	635(13)	24(3)
H(4A)	5500(2)	2050(14)	589(15)	29(4)
H(4B)	5513(19)	2205(13)	2070(14)	24(3)
H(6A)	-709(19)	3311(14)	537(14)	28(4)
H(6B)	-1428(19)	1890(13)	408(13)	24(3)
H(6C)	95(18)	2063(13)	-310(13)	20(3)
H(7A)	1110(2)	3019(14)	3699(15)	28(4)
H(7B)	-600(2)	2021(14)	2707(14)	28(4)
H(7C)	-568(18)	3477(13)	2880(13)	20(3)
H(8A)	2380(2)	2889(15)	-644(14)	30(4)
H(8B)	4170(2)	3764(15)	-331(15)	35(4)
H(8C)	2460(2)	4382(15)	126(14)	30(4)
H(9A)	5267(19)	5378(14)	2169(14)	26(4)
H(9B)	6627(19)	4325(13)	1738(14)	25(3)
H(9C)	6039(19)	4521(13)	3042(14)	22(3)
H(10)	2947(18)	5327(13)	4172(13)	18(3)
H(11A)	-190(2)	6568(15)	3205(15)	30(4)
H(11B)	840(2)	6967(16)	4725(17)	40(4)
H(11C)	-250(2)	5555(16)	3960(16)	40(4)
H(13)	5537(18)	6944(13)	5314(13)	22(3)
H(14)	7360(2)	8657(14)	5351(14)	28(4)
H(16)	3827(19)	8785(14)	1988(14)	27(4)
H(17)	1962(19)	7104(13)	1984(13)	22(3)
H(18A)	7579(19)	10580(14)	4625(14)	23(3)
H(18B)	6401(19)	10518(13)	3137(14)	23(3)

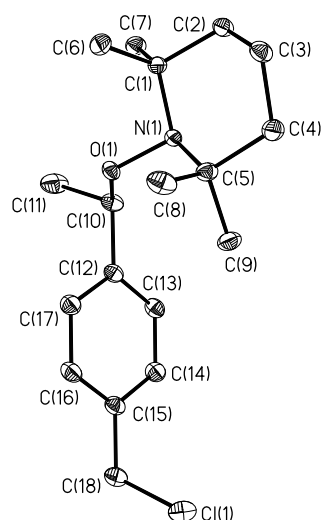


Table 1. Crystal data and structure refinement for heese02.

Identification code	heese02
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₄ I ₂ O ₈ P ₂
Formula weight	718.21
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 9.2556(16) Å alpha = 90 deg. b = 14.466(2) Å beta = 94.108(16) deg. c = 10.100(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1348.9(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.768 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.490 mm ⁻¹
F(000)	708
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.29 x 0.19 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.10 to 30.00 deg.
Index ranges	-12<=h<=13, -20<=k<=20, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	51586 / 3924 [R(int) = 0.0335]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.6491 and 0.5221
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3924 / 0 / 213
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0344 [3473]
R indices (all data)	R1 = 0.0233, wR2 = 0.0363
Largest diff. peak and hole	0.938 and -0.645 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese02. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3138(1)	4108(1)	2161(1)	13(1)
P(1)	11571(1)	3762(1)	8321(1)	11(1)
O(1)	7852(1)	4530(1)	5720(1)	17(1)
O(2)	11484(1)	3473(1)	9717(1)	16(1)
O(3)	12821(1)	3300(1)	7566(1)	15(1)
O(4)	11902(1)	4832(1)	8146(1)	16(1)
C(1)	4248(2)	4628(1)	3889(1)	12(1)
C(2)	5679(2)	4364(1)	4212(2)	15(1)
C(3)	6444(2)	4738(1)	5330(2)	13(1)
C(4)	8544(2)	3773(1)	5087(2)	17(1)
C(5)	10046(2)	3701(1)	5801(2)	16(1)
C(6)	9970(2)	3501(1)	7284(2)	15(1)
C(7)	14317(2)	3475(1)	8069(2)	18(1)
C(8)	15293(2)	2862(1)	7346(2)	25(1)
C(9)	11401(2)	5519(1)	9062(2)	16(1)
C(10)	12533(2)	6265(1)	9249(2)	24(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heese02.

I(1)-C(1)	2.0993(15)
P(1)-O(2)	1.4783(12)
P(1)-O(3)	1.5787(12)
P(1)-O(4)	1.5901(12)
P(1)-C(6)	1.7924(16)
O(1)-C(3)	1.3672(17)
O(1)-C(4)	1.4414(18)
O(3)-C(7)	1.4620(18)
O(4)-C(9)	1.4558(19)
C(1)-C(2)	1.395(2)
C(1)-C(3)#1	1.395(2)
C(2)-C(3)	1.398(2)
C(2)-H(2)	0.94(2)
C(3)-C(1)#1	1.395(2)
C(4)-C(5)	1.523(2)
C(4)-H(4A)	0.968(19)
C(4)-H(4B)	1.00(2)
C(5)-C(6)	1.532(2)
C(5)-H(5A)	0.96(2)
C(5)-H(5B)	0.95(2)
C(6)-H(6A)	0.96(2)
C(6)-H(6B)	0.97(2)
C(7)-C(8)	1.493(2)
C(7)-H(7A)	1.00(2)
C(7)-H(7B)	0.94(2)
C(8)-H(8A)	0.97(3)
C(8)-H(8B)	0.92(2)
C(8)-H(8C)	0.97(2)
C(9)-C(10)	1.507(2)
C(9)-H(9A)	0.99(2)
C(9)-H(9B)	0.945(18)
C(10)-H(10A)	1.00(2)
C(10)-H(10B)	0.92(3)
C(10)-H(10C)	0.97(2)
O(2)-P(1)-O(3)	115.62(7)
O(2)-P(1)-O(4)	113.90(6)
O(3)-P(1)-O(4)	101.81(6)
O(2)-P(1)-C(6)	113.49(7)
O(3)-P(1)-C(6)	103.44(7)
O(4)-P(1)-C(6)	107.34(7)
C(3)-O(1)-C(4)	118.96(12)
C(7)-O(3)-P(1)	117.86(10)
C(9)-O(4)-P(1)	121.39(10)
C(2)-C(1)-C(3)#1	120.96(13)
C(2)-C(1)-I(1)	119.76(11)
C(3)#1-C(1)-I(1)	119.23(10)
C(1)-C(2)-C(3)	120.04(14)
C(1)-C(2)-H(2)	120.1(13)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8(13)
O(1)-C(3)-C(1)#1	116.64(13)
O(1)-C(3)-C(2)	124.36(14)
C(1)#1-C(3)-C(2)	119.00(13)
O(1)-C(4)-C(5)	105.19(12)
O(1)-C(4)-H(4A)	110.2(11)
C(5)-C(4)-H(4A)	113.4(11)
O(1)-C(4)-H(4B)	110.1(11)
C(5)-C(4)-H(4B)	111.2(11)
H(4A)-C(4)-H(4B)	106.8(16)
C(4)-C(5)-C(6)	111.82(13)
C(4)-C(5)-H(5A)	108.8(13)
C(6)-C(5)-H(5A)	111.7(13)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.2(12)

C(6)-C(5)-H(5B)	109.1(12)
H(5A)-C(5)-H(5B)	106.0(17)
C(5)-C(6)-P(1)	115.94(11)
C(5)-C(6)-H(6A)	111.2(12)
P(1)-C(6)-H(6A)	108.2(12)
C(5)-C(6)-H(6B)	111.0(13)
P(1)-C(6)-H(6B)	103.0(14)
H(6A)-C(6)-H(6B)	106.8(18)
O(3)-C(7)-C(8)	108.54(14)
O(3)-C(7)-H(7A)	107.9(11)
C(8)-C(7)-H(7A)	111.3(12)
O(3)-C(7)-H(7B)	108.0(14)
C(8)-C(7)-H(7B)	111.7(14)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.2(18)
C(7)-C(8)-H(8A)	108.9(15)
C(7)-C(8)-H(8B)	111.5(14)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108(2)
C(7)-C(8)-H(8C)	110.4(14)
H(8A)-C(8)-H(8C)	110(2)
H(8B)-C(8)-H(8C)	108.4(19)
O(4)-C(9)-C(10)	108.60(13)
O(4)-C(9)-H(9A)	108.3(12)
C(10)-C(9)-H(9A)	113.0(11)
O(4)-C(9)-H(9B)	109.6(11)
C(10)-C(9)-H(9B)	111.3(11)
H(9A)-C(9)-H(9B)	106.1(16)
C(9)-C(10)-H(10A)	111.9(13)
C(9)-C(10)-H(10B)	109.8(15)
H(10A)-C(10)-H(10B)	104(2)
C(9)-C(10)-H(10C)	109.9(14)
H(10A)-C(10)-H(10C)	111.0(19)
H(10B)-C(10)-H(10C)	111(2)

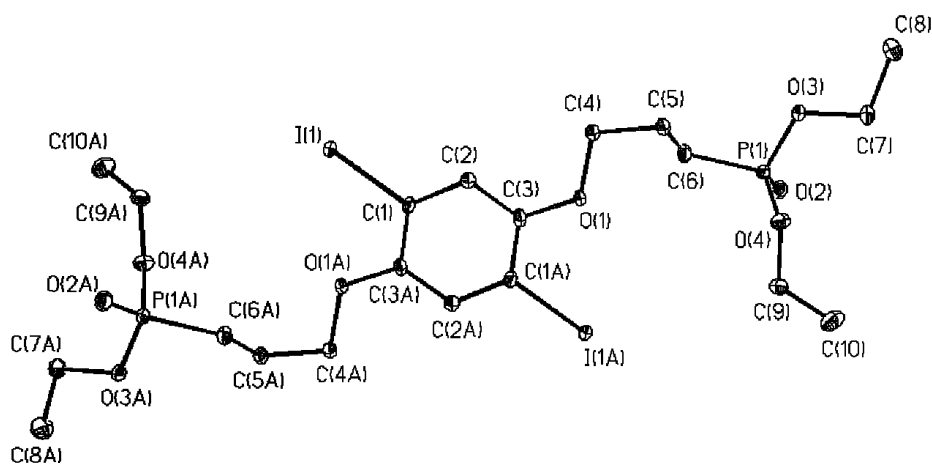
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese02.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	11(1)	15(1)	14(1)	-4(1)	-4(1)	1(1)
P(1)	10(1)	11(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
O(1)	10(1)	20(1)	20(1)	-8(1)	-6(1)	5(1)
O(2)	18(1)	16(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
O(3)	10(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-3(1)	1(1)
O(4)	18(1)	13(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	12(1)	13(1)	11(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
C(2)	12(1)	17(1)	14(1)	-4(1)	-2(1)	3(1)
C(3)	9(1)	15(1)	13(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
C(4)	12(1)	20(1)	16(1)	-7(1)	-4(1)	5(1)
C(5)	11(1)	20(1)	15(1)	-5(1)	-2(1)	4(1)
C(6)	11(1)	16(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(7)	11(1)	19(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
C(8)	14(1)	29(1)	32(1)	-5(1)	4(1)	1(1)
C(9)	16(1)	13(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(10)	26(1)	18(1)	27(1)	-5(1)	0(1)	-6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for heese02.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6140(20)	3952(15)	3660(20)	26(5)
H(4A)	7970(20)	3216(13)	5144(19)	14(5)
H(4B)	8610(20)	3907(13)	4120(20)	16(5)
H(5A)	10590(20)	3236(15)	5370(20)	26(5)
H(5B)	10550(20)	4262(14)	5699(19)	17(5)
H(6A)	9710(20)	2865(15)	7430(20)	22(5)
H(6B)	9240(20)	3876(16)	7660(20)	29(6)
H(7A)	14390(20)	3341(14)	9050(20)	21(5)
H(7B)	14520(20)	4105(16)	7930(20)	29(6)
H(8A)	15100(30)	2227(18)	7570(20)	43(7)
H(8B)	15130(20)	2922(16)	6440(20)	31(6)
H(8C)	16290(30)	3013(16)	7580(20)	36(6)
H(9A)	10450(20)	5755(13)	8700(20)	19(5)
H(9B)	11232(19)	5232(12)	9877(18)	9(4)
H(10A)	12730(20)	6564(16)	8390(20)	31(6)
H(10B)	13410(30)	6006(17)	9540(20)	39(7)
H(10C)	12230(20)	6720(17)	9880(20)	35(6)



Größenausschlusschromatogramme

Polystyrene

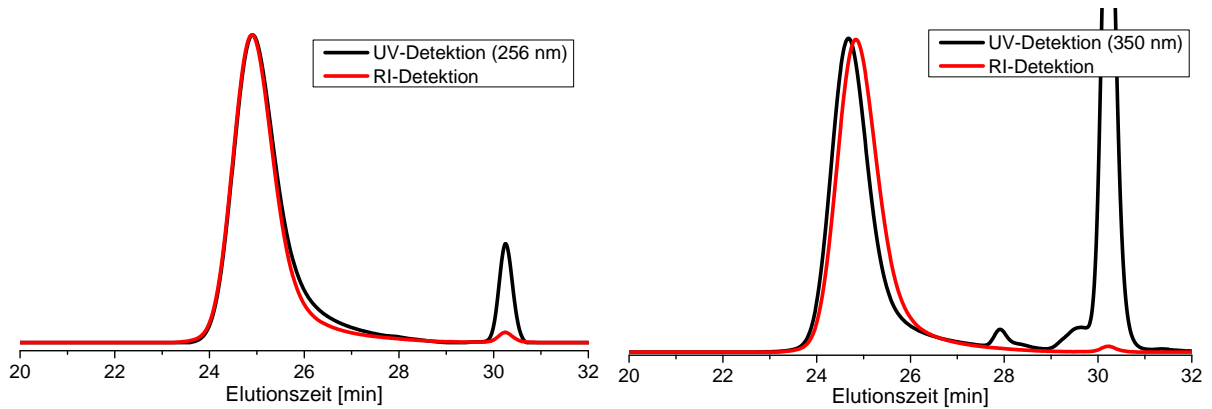


Abbildung 8.1: GPC mit UV-Detektion bei 256 nm von einer Probe aus der Darstellung des Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymers **42a**.

Abbildung 8.2: GPC mit UV-Detektion bei 350 nm von einer Probe aus der Darstellung des Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymers **42a**.

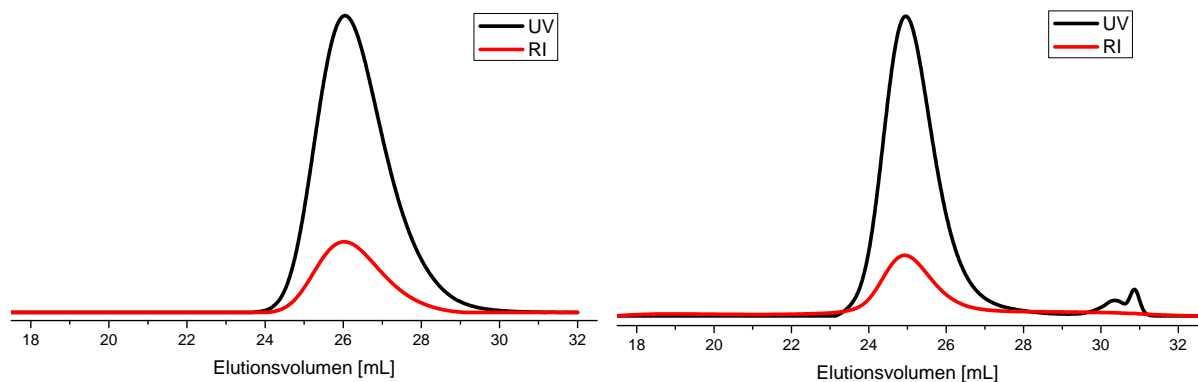


Abbildung 8.3: SEC of chloromethyl functionalized polystyrene **9a**.

Abbildung 8.4: SEC of rod-coil block copolymer **10_{1a}**.

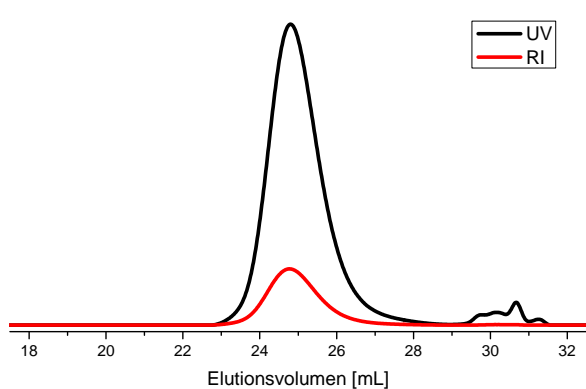


Abbildung 8.5: SEC of alkyne **11_{1a}**.

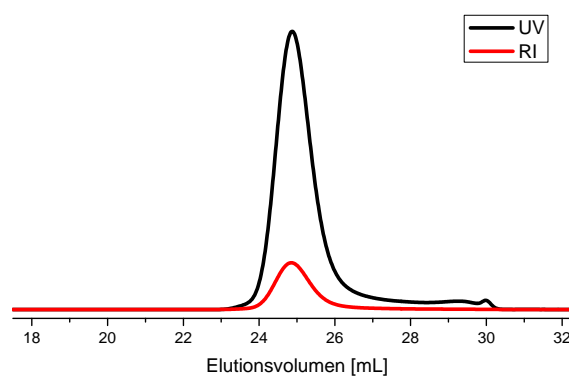


Abbildung 8.6: SEC of rod-coil block copolymer **10_{2a}**.

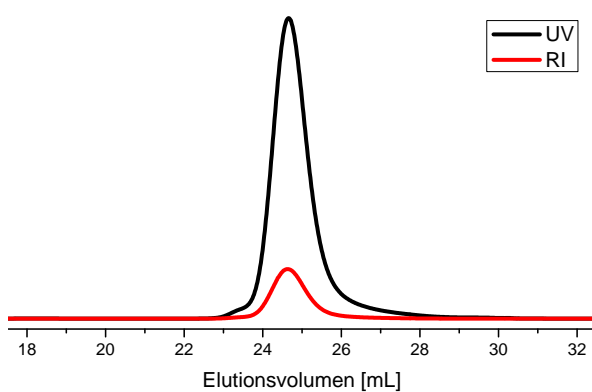


Abbildung 8.7: SEC of alkyne **11_{2a}**.

***Tert*-butylester functionalized copolymers**

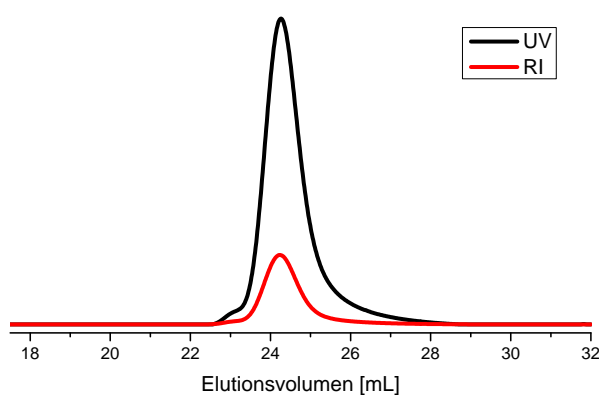


Abbildung 8.8: SEC of *tert*-butylester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety **9b(10 %)**.

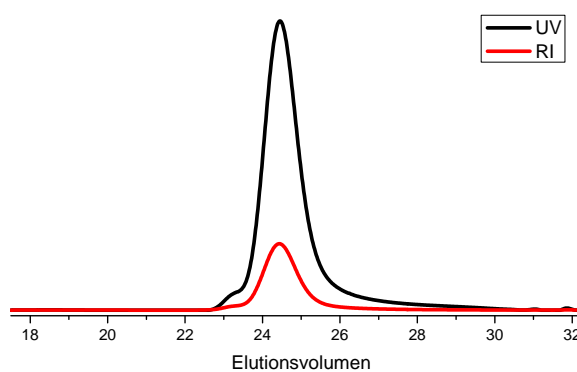


Abbildung 8.9: SEC of *tert*-butylester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety **9b(20 %)**.

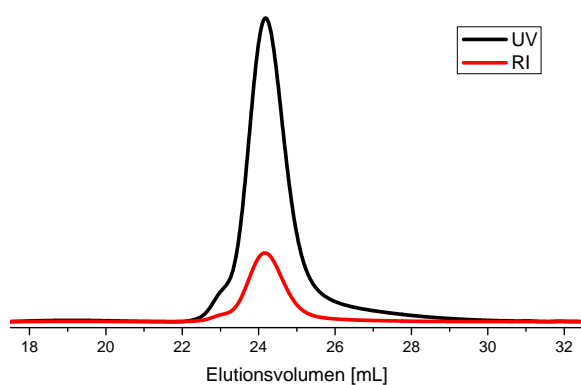


Abbildung 8.10: SEC of *tert*-butylester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety **9b**(30 %).

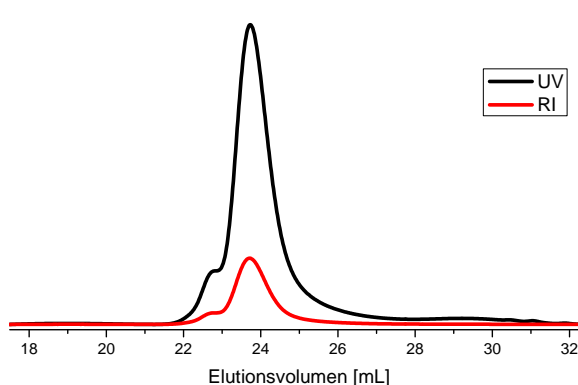


Abbildung 8.11: SEC of *tert*-butylester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety **9b**(40 %).

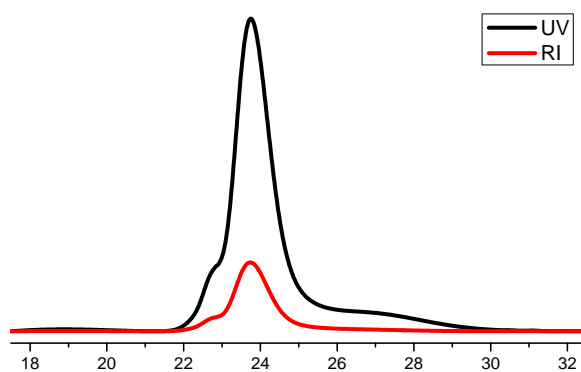


Abbildung 8.12: SEC of *tert*-butylester functionalized copolymer with benzyl chloride moiety **9b**(50 %).

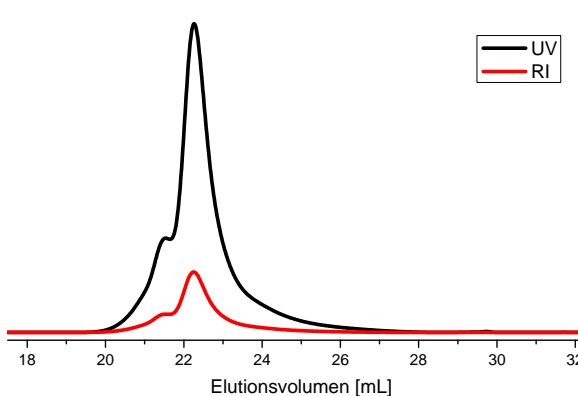


Abbildung 8.13: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b**(20 %).

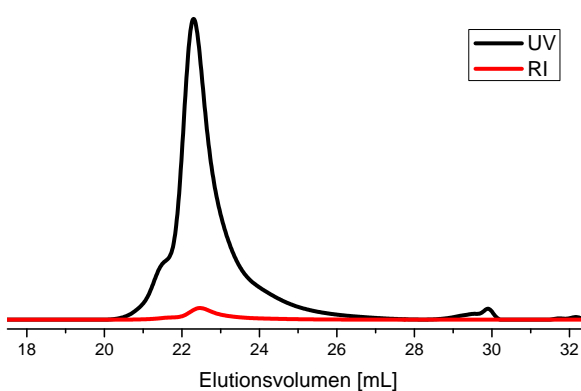


Abbildung 8.14: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b**(20 %).

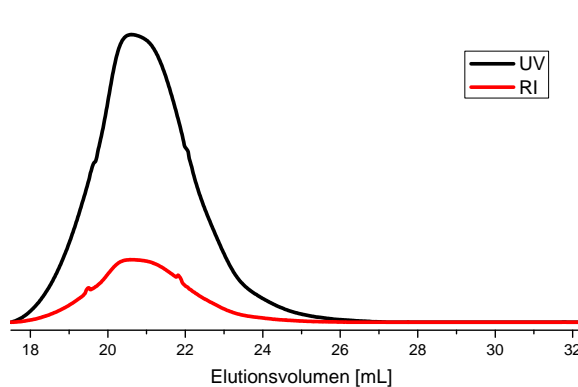


Abbildung 8.15: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b**(20 %).

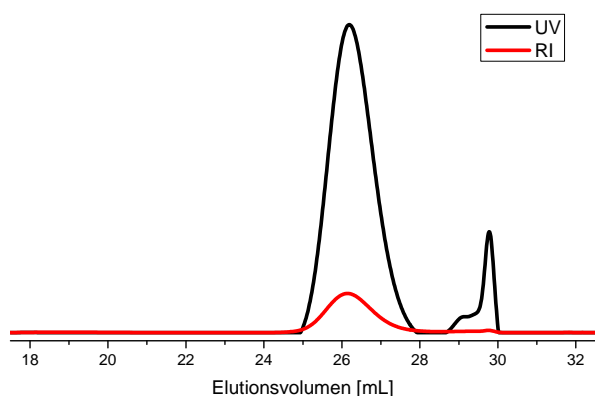


Abbildung 8.16: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b(20 %)** - 4h.

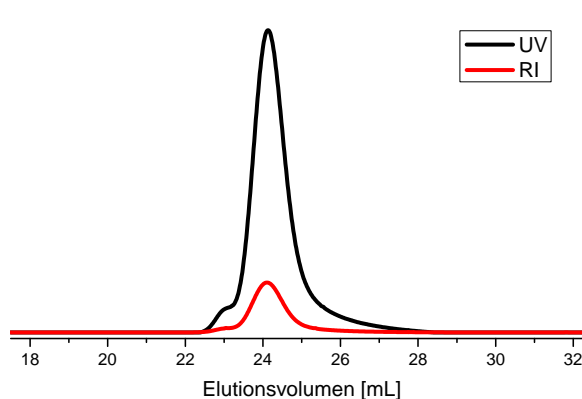


Abbildung 8.17: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b(20 %)** - 12h.

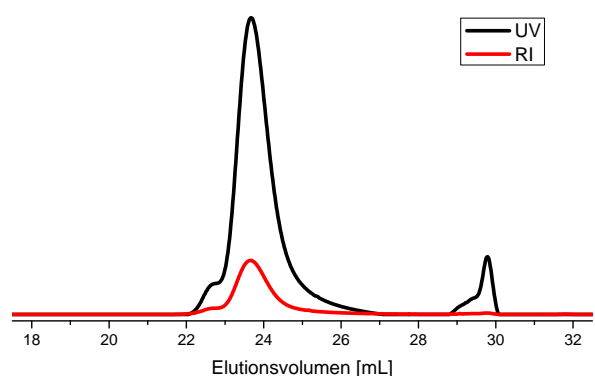


Abbildung 8.18: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b(20 %)** - 24 h.

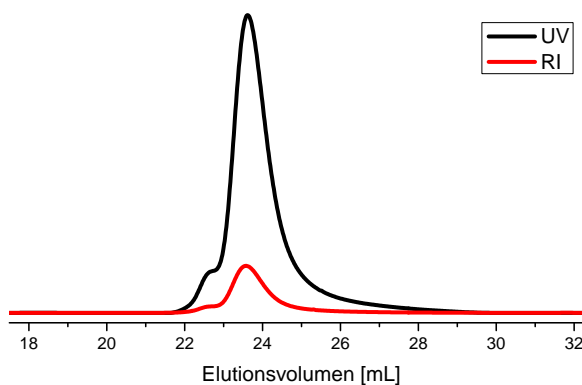


Abbildung 8.19: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₂b(20 %)** - 48 h.

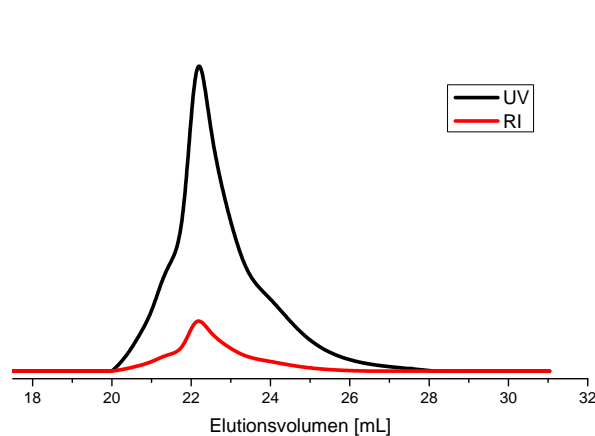


Abbildung 8.20: SEC of alkyne **11₂b(20 %)**.

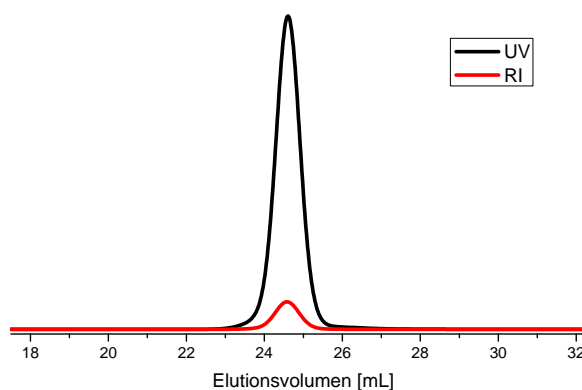


Abbildung 8.21: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₂b(20 %)**.

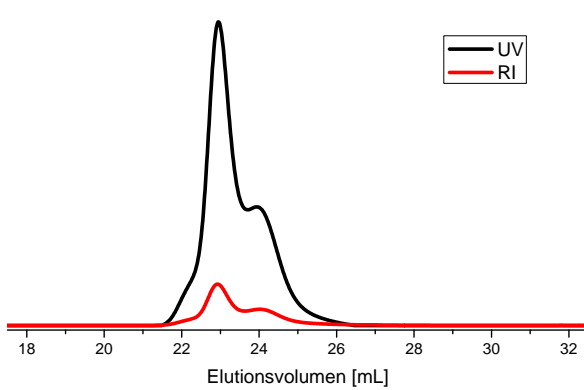


Abbildung 8.22: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₂b(20%)**.

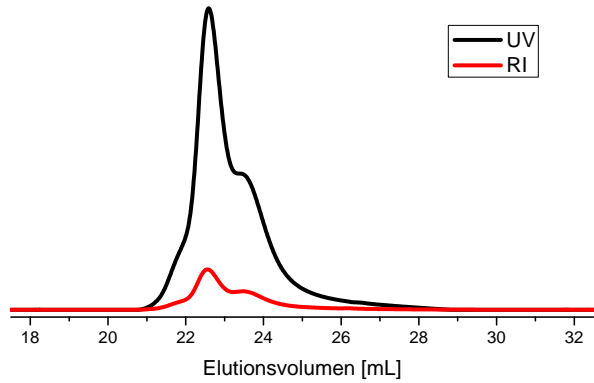


Abbildung 8.23: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₂b(20%)**.

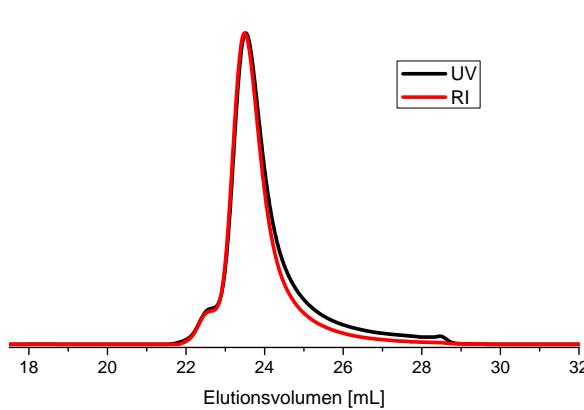


Abbildung 8.24: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₄b(10%)**.

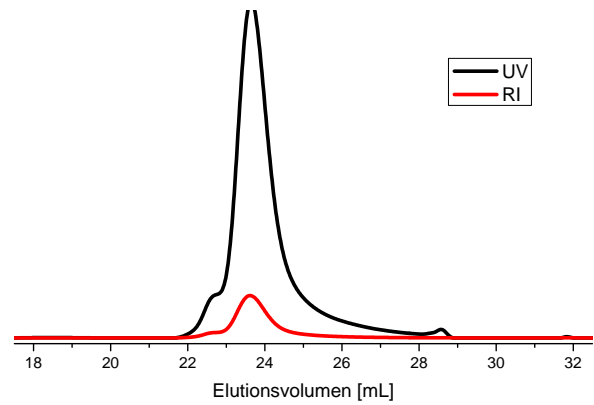


Abbildung 8.25: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₄b(20%)**.

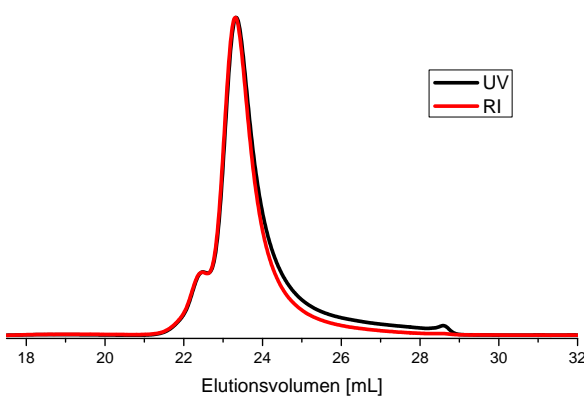


Abbildung 8.26: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₄b(30%)**.

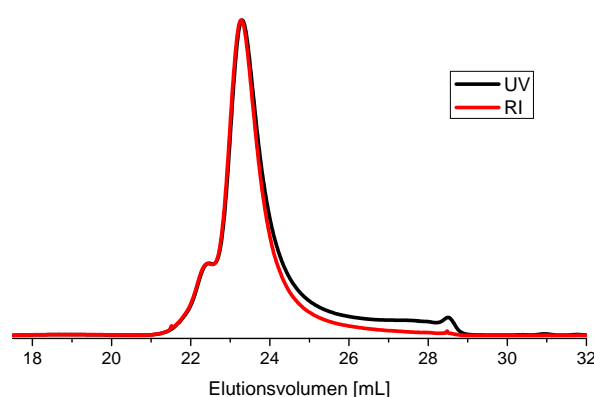


Abbildung 8.27: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₄b(40%)**.

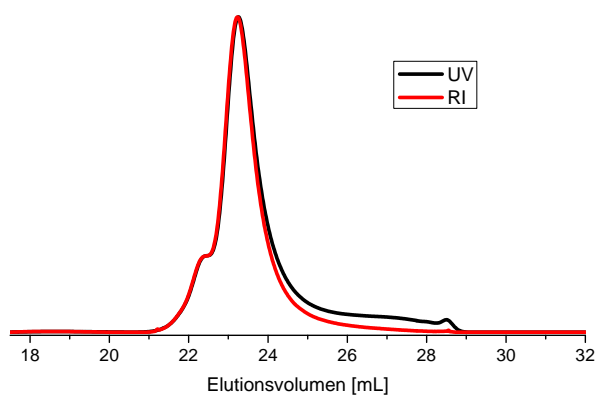


Abbildung 8.28: SEC of *tert*-butylester functionalized rod-coil block copolymer **10₄b(50%)**.

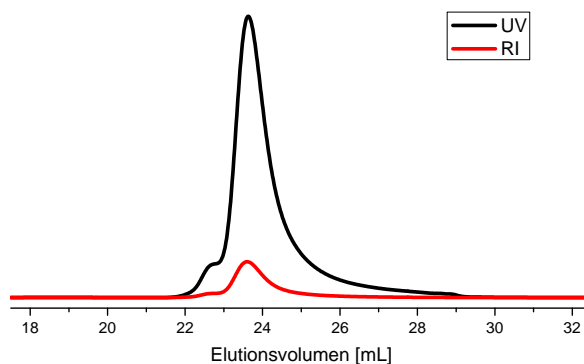


Abbildung 8.29: SEC of alkyne **11₄b(10%)**.

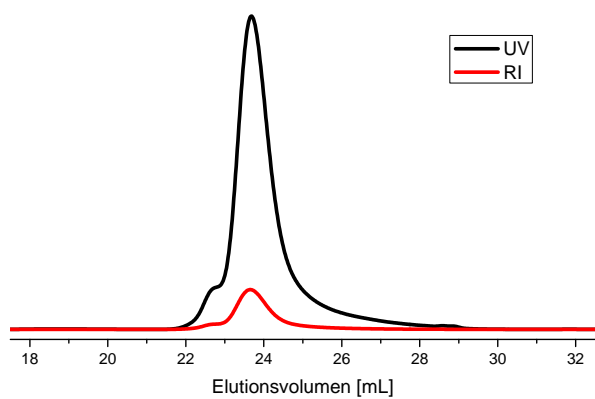


Abbildung 8.30: SEC of alkyne **11₄b(20%)**.

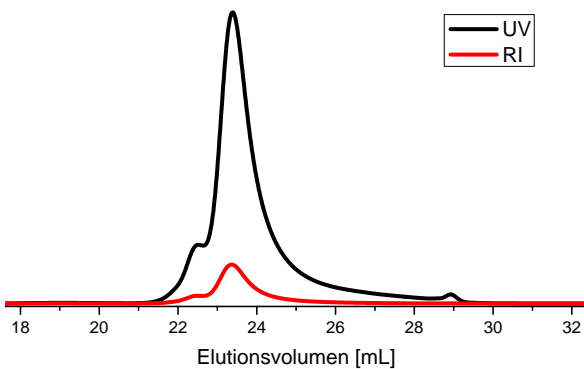


Abbildung 8.31: SEC of alkyne **11₄b(30%)**.

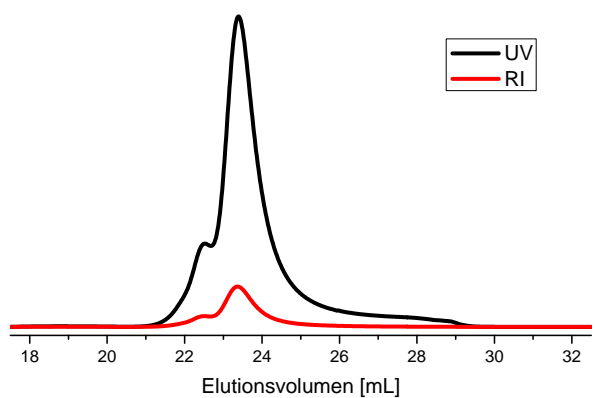


Abbildung 8.32: SEC of alkyne **11₄b(40%)**.

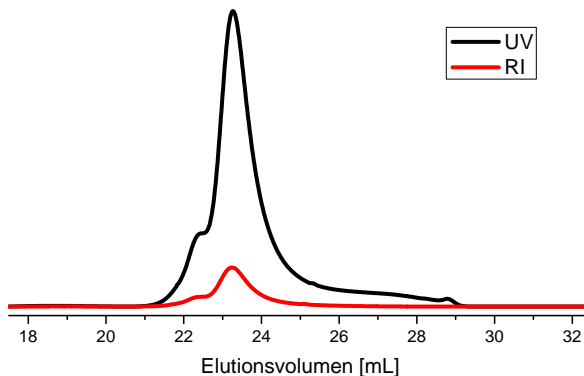


Abbildung 8.33: SEC of alkyne **11₄b(50%)**.

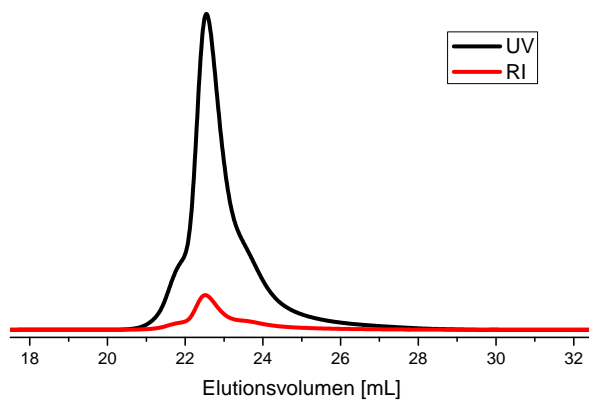


Abbildung 8.34: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₄b(10 %)**.

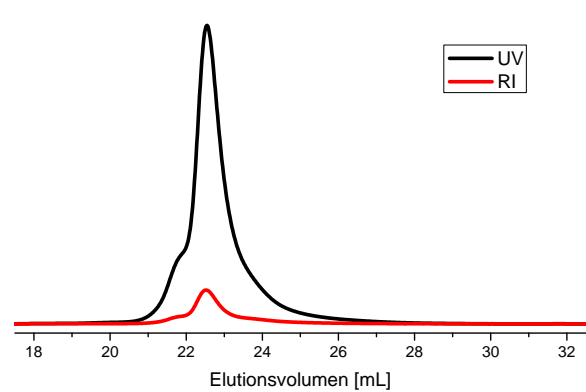


Abbildung 8.35: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₄b(20 %)**.

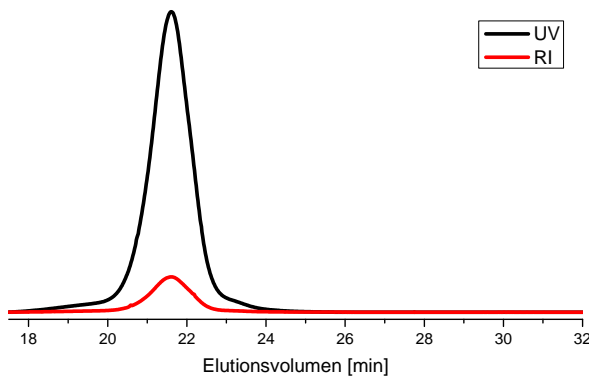


Abbildung 8.36: SEC of *tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₄b(30 %)**.

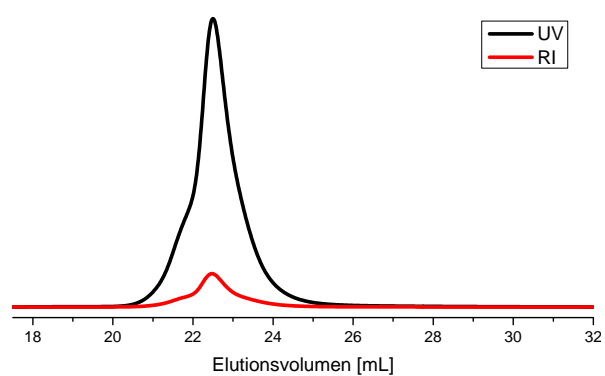


Abbildung 8.37: SEC of *Tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₄b(40 %)**.

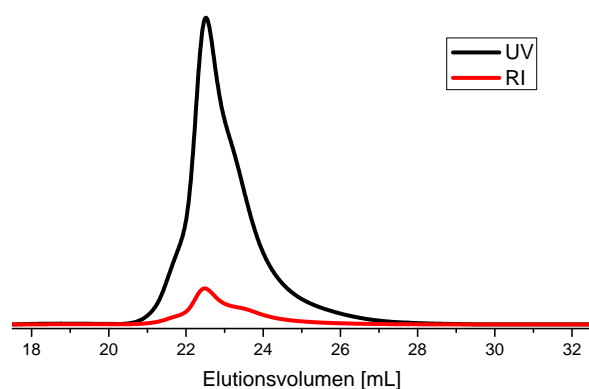


Abbildung 8.38: SEC of *Tert*-butylester functionalized coil-rod-coil block copolymer **12₄b(50 %)**.

Benzyl chloride functionalized copolymers

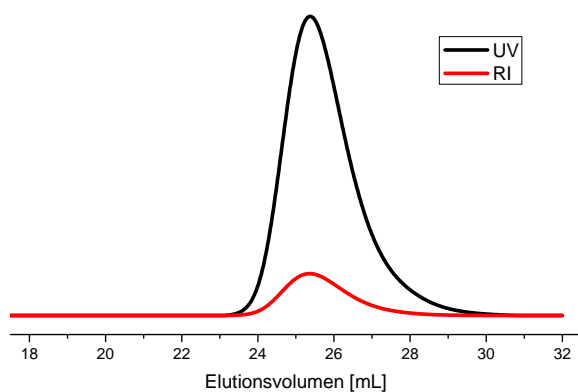


Abbildung 8.39: SEC of benzyl chloride functionalized copolymer **9c(20 %)**.

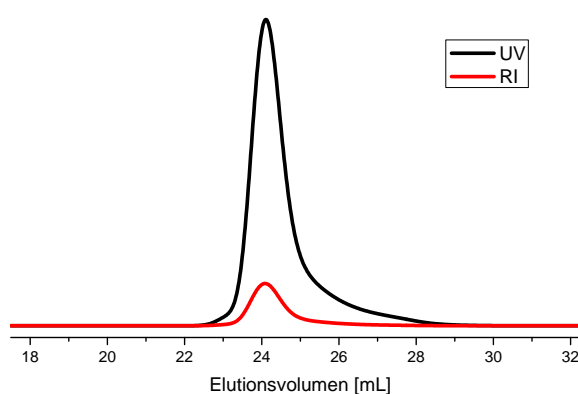


Abbildung 8.40: SEC of benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer **10₁c(10 %)**.

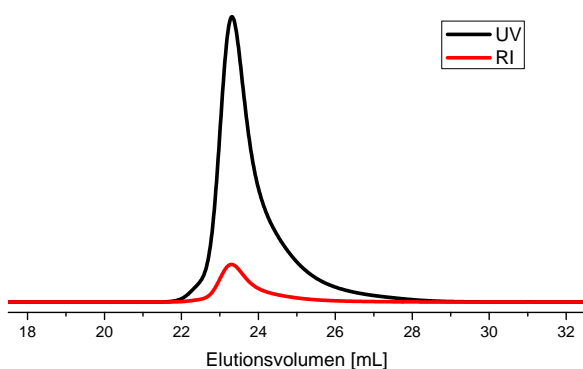


Abbildung 8.41: SEC of benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer **10₁c(20 %)**.

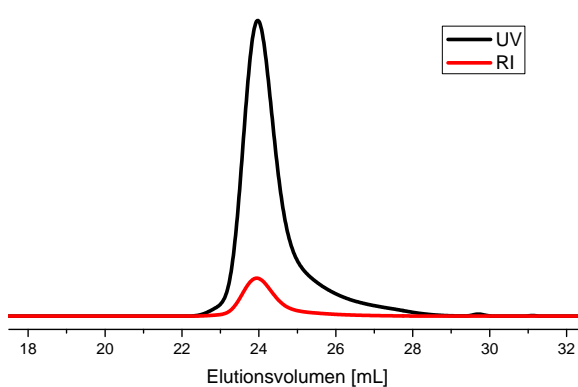


Abbildung 8.42: SEC of alkyne **11₁c(10 %)**.

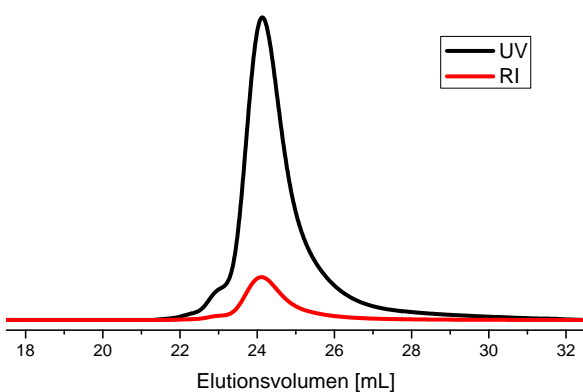


Abbildung 8.43: SEC of tried synthesis of coil-rod-coil block copolymer with benzyl chloride functionalized repeating units **12₁c(10 %)**.

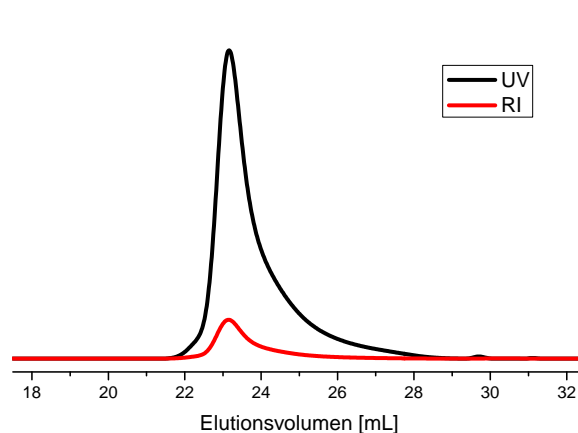


Abbildung 8.44: SEC of alkyne **11₁c(20 %)**.

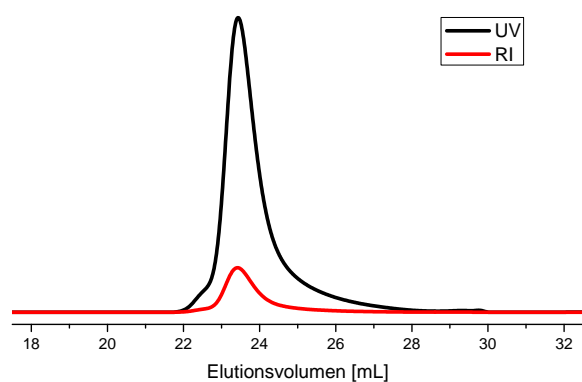


Abbildung 8.45: SEC of alkyne **10_{2c}(10 %)**.

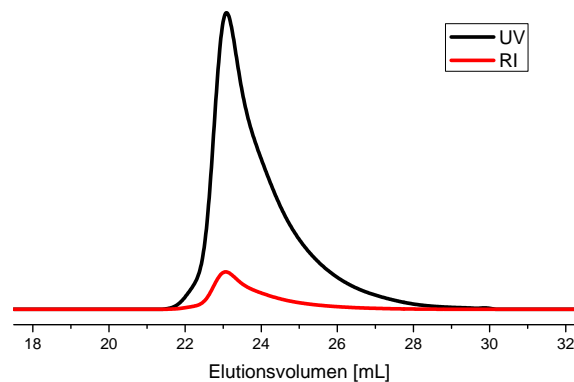


Abbildung 8.46: SEC of benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer **10_{2c}(20 %)**.

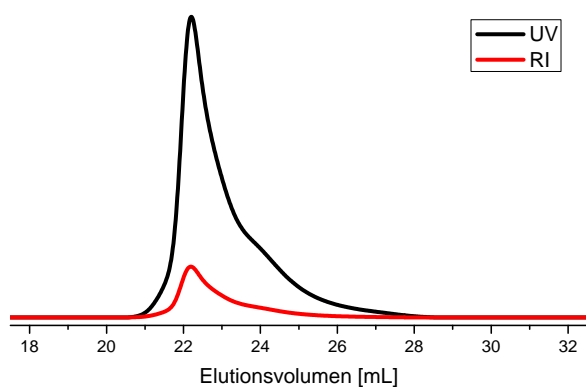


Abbildung 8.47: SEC of benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer **10_{2c}(10 %)**.

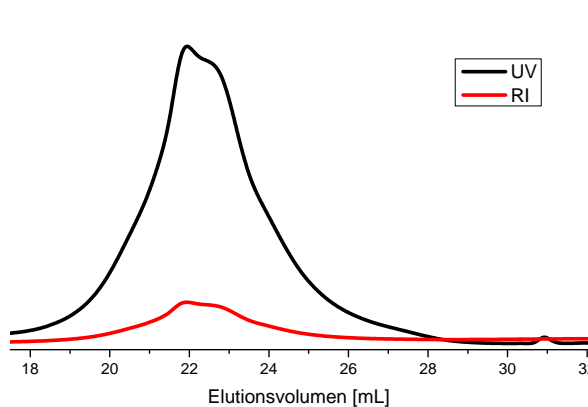


Abbildung 8.48: SEC of alkyne **11_{2c}(20 %)**.

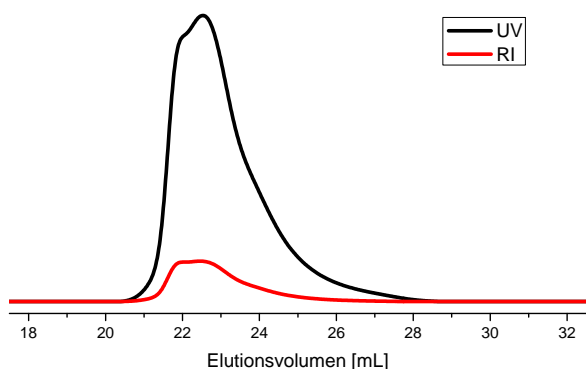


Abbildung 8.49: SEC of benzyl chloride functionalized rod-coil block copolymer **10_{2c}(20 %)**.

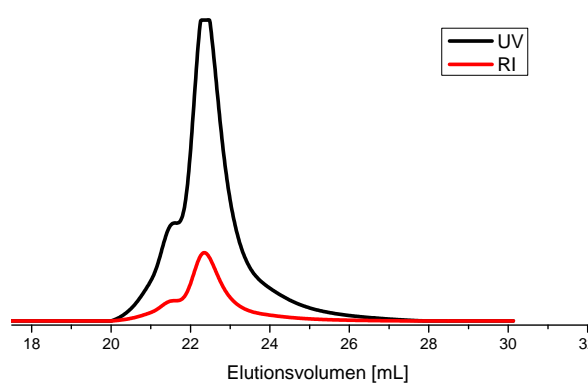


Abbildung 8.50: SEC of alkyne **11_{2c}(20 %)**.

Pyridine functionalized copolymers

For SEC analysis THF with 5 vol% NEt_3 was added to the SEC sample and was used as mobile phase. With increasing amount of functionalized repeating units a tailing occur. Without NEt_3 a massive tailing occurred.

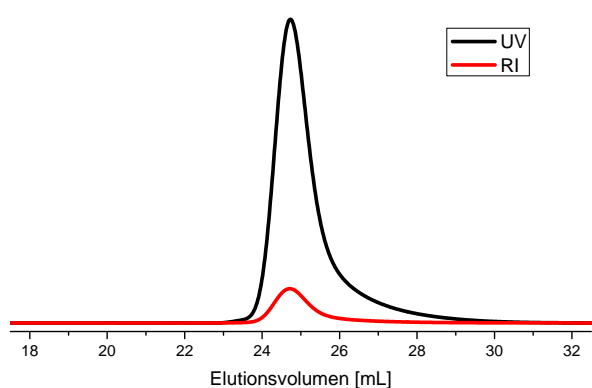


Abbildung 8.51: SEC of pyridine functionalized copolymer **21d(10 %)**.

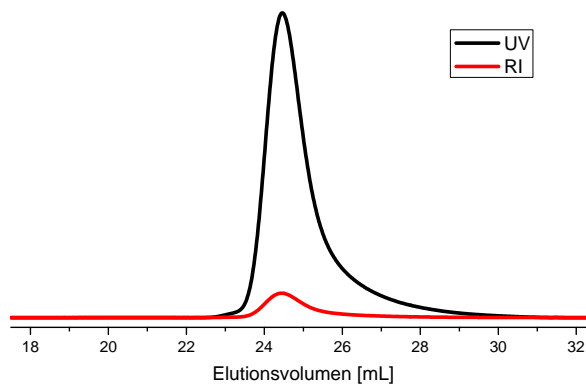


Abbildung 8.52: SEC of pyridine functionalized copolymer **21d(20 %)**.

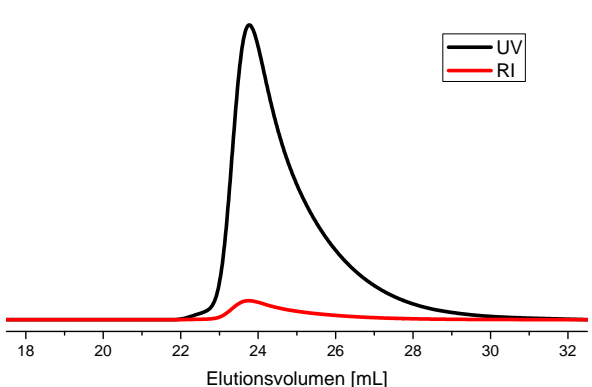


Abbildung 8.53: SEC of pyridine functionalized copolymer **21d(30 %)**.

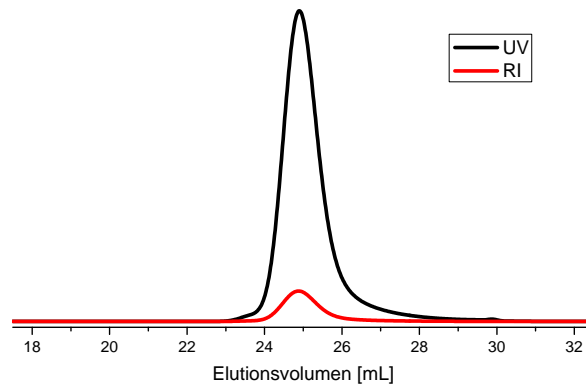


Abbildung 8.54: SEC of pyridine functionalized rod-coil block copolymer **10₂d(10 %)**.

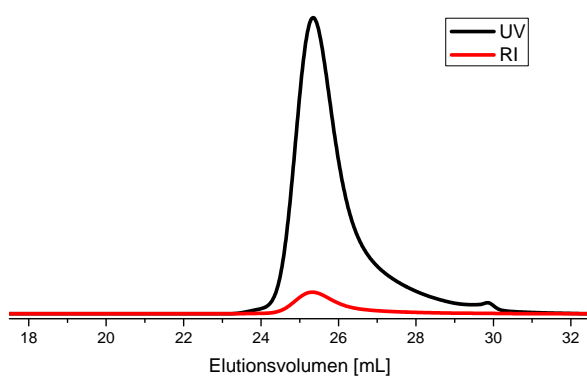


Abbildung 8.55: SEC of pyridine functionalized rod-coil block copolymer **10₂d(20%)**.

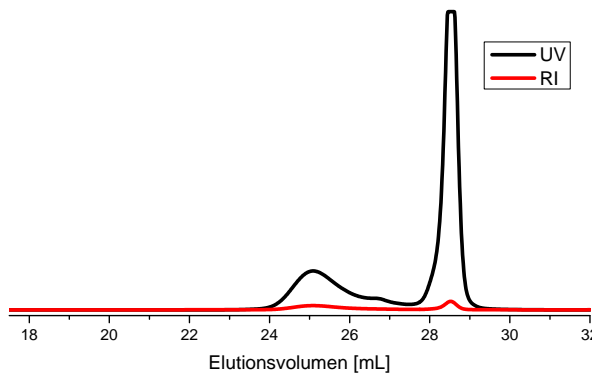


Abbildung 8.56: SEC of pyridine functionalized rod-coil block copolymer **10₄d(10%)**.

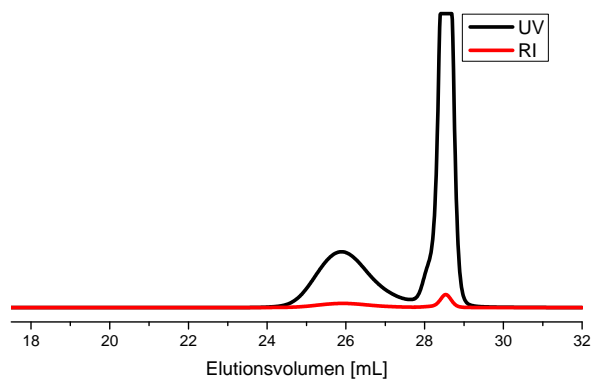


Abbildung 8.57: SEC of pyridine functionalized rod-coil block copolymer **10₄d(20%)**.

Amine functionalized copolymers

For SEC analysis THF with 5 vol% NEt_3 was added to the SEC sample and was used as mobile phase. Without NEt_3 a massive tailing occurred.

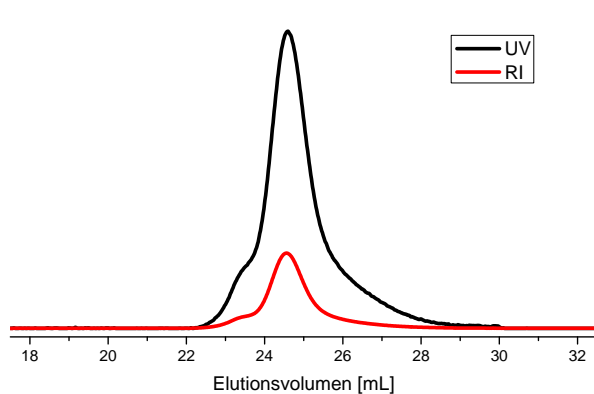


Abbildung 8.58: SEC of amine functionalized rod-coil block copolymer $10_2e(10\%)$.

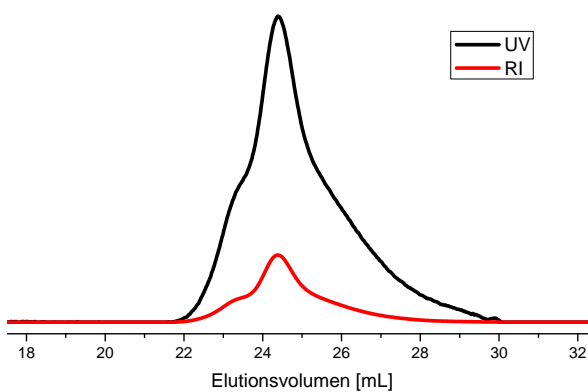


Abbildung 8.59: SEC of amine functionalized rod-coil block copolymer $10_2e(20\%)$.

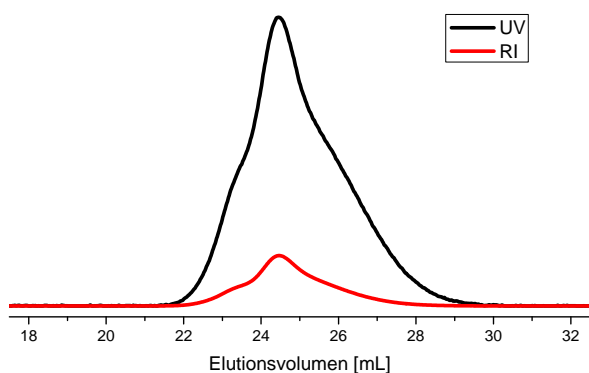


Abbildung 8.60: SEC of amine functionalized rod-coil block copolymer $10_2e(30\%)$.

Sulfonic acid sodium salt functionalized copolymers

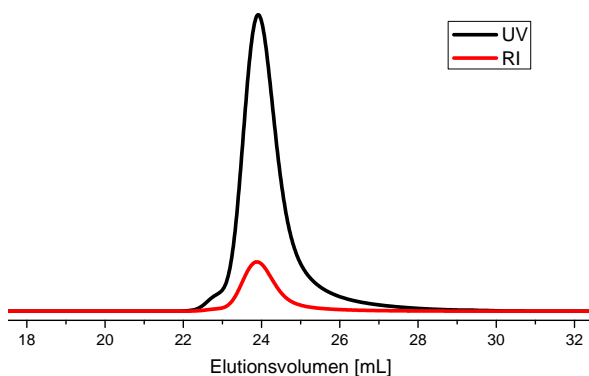


Abbildung 8.61: SEC of Sulfonic acid salt functionalized rod-coil block copolymer $10_2f(10\%)$.

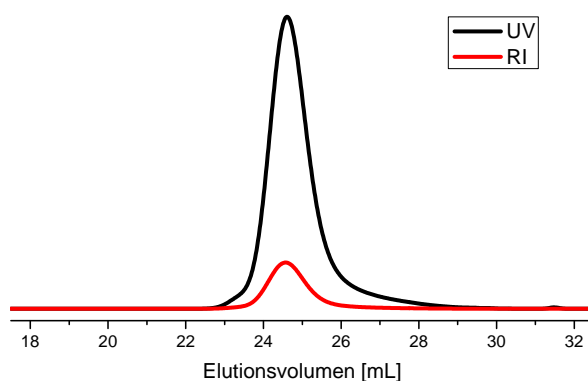


Abbildung 8.62: SEC of sulfonic acid salt functionalized rod-coil block copolymer $10_2f(20\%)$.

Phosphor labeled and *tert*-butylester functionalized copolymers

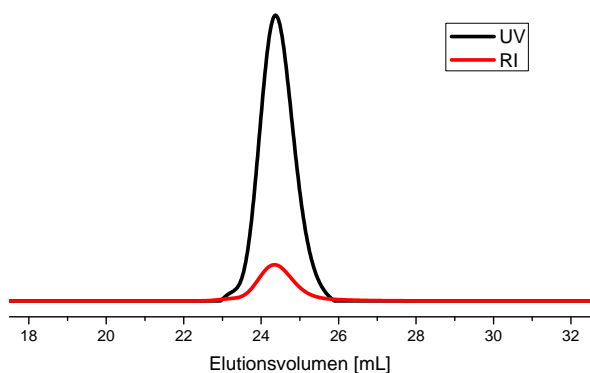


Abbildung 8.63: SEC of phosphor labeled rod-coil block copolymer **29₂b(20%)**.

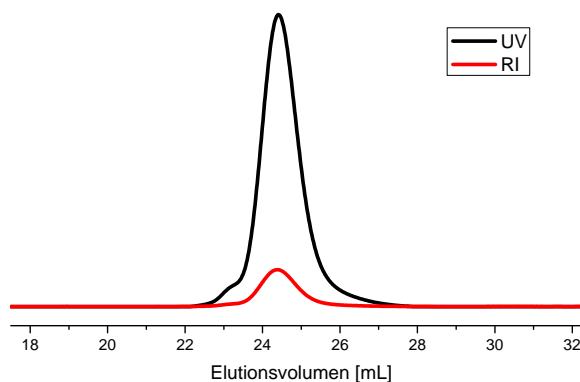


Abbildung 8.64: SEC of alkyne **30₂b(20%)**.

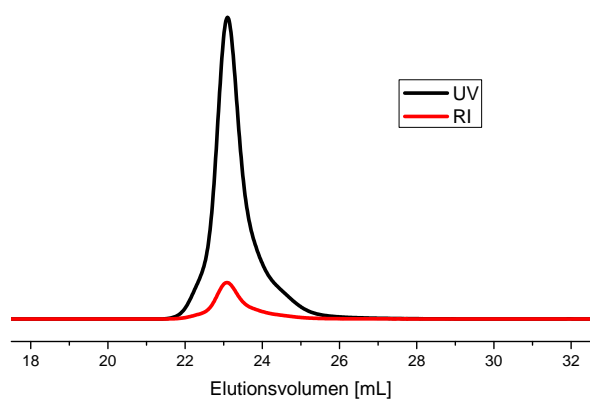


Abbildung 8.65: SEC of phosphor labeled coil-rod-coil block copolymer **31₂b(20%)**.

Tricoil- and coil-rod-coil block copolymers through substitution

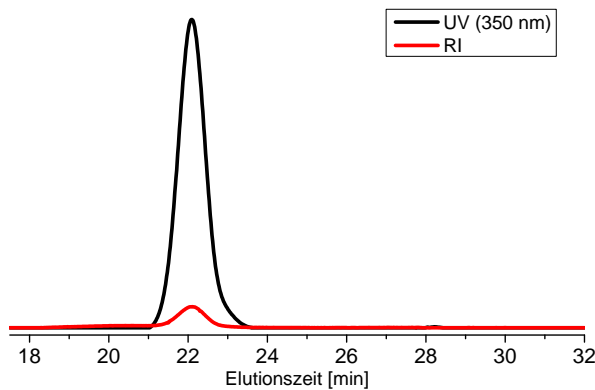


Abbildung 8.66: SEC of tricoil block copolymer 46b(20 %).

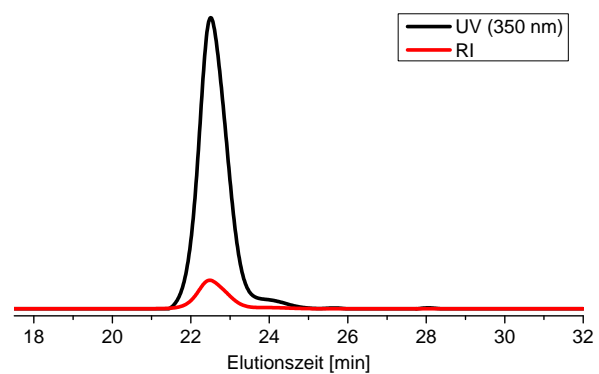


Abbildung 8.67: SEC of tricoil block copolymer 46b(30 %).

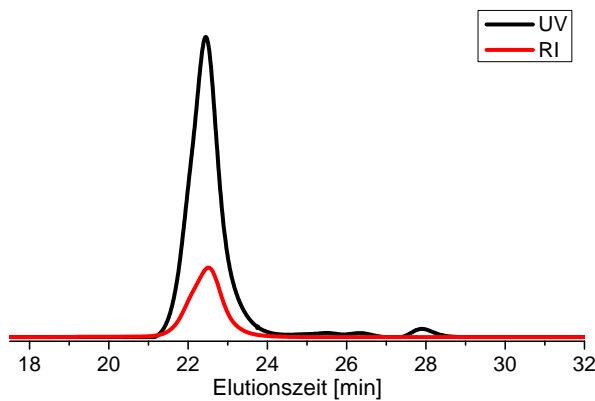


Abbildung 8.68: SEC of tricoil block copolymer 46b(40 %).

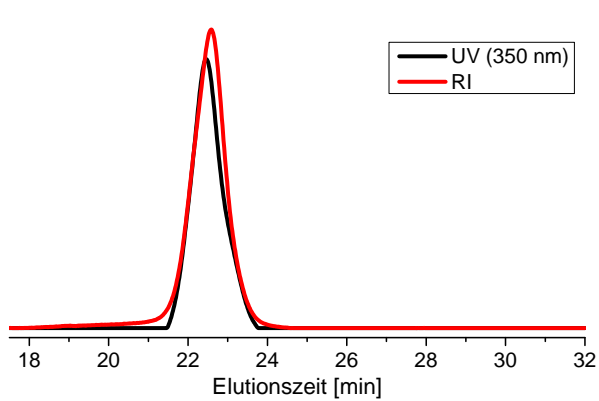


Abbildung 8.69: SEC of tricoil block copolymer 46b(50 %).

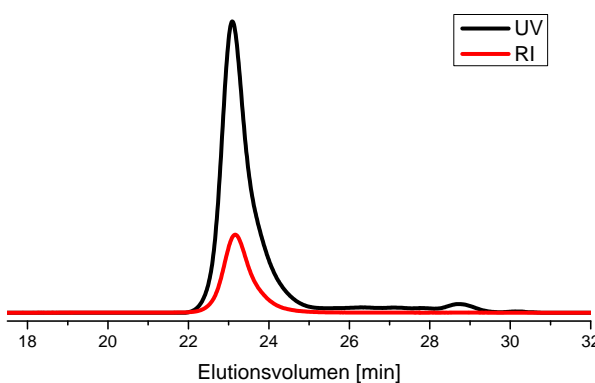


Abbildung 8.70: SEC of coil-rod-coil block copolymer 49b(20 %).

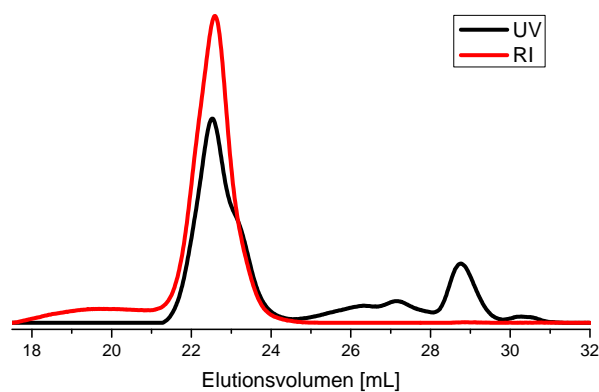


Abbildung 8.71: SEC of coil-rod-coil block copolymer 49b(50 %).