

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

Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren  
und  
Synthese “haariger” MOFs

vorgelegt von  
Luisa Brokmann

Bielefeld 2014

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von  
**Frau Prof. Dr. Adelheid Godt**  
im Zeitraum Februar 2011 bis Dezember 2014  
an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

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



# 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, sind 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 den technischen Angestellten Miriam Hülsmann und Birte Brosent sowie auf Arbeiten von Ingo Heesemann und Christian Wölke (Masterarbeit) zurück, welche im Rahmen ihrer eigenen Arbeiten synthetisiert wurden. Einige, der unter meiner Anleitung entstandenen Ergebnisse der Forschungspraktika von Christian Wölke und Markus Wiesemann flossen in diese Arbeit ein und sind an entsprechender Stelle kenntlich gemacht. Die Berechnungen der Projektionsdurchmesser wurden von Henrik Hintz durchgeführt.

Datum, Unterschrift



## **Für meine Eltern**

Gute Freunde sind wie Sterne.  
Du kannst sie nicht immer sehen,  
aber sie sind immer für dich da!

(Antoine de Saint-Exupery)



## Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Frau Prof. Dr. A. Godt für die Bereitstellung der interessanten Themen und die stetige Diskussionsbereitschaft während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. T. Hellweg danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Der Arbeitsgruppe OCII danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft. Besonders hervorheben möchte ich dabei Miriam Hülsmann, die mir im Laufe der Zeit zu einer guten Freundin geworden ist und mir nicht nur im Labor sondern auf dem Floorball-Feld zur Seite steht und immer für mich da ist.

Des Weiteren danke ich Marco Tietz für die "schrecklich" lustige und schöne Labor-Nachbarschaft und die Gespräche über Chemie, Kaninchen, Kinder-Lieder und die Welt.

Ingo Heesemann möchte ich für die angenehme Bürogesellschaft, die unzähligen Diskussionen und Gespräche über wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Themen und die vielen Tees, die wir zusammen getrunken haben, danken.

Mian Qi danke ich für sein unglaubliches Fachwissen in allen Synthese- und Analytikfragen sowie die kulinarischen Ausfüge in Form von Peking-Enten, Mond-Kuchen und chinesischen Süßigkeiten.

Bei Birte Brosent bedanke ich mich für das "Kochen" von Linkern und Linker-Bausteinen sowie die schöne Zeit, die wir zusammen im Labor verbracht haben.

Mein Dank geht auch an Tobias von Zons, der im letzten Jahr gemeinsam mit mir den Kampf gegen die Mysterien der Nitriloxid-Click-Reaktion an MOFs aufgenommen hat und gerade auf dem besten Weg ist, ihn zu gewinnen.

Bei Henrik Hintz möchte ich mich für die Hilfe mit den Plots der PXRD-Spektren und die geduldige Beantwortung meiner Fragen zu Origin bedanken.

Julia Wegner und Thomas Preuße möchte ich an dieser Stelle für die Gespräche auch über nicht-chemische Themen danken.

Markus Wiesemann und Christian Wölke danke ich für die Unterstützung meiner Projekte im Rahmen eines Forschungspraktikums.

Den ehemaligen Arbeitsgruppen-Mitgliedern Barbara Dettlaff, Christian Schmidt, Pascal Roy, Serpil Karacor und Sandhya Gandra möchte ich für die Unterstützung während des Studiums bzw. in den Anfängen meiner Promotionsarbeit danken.



Ferner danke ich Herrn Peter Mester und Herrn Gerd Lipinski für die schnelle und zuverlässige Aufnahme von NMR-Spektren sowie der Massen-Abteilung für die Messung der Massenspektren.

Mein Dank betrifft auch unsere Kooperationspartner – Stefan Wuttke und Erika Mühlbauer von der LMU-München – für das außerordentlich freundliche Klima innerhalb des Projektes und die anregenden Treffen und Diskussionen. Erika Mühlbauer möchte ich zudem für die erhaltenen MOF-Materialien und die angefertigten PXRDs meinen Dank aussprechen. Auch Jann Lippke von der Leibniz Universität Hannover danke ich für die Synthese der PIZOFs und die Messungen der PXRDs.

Frank Lüdel danke ich für die interessante Messzeit am Helmholtz-Zentrum in Berlin, um die Neutronenstreuungsexperimente durchzuführen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die in meinem Leben unentbehrlich sind. Ohne euch hätte ich das alles nicht geschafft.

Ein großes “Danke” gilt meinen Freunden, insbesondere Tanja Bußmann, Nicole und Janine Janowitz, die immer da sind, wenn man sie braucht, egal wo sie gerade sind. Danke auch an Bianca Osswald für die spontanen Schoko-Infusionen in Form von heißem Kakao und die schönen Ausflüge.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben, für ihre Rücksicht, den Rückhalt und das Verständnis, das sie mir entgegenbringen.

## Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	13
1. Kontrollierte radikalische Polymerisation.....	14
2. Selbstorganisation von Rod-Coil-Blockcopolymeren.....	16
3. Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren – Synthese und Strukturaufklärung.....	20
3.1 Synthese von OPPEs für das Rod-Segment.....	22
3.2 Stäbchenförmige NMP-Initiatoren .....	26
3.2.1 Wahl der Polymerisationsmethode.....	26
3.2.2 Vorarbeiten und Wahl der Initiator-Struktur.....	28
3.2.3 Synthese der stäbchenförmigen Initiatoren.....	32
3.3 Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren.....	44
3.3.1 Synthese der Rod-Coil-Blockcopolymeren.....	45
3.3.2 Synthese der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren.....	55
3.3.3 Synthese eines Modells für Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren.....	60
4. Synthese haariger MOFs und andere postsynthetische Modifikationen.....	63
4.1 Synthese haariger MOFs – Chemie zum Haare raufen.....	64
4.1.1 Funktionalisierung eines UiO-68-Linkers und Synthese eines PIZOF-Linkers .....	66
4.1.2 Synthese Initiator-funktionalisierter MIL-101(Al)-NH <sub>2</sub> und UiO-66- NH <sub>2</sub> .....	71
4.1.2.1 Anbringen eines ATRP-Initiators.....	76
4.1.2.2 Anbringen eines NMP-Initiators.....	77
4.1.2.3 Anbringen eines Photoiniferters.....	83
4.1.3 Haarige MOFs.....	85
4.1.3.1 Synthese haariger MOFs durch NMP.....	86
4.1.3.2 Synthese haariger MOFs durch Photoiniferter-basierte Polymerisation.....	90
4.2 Liganden-Austausch am MIL-101(Al)-NH <sub>2</sub> und MIL-101(Cr).....	97
4.2.1 Liganden-Austausch mit ATRP-Linker <b>60</b> .....	98
4.2.2 Liganden-Austausch am <b>MIL-43</b> .....	100
4.2.3 Erzeugung von Kern-Schale-MILs durch Aufwachsen.....	105
4.2.4 Liganden-Austausch am MIL-101(Cr).....	107
4.3 Nitriloxid-Click-Reaktion.....	111

## Inhaltsverzeichnis

---

5. Zusammenfassung.....	129
6. Ausblick.....	132
7. Experimenteller Teil / Experimental section.....	134
7.1 General.....	134
7.1.1 General working methods.....	134
7.1.2 Solvents and reagents.....	134
7.1.3 Analytical methods.....	135
7.1.4 General procedures.....	137
7.2 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers.....	139
7.2.1 Synthesis of OPPE building blocks.....	139
7.2.2 Syntheses of initiators.....	140
7.2.3 Syntheses of rod-coil blockcopolymers.....	148
7.2.4 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers .....	151
7.2.5 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers – models.....	152
7.3 Synthesis of precursors for hairy MOFs.....	153
7.3.1 Syntheses of initiator and polymer functionalized terphenyl.....	153
7.3.2 Synthesis of 3-hydroxypropyloxy linker.....	154
7.3.3 Syntheses of functionalized photoiniferters.....	157
7.4 Synthesis of hairy MOFs and postsynthetic modifications.....	159
7.4.1 General procedures .....	159
7.4.2 Disassembly of MOFs for NMR spectroscopy and SEC.....	160
7.4.3 Alkylation.....	160
7.4.4 1,3-Dipolar cycloaddition.....	162
7.4.5 Polymerizations with initiator functionalized MOFs.....	164
7.5 Ligand exchange at MIL-101.....	166
7.6 Nitrile oxide click reaction.....	170
7.6.1 Synthesis of oximes.....	170
7.6.2 Nitrile oxide click reactions with alkyne <b>72</b> .....	172
7.6.3 Nitrile oxide click reaction at MOFs.....	173
8. Literatur.....	177
9. Anhang.....	187
9.1 GPC-Elugramme:.....	187

## Abstract

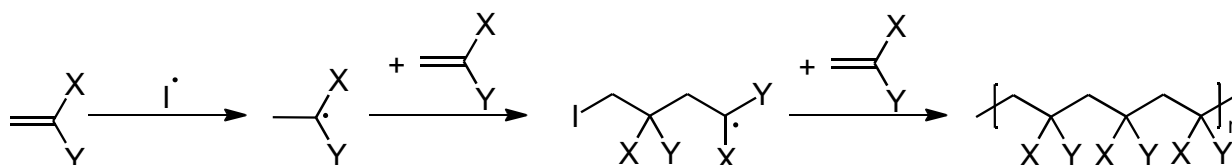
Coil-rod-coil (crc) blockcopolymers were synthesised to investigate their self-assembly behavior in solution by neutron scattering. Rod-like initiators for the synthesis of crc blockcopolymers were obtained through a copper catalysed alkyne azide click reaction of oligo(*para*-phenyleneethynylene)s (OPPEs) of different lengths with azide functionalised initiators for nitroxide mediated polymerisation (NMP). These initiators were used to polymerise styrene and *p*-substituted styrenes to give rod-coil (rc) blockcopolymers. Selected rc blockcopolymers were dimerised to obtain crc blockcopolymers with rod lengths of 3.3 and 7.6 nm and coil lengths of 30 to 100 repeating units. The investigation of these crc blockcopolymers in solution by neutron scattering did not reveal any selfassembled structures.

The NMP was also used to synthesise hairy metal organic frameworks (MOFs). For that reason the amino functionalised MOFs MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> and UiO-66-NH<sub>2</sub> were alkylated with propargyl bromide to give alkyne functionalised MOFs which reacted in a click reaction with an azide functionalised TEMPO based NMP-initiator. Starting from initiator functionalised MOFs styrene was polymerised. However, mainly autopolymerisation occurred. Only a small amount of the polystyrene was formed through a grafting-from process. Furthermore, with a photoiniferter functionalised MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> it was possible to polymerise styrene under UV-radiation though only a small amount of polystyrene was attached to the MOF.

The copper free nitrile oxide click reaction with alkynes was used for postsynthetic modification of porous interpenetrated Zr-organic frameworks (PIZOF) and of propargylated UiO-66-NH<sub>2</sub>. For oxidation of four differently functionalised benzylic oximes to the corresponding nitrile oxides [bis(trifluoroacetoxy)iod]benzol was used in a mixture of methanol and water. The conversions of PIZOF-19, with two propargyloxy side chains, were 99-100%. At PIZOF-15, with one propargyloxy and one triethylene glycole side chain, conversions were lower and depending on the type of nitrile oxide. Besides of incomplete alkyne conversion the isoxazole isomer was obtained. The nitrile oxide click reaction at propargylated UiO-66-NH<sub>2</sub> was also incomplete, most likely due to the smaller pore size of the MOF.

## 1. Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation spielt in unserem Leben eine wichtige Rolle, auch wenn die meisten von uns das nicht ahnen. 40-45% aller industriell hergestellten Polymere bzw. Kunststoffe werden durch radikalische Polymerisation erzeugt.<sup>[1]</sup> Ein Vorteil der radikalischen Polymerisation gegenüber der ionischen Polymerisation ist die Toleranz gegenüber protischen Lösungsmitteln, das breitere Spektrum der polymerisierbaren Monomere und die geringeren Anforderungen an die Reinheit der Monomere. So ist es aus ökonomischer Sicht sinnvoll die radikalische Polymerisation zu verwenden, da sie in Wasser oder Alkohol durchgeführt werden kann und die Monomere vor der Polymerisation nicht aufgereinigt werden müssen. Die vinylicischen Monomere, die ihren Einsatz bei der radikalischen Polymerisation finden, sind zum Beispiel Styrol, funktionalisierte Styrole, Methacrylsäuren, Acrylate, Acrylamide, Vinylchlorid oder Acrylnitrile (Schema 1).<sup>[1]</sup>



**Schema 1:** Allgemeines Schema der radikalischen Polymerisation eines vinylicischen Monomers. Nach der Initiation durch das Initiator-Radikal  $I\cdot$  werden Monomere addiert. Die Terminierung erfolgt durch Rekombination zweier propargierender Ketten oder durch Disproportionierung. Der Substituent X ist meist ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe. Für den Substituenten Y kommen diverse Gruppen in Frage, wie Cl,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CONH}_2$ , CN,  $\text{OCOCH}_3$ , Ph oder  $\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Nachteilig bei der klassischen radikalischen Polymerisation ist, dass es nicht möglich ist, maßgeschneiderte Polymere mit einer genau definierten Struktur und enger Gewichtsverteilung zu synthetisieren. Des Weiteren können im Gegensatz zur anionischen Polymerisation keine Blockcopolymere dargestellt werden.<sup>[1]</sup>

Eine Lösung dieses Problems stellt die kontrollierte radikalische Polymerisation dar, die es erlaubt, Polymere mit einer engen Molmassenverteilung und definierter Endgruppe zu synthetisieren.<sup>[1,2]</sup> Auch die Synthese von Blockcopolymeren ist mit dieser Methode möglich. Die kontrollierte radikalische Polymerisation beruht auf der reversiblen Deaktivierung der wachsenden Polymerketten und wird seit den 90er Jahren intensiv erforscht, besonders von Matyjaszewski<sup>[3,4]</sup>, Hawker<sup>[5,6]</sup> und Rizzardo<sup>[7,8]</sup>. Trotz des

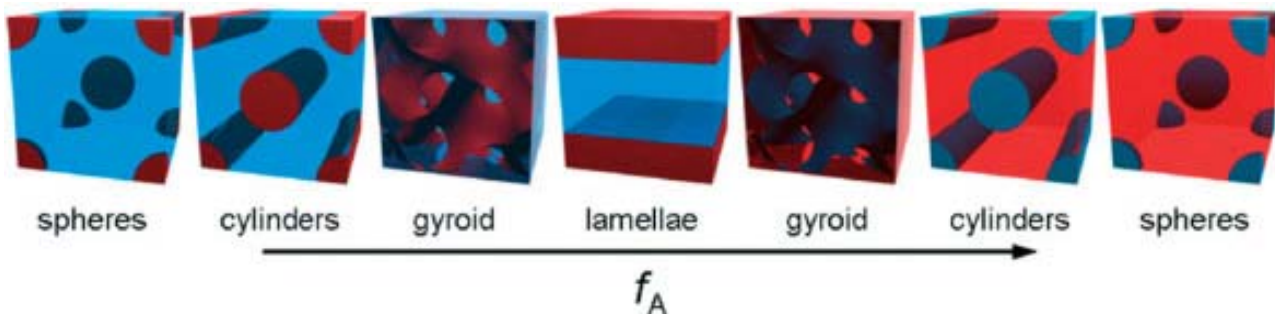
Fortschritts auf diesem Gebiet, konnten die gewonnenen Erkenntnisse nur in geringem Maße auf die industrielle Produktion von Polymeren übertragen werden, da die kontrollierte radikalische Polymerisation zu langsam abläuft, die Reagenzien zu teuer sind, farbige oder geruchsintensive Produkte entstehen können oder zum Teil toxische oder schwierig entfernbare Katalysatoren eingesetzt werden müssen.<sup>[2]</sup>

Im Labormaßstab hingegen findet die kontrollierte radikalische Polymerisation viele Anwendungen. So wurde sie im Rahmen dieser Arbeit unter Anderem für die Synthese von Blockcopolymeren genutzt, die anschließend auf ihre Fähigkeiten zur Selbstorganisation hin untersucht wurden. Sich selbstorganisierende Blockcopolymere finden ihre Anwendung beispielsweise in der Nanolithographie.<sup>[9]</sup>

Des Weiteren sollten die Materialeigenschaften von porösen metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) durch das Anbringen von Polymer-Haaren mit Hilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisation verändert werden. Diese funktionalisierten MOFs könnten in Form eines Polymer-Films als Membran agieren, um beispielsweise für die Katalyse, als Nanoreaktoren, den Wirkstofftransport oder die Speicherung und Trennung von Gasen genutzt zu werden.<sup>[10-14]</sup>

## 2. Selbstorganisation von Rod-Coil-Blockcopolymeren

Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren ist ein Forschungsbereich auf dem Gebiet der Nanotechnologie, die den Zugang zu nanostrukturierten Materialien eröffnet, welche zum Beispiel Materialien mit photonischen Bandlücken oder Template für die Nanolithographie sein können.<sup>[9,15]</sup> Knäuel-Stäbchen(Rod-Coil)-Blockcopolymeren gehören mit ihren starren Rod-Segmenten und flexiblen Coil-Segmenten zu den Blockcopolymeren, deren Fähigkeiten zur Selbstorganisation bereits bekannt sind. So beschreiben Segalman *et al.* in einer Reihe von Publikationen die Synthese und die im Film gebildeten Strukturen von Rod-Coil-Blockcopolymeren bestehend aus Poly(alkoxyphenylvinyl)en (PPV) als Rod-Segment und Polyisopren (PI) als Coil-Segment. Mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS, Small Angle X-ray Scattering) konnten in Filmen dieses Blockcopolymeres lamellare Strukturen beobachtet werden.<sup>[16-18]</sup>

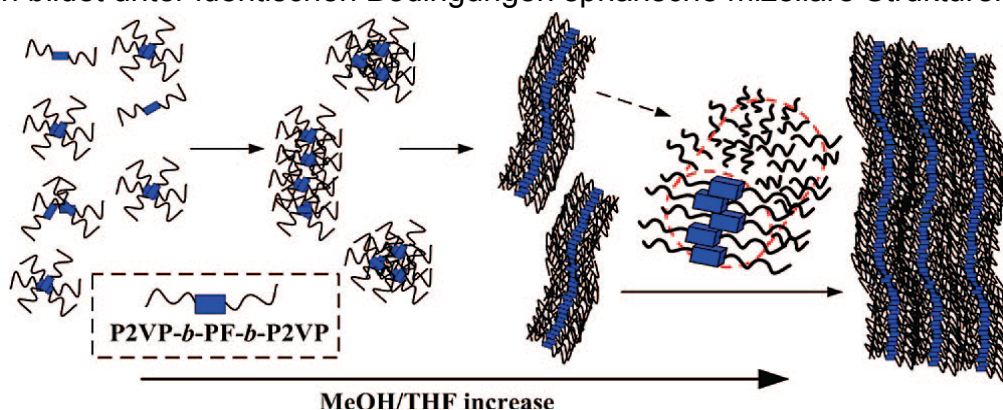


**Abbildung 1:** Darstellung von thermodynamisch stabilen Diblockcopolymer-Phasen. Das Diblockcopolymer vom A-B-Typ, z.B. Polystyrol-*block*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA), organisiert sich selbst so, dass der Kontakt der beiden unmischbaren Phasen möglichst gering ist. Welche der Phasen gebildet wird, hängt von der relativen Länge der Blöcke innerhalb der Blockcopolymeren ab (hier von  $f_A$ ). Abbildung entnommen aus [19].

Mezzenga *et al.* haben ähnliche Systeme mit PPV als Rod- und Polystyrol (PS) oder Poly-(4-vinylpyridin) (P4VP) als Coil-Segment erforscht.<sup>[19]</sup> Die Untersuchung der Selbstorganisation dieser Blockcopolymeren zeigte eine Abhängigkeit der gebildeten Struktur von der Länge des Coil-Segments bei gleich langem Rod-Segment. So wurden beispielsweise bei dem Rod-Coil-Blockcopolymer PPV-*b*-P4VP aus lamellaren Strukturen durch Erhöhung des Coil-Volumenanteils columnare und sphärische Strukturen gebildet (Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Bei der theoretischen Untersuchung der Selbstorganisation von Diblockcopolymeren konnten unter anderem die in Abbildung 1

dargestellten Formen der Mikrophasenseparation berechnet werden, die durch praktische Untersuchungen bestätigt wurden.<sup>[20,21]</sup> Die Form der gebildeten Phasen ist abhängig von dem Längenverhältnis der einzelnen Blöcke des Polymers.<sup>[22]</sup> Bei Untersuchungen in Lösung hat auch das verwendete Lösungsmittel einen Einfluss auf die Struktur selbstorganisierter Rod-Coil-Blockcopolymerer.<sup>[23,24]</sup> Um geordnete Strukturen zu erzwingen, kann beispielsweise ein Lösungsmittel verwendet werden, in dem einer der Blöcke sehr gut und der andere schlecht oder unlöslich ist.

Im Gegensatz zur Struktur von selbstorganisierten Diblockcopolymeren<sup>[16-19,22,24,-26]</sup> und Triblockcopolymeren<sup>[9,27-31]</sup> mit zwei bzw. drei verschiedenen Blöcken, die schon ausführlicher untersucht wurden, steckt die Aufklärung der Struktur von Knäuel-Stäbchen-Knäuel(Coil-Rod-Coil)-Blockcopolymeren mit zwei gleichen Coil-Segmenten noch in den Kinderschuhen. Eine der wenigen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet beschreibt die Synthese und Charakterisierung eines Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeres mit einem Terphenyl-basierten Rod-Segment und Polystyrol bzw. Poly-(4-vinylpyridin) als Coil-Segmente.<sup>[32]</sup> Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen Filme dieser Coil-Rod-Coil-Blockcopolymerer ein periodisches Muster, was auf die Bildung von Überstrukturen hindeutet. Mezzenga *et al.* konnten die Bildung von länglichen zylindrischen Strukturen von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren bestehend aus einem Poly-(2-vinylpyridin)(P2VP)-Coil-Segment und einem Polyfluoren(PF)-Rod-Segment nachweisen (Abbildung 2). Das entsprechende Rod-Coil-Blockcopolymer mit PF-Rod- und P2VP-Coil-Segment hingegen bildet unter identischen Bedingungen sphärische Mizellare Strukturen aus.<sup>[33]</sup>

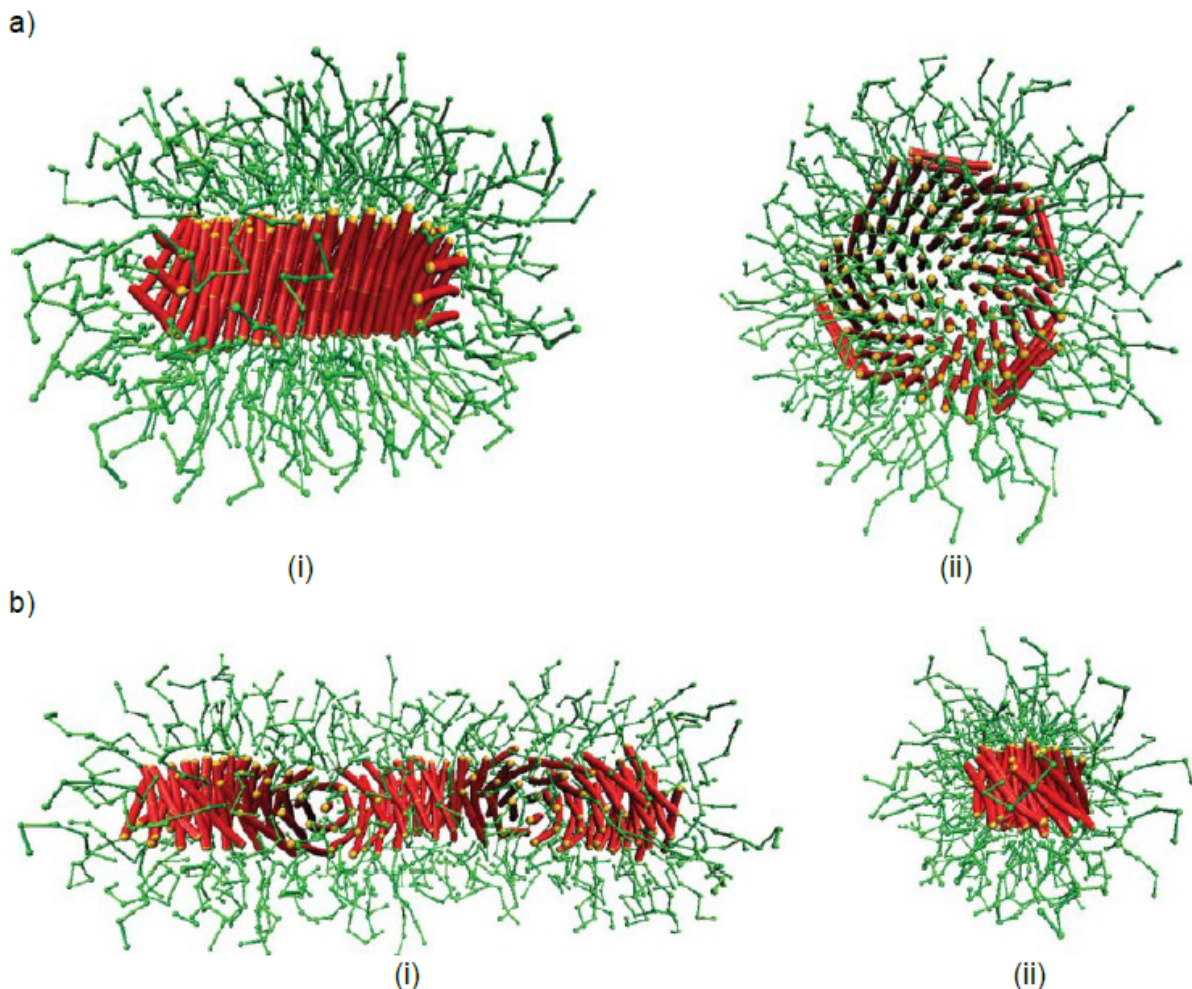


**Abbildung 2:** Schema zur Strukturbildung des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeres P2VP-*b*-PF-*b*-P2VP. Ausgehend von sphärischen Mizellen und separiert vorliegenden Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren bilden sich längliche zylindrische Strukturen aus. Abbildung entnommen aus [33].



## Selbstorganisation von Rod-Coil-Blockcopolymeren

Die experimentell ermittelten Strukturen von selbstorganisierten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren in Lösung werden von Simulationen bestätigt.<sup>[34]</sup> Für Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere mit polarem Coil-Segment und unpolarem Rod-Segment gleicher Länge wurden scheibenförmige Mizellenstrukturen (Abbildung 3a) aber auch strangförmige Mizellenstrukturen berechnet (Abbildung 3b). Untersuchungen von Li *et al.* haben für die Struktur von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren, mit Polystyrol (PS) als Coil-Segment und Oligo(*para*-phenylenethinyl)en (OPPEs) als Rod-Segment in Lösung eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der gebildeten Strukturen gezeigt.<sup>[35]</sup>

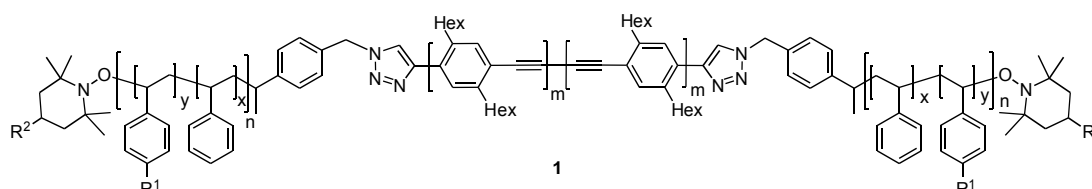


**Abbildung 3:** Von Li *et al.* berechnete Strukturen eines  $A_6B_6A_6$  Coil-Rod-Coil Triblockcopolymers mit polarem Block A und unpolarem Block B. a) Simulation der scheibenförmigen Mizellenstruktur: (i) Seitenansicht orthogonal zur Rod-Achse; (ii) Ansicht von oben auf die Rod-Achse. b) Simulation der strangförmigen Mizellenstruktur: (i) Aufsicht orthogonal zur Strang-Achse; (ii) Seitenansicht. Abbildung entnommen aus [34].

C. Schmidt<sup>[36]</sup> synthetisierte während seiner Promotion Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere mit Hexyl-funktionalisierten OPPE-Rod-Segmenten und Polystyrol als Coil-Segmente.

Es wurden jedoch keine Versuche zur Aufklärung der selbstorganisierten Strukturen in Lösung oder im Film durchgeführt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Strukturaufklärung von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren in Lösung zu leisten. Syntheserouten zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren sind bereits aus der Literatur<sup>[33,35,36]</sup> bekannt.



**Abbildung 4:** Synthetisiertes Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer. Das Rod-Segment besteht aus zwei OPPEs mit Hexyl-Seitenketten, welche über eine Butadien-Einheit miteinander verbunden sind. Die Coil-Segmente bestehen aus Copolymeren aus Styrol und Styrol-Derivaten, welche ausgehend von einem über einen Triazol-Ring an das Rod-Segment gebundenen Initiator polymerisiert wurden.

In dieser Arbeit wird der Aufbau von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren (Abbildung 4) ausgehend von mit Hexyl-Seitenketten-funktionalisierten OPPEs als Rod-Segment über die Synthese eines Polymerisationsinitiators bis hin zur Polymerisation des Polystyrol-basierten Coil-Segments beschrieben. Die Wahl des Rod-Segments fiel auf Hexyl-funktionalisierte OPPEs, von denen bekannt ist, dass sie als Film auf einer Graphitoberfläche selbstorganisierte Strukturen ausbilden können.<sup>[35]</sup> Des Weiteren sind OPPEs starre Moleküle<sup>[37]</sup> und bilden einen starken Kontrast bezüglich der Flexibilität zu den beweglichen Polystyrol-Coil-Segmenten. Die Differenz in der Flexibilität ist schon ein ausreichender Grund für eine Entmischung der Rod- und Coil-Segmente.<sup>[38]</sup> Sollte die unterschiedliche Flexibilität der Segmente alleine nicht ausreichend sein, um eine Mikrophasenseparation durch Selbstorganisation zu erreichen, können polare Styrol-Derivate zum Aufbau des Coil-Segments genutzt werden, die zu einem Polaritätsunterschied zwischen dem Rod- und den Coil-Segmenten führen und eine Mikrophasenseparation begünstigen sollten. Die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere **1** (Abbildung 4) wurden mit unterschiedlichen Längen des Rod- und des Coil-Segments ( $m = 2-5$ ) synthetisiert, um den Einfluss der Blockgröße der Rod- und der Coil-Segmente in den Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren auf die Selbstorganisation zu untersuchen.

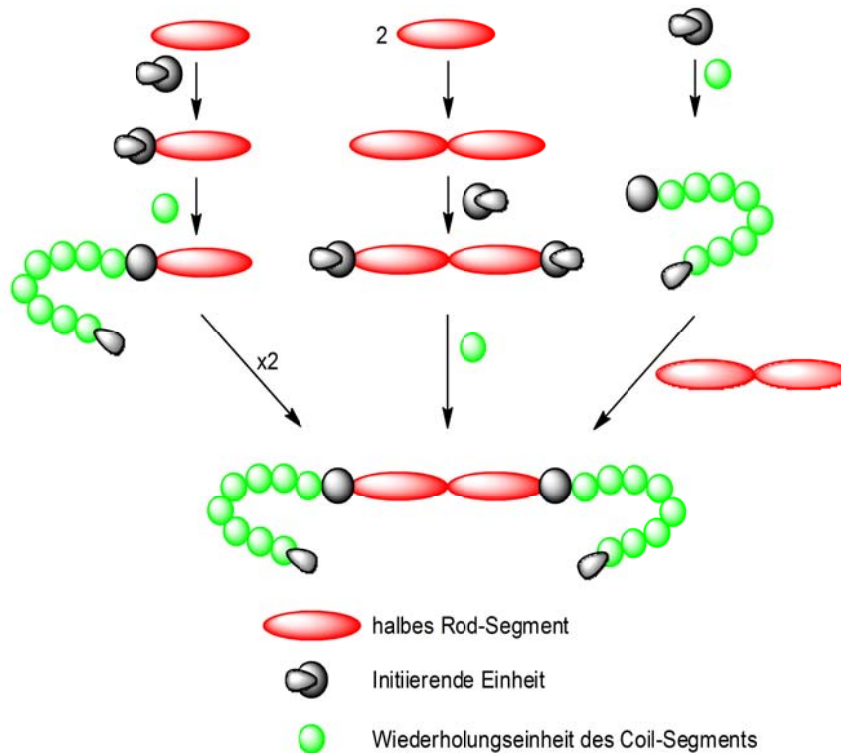
Die Strukturaufklärung der Polymersysteme in Lösung kann mit Hilfe von Streumethoden (Röntgen- und Neutronenstreuung) sowie UV-Vis-Spektroskopie,

Polarisationsmikroskopie und Fluoreszenzmikroskopie erfolgen.<sup>[32,33,39]</sup> Die hier synthetisierten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer wurden mittels Neutronenstreuung untersucht.

### 3. Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer – Synthese und Strukturaufklärung

Die vielfältigen Synthesemöglichkeiten von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren führen sowohl im Rod-Segment als auch im Coil-Segment zu einer großen strukturellen Variabilität. So wurden unter anderem neben dem schon erwähnten Styrol<sup>[23,36,39]</sup> und 2-Vinylpyridin<sup>[33]</sup> auch N-Isopropylacrylamid,<sup>[40]</sup> Butylacrylat<sup>[23]</sup> und Ethylenoxid<sup>[41,45]</sup> als Monomere für die Synthese der Coil-Segmente eingesetzt. Als Rod-Segmente fanden neben OPPEs Oligofluorene,<sup>[23,33]</sup> Polythiophene<sup>[41,47]</sup> und Perylendiimide<sup>[42]</sup> ihren Einsatz.

Um Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer aufzubauen, gibt es verschiedene Möglichkeiten, von denen drei schematisch in Schema 2 dargestellt sind. Zunächst einmal kann ein stäbchenförmiger Initiator ausgehend von einem Rod-Segment und einer initiierenden Einheit dargestellt werden (Schema 2, links). Davon ausgehend kann das Coil-Segment synthetisiert werden. Eine abschließende Dimerisierung, beispielsweise durch eine Alkin-Dimerisierung für Alkin-funktionalisierte Rod-Segmente, führt zum Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer.<sup>[36,49]</sup> Alternativ kann auch zunächst das Rod-Segment aufgebaut und an beiden Enden mit einem Initiator versehen werden (Schema 2, Mitte). Eine abschließende Polymerisation am Diinitiator sollte das gewünschte Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer liefern. Allerdings kann es dabei aufgrund der räumlichen Nähe der wachsenden Polymerketten zu einem Ringschluss zwischen den beiden aktiven Kettenenden eines Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer kommen. Die dritte hier vorgestellte Möglichkeit zur Darstellung eines Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer startet von einem Initiator, von dem ausgehend zunächst das Coil-Segment synthetisiert wird, welches anschließend mit einem vorgefertigten Rod-Segment verknüpft wird. Die Verknüpfung vom vorgefertigten Rod- mit zwei Coil-Segmenten zum Aufbau von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren kann beispielsweise über eine Amid-Bildung<sup>[48]</sup> oder eine Esterbildung erfolgen.<sup>[41,49,50]</sup>

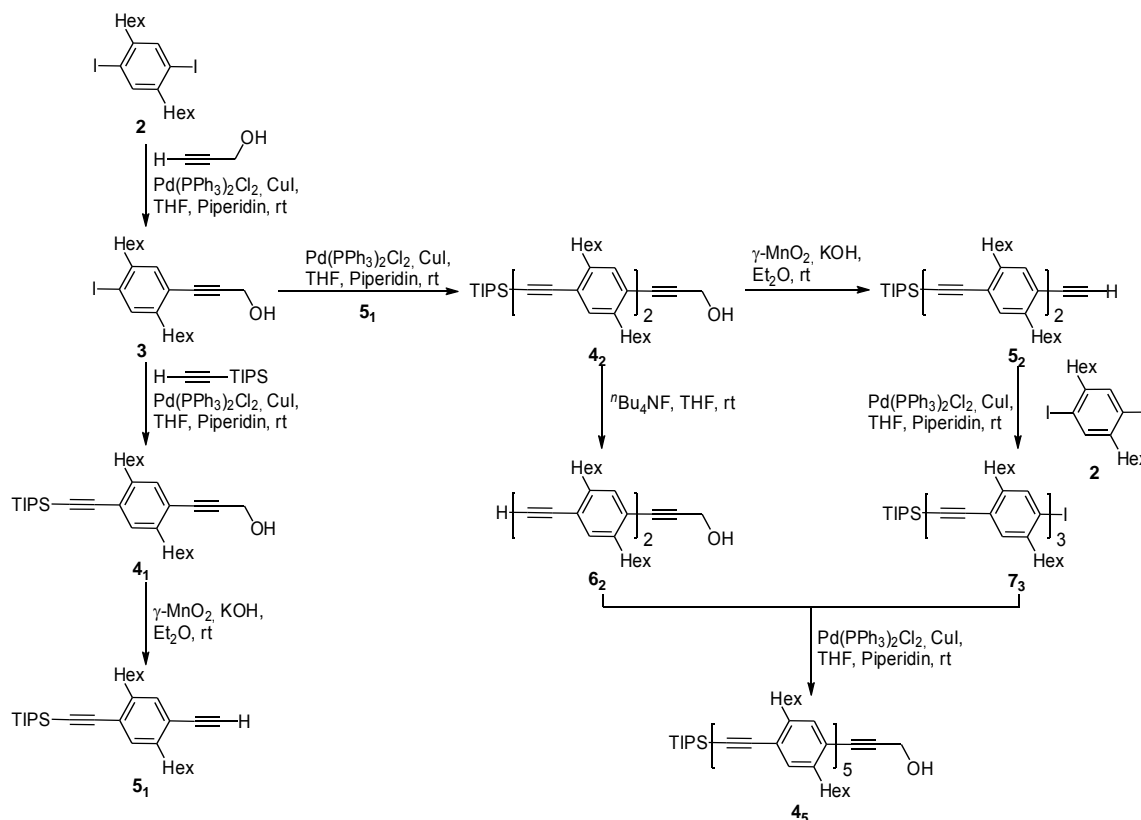


**Schema 2:** Drei mögliche Syntheserouten zur Darstellung von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren. Links: Durch das Anbringen eines Initiators an ein Rod-Segment entsteht ein stäbchenförmiger Initiator, von dem ausgehend das Coil-Segment durch Polymerisation eines Monomers synthetisiert wird. Es folgt die Dimerisierung des Rod-Coil-Blockcopolymeren zum Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer. Mitte: Alternativ kann ein Diinitiator synthetisiert werden, von dem ausgehend beide Coil-Segmente gleichzeitig synthetisiert werden. Rechts: Als dritte Möglichkeit werden zunächst das Coil- und das Rod-Segment separat synthetisiert und abschließend miteinander verknüpft.

Der zuerst genannte Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit verfolgt und ein Initiator via 1,3-dipolarer Cycloaddition an ein Rod-Segment angebracht. Ausgehend von diesem stäbchenförmigen Initiator wurden Styrol und Styrol-Derivate polymerisiert, wodurch Rod-Coil-Blockcopolymeren erhalten wurden. Diese wurden durch Alkin-Dimerisierung zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren umgesetzt.

### 3.1 Synthese von OPPEs für das Rod-Segment

Die Wahl des Rod-Segments fiel auf mit Hexyl-Seitenketten funktionalisierte OPPEs, da diese starre monodisperse Moleküle mit einstellbarer Länge sind.<sup>[51,52]</sup> Die Monodispersität ist wichtig, da der Einfluss der Länge des Rod-Segments auf die Selbstorganisation untersucht werden sollte. Li *et al.* konnten zeigen, dass ein Rod-Segment mit sieben Phenylenethinyl-Einheiten bereits ausreichend lang ist, um mit ca. 27 Wiederholungseinheiten Styrol in jedem der beiden Coil-Segmente, eine Mikrophasenseparation in Lösung zu erreichen.<sup>[35]</sup> Ein zu kurzes Rod-Segment kann dazu führen, dass dieses von den Coil-Segmenten völlig umschlossen wird, was zu einer anderen selbstorganisierten Struktur führt, als wenn die Coil-Segmente durch das Rod-Segment separiert vorliegen und nicht überlappen.



**Schema 3:** Synthese des Rod-Segments ausgehend von Diiod-Baustein **2**. Durch aufeinander folgende Sonogashira-Hagihara-Kupplungen und Entfernung einer der orthogonalen Alkin-Schutzgruppen wurden monodisperse OPPEs aufgebaut. Die Indices in den Verbindungsnamen stehen für die Anzahl der Phenylenethinyl-Einheiten.

Ziel war es, ein Rod-Segment mit fünf Phenylenethinyl-Einheiten (**4<sub>5</sub>**) zu synthetisieren (Schema 3), da dieses nach späterer Dimerisierung ein Rod-Segment mit

zehn Phenylethylen-Einheiten bildet und somit lang genug sein sollte, um zwei separiert vorliegende Coil-Segmente mit ca. 100 Wiederholungseinheiten Styrol im Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer zu verursachen.

Die Synthese des monodispersen OPPE-Stäbchens erfolgte zu großen Teilen nach Vorschriften von Sahoo *et al.*<sup>[51]</sup> und Kukula *et al.*<sup>[52]</sup> und beruht auf der Verwendung zweier orthogonaler Alkin-Schutzgruppen, der Triisopropylsilyl (TIPS)-Schutzgruppe und der Hydroxymethyl (HOM)-Schutzgruppe.<sup>[53]</sup> Die HOM-Schutzgruppe ist durch ihre Alkohol-Funktion polar und ermöglicht eine einfache chromatographische Auftrennung von bei Kupplungsreaktionen und Schutzgruppen-Abspaltungen entstandenen Produkten. Die Entfernung der HOM-Schutzgruppe erfolgt mit Kaliumhydroxid nach Oxidation mit  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> in Diethylether.<sup>[51,53]</sup> Die TIPS-Schutzgruppe bleibt unter diesen Bedingungen intakt, sie kann durch den Einsatz von Fluorid-Ionen in THF abgespalten werden.<sup>[51,54]</sup>

Zu Beginn der OPPE-Synthese wurde der Diiod-Baustein **2** mit Propargylalkohol in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung zum Monoiod-Baustein **3** umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte mit einer Ausbeute von 38%. Es wurden 30% des Diiod-Bausteins **2** rückgewonnen. Der Monoiod-Baustein **3** wurde mit 1.1 Äquivalenten TIPS-Acetylen zum orthogonal geschützten Baustein **4**<sub>1</sub> umgesetzt. Die Reaktion verlief vollständig, jedoch enthielt das erhaltene Material einen mit 10 mol% sehr hohen Anteil des Carbometallierungsprodukts **8**<sub>1</sub> (Abbildung 5),<sup>[51]</sup> was vermutlich auf eine zu lange Reaktionszeit oder zu hohe Temperatur der Reaktionsmischung bei Zugabe der Katalysatoren zurückzuführen ist. Der Anteil des Carbometallierungsprodukts **8**<sub>1</sub> wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rohmaterials berechnet. Das Spektrum zeigt die Signale der aromatischen Protonen des Carbometallierungsprodukts **8**<sub>1</sub> als Singulets bei 7.31 und 6.91 ppm. Das vinyliche Proton verursacht ein Triplett bei 6.37 ppm und die allylischen Protonen ein Triplett bei 4.00 ppm. Ergebnisse von Sahoo *et al.* zeigen, dass bei der Verwendung der 2-Hydroxypropyl (HOP)-Schutzgruppe anstelle der HOM-Schutzgruppe das Auftreten des Carbometallierungsprodukts **8**<sub>1</sub> nahezu ausbleibt.<sup>[51]</sup> Auf eine säulenchromatographische Auftrennung des Substanz-Gemisches wurde verzichtet, da das Carbometallierungsprodukt im nächsten Schritt, der Abspaltung der HOM-Schutzgruppe, durch MnO<sub>2</sub> oxidiert wurde und das Oxidationsprodukt aufgrund des Polaritätsunterschieds zum freien Alkin **5**<sub>1</sub> abgetrennt werden konnte. Da keine

## Synthese von OPPEs für das Rod-Segment

Chromatographie des Materials durchgeführt worden war, waren die Katalysatoren aus der vorherigen Stufe noch enthalten, was sich im nächsten Reaktionsschritt, der Entschützung zum Alkin **5**<sub>1</sub>, bemerkbar machte. Die Abspaltung der HOM-Schutzgruppe verlief mit einem Umsatz von 75%. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des nach Extraktion erhaltenen Materials sind Signale der Nebenprodukte **9**<sub>2</sub> und **10**<sub>1</sub> zu sehen (Abbildung 5). Die aromatischen Protonen des Glaser-Kupplungsprodukts **9**<sub>2</sub>, welches durch die Dimerisierung von zwei Alkinen **5**<sub>1</sub> entsteht, verursachen zwei Singulets bei 7.31 und 7.26 ppm. Das Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub> kann durch vier Singulets bei 7.28, 7.22, 7.18 und 7.07 ppm sowie zwei Dubletts mit identischer Kopplungskonstante bei 5.79 und 5.47 ppm, die den Protonen an der Doppelbindung zugeordnet werden, identifiziert werden. Die Signale der Hexyl-Ketten aller Nebenprodukte überlappen mit den Signalen der Hexyl-Seitenketten des Alkins **5**<sub>1</sub>. aufgrund der Katalysatorreste im Reaktionsgemisch wurden das Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub> zu 13 mol% und das Glaser-Kupplungsprodukt **9**<sub>1</sub> zu 2 mol% gebildet (Abbildung 5).

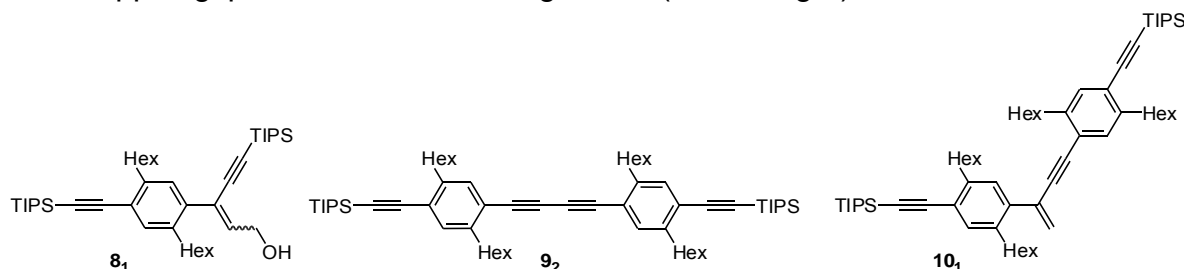


Abbildung 5: Nebenprodukte, die bei der Synthese und der Entschützung der OPPEs entstehen. Das Carbometallierungsprodukt **8**<sub>1</sub> entstand bei der Kupplungsreaktion des Monoiod-Bausteins **3** mit TIPS-Acetylen. Das Dimerisierungsprodukt **9**<sub>2</sub> und das Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub> entstanden bei der Abspaltung der HOM-Schutzgruppe aus zwei Molekülen des Alkins **5**<sub>1</sub>. Das Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub> trat nur auf, weil noch Reste der Katalysatoren Kupferiodid und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Rohmaterial von **4**<sub>1</sub> vorhanden waren.

Das oxidierte Carbometallierungsprodukt, welches aus der vorherigen Stufe noch enthalten war, und das Glaser-Kupplungsprodukt **9**<sub>2</sub> konnten durch Säulenchromatographie aufgrund des Polaritätsunterschieds zum Alkin **5**<sub>1</sub> abgetrennt werden. Das Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub> konnte säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden und war zu 15 mol% Teil des Materials **5**<sub>1</sub>. Im nächsten Schritt wurde das Alkin **5**<sub>1</sub>, verunreinigt mit dem Carbometallierungsprodukt **10**<sub>1</sub>, mit dem Monoiod-Baustein **3** gekuppelt. Durch Säulenchromatographie konnte das orthogonal geschützte Diin **4**<sub>2</sub> mit einer Ausbeute von 56% isoliert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer

Produkt-Fraktion sind noch die Signale des Monoiod-Bausteins **3** zu sehen, das zu 5 mol% enthalten ist. Ein Grund für die unvollständige Umsetzung ist, dass das Alkin **5<sub>1</sub>** bei der Reaktion noch das Carbometallierungsprodukt **10<sub>1</sub>** enthielt und so im leichten Unterschuss eingesetzt wurde. Das Carbometallierungsprodukt **10<sub>1</sub>** konnte durch Säulenchromatographie vom Diin **4<sub>2</sub>** abgetrennt werden.

Von dem orthogonal geschützten Diin **4<sub>2</sub>** wurde die HOM-Gruppe abgespalten und das freie Alkin **5<sub>2</sub>** mit einer Ausbeute von 89% erhalten. Die Kupplung des Alkins **5<sub>2</sub>** mit dem Diiod-Baustein **2** verlief vollständig. Die Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Diiod-Bausteins **2** war, aufgrund der geringen Polaritätsdifferenz zwischen Edukt und Produkt, schwierig. Die Ausbeute betrug nur 44%. Es hätte auch mit der Mischung aus dem Diiod-Baustein **2** und dem Monoiod-Baustein **7<sub>3</sub>** weiter gearbeitet werden können, da bei der nächsten Kupplung mit dem TIPS-entschützten Baustein **6<sub>2</sub>** neben dem gewünschten Rod-Segment **4<sub>5</sub>** noch das sehr polare Kupplungsprodukt von **2** mit zwei Alkinen **6<sub>2</sub>** entstanden wäre, welches einfach chromatographisch abgetrennt werden könnte. Es wäre ratsam, bei einer erneuten Synthese die TIPS-geschützte Alkin-Gruppe des Diins **4<sub>2</sub>** freizusetzen und anschließend mit dem Diiod-Baustein **2** zu kuppeln, um das dann polarere Produkt säulenchromatographisch leichter vom Diiod-Baustein und dem Glaser-Kupplungsprodukt des Alkins trennen zu können, wie dies von Sahoo<sup>[51]</sup> und Kukula<sup>[52]</sup> beschrieben wurde.

Der erhaltene Monoiod-Baustein **7<sub>3</sub>** wurde mit dem TIPS-entschützten Baustein **6<sub>2</sub>** gekuppelt und so das Diin **4<sub>5</sub>** mit fünf Phenylethylen-Einheiten mit einer Ausbeute von 94% erhalten. Die Synthese des Rod-Segments **4<sub>5</sub>** mit fünf Phenylethylen-Wiederholungseinheiten wurde erfolgreich abgeschlossen. Allerdings sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 1.04 und 1.02 ppm zwei Singulets von geringer Intensität zu sehen, die nicht zugeordnet werden können.

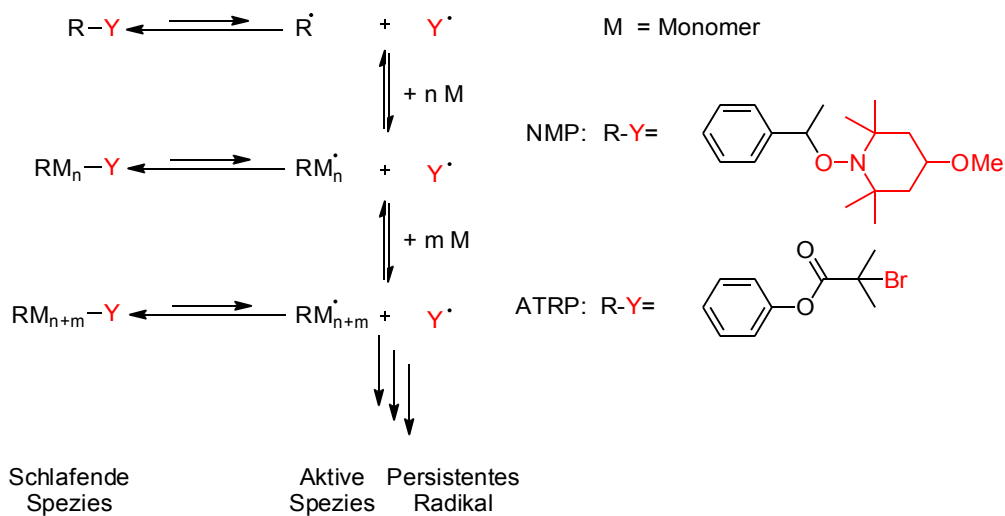


### 3.2 Stäbchenförmige NMP-Initiatoren

#### 3.2.1 Wahl der Polymerisationsmethode

Zur Darstellung von stäbchenförmigen Initiatoren musste ein passender Baustein gefunden werden, der am Rod-Segment angebracht und von dem ausgehend polymerisiert werden kann. Die Polymerisation sollte zu Copolymeren mit einer engen Gewichtsverteilung führen, damit alle Rod-Coil-Blockcopolymeren Coil-Segmente mit annähernd gleicher Länge besitzen. Diese Voraussetzung wird von kontrollierten radikalischen Polymerisationen erfüllt. Die Methoden, die zur Wahl standen, sind die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP),<sup>[3,4,55,56]</sup> die Reversible-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT)<sup>[7,8,56]</sup> und die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP).<sup>[5,6,56,58]</sup> Mit allen drei Arten der kontrollierten radikalischen Polymerisation können Polymere, auch Blockcopolymeren, mit enger Molmassenverteilung, also mit einer Polydispersität von  $<1.5$ , dargestellt werden. Im Fall der ATRP und NMP, die hier näher beschrieben werden sollen, ist die Kontrolle auf das dynamische Gleichgewicht zwischen aktiven radikalischen Spezies  $R\cdot$  und  $Y\cdot$  und einer schlafenden nicht radikalischen Spezies  $R-Y$  zurückzuführen (Schema 4). Aus dem Initiator  $R-Y$  wird durch Bindungshomolyse reversibel die aktive Spezies  $R\cdot$  und das persistente Radikal  $Y\cdot$  freigesetzt. Die aktive Spezies kann nun Monomere addieren. Das persistente Radikal selber kann nicht an das Monomer addieren oder dimerisieren. Es reagiert ausschließlich mit der aktiven Spezies, nachdem diese Monomere addiert hat, und bildet wieder eine schlafende Spezies  $RM_n-Y$ . Diese kann durch Bindungshomolyse wieder aktiviert werden und weitere Monomere addieren, bevor die aktive Spezies wieder durch Rekombination mit dem persistenten Radikal  $Y\cdot$  in die schlafende Spezies  $R_{n+m}-Y$  überführt wird. Diese Reaktion wird solange durchlaufen, bis die Polymerisation abgebrochen wird. Sowohl bei der NMP als auch bei der ATRP liegt das Gleichgewicht auf der Seite der schlafenden Spezies, wodurch die Radikalkonzentration klein gehalten wird und Nebenreaktionen, wie Disproportionierung und Radikal-Dimerisierung, zurückgedrängt werden.<sup>[59]</sup> Kettentransfer, der erst bei langkettigen Polymeren von Bedeutung wird, kann im Gegensatz zur Rekombination nicht zurückgedrängt werden. Da der Umsatz der hier

durchgeführten Polymerisationen nicht über 50% getrieben wurde und die Ketten sehr kurz gehalten wurden, ist diese Nebenreaktion zu vernachlässigen.



**Schema 4:** Allgemeiner Mechanismus einer NMP und ATRP. Der Initiator ist als R-Y dargestellt, wobei Y der Teil des Initiators ist, welcher nach der Bindungsdissoziation als persistentes Radikal fungiert. Bei der NMP ist dies das Nitroxid-Radikal, bei der ATRP ein Kupfer(II)-Komplex, wie beispielsweise  $\text{CuBr}_2$ , der durch einen organischen Liganden stabilisiert wird. Nachdem die aktive Spezies  $\text{R}\cdot$  einige Monomere addiert hat, rekombiniert sie mit dem persistenten Radikal  $\text{Y}\cdot$  und bildet die schlafende Spezies  $\text{RM}_n\text{-Y}$ . Diese kann nach Bindungshomolyse weitere Monomere addieren und in die schlafende Spezies  $\text{R}_{n+m}\text{-Y}$  überführt werden. Diese Schritte wiederholen sich bis die Polymerisation abgebrochen wird.

Das gleichmäßige Kettenwachstum und die daraus resultierende geringe Polydispersität sind darauf zurückzuführen, dass die Initiation der Polymerisation sehr schnell und quantitativ verläuft, wodurch alle Ketten zum gleichen Zeitpunkt eine Polymerisation starten. Das Gleichgewicht zwischen der schlafenden Spezies  $\text{RM}_n\text{-Y}$  und den reaktiven Spezies  $\text{RM}_n\cdot$  und  $\text{Y}\cdot$  ist im Vergleich zur Reaktion von  $\text{RM}_n\cdot$  mit einem Monomer M sehr schnell, wodurch es zu einem häufigen Wechsel zwischen schlafender und reaktiver Spezies kommt und die Ketten so im zeitlichen Mittel gleichmäßig wachsen.

Bei der NMP kommt es zu einer reversiblen thermischen Bindungshomolyse der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung eines Alkoxyamins, der schlafenden Spezies, zu einem Benzylradikal, der aktiven Spezies, und dem Nitroxid-Radikal, dem persistenten Radikal. Die Polymerisation bei der NMP startet, sobald die Temperatur erreicht wird, bei der die Bindung zwischen dem Nitroxid und dem Alkylrest homolytisch gespalten wird. Bei welcher Temperatur es zur Bindungsspaltung kommt, ist bei den jeweiligen Alkoxyaminen unterschiedlich und hängt vor allem von der Struktur des Nitroxid-

Radikals und der sterischen Beladung am Styrol-Segment<sup>[60]</sup> des verwendeten Initiators ab. Starke sterische Abschirmung nimmt den größten Einfluss auf die Bindungsdissoziationsenergie (BDE), thermodynamische und polare Faktoren sind zweitrangig.<sup>[61]</sup> Um das Polymer zu isolieren, wird die Reaktionslösung abgekühlt, in wenig Dichlormethan aufgenommen und das Polymer durch Eintragen in ein Nicht-Lösungsmittel ausgefällt. Ein Vorteil der NMP gegenüber der ATRP ist die größere Vielfalt an Monomeren, die mit ihr polymerisiert werden kann.<sup>[6]</sup> Nachteilig hingegen ist, dass bei der NMP-Initiator-Synthese und -Modifikation strikt darauf geachtet werden muss, dass die Temperatur, bei der Bindungshomolyse stattfindet, nicht überschritten wird, da sonst unerwünschte Reaktionen, wie Radikal-Dimerisierung zwischen zwei aus dem Initiator entstehenden benzyllischen Radikalen, eintreten könnten.

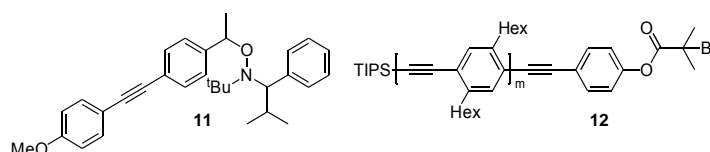
Für die ATRP werden neben einem Halogen-tragenden ATRP-Initiator ein redoxaktiver Metallkomplex, beispielsweise ein Kupfer(I)halogenid  $\text{Cu(I)X}$ , und dessen Ligand, in den meisten Fällen ein mehrzähliger Amin-Ligand, benötigt. Durch einen reversiblen Atomtransfer eines Halogenatoms X auf den Kupfer-Komplex  $\text{Cu(I)X}$  entsteht der oxidierte Kupfer-Komplex  $\text{Cu(II)X}_2$ , die persistente Spezies, und ein Kohlenstoff-Radikal, die aktive Spezies. Die Polymerisation startet durch Erhitzen und kann durch Abkühlen im Eisbad wieder gestoppt werden. Nachteilig bei der ATRP ist, dass der Kupfer-Komplex nach der Polymerisation wieder entfernt werden muss. Dazu kann die nach der Polymerisation erhaltene Reaktionsmischung durch Aluminiumoxid filtriert werden, das Polymer mit Dichlormethan eluiert und die erhaltene Lösung eingeeengt werden. Der resultierende Feststoff wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und aus einem Nicht-Lösungsmittel ausgefällt.

Aufgrund der einfacher durchzuführenden Polymerisation und der größeren Variabilität in der Monomer-Auswahl, wurde die NMP als Methode ausgewählt, um ein Coil-Segment ausgehend von einem stäbchenförmigen Initiator darzustellen.

### 3.2.2 Vorarbeiten und Wahl der Initiator-Struktur

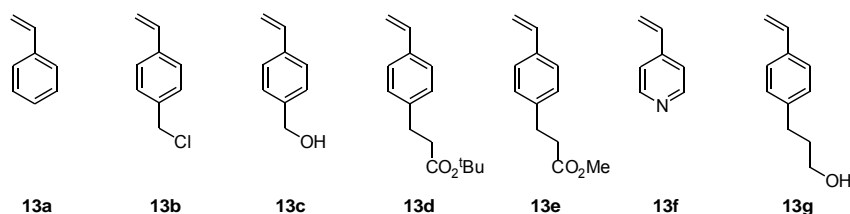
Zur Synthese von stäbchenförmigen Initiatoren und Rod-Coil-Blockcopolymeren ausgehend von OPPEs sind schon einige Vorarbeiten geleistet worden. Die ATRP von Styrol und Styrol-Derivaten ausgehend von stäbchenförmigen Initiatoren (**12**, Abbildung 6) wurde von C. Schmidt während seiner Promotionsarbeit untersucht.<sup>[36]</sup> Schmidt hat

OPPEs mit freier Alkin-Gruppe mit 4-Iodphenol gekuppelt und das erhaltene Alkohol-funktionalisierte OPPE mit 2-Bromisobuttersäurebromid verestert, wodurch stäbchenförmige ATRP-Initiatoren entstanden. Die Verknüpfung des OPPEs mit dem Initiator über eine Esterbindung bietet die Möglichkeit, dass nach erfolgter Polymerisation das Coil-Segment durch Verseifung vom Rod-Segment abgespalten und separat untersucht werden kann.<sup>[36]</sup> Nachteilig ist die Labilität der Bindung gegenüber Basen, die ein Hindernis für Modifikationen an funktionellen Gruppen im Molekül sein kann.



**Abbildung 6:** Von M. Tietz<sup>[60]</sup> und C. Schmidt<sup>[36]</sup> verwendete NMP- und ATRP-Initiatoren. Bei **12** wurden OPPEs mit bis zu vier Phenylenethylen-Einheiten ( $m = 1-4$ ) eingesetzt.

C. Schmidt hat gezeigt, dass einheitlichere Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere entstehen, wenn zunächst am Rod-Segment polymerisiert und anschließend eine Alkin-Dimerisierung durchgeführt wird (Schema 2, links), als wenn zuerst ein stäbchenförmiger Diinitiator mit zwei terminal angebrachten ATRP-Initiatoren synthetisiert und dann an beiden Enden gleichzeitig polymerisiert wird (Schema 2, Mitte). Als Monomer wurde Styrol und als Comonomere wurden der *tert*-Butylester **13d** und der Methylester **13e** verwendet (Abbildung 7).<sup>[36]</sup>



**Abbildung 7:** Styrol und Comonomere für die ATRP (**13a**, **13d** und **13e**), bzw. NMP (**13a-d** und **13f-g**), die von C. Schmidt,<sup>[36]</sup> I. Heesemann<sup>[62]</sup> und M. Tietz<sup>[60]</sup> genutzt wurden, um Rod-Coil-Blockcopolymere zu synthetisieren.

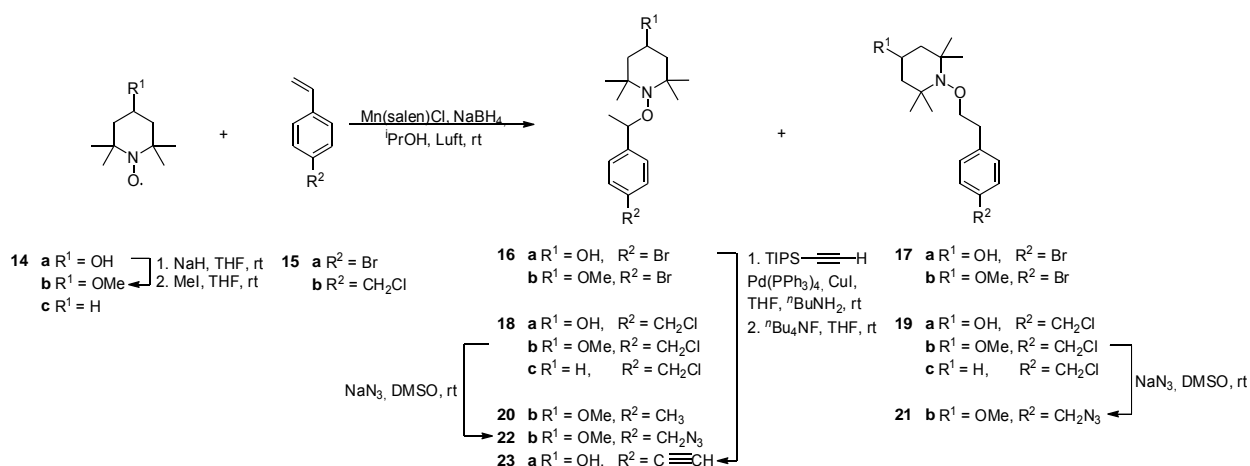
Die Arbeiten von C. Schmidt wurden von M. Tietz<sup>[60]</sup> und I. Heesemann<sup>[62]</sup> aufgegriffen, mit dem Unterschied, dass anstelle der ATRP die NMP zur Synthese von Coil-Segmenten und Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren eingesetzt wurde. M. Tietz nutzte die NMP zur Polymerisation von Styrol (**13a**) mit den Styrol-Derivaten **13b**, **13c**, **13e**, **13f** und **13g** als Comonomere ausgehend von dem stäbchenförmigen TIPNO-basierten

Initiator **11** (Abbildung 6).<sup>[60]</sup> I. Heesemann nutzte die NMP mit TEMPO-basierten NMP-Initiatoren zur Synthese von Rod-Coil-Blockcopolymeren, die anschließend zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren umgesetzt wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere über die Rod-Coil-Blockcopolymere mit anschließender Alkin-Dimerisierung dargestellt, die Coil-Segmente wurden durch die NMP von Styrol und Styrol-Derivaten synthetisiert.

Als Initiatoren für die NMP kamen die häufig verwendeten Alkoxyamine der Nitroxide 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO, **14c**) (Schema 5) und 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) in Frage. Die Bindungshomolyse der Alkoxyamine auf Basis von TEMPO-Derivaten beginnt bei Temperaturen von mehr als 90 °C, eine kontrollierte Polymerisation findet bei 130 °C statt.<sup>[63,64]</sup> TIPNO-basierte Alkoxyamine hingegen dissoziieren in Abhängigkeit ihrer Substituenten schon bei Temperaturen ab ca. 40 °C und sind dementsprechend unpraktisch in der Handhabung.<sup>[60]</sup> Außerdem muss TIPNO in einer mehrstufigen Synthese dargestellt oder teuer erworben werden, TEMPO-Derivate hingegen sind kommerziell günstig erhältlich. Ein Vorteil von TIPNO-basierten Initiatoren ist die größere Variabilität der Monomeren, die ausgehend von den Initiatoren polymerisiert werden kann. So können beispielsweise auch Methylmethacrylate ausgehend von TIPNO-Alkoxyaminen polymerisiert werden, was ausgehend von TEMPO-Alkoxyaminen nicht gelang.<sup>[65]</sup> Da die Darstellung von Poly(methylmethacrylaten) nicht geplant war, überwiegen die Vorteile von TEMPO, so dass ein TEMPO-basierter NMP-Initiator synthetisiert wurde. Die Wahl des Nitroxids fiel auf 4-Methoxy-TEMPO (**14b**), welches aus 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (**14a** Hydroxy-TEMPO) dargestellt wurde. Der Vorteil eines solchen Initiators ist die in Form der Methoxy-Gruppe eingebaute NMR-Sonde. Dazu wird, unter der Annahme, dass das Methoxy-TEMPO als Endgruppe bei der Polymerisation erhalten bleibt, das Integral des Signals der Methoxy-Protonen mit einem Signal des Polymers ins Verhältnis gesetzt und dadurch der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  bestimmt. Anderen falls müsste zur Bestimmung des Polymerisationsgrads aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eine Referenzsubstanz, wie beispielsweise Anisol, zugesetzt werden, auf die dann kalibriert wird. Der Zusatz der Referenzsubstanz kann aufgrund der begrenzten Genauigkeit

beim Abmessen zu einem Fehler führen. So würde eine im Initiator integrierte NMR-Sonde die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Polymerisationsgrads verringern. Neben einem Nitroxid wird für die Synthese eines NMP-Initiators ein Styrol-Derivat benötigt, welches mit dem Nitroxid zu einem Alkoxyamin, dem Initiator, umgesetzt wird. Für die Darstellung eines stäbchenförmigen NMP-Initiators mit **14b** als Nitroxid wurde ein Styrol-Derivat benötigt, welches eine Möglichkeit zur Modifikation aufweist, die für die Anbindung an das Rod-Segment geeignet ist (Schema 5). Der Einsatz von 4-Bromstyrol (**15a**) und 4-Vinylbenzylchlorid (**15b**) war erfolgsversprechend. Das Chlorid-Ion des chlorid-funktionalisierten Initiators **18** wurde für dieses Ziel durch ein Azid-Ion substituiert und das erhaltene Azid anschließend in einer Kupfer-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition (Click-Reaktion)<sup>[66]</sup> mit einem freien Alkin des Rod-Segments umgesetzt (Schema 7).



**Schema 5:** Synthese von Alkoxyaminen.<sup>[67]</sup> Reaktionen von TEMPO- und Styrol-Derivaten führten zu den Alkoxyaminen **16** und **18**, aber auch zum Teil zu den Regioisomeren **17** bzw. **19** sowie zur reduzierten Verbindung **20b**. Die Brom-Funktion des Alkoxyamins **16a** wurde mit TIPS-Acetylen in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt und die Alkin-Gruppe anschließend durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid freigesetzt. Die Chlorid-funktionalisierten Initiatoren **18b** und **19b** wurden durch eine Substitutionsreaktion mit Natriumazid zu den Azid-funktionalisierten Initiatoren **22b** und **21b** umgesetzt.

Das 4-Bromstyrol wurde über eine Kreuzkupplung mit 4-Ethynylanisol umgesetzt (Schema 7). Als weitere Möglichkeit zur Anbindung des Brom-funktionalisierten Initiators **16** wurde dieser mit TMS-Acetylen gekuppelt, die Alkin-Gruppe entschützt und mit einem Azid-funktionalisiertem Rod-Segment **27<sub>2</sub>c** (Schema 7) in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition umgesetzt. Diese drei Verknüpfungsvarianten werden im Anschluss an

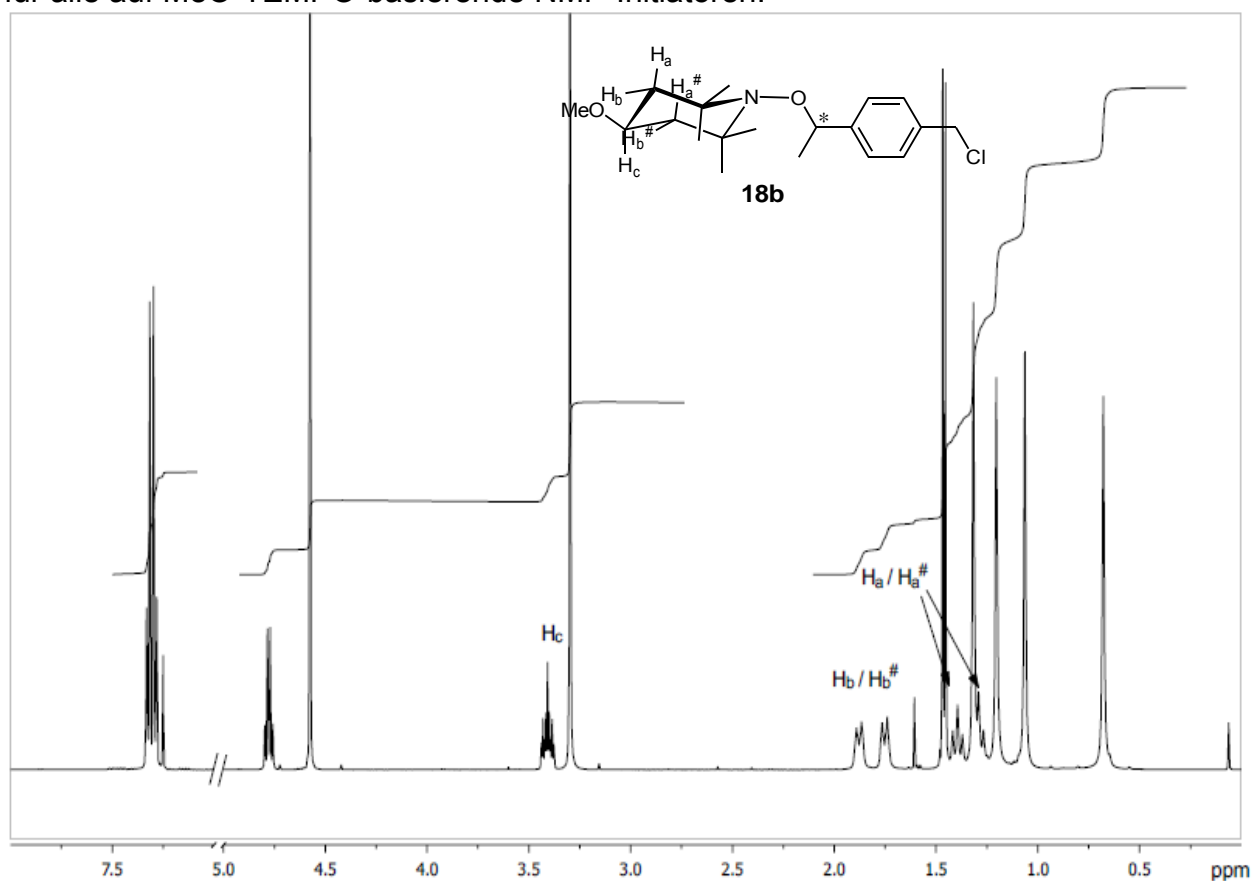
die Synthese der Azid-, Bromid- und Alkin-funktionalisierten Initiatoren (Schema 5) beschrieben.

### 3.2.3 Synthese der stäbchenförmigen Initiatoren

Zur Darstellung von Methoxy-TEMPO (**14b**) wurde 4-Hydroxy-TEMPO (**14a**) mit Natriumhydrid deprotoniert und mit Methyljodid zum Methylether umgesetzt.<sup>[68]</sup> Da von paramagnetischen Substanzen keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden können, wurde das Radikal mit Pentafluorphenylhydrazin reduziert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Singulett der Methoxy-Protonen bei 3.31 ppm zu sehen, was eine erfolgreiche Überführung der Hydroxy-Gruppe in die Methoxy-Gruppe bestätigt. Zur Synthese des Alkoxyamins wurde 4-Methoxy-TEMPO (**14b**) in Gegenwart eines Mangan-Salen-Komplexes, Natriumborhydrid und Luft in Isopropanol mit 4-Vinylbenzylchlorid zum Initiator **18b** umgesetzt.<sup>[67,69]</sup> Die Reaktion verlief unvollständig. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohmaterials sind neben den Signalen des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b** unter anderem die Signale von 4-Vinylbenzylchlorid, des Salen-Liganden und die zweier Nebenprodukte zu sehen. Durch Säulenchromatographie wurden nur Mischfraktionen des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b** mit zwei verschiedenen Nebenprodukten gewonnen. Beide Nebenprodukte besitzen einen  $R_F$ -Wert von 0.45 und zeigen somit das gleiche Laufverhalten, wie der Chlorid-funktionalisierte Initiator **18b** ( $R_F = 0.45$ ). Durch eine weitere Säulenchromatographie, bei der eine verhältnismäßig lange Säule eingesetzt wurde, konnte der Chlorid-funktionalisierte Initiator **18b** rein erhalten werden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b** verursachen die aromatischen Protonen bei 7.32 und 7.29 ppm ein AA'XX'-Spinsystem. Die Methylenprotonen in  $\alpha$ -Position zum Chlorid erzeugen ein Singulett bei 4.58 ppm, das benzyliche Proton in  $\alpha$ -Position zum Sauerstoffatom ein Quartett bei 4.77 ppm und die benzylichen Methylprotonen ein Dublett bei 1.46 ppm. Die Methylgruppen des TEMPO-Segments sind aufgrund des Stereozentrums (in Abbildung 8 mit \* markiert) magnetisch inäquivalent und führen so zur Entstehung von vier Singulettts im Bereich von 0.68 bis 1.31 ppm. Die vier Protonen der Methylengruppen des TEMPO-Segments erzeugen vier Signale. Zum einen sind zwei Dubletts von Tripletts bei 1.88 und 1.75 ppm zu sehen, die den Protonen H<sub>b</sub> bzw. H<sub>b</sub><sup>#</sup> zugeordnet werden. Diese koppeln

sowohl mit dem jeweiligen Proton  $H_a$  bzw.  $H_a^\#$  ( $^2J$ -Kopplung) als auch mit  $H_c$  ( $^3J$ -Kopplung), so dass zwei Dublett von Dublett zu erwarten wären. Doch zusätzliche  $^4J$ -Kopplungen<sup>[70]</sup> zum gegenüberliegenden  $H_b^\#$  bzw.  $H_b$  spalten die Signale zu einem Dublett von Triplets auf. Den Protonen  $H_a$  bzw.  $H_a^\#$  können zwei Triplett-ähnliche Signale bei 1.39 und 1.29 ppm zugeordnet werden. Diese entstehen aus der Überlagerung der Linien des Dublett von Dublett aufgrund sehr ähnlicher Kopplungskonstanten der Kopplungen zu  $H_b$  bzw.  $H_b^\#$  und  $H_c$ . Das Proton  $H_c$  erzeugt ein Triplett von Triplett bei 3.41 ppm, in dem die Kopplungskonstanten der Signale von  $H_a/H_a^\#$  und  $H_b/H_b^\#$  wiederzufinden sind. Die beschriebenen Signale sind charakteristisch für alle auf MeO-TEMPO-basierende NMP-Initiatoren.



**Abbildung 8:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b**. Die Molekülstruktur ist in der vermutlich günstigsten Konformation dargestellt. Das Stereozentrum (\*) führt zur chemischen Inäquivalenz der Protonen  $H_a$ ,  $H_a^\#$ ,  $H_b$  und  $H_b^\#$  sowie der Methylgruppen am TEMPO-Segment.

Die Überführung des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b** in den Azid-funktionalisierten Initiator **22b** mit Natriumazid in DMSO (Schema 5) verlief mit einer



Ausbeute von 98%. Die Lage der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azid-funktionalisierten Initiators **22b** ähnelt der Signallage des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b**. Eine Ausnahme macht das Signal der benzyllischen Methylenprotonen, das sich durch die Substitution des Chlorid-Substituenten durch den Azid-Substituenten deutlich von 4.58 auf 4.31 ppm verschiebt. Das erhaltene Material enthielt nur Spuren einer Verunreinigung, so dass auf eine chromatographische Aufreinigung verzichtet wurde, da ohnehin nach der anschließenden Click-Reaktion eine Säulenchromatographie erfolgte.

Um herauszufinden, um welche Verbindungen es sich bei den Nebenprodukten handelt, die bei der Alkoxyamin-Synthese entstanden, wurde eine Probe der Säulen-Fractionen, die neben dem Chlorid-funktionalisierten Initiator **18b** nur eines der Nebenprodukte enthielten, mit Natriumazid in DMSO umgesetzt (Schema 5). Dabei fiel auf, dass das Nebenprodukt unverändert aus der Reaktion hervorging. Durch Säulenchromatographie konnte das Nebenprodukt aufkonzentriert und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Verbindung **20b** (Schema 5) identifiziert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20b** sind Signale der aromatischen Protonen bei 7.29 und 7.25 ppm als AA'XX'-Spinsystem zu sehen. Zusätzlich unterscheidet sich das Spektrum von dem des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b** durch das Fehlen des Signals der benzyllischen Methylengruppe und durch die Existenz des zusätzlichen Singulett bei 2.32 ppm, das einer benzyllischen Methylgruppe zugeordnet wird. Auch ein Massenspektrum der Säulenfraktion bestätigt durch Signale bei  $m/z = 306$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  und  $m/z = 328$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  das Vorliegen von Verbindung **20b**, die entstehen kann, wenn ein Hydridion des Natriumborhydrids das Chlorid-Ion nukleophil substituiert. Da das Nebenprodukt **20b** keine funktionelle Gruppe besitzt, die bei einer Alkin-Azid-Click-Reaktion stört und es selbst nicht in der Lage ist, derartige Reaktionen einzugehen, kann von einer aufwendigen Trennung vom Azid **22b** abgesehen werden. Die Trennung kann nach erfolgreicher Click-Reaktion erfolgen.

Ein Teil der Chromatographie-Fractionen, die neben dem Chlorid-funktionalisierten Initiator **18b** hauptsächlich das zweite Nebenprodukt enthielten, wurde ebenfalls mit Natriumazid in DMSO umgesetzt. Dieses Nebenprodukt reagierte mit Natriumazid und der  $R_F$ -Wert des entstandenen Produkts ähnelt dem des Azids **22b**. Durch Säulenchromatographie konnte das Nebenprodukt in einigen Fractionen angereichert

und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Es handelt sich dabei um das Azid **21b** (Schema 5), in dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 3.93 und 2.81 ppm zwei Triplets für die Ethylen-Gruppe zu sehen sind. Die Methylprotonen des TEMPO-Segments erzeugen zwei Singulets bei 1.07 und 1.08 ppm und die Signale der Methylenprotonen des TEMPO-Segments ein Dublett von Dublett bei 1.80 ppm und ein Multiplett bei 1.24 ppm. Die Lage der Signale der übrigen Protonen der Verbindung **21b** ähnelt der Lage der Signale des Azids **22b**. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten des Regioisomers **21b** konnten auch die Signale des Regioisomers **19b** aus den NMR-Spektren der Mischungen mit Chlorid-funktionalisierten Initiator **18b** extrahiert werden. Im Gegensatz zum Nebenprodukt **20b** konnte das Regioisomer **19b** mit Natriumazid umgesetzt werden und in einer anschließenden Click-Reaktion mit einem Alkin reagieren. Daher war es notwendig, das Regioisomer **19b** vom Chlorid-funktionalisierten Initiator **18b** chromatographisch abzutrennen, was durch die Verwendung einer langen Kieselgelsäule gelang.

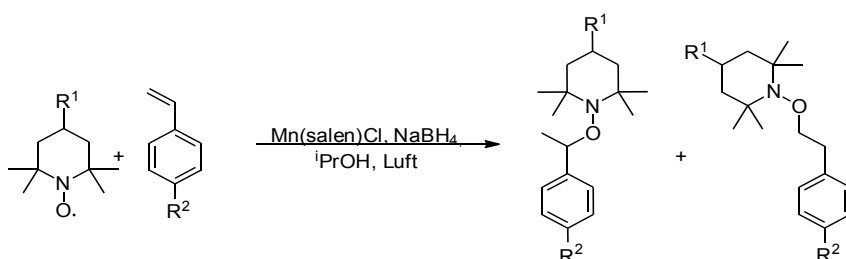
Die Entstehung des Regioisomers **19b** bei der Alkoxyamin-Synthese ist aus der Literatur nicht bekannt. So wurden Versuche durchgeführt, die klären sollten, ob die Bildung des Regioisomers auf das Styrol-, das TEMPO-Derivat oder den Katalysator zurückzuführen ist (Tabelle 1). Es wurden Experimente mit TEMPO (**14c**), Hydroxy-TEMPO (**14a**) und Methoxy-TEMPO (**14b**) in Kombination mit 4-Bromstyrol (**15a**) und 4-Vinylbenzylchlorid (**15b**) als Styrol-Derivate durchgeführt. Als Katalysator wurden Mn(salen)Cl und in einem Experiment der Jacobsen-Katalysator<sup>[1]</sup> verwendet.

Den in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen ist zu entnehmen, dass es bei allen getesteten Kombinationen aus TEMPO- und Styrol-Derivaten zur Bildung des Regioisomers kommt. Auffällig ist, dass bei der einmaligen Verwendung des Jacobsen-Katalysators (Tabelle 1, Eintrag 3) der Anteil des Regioisomers mit 2.5% sehr gering und dass bei einem Experiment mit TEMPO (Tabelle 1, Eintrag 1) der Anteil mit bis zu 17% sehr hoch war. Überraschenderweise gelang es, in zwei abschließenden Experimenten mit Methoxy-TEMPO und 4-Bromstyrol (Tabelle 1, Eintrag 4) bzw. 4-Vinylbenzylchlorid (Tabelle 1, Eintrag 5), Regioisomeren-freie Produkte **18b** und **16b** zu erhalten. Der einzige Unterschied in der Reaktionsführung zu den zuvor durchgeführten Experimenten war, dass der Mn-Katalysator und das  $\text{NaBH}_4$  sofort nacheinander zugegeben wurden und nicht mit einigen Minuten zeitlichen Abstands. Warum das

## Stäbchenförmige NMP-Initiatoren

Regioisomer bei schneller Zugabe nicht entsteht, bleibt fraglich, es ist aber vermutlich auf den Mechanismus der Alkoxyamin-Bildung zurückzuführen (Schema 6). Somit sollte die Reaktion so geführt werden, dass der Katalysator und das Natriumborhydrid möglichst schnell hintereinander zugegeben werden.

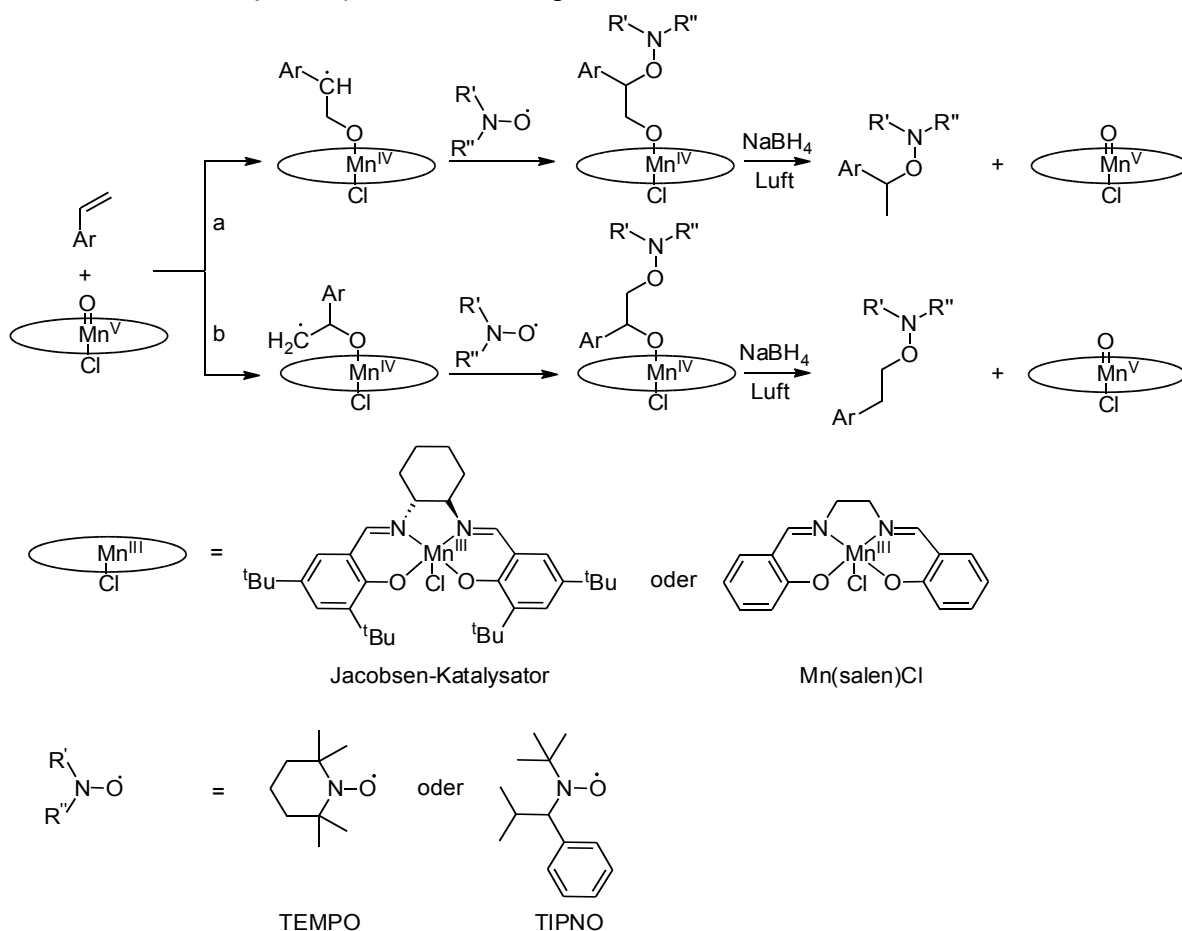
**Tabelle 1:** Bei Alkoxyamin-Synthesen mit verschiedenen TEMPO- und Styrol-Derivaten (siehe auch Abbildung) werden neben den gewünschten Alkoxyaminen auch die regioisomeren Produkte gebildet. Das TEMPO- und das Styrol-Derivat wurden in Isopropanol gelöst und nacheinander Mn(salen)Cl und NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Nach Rühren über Nacht, bei Raumtemperatur an Luft, wurde die dunkelbraune Suspension extraktiv aufgearbeitet. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Materials wurde der Anteil des Regioisomers bestimmt. Die mit \* gekennzeichneten Experimente wurden mehrmals durchgeführt. Die Benennung der Initiatoren ist in Schema 5 zu finden. Der Jacobsen-Katalysator unterscheidet sich vom Mn(salen)-Komplex durch zusätzliche Substituenten an den Aromaten und der zyklischen Verbrückung der Stickstoffatome (Schema 6).



Eintrag	Initiator	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Katalysator	Anteil an Regioisomer [mol%]
1	<b>18c</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl	Mn(salen)Cl	7-17*
2	<b>16a</b>	OH	Br	Mn(salen)Cl	7
3	<b>18a</b>	OH	CH <sub>2</sub> Cl	Jacobsen-Katalysator	2.5
4	<b>16b</b>	OMe	Br	Mn(salen)Cl	0-5*
5	<b>18b</b>	OMe	CH <sub>2</sub> Cl	Mn(salen)Cl	0-5*

Der Mechanismus der Initiator-Synthese ist nicht vollständig aufgeklärt. Dao *et al.*<sup>[71]</sup> postulierten, dass es bei der Reaktion zunächst zu einer Addition des Styrol-Derivats an den Mn-Komplex kommt, wobei das Radikal am benzylichen Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Durch Radikal-Rekombination mit dem Nitroxid-Radikal wird das

Alkoxyamin gebildet. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid wird das Alkoxyamin freigesetzt und anschließende Oxidation des Mangans durch Luftsauerstoff regeneriert den Katalysator. (Schema 6, a). Das regioisomere Nebenprodukt wird möglicherweise über den Reaktionspfad b) in Schema 6 gebildet.



**Schema 6:** Postulierter Mechanismus der Alkoxyamin-Synthese. Bei der Initiatorsynthese mit  $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$  bzw. Jacobsen-Katalysator können prinzipiell zwei regioisomere Produkte entstehen. Über den Pfad a) entsteht das gewünschte Alkoxyamin, über Pfad b) wird das ungewünschte regioisomere Nebenprodukt gebildet. Für TEMPO als Nitroxid scheint die Bildung des Nebenprodukts wahrscheinlicher zu sein als für das sterisch anspruchsvollere TIPNO. Der in a) beschriebene Mechanismus wurde von Dao *et al.* postuliert.<sup>[71]</sup> Bei schnell aufeinanderfolgender Zugabe des Mn-Komplexes und des Natriumborhydrids zur Lösung des Styrol-Derivats und des Nitroxid-Radikals wird ausschließlich der Reaktionspfad a) eingeschlagen, während die Reaktion bei zeitlich verzögerter Zugabe der Reagenzien auch über den Pfad b) abläuft.

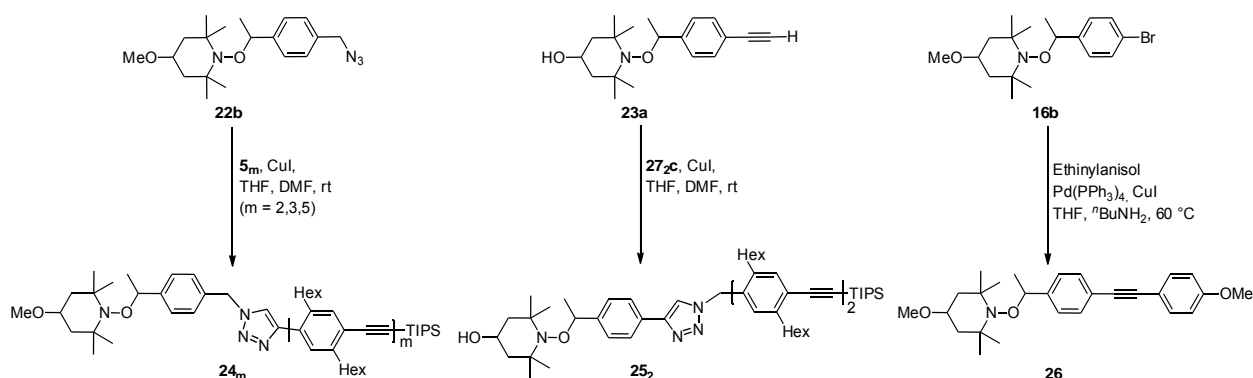
Es müsste bei der Addition des Styrol-Derivats an den Mn-Komplex das instabilere vinyliche Radikal gebildet werden, welches dann vom Nitroxid-Radikal abgefangen wird. Der Reaktionspfad b) scheint nur bei zeitlich verzögerter Zugabe von Natriumborhydrid abzulaufen, was dafür spricht, dass die Addition über den Pfad b

## Stäbchenförmige NMP-Initiatoren

langsamer ist, als die Addition über den Pfad a), die anschließende Reaktion mit dem Nitroxid-Radikal und Reduktion. Bei der Verwendung von TIPNO anstelle von TEMPO-Derivaten wurde die Bildung des Regioisomers nicht beobachtet.<sup>[60]</sup>

Neben dem Chlorid-funktionalisierten Initiator **18b** wurde der Bromid-funktionalisierte Initiator **16b** ausgehend von 4-Methoxy-TEMPO (**14b**) und 4-Bromstyrol (**15a**) dargestellt (Schema 5). Die Reaktion verlief mit einer Ausbeute von maximal 66%. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Bromid-funktionalisierten Initiators **16b** ist neben den Signalen der aromatischen Protonen bei 7.42 und 7.17 ppm auch das Dublett der in benzylicher Position sitzenden Methylprotonen bei 1.44 ppm zu sehen. Die Lage der Signale der Protonen des TEMPO-Segments ist vergleichbar mit deren Lage im Spektrum des Chlorid-funktionalisierten Initiators **18b**. Des Weiteren sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale des Regioisomers **17b** zu sehen, dessen Anteil ca. 2% beträgt.

Das Anbringen der Initiatoren an die Rod-Segmente wurde, wie zuvor schon erwähnt, auf drei verschiedenen Wegen durchgeführt, die auf Alkin-Azid-Click-Reaktionen und Sonogashira-Hagihara-Kupplungen beruhen.



**Schema 7:** Anbindung von Azid-, Alkin- und Brom-funktionalisierten NMP-Initiatoren an Rod-Segmente unterschiedlicher Länge. Das Azid **22b** wurde mit Rod-Segmenten unterschiedlicher Länge  $5_m$  ( $m = 2, 3, 5$ ) in einer Alkin-Azid-Click-Reaktion zu den stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>m</sub>** umgesetzt. Der Alkin-funktionalisierte Initiator **23a** (Schema 5) reagierte in einer Alkin-Azid-Click-Reaktion mit dem Azid-funktionalisierten Rod-Segment **27<sub>2c</sub>** (Schema 8) zum stäbchenförmigen Initiator **25<sub>2</sub>**. Das Bromid **16b** wurde in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Ethynylanisol, als Modell-Verbindung für ein OPPE-Segment, zum Kupplungsprodukt **26** umgesetzt.

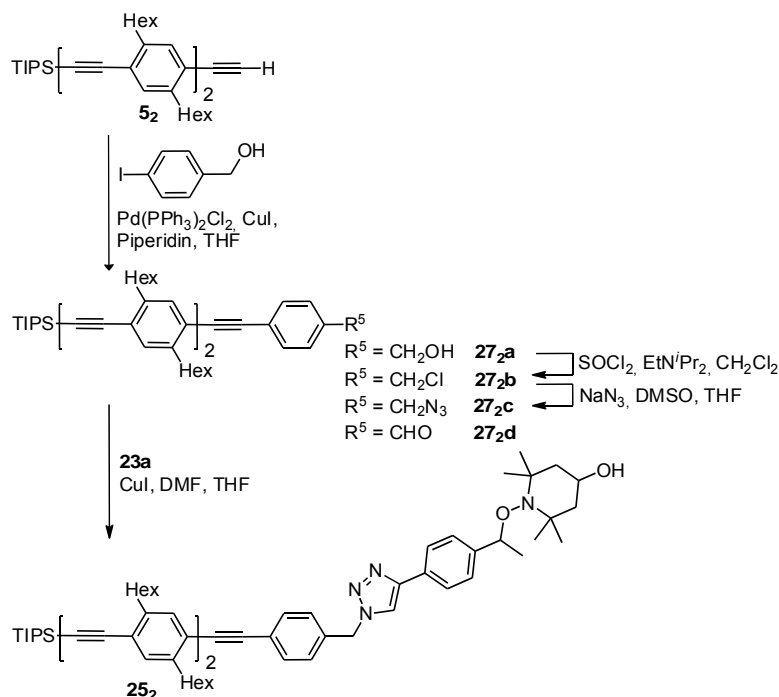
Als Modellreaktion wurde der Bromid-funktionalisierte Initiator **16b** mit Ethynylanisol in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt (Schema 7). Durch Säulenchromatographie wurde das Kupplungsprodukt **26** mit einer Ausbeute von nur

49% erhalten. Arylbromide sind in Sonogashira-Hagihara-Kupplungen bekanntermaßen<sup>[72]</sup> schlechtere Kupplungspartner im Vergleich zu den entsprechenden Aryliodiden. Da keine aufwendige Suche nach den optimalen Kupplungsbedingungen durchgeführt werden sollte, wurde die Anbringung des Initiators durch Kreuzkupplung zunächst auf Eis gelegt und sich der Alkin-Azid-Click-Reaktion zugewendet.

Im Folgenden wurde nach Bedingungen für eine 1,3-dipolare Alkin-Azid-Cycloaddition gesucht, um das Azid **22b** an ein OPPE **5<sub>m</sub>** mit freier Alkin-Gruppe anzubringen (Schema 7). Zunächst wurden die von M. Qi beschriebenen Bedingungen<sup>[73]</sup>, THF, Kupfersulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat getestet. Als Alkin wurde 4-Ethynylanisol verwendet. Die Reaktion verlief mit einer Ausbeute von 74%. Die analoge Reaktion mit dem Alkin **5<sub>5</sub>** lieferte eine Ausbeute von nur 14%. Mit dem Ziel eine höhere Ausbeute zu erreichen, wurden Bedingungen getestet, die P. Roy<sup>[74]</sup> in seiner Promotionsarbeit beschreibt. Das Alkin **5<sub>5</sub>** wurde dazu mit dem Azid **22b** in DMF in Gegenwart von CuBr umgesetzt. Da das Alkin **5<sub>5</sub>** nur schlecht in DMF löslich ist, wurde die Suspension auf 50 °C erhitzt. Es wurde keine Lösung erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden wurde der gelbe Feststoff abgesaugt und das Filtrat mit Diethylether und Dichlormethan extrahiert. Sowohl das Extrakt als auch der abfiltrierte Feststoff enthielten den stäbchenförmigen Initiator **24<sub>5</sub>** und das Alkin **5<sub>5</sub>**. Reste des im Überschuss eingesetzten Azids **22b** konnten nur in dem durch Extraktion erhaltenen Substanzgemisch nachgewiesen werden. Beide Substanzgemische wurden durch gemeinsame Säulenchromatographie aufgetrennt und der stäbchenförmige Initiator **24<sub>5</sub>** in einer Ausbeute von insgesamt 47% erhalten. Nicht umgesetztes Alkin **5<sub>5</sub>** wurde mit Schliff fett verunreinigt zurückgewonnen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>5</sub>** zeigt im Vergleich mit den Spektren der Edukte ein zusätzliches Signal im Bereich der aromatischen Protonen, welches dem Proton am Triazolring zugeordnet werden kann. Des Weiteren erzeugen die Protonen der zum Triazol-Ring benachbarten Methylen-Gruppe ein Singulett bei 5.59 ppm, welche im Spektrum des Azids **22b** bei 4.31 ppm resoniert. Um den Umsatz zu steigern, wäre es vorteilhaft, wenn das Alkin **5<sub>5</sub>** vollständig gelöst vorliegen würde, da es nur dann für die Reaktion zur Verfügung steht. Daher wurde für ein weiteres Experiment das Alkin **5<sub>5</sub>** in DMF suspendiert und soviel THF zugegeben, bis eine Lösung entstand. Die Verwendung einer 3:1-Mischung aus DMF und THF bei der Click-Reaktion, unter Zugabe von Kupferbromid, lieferte bei

## Stäbchenförmige NMP-Initiatoren

Raumtemperatur den stäbchenförmigen Initiator **24<sub>5</sub>** in einer Ausbeute von 70%. Unverbrauchtes Azid **22b** und Alkin **5<sub>5</sub>** wurden nach Säulenchromatographie zu 35% und 25% zurückgewonnen. Unter diesen Reaktionsbedingungen gelang es auch, die kürzeren stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>3</sub>** und **24<sub>2</sub>**, ausgehend von den Alkinen **5<sub>3</sub>** und **5<sub>2</sub>**, in Ausbeuten von 77% und 73% zu synthetisieren.



**Schema 8:** Anbindung des Alkin-funktionalisierten NMP-Initiators **23a** an das Azid-funktionalisierte OPPE **27<sub>2c</sub>** durch Kupfer-katalysierte Click-Reaktion. Zunächst wurde in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung das Alkin **5<sub>2</sub>** mit 4-Iodbenzylalkohol umgesetzt und anschließend die Hydroxy-Gruppe zuerst in eine Chlorid-Gruppe und anschließend in die gewünschte Azid-Gruppe überführt. Der Aldehyd **27<sub>2d</sub>** entsteht bei der Zersetzung von **27<sub>2a</sub>**, **27<sub>2b</sub>** und **27<sub>2c</sub>** auf Kieselgel.

Die dritte Methode der Anbindung eines NMP-Initiators an ein Rod-Segment wurde von Markus Wiesemann<sup>[75]</sup> unter meiner Anleitung ausgearbeitet. Zunächst wurde der Alkin-funktionalisierte NMP-Initiator **23a** ausgehend von dem Bromid-funktionalisierten Initiator **16a** dargestellt (Schema 5). Hierfür wurde der Bromid-funktionalisierte Initiator **16a** unter Palladium- und Kupfer-Katalyse mit TIPS-Acetylen umgesetzt. Die Kupplung verlief mit einer Ausbeute von nur 30%, vermutlich weil Sauerstoff zugegen war, was zur Dimerisierung des TIPS-Acetylen führte. Durch eine Säulenchromatographie wurden die meisten Verunreinigungen abgetrennt, jedoch sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Kupplungsproduktes Signale zu sehen, die auf verbliebenes Triphenylphosphan aus dem Palladiumkatalysator zurückgeführt werden. Weitere Signale geringer

Intensität können nicht zugeordnet werden. Die anschließende Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe erfolgte mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF und lieferte den Initiator **23a** mit freier Alkin-Gruppe in einer Ausbeute von 92%. Durch eine Säulenchromatographie wurden alle Verunreinigungen, auch die aus der vorherigen Stufe, abgetrennt.

Die Synthese des Azid-funktionalisierten OPPE-Segments startete ausgehend vom Alkin-funktionalisierten OPPE **5<sub>3</sub>**, dessen Alkin-Gruppe in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 4-Iodbenzylalkohol umgesetzt wurde (Schema 8). Das Hydroxymethyl-funktionalisierte OPPE **27<sub>2a</sub>** wurde mit einer Ausbeute von 72% erhalten. Neben den bekannten Signalen des OPPE-Segments, die sich im Vergleich zu den Signalen des Alkins **5<sub>3</sub>** nur leicht verschieben, sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Hydroxymethyl-funktionalisierten OPPEs **27<sub>2a</sub>** die Signale des neu eingeführten AA'XX'-Spinsystems bei 7.51 und 7.35 ppm zu sehen. Die Hydroxymethylenprotonen verursachen ein Dublett bei 4.73 ppm. Das Verschieben des Signals der Methylenprotonen kann für die folgenden Stufen als Beleg für eine erfolgreiche Umsetzung der Hydroxy-Gruppe in die Chlorid- bzw. Azid-Gruppe genutzt werden. Die Überführung der Hydroxy-Gruppe in die Chlorid-Gruppe erfolgte mit Thionylchlorid in Ethyldiisopropylamin und Dichlormethan, in Anlehnung an die Arbeit von Kukula.<sup>[76]</sup> Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden entfernt und durch Säulenchromatographie wurde das Chlormethyl-funktionalisierte OPPE **27<sub>2b</sub>** in einer Ausbeute von 91% isoliert. Dieses wurde in einer Mischung aus DMSO und THF gelöst und mit Natriumazid umgesetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde das nur mit Schliff fett verunreinigte Material säulenchromatographisch aufgetrennt und das Azid-funktionalisierte OPPE **27<sub>2c</sub>** in einer Ausbeute von nur 65% erhalten. Nach der Substitution der Hydroxy-Gruppe durch die Chlorid-Gruppe verschiebt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Chlormethyl-funktionalisierten OPPEs **27<sub>2b</sub>** das Signal der Methylenprotonen am Kohlenstoff, welches den Substituenten trägt, von 4.73 zu 4.59 ppm. Durch die Substitution des Chlorid-Ions durch Natriumazid wird die Signallage der Methylenprotonen von 4.59 zu 4.36 ppm verschoben.

Das Azid-funktionalisierte OPPE **27<sub>2c</sub>** ist nicht rein, sondern enthält, wie auch weitere bei der Chromatographie erhaltene Fraktionen, den Aldehyd **27<sub>2d</sub>** (Schema 8). Die Entstehung des Aldehyds **27<sub>2d</sub>**, der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anhand eines AA'XX'-



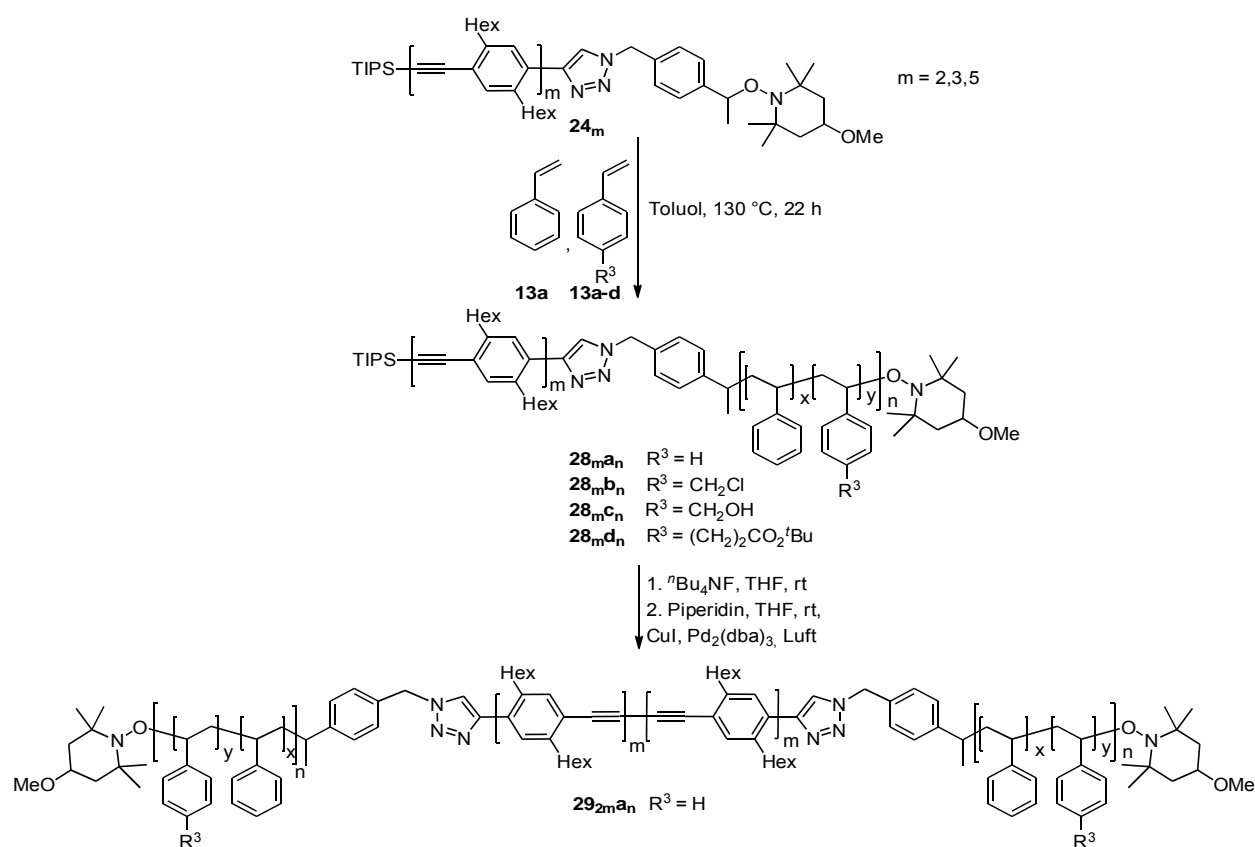
Spinsystems bei 7.78 und 7.66 ppm und dem Signal des aldehydischen Protons bei 10.02 ppm identifiziert wurde, wurde auch auf den Stufen des Hydroxymethyl- und des Chlormethyl-funktionalisierten OPPEs detektiert. Bei Betrachtung der Dünnschichtchromatogramme des Hydroxymethyl-funktionalisierten OPPEs **27<sub>2a</sub>**, des Chlormethyl-funktionalisierten OPPEs **27<sub>2b</sub>** und des Azid-funktionalisierten OPPEs **27<sub>2c</sub>** fällt auf, dass unterhalb deren im UV-Licht ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) blau-fluoreszierenden Flecken immer ein Fleck mit grüner Fluoreszenz zu sehen war. Auch während der Säulenchromatographien war eine grün-fluoreszierende Bande unterhalb der jeweiligen blau-fluoreszierenden Produktbande zu sehen. Die grün-fluoreszierende Substanz konnte aufgefangen und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Es handelte sich dabei um den Aldehyd **27<sub>2d</sub>**, der vermutlich erst beim Kontakt mit Kieselgel entsteht, da in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohmaterialien die Signale dieser Verbindung nicht zu sehen sind. Ein zweidimensionales Dünnschichtchromatogramm bestätigt diese Annahme. Werden die reinen funktionalisierten OPPEs **27<sub>2a</sub>**, **27<sub>2c</sub>** und **27<sub>2b</sub>** aufgetragen und das DC entwickelt, so ist der Fleck des Aldehyds **27<sub>2d</sub>** deutlich zu sehen. Beim Entwickeln des DCs in die zweite Dimension trennen sich die Flecken der funktionalisierten OPPEs **27<sub>2a</sub>**, **27<sub>2c</sub>** und **27<sub>2b</sub>** wieder in einen Fleck des Aldehyds **27<sub>2d</sub>** und einen des reinen Produkts auf. Während dieser Untersuchungen zeigte sich auch, dass das Chlorid-funktionalisierte OPPE **27<sub>2b</sub>** nicht lagerungsstabil ist. Es zersetzt sich bei längerer Lagerung in den Aldehyd **27<sub>2d</sub>** und weitere nicht identifizierte Substanzen. Um eine Säulenchromatographie und Lagerung auf der Stufe des Chlorids zu vermeiden, wurden in einem weiteren Experiment nach der Reaktion mit Thionylchlorid alle flüchtigen Komponenten entfernt, der Rückstand in THF und DMSO aufgenommen und mit Natriumazid versetzt. Es fand keine Umsetzung zum Azid **27<sub>2c</sub>** statt, was bemerkenswert ist, da im Vergleich zur vorherigen Umsetzung nur Reste des Ethyldiisoprylamins bzw. dessen Salze vorhanden sind, welche eventuell störend auf die Reaktion wirken. Somit ist auf der Stufe des Chlorid-funktionalisierten OPPE **27<sub>2b</sub>** eine extraktive oder säulenchromatographische Aufarbeitung von Nöten, um die Umsetzung zum Azid-funktionalisierten OPPE **27<sub>2c</sub>** zu gewährleisten. Bei beiden Aufarbeitungsmethoden besteht die Gefahr der Substitution des Chlorid-Ions und Oxidation zum Aldehyd. Es wäre eine extraktive Aufarbeitung zu bevorzugen, da diese schneller durchzuführen ist als eine Säulenchromatographie. Für die Synthese des

stäbchenförmigen Initiators wurde das Azid-funktionalisierte OPPE **27<sub>2c</sub>**, verunreinigt mit 2% des Aldehyds **27<sub>2d</sub>**, mit dem Alkin-funktionalisierten Initiator **23a** mit Kupferbromid in DMF und THF umgesetzt. Es wurde der stäbchenförmige Initiator **25<sub>2</sub>** in einer Ausbeute von 75% erhalten. Der Erfolg der Reaktion kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch das Signal des aromatischen Protons des Triazolrings bei 7.46 ppm und dem Singulett der zum Triazolring benachbarten Methylenprotonen bei 5.59 ppm verifiziert werden. Es hat sich gezeigt, dass der im Material enthaltene Aldehyd **27<sub>2d</sub>** die Reaktion nicht stört und anschließend säulenchromatographisch abgetrennt werden kann.

Es wurde ersichtlich, dass von den drei erprobten Methoden zur Anbringung eines NMP-Initiators an ein OPPE die Click-Reaktion eines Azid-funktionalisierten NMP-Initiators mit der freien Alkin-Gruppe des OPPE-Segments den besten Weg darstellt. Kupplungsreaktionen mit dem Bromid-funktionalisierten NMP-Initiator verlaufen mit geringen Ausbeuten und die Funktionalisierung des OPPE-Segments mit einer Azid-Funktion gestaltete sich durch die Bildung des Aldehyds **27<sub>2d</sub>** schwierig. Eine zunächst einfach anmutende Lösung des Problems, der Azid-Funktionalisierung des OPPE-Segments, wäre die Überführung der Hydroxy-Funktion der HOM-Schutzgruppe des Diins **4<sub>2</sub>** in eine Azid-Funktion. I. Heesemann beschreibt in seiner Promotionsarbeit<sup>[62]</sup>, dass es zwar möglich ist, die Hydroxy-Funktion in eine Azid-Funktion zu überführen, jedoch ging das erhaltene Azid keine Click-Reaktion mit den getesteten Alkinen, die in ihrer Struktur dem Alkin-funktionalisierten Initiator **23a** ähneln, ein. Somit entfällt dieser einfache Weg der Funktionalisierung und die stäbchenförmigen Initiatoren wurden, wie beschrieben, durch die Click-Reaktion eines OPPE-Segments mit freier Alkin-Funktion **5<sub>m</sub>** (m = 2,3,5) und dem Azid-funktionalisierten NMP-Initiator **22b** dargestellt.

### 3.3 Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

Die Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren erfolgte über die Synthese eines Rod-Coil-Blockcopolymeres mit anschließender Dimerisierung (Schema 9). Zur Dimerisierung wurde die Glaser-Kupplung genutzt. Die nach der Polymerisation erhaltenen Rod-Coil-Blockcopolymere tragen eine TIPS-geschützte Alkin-Gruppe, die entschützt wurde. Anschließend wurden zwei dieser Rod-Coil-Blockcopolymere unter Palladium- und Kupfer-Katalyse zu einem Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer dimerisiert.



**Schema 9:** Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren. Ausgehend von den stäbchenförmigen NMP-Initiatoren  $24_m$  wurde Styrol und mit Styrol-ähnlichen Comonomeren polymerisiert. Die so erhaltenen Rod-Coil-Blockcopolymere  $28_m$  wurden durch oxidative Alkin-Dimerisierung zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren  $29_m$  umgesetzt.

### 3.3.1 Synthese der Rod-Coil-Blockcopolymeren

Für die Synthese der Rod-Coil-Blockcopolymeren wurde die NMP genutzt, mit der ausgehend von den stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>m</sub>** ( $m = 2,3,5$ ) eine Serie von Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>** mit Styrol und verschiedenen Styrol-Derivaten als Comonomere synthetisiert wurden (Tabelle 2, Schema 9). Mit der NMP war es möglich Rod-Coil-Blockcopolymeren mit ungefähr gleich langen Coil-Segmenten zu synthetisieren. Dafür durfte der Umsatz der Monomere 50% nicht übersteigen, da bis zu diesem Wert Kettenübertragungsreaktionen und Radikal-Dimerisierungen zu vernachlässigen sind.<sup>[62]</sup> Vorexperimente mit den Initiatoren **16b** und **18b** haben gezeigt, dass bei einer Reaktionszeit von 22 Stunden ein Monomer-Umsatz von ca. 50% erreicht wird. Die erhaltenen Polymere weisen eine Polydispersität von 1.15-1.20 auf, was zeigt, dass die Polymerisation unter diesen Bedingungen kontrolliert abläuft. So wurden bei den Homopolymerisationen, bei denen nur Styrol als Monomer eingesetzt wurde, doppelt so viele Äquivalente Styrol eingesetzt, wie Wiederholungseinheiten am Rod-Segment gewünscht waren, und die Reaktionsmischung für 22 Stunden polymerisiert. Neben den Homopolymerisationen wurden auch Copolymerisationen mit Ester-, Chlorid- und Alkohol-funktionalisierten Styrol-Derivaten durchgeführt, um zu überprüfen, ob es möglich ist, auch Coil-Segmente mit polaren oder funktionalisierbaren Wiederholungseinheiten darzustellen.

Für die NMP wurde die Lösung des stäbchenförmigen Initiators in Toluol und Styrol entgast und in einem auf 130 °C vorgeheizten Ölbad für 22 Stunden platziert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die erhaltene Lösung im Eisbad abgekühlt und anschließend mit Dichlormethan verdünnt. Diese Lösung wurde in ein Fällungsmittel, im Fall von Polystyrol eiskaltes Methanol, eingetropft und so das Polymer ausgefällt, welches abschließend abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Zur Bestimmung des Umsatzes und des Polymerisationsgrads  $\bar{P}_n$ , welcher angibt, wieviele Wiederholungseinheiten im Polymer enthalten sind, wurden direkt vor und nach der Polymerisation NMR-Proben aus der Reaktionslösung entnommen. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann das Verhältnis der Monomere zum Initiator durch Integration des Signals der Protonen der Methoxy-Funktion des TEMPO-Segments bei 3.34 ppm und des Signals der vinyli-schen Protonen des Styrols und der benzyli-schen Protonen des

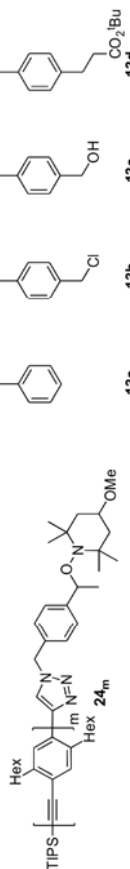
Styrol-Derivats vor und nach der Polymerisation bestimmt werden. Die benzylicchen Signale des Comonomers wurden verwendet, um das Verhältnis von Monomer zu Comonomer zu bestimmen, da die Signale der vinylicchen Protonen beider Monomere überlappen. Unter der Annahme, dass jedes der Initiator-Moleküle eine Kette gestartet hat und dass alle nicht mehr frei vorliegende Monomere in das Polymer eingebaut wurden, wurde der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  aus der Differenz der Anzahl der freien Monomere vor und nach der Polymerisation berechnet. Bei den in Tabelle 2 beschriebenen Experimenten waren in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die nach der Polymerisation aufgenommen wurden, zwei verbreiterte Signale zu sehen, in dem Bereich, in dem im Spektrum vor der Polymerisation nur das scharfe Signal der Methoxyprotonen des Initiators zu sehen war. Die Entstehung der zwei Signale könnte auf die Bildung von Stereozentren innerhalb des Polymers zurück geführt werden, die auch einen Einfluss auf die Signallage der Methoxyprotonen hat. Es wurden beide Signale zusammen integriert und dieses Integral als Referenz zur Umsatzbestimmung verwendet. Aufgrund dieser Problematik wurde der Umsatz zusätzlich durch die Integration des Signals der Methylprotonen des in der Reaktionsmischung enthaltenen Toluols als Referenz bestimmt. Außerdem wurde der Polymerisationsgrad aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ausgefällten Polymers bestimmt, wobei angenommen wurde, dass alle Moleküle außer dem nicht abreagierten Monomer ausgefällt wurden. Dazu wurde das Integral der beiden Signale der Methoxy-Gruppe, welche als NMR-Sonde dient, mit dem Integral des Signals der Protonen des Polymer-Rückgrats oder der aromatischen Protonen ins Verhältnis gesetzt und so die Anzahl der im Polymer eingebauten Monomere bestimmt, was jedoch aufgrund der breiten Signale des Polymers und der geringen Signalintensität des Signals der Methoxyprotonen zu Ungenauigkeiten führen kann. Im Fall einer Copolymerisation mit einem in 4-Position benzylicch substituierten Styrol-Derivat wurde das Signal der Methylenprotonen zur Bestimmung des Comonomer-Anteils genutzt.

Des Weiteren wurden die nach dem Ausfällen erhaltenen Polymere größenausschlusschromatographisch untersucht. Die Größenausschlusschromatographie (GPC)-Anlage kann das Zahlenmittel  $\langle M_n \rangle$ , das Gewichtsmittel  $\langle M_w \rangle$  und die daraus resultierende Polydispersität (PDI) mit Hilfe eines RI- und eines UV-Detektors bestimmen. Da die Elutionszeit-Molmassen-Beziehung die

von den Detektoren der GPC-Anlage ausgegeben werden mit Polystyrol kalibriert wurden, entsprechen die Werte für  $\langle M_n \rangle$  und  $\langle M_w \rangle$  den durchschnittlichen Molmassen eines Polystyrols, mit dem gleichen hydrodynamischen Radius wie dem des zu untersuchenden Polymers.

**Tabelle 2:** Synthese von Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>**, ausgehend von stäbchenförmigen NMP-Initiatoren **24<sub>m</sub>** (m = 2, 3, 5). Neben Styrol wurde Styrol mit den Styrol-Derivaten 4-Vinylbenzylchlorid (**13b**), 4-Vinylbenzylalkohol (**13c**) und dem Ester-Monomer **13d** copolymerisiert (Abbildung 7, Schema 9). Im Index des Blockcopolymeren ist der Polymerisationsgrad  $P_n$  angegeben, der aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des ausgefallenen Polymeren berechnet wurde. Die Lösung aus Initiator, Monomer und Comonomer, falls eingesetzt, in Toluol wurde nach dem Entgasen durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen für 22 h auf 130 °C erhitzt. Bei der mit \* gekennzeichneten Reaktion wurde die Reaktionszeit auf 10 h verkürzt. Die mit \*\* gekennzeichneten Reaktionen wurden in deutlich weniger Lösungsmittel (1/4 der Menge) durchgeführt als die anderen Copolymerisationen. Die mit Dichlormethan verdünnte Reaktionslösung wurde in Methanol getropft und das dabei ausfallende Polymer durch Filtration isoliert. Die Bestimmung des Umsatzes und des Comonomer-Anteils erfolgte mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Dazu wurde direkt vor und nach der Polymerisation eine Probe entnommen und vermessen. Die unter a) angegebenen Umsätze wurden aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des ausgefallenen Polymeren bestimmt, zur Berechnung der unter b) angegebenen Umsätze wurde das Signal der Methylenprotonen des Toluols bzw. das Signal der Methoxyprotonen des Initiators (in Klammern angegeben) als externe bzw. interne Referenz verwendet. Das Gewichtsmittel  $\langle M_w \rangle$  und das Zahlenmittel  $\langle M_n \rangle$  sowie die daraus resultierende Polydispersität (PDI) der ausgefallenen Polymere wurden mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie (GPC) ermittelt (RI-Detektor).

Eintrag	Blockco-polymer <b>28<sub>m</sub></b>	Comonomer in Mischung vor / nach Polymerisation	In Polymer eingebautes Comonomer	m	Initiator :	Umsatz [%]		$\langle M_n \rangle$	$\langle M_w \rangle$	PDI
						Monomer aus NMR	Monomer aus NMR des ausgefallenen Polymers			
1*	<b>a</b> <sub>30</sub>	-	-	2	1:100	a) 31; b) 28 (36)	3734	4102	1.09	
2	<b>a</b> <sub>70</sub>	-	-	2	1:111	a) 63; b) -	8461	9533	1.13	
3	<b>a</b> <sub>150</sub>	-	-	3	1:800	a) 19; b) 82 (40)	15873	18329	1.15	
4	<b>a</b> <sub>46</sub>	-	-	5	1:114	a) -; b) 41 (35)	7945	9306	1.17	
5	<b>a</b> <sub>110</sub>	-	-	5	1:395	a) 28; b) 58 (21)	29345	35625	1.21	
6	<b>d</b> <sub>22</sub>	15% / 13%	25%	2	1:116	a) 19; b) 22	4595	5047	1.09	
7**	<b>d</b> <sub>152</sub>	40% / 8%	13%	3	1:800	a) 19; b) 83 (83)	24487	29188	1.19	
8	<b>b</b> <sub>40</sub>	5% / 12%	22%	2	1:104	a) 38; b) 29	5027	5545	1.10	
9**	<b>b</b> <sub>50</sub>	14% / 11%	23%	3	1:117	a) 46; b) 42	7447	8923	1.20	
10	<b>c</b> <sub>20</sub>	18% / 17%	30%	3	1:88	a) 23; b) 13 (9)	4199	4686	1.12	



## Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

---

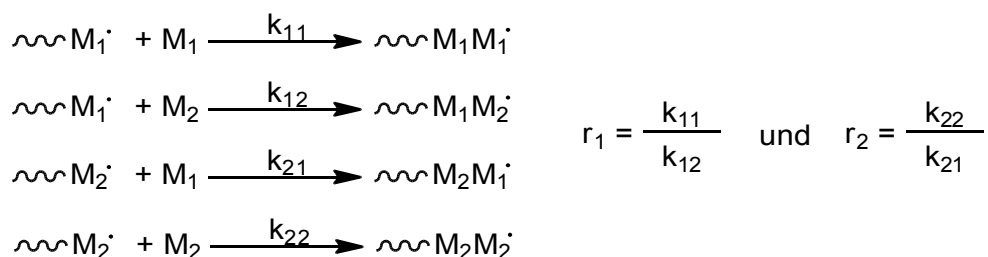
Zunächst wurden Rod-Coil-Blockcopolymeren mit einem nur aus Polystyrol bestehenden Coil-Segment synthetisiert. Dazu wurde ausgehend von den stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>2</sub>**, **24<sub>3</sub>** und **24<sub>5</sub>** Styrol polymerisiert (Tabelle 2, Einträge 1-5). Die Polydispersität der erhaltenen Polymere betrug maximal 1.2, was bedeutet, dass die Polymere eine sehr enge Molmassenverteilung aufweisen und die Polymerisation kontrolliert ablief. Ausgehend von dem kürzesten stäbchenförmigen Initiator **24<sub>2</sub>** (Tabelle 2, Einträge 1 und 2) und dem längsten stäbchenförmigen Initiator **24<sub>5</sub>** (Tabelle 2, Einträge 4 und 5) wurden je ein längeres und ein kürzeres Polystyrol synthetisiert. Diese Rod-Coil-Blockcopolymeren sollten nach der Dimerisierung zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren für Selbstaggregations-Untersuchungen genutzt werden.

Die aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der ausgefällten Polymere berechneten Umsätze bei den Polymerisationen lagen zwischen 19 und 63%, ausgenommen der Polymerisation, die nur für zehn Stunden angesetzt wurde (Tabelle 2, Eintrag 1) und der Polymerisation ausgehend vom stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** (Tabelle 2, Eintrag 3). Bei dieser Polymerisation beträgt der aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die vor und nach der Polymerisation aufgenommen wurden, berechnete Umsatz 82%, was nicht mit dem aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymers ermittelten Umsatz von 19% übereinstimmt. Dieser kann durch die unterschiedliche Relaxationszeit der Spins der Polymer-Protonen, inklusive der Methoxyprotonen der Endgruppe, und des Spins der Monomer-Protonen entstehen. Die Spins der Protonen großer Moleküle relaxieren langsamer, als die Spins der Protonen kleiner Moleküle, wodurch die Signale der Protonen des größeren Moleküls im Spektrum eine geringere Intensität aufweisen, als sie eigentlich hätten.

Die Synthese von Rod-Coil-Blockcopolymeren durch Copolymerisation erfolgte nur mit den stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>2</sub>** und **24<sub>3</sub>**, da von **24<sub>5</sub>** nur wenig Substanz vorhanden war. So wurde zunächst das Ester-Monomer **13d** ausgehend vom kürzeren stäbchenförmigen Initiator **24<sub>2</sub>** mit einem Anteil von 15 mol% in der Monomermischung mit Styrol copolymerisiert (Tabelle 2, Eintrag 6). Im Rod-Coil-Blockcopolymer **28<sub>2d</sub>22** besteht das Coil-Segment aus einem Copolymer mit 25 mol% Wiederholungseinheiten des Ester-Monomers **13d** und mit 75 mol% Wiederholungseinheiten Styrol. Das Ester-Monomer **13d** wurde demnach bevorzugt ins Polymer eingebaut. Dieses Ergebnis deckt



sich nicht mit den Ergebnissen von M. Tietz,<sup>[60]</sup> I. Heesemann<sup>[62]</sup> und C. Schmidt<sup>[36]</sup>, die beschreiben, dass das Ester-Monomer in gleicher Menge im Polymer eingebaut wurde, wie es in der Monomer-Mischung vor der Polymerisation vorhanden war. Die Copolymerisationsparameter (Abbildung 9), die einen Hinweis darauf geben, wie sich ein Copolymer aus zwei Monomeren zusammensetzt, sind für dieses Monomerpaar unbekannt, so dass keine Vorhersage getroffen werden konnte.



**Abbildung 9:** Gleichungen zur Berechnung der Copolymerisationsparameter. Die Copolymerisationsparameter  $r_1$  bzw.  $r_2$  lassen sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktionen der wachsenden Polymerkette an die Monomere  $M_1$  oder  $M_2$  berechnen. In Abhängigkeit davon, welches Monomer zuletzt an die Kette addiert wurde, ergeben sich unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Addition eines weiteren Monomers. Sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bekannt, so kann abgeschätzt werden, wie sich das Copolymer zusammensetzt.

Es wurde ebenfalls eine Copolymerisation des Ester-Monomers **13d** mit Styrol ausgehend vom stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** durchgeführt (Tabelle 2, Eintrag 7). Dabei fiel auf, dass im Coil-Segment des erhaltenen Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>3d</sub>** nur 13% der Wiederholungseinheiten Ester-Monomer **13d** sind, obwohl dieses zu 40% in der Monomermischung vor der Polymerisation enthalten war. Dieses Ergebnis zeigt den Zusammenhang zwischen Initiator- bzw. Monomerkonzentration mit der Polymerisationsgeschwindigkeit, da bei dieser Polymerisation nur ein Viertel der Lösungsmittelmenge verwendet wurde, wie sie bei der Polymerisation ausgehend von **24<sub>2</sub>** eingesetzt wurde. Die Verwendung der reduzierten Lösungsmittelmenge ist auf den Einsatz einer 0.025 molaren Stammlösung des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>2</sub>** zurückzuführen. Durch die Verwendung einer geringeren Lösungsmittelmenge bei diesem Experiment und daraus resultierender höherer Monomerkonzentration wird die Polymerisation schneller. Da die Polymerisation nach der gleichen Zeit wie die Polymerisation ausgehend vom stäbchenförmigen Initiator **24<sub>2</sub>** beendet wurde, war der Umsatz mit 83% viel weiter fortgeschritten und die Polymerzusammensetzung eine

andere. Auffällig ist, dass bei der Polymerisation von **24<sub>3</sub>** die aus den NMR-Spektren vor und nach der Polymerisation über internen Standard und das Toluol-Signal berechnete Umsätze mit 83% gleich sind, jedoch überhaupt nicht mit dem Umsatz von 19%, der aus dem Spektrum des ausgefällten Polymers berechnet wurde, übereinstimmen. Dieses Phänomen der ungleichen Umsätze wurde auch bei den Synthesen von **28<sub>3a</sub><sub>150</sub>** und **28<sub>5a</sub><sub>110</sub>** (Tabelle 2) beobachtet. Es scheint aufzutreten, wenn das Verhältnis von Monomer zu Initiator besonders groß ist und ist somit vermutlich auf unterschiedliche Relaxationszeit der Moleküle und somit auf einen Fehler bei der Integration zurückzuführen.

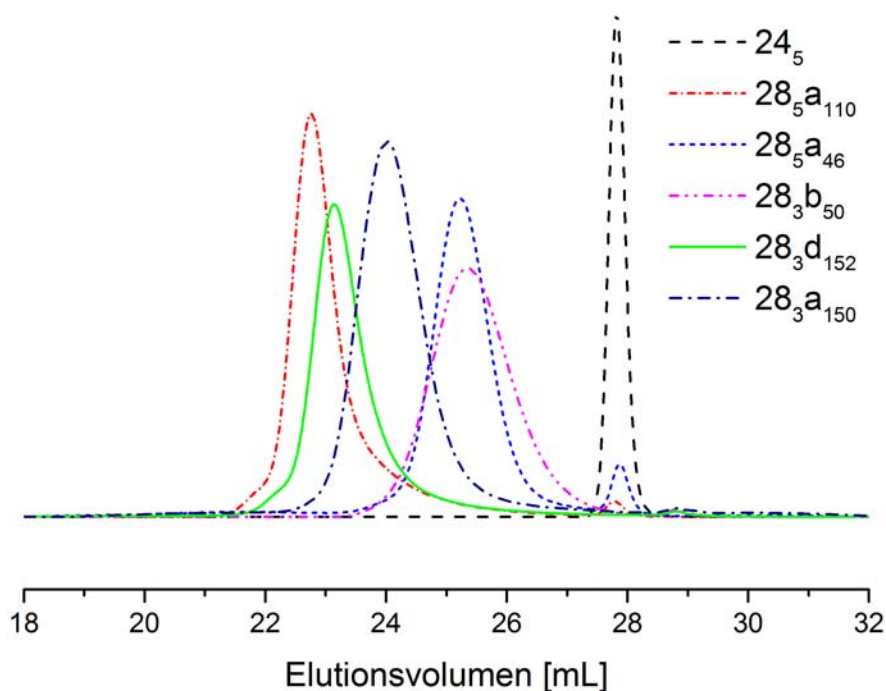
Auch 4-Vinylbenzylchlorid (**13b**) wurde ausgehend von den stäbchenförmigen Initiatoren **24<sub>2</sub>** und **24<sub>3</sub>** mit Styrol copolymerisiert (Tabelle 2, Einträge 8 und 9). Das Coil-Segment des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer **28<sub>2b</sub><sub>40</sub>** enthielt 22% des Chlorid-Monomers **13b**, obwohl in der Reaktionsmischung nur 5% eingesetzt worden waren. Dieses Ergebnis lässt sich mit Hilfe der Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid (**13b**)  $r_{\text{Styrol}} = 0.62$  und  $r_{13b} = 1.12$ <sup>[77]</sup> erklären. Diese beschreiben, dass 4-Vinylbenzylchlorid (**13b**) bevorzugt eingebaut wird, unabhängig davon, ob das zuvor eingebaute Monomer Styrol oder 4-Vinylbenzylchlorid war. Die Copolymerisation ausgehend vom stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** lieferte ein Copolymer mit 23% Anteil an Comonomer **13b**. Auch dieser Ansatz wurde im Vergleich zur Polymerisation an **24<sub>2</sub>** in einem Viertel der Lösungsmittelmenge durchgeführt und die Polymerisation somit bei einem um ca. 10% höheren Umsatz abgebrochen, was in diesem Fall zu einer Polymerzusammensetzung führte, die mit den Copolymerisationsparametern im Einklang ist.

Neben dem Ester-Monomer **13d** und dem Chlorid-Monomer **13b** wurde ausgehend vom stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** auch das Alkohol-Monomer **13c** mit Styrol copolymerisiert. Das resultierende Rod-Coil-Blockcopolymer **28<sub>3c</sub><sub>20</sub>** enthielt 30 mol% des Alkohol-Monomers **13c** im Coil-Segment, in der Monomermischung wurden 18 mol % eingesetzt. Der Umsatz der Polymerisation betrug nur 13%, was darauf hindeutet, dass es sich um eine langsame Polymerisation handelt. M. Tietz<sup>[60]</sup> hat das Alkohol-funktionalisierte Monomer **13c** ebenfalls mit Styrol copolymerisiert, allerdings ausgehend von einem TIPNO-basierten Initiator und mit einer höheren Initiator-Konzentration. Der erreichte Umsatz war bei den von M. Tietz beschriebenen

Polymerisationen mit 40-69%, in Abhängigkeit des Comonomeranteils, höher, als es bei der hier beschriebenen Polymerisation der Fall war. Bei seinen Copolymerisationen war der Anteil des im Polymer eingebauten Monomers **13c** ungefähr gleich dem Anteil von **13c** in der Reaktionsmischung vor der Polymerisation bei Umsätzen bis zu 50%. Bei höherem Comonomer-Anteil in der Reaktionsmischung stieg der Umsatz an und das Comonomer **13c** wurde bevorzugt eingebaut. Bei der Synthese von **28<sub>3c</sub>20** konnten diese Ergebnisse nicht bestätigt werden.

Bei allen durchgeführten Copolymerisationen besitzen die erhaltenen Rod-Coil-Blockcopolymere eine Polydispersität von 1.01-1.19, was auf eine kontrollierte Polymerisation hindeutet.

Bei Betrachtung der GPC-Elugramme der Rod-Coil-Blockcopolymere **28<sub>5a</sub>46**, **28<sub>5a</sub>110**, **28<sub>3b</sub>50** und **28<sub>3d</sub>152** (Abbildung 10) fällt auf, dass neben dem Signal für das jeweilige Polymer ein weiteres Signal zwischen 28-29 mL Elutionsvolumen zu sehen ist. Die Vermutung lag nahe, dass dieses Signal auf den stäbchenförmigen Initiator **24<sub>m</sub>** oder dessen Regioisomer zurückzuführen ist. Letzteres entstand, da eine Mischung vom Initiator **22b** mit dem Regioisomer **21b** bei der Click-Reaktion mit den Rod-Segmenten **5<sub>3</sub>** und **5<sub>5</sub>** verwendet wurde. Das Regioisomer **21b** ist nicht in der Lage bei einer Temperatur von 130 °C eine Polymerisation zu starten, da die Bindungshomolyse der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Dieses Ergebnis wurde von einer sehr ähnlichen Verbindung von I. Heesemann beschrieben.<sup>[62]</sup> Bei der Überlagerung der GPC-Elugramme des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>5</sub>** und der Rod-Coil-Blockcopolymere **28<sub>5a</sub>46** und **28<sub>5a</sub>110** wird ersichtlich, dass das fragliche Signal im Elugramm der Rod-Coil-Blockcopolymere bei einem Elutionsvolumen von 27.9 mL sehr gut mit dem Elutionsvolumen des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>5</sub>** übereinstimmt (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** GPC-Elugramme der Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>5</sub>a<sub>46</sub>** (blau), **28<sub>5</sub>a<sub>110</sub>** (rot), **28<sub>3</sub>b<sub>50</sub>** (magenta), **28<sub>3</sub>d<sub>152</sub>** (grün) und **28<sub>3</sub>a<sub>150</sub>** (dunkelblau), sowie des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>5</sub>** (schwarz). Die Detektion erfolgte mit dem RI-Detektor. Im Elugramm der Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>5</sub>a<sub>46</sub>** und **28<sub>5</sub>a<sub>110</sub>** ist neben dem Signal des Blockcopolymeren das Signal des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>5</sub>** oder dessen Regioisomer bei einem Elutionsvolumen von ca. 27.9 mL zu sehen. Auch in den Elugrammen der Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>3</sub>b<sub>50</sub>** und **28<sub>3</sub>d<sub>152</sub>** ist neben den Signalen der Rod-Coil-Blockcopolymeren ein zusätzliches Signal bei 29 mL Elutionsvolumen zu sehen. Dieses ist vermutlich auf den stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** oder dessen Regioisomer zurückzuführen. Ein Elugramm des stäbchenförmigen Initiators konnte nicht aufgenommen werden, da nach den Polymerisationen kein Material mehr vorhanden war.

Bei der Untersuchung einer Polymer-Probe mittels analytischer GPC wurde die Substanz, die das Signal verursacht, aufgefangen und massenspektrometrisch untersucht. Das Signal bei  $m/z = 1871$  passt zu dem protonierten Molekülionen-Peak des eingesetzten Initiators **24<sub>5</sub>** ( $[M+H]^+$ ) oder dem massengleichen Regioisomer. Das zusätzliche Signal im Elugramm der kürzeren Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>3</sub>b<sub>50</sub>** und **28<sub>3</sub>d<sub>152</sub>** bei einem Elutionsvolumen von 29.0 mL ist vermutlich ebenso auf den stäbchenförmigen Initiator **24<sub>3</sub>** oder dessen Regioisomer zurückzuführen, was jedoch nicht bewiesen werden konnte, da kein Initiator **24<sub>3</sub>** für eine GPC-Analyse mehr zur

Verfügung stand. Aber das um 1.1 mL größere Elutionsvolumen im Vergleich zum längeren stäbchenförmigen Initiator **24<sub>5</sub>** unterstützt diese Annahme. Des Weiteren passt zu dieser Interpretation, dass die Molmassenverteilungen der Polymere **28<sub>2a</sub><sub>30</sub>**, **28<sub>2a</sub><sub>70</sub>**, **28<sub>2b</sub><sub>40</sub>** und **28<sub>2d</sub><sub>22</sub>**, die ausgehend von dem stäbchenförmigen Initiator **24<sub>2</sub>** aus isomerenreinem Azid **22b** synthetisiert wurden, kein Signal bei einem Elutionsvolumen von 28-29 mL zeigen. Das Elugramm des Copolymers **28<sub>3a</sub><sub>150</sub>** zeigt einen monomodalen Verlauf, obwohl kein isomerenreiner Initiator verwendet worden ist. Der stäbchenförmige Initiator **24<sub>3</sub>** bzw. sein Regioisomer scheinen geringfügig in Methanol/Dichlormethan löslich zu sein, was bei dem Initiator **24<sub>5</sub>**, bzw. dessen Regioisomer vermutlich nicht mehr der Fall ist. So konnten die stäbchenförmigen Initiatoren oder dessen Regioisomere mit zwei oder drei Phenylethylen-Einheiten durch mehrfaches Ausfällen aus Methanol aus dem Polymer entfernt werden.

Ob sich der kurze stäbchenförmige Initiator **25<sub>2</sub>** (Schema 8) als Ausgangssubstanz für die Synthese eines Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren eignet, bleibt fraglich, da die Molmassenverteilung des von **25<sub>2</sub>** ausgehend polymerisierten Styrols trimodal und die Polydispersität von 1.32 im Vergleich zu denen der in Tabelle 2 beschriebenen Polymerisationen recht hoch ist. Vermutlich ist die trimodale Verteilung auf Nebenreaktionen zurückzuführen, die durch einen experimentellen Fehler, wie das Eindringen von Sauerstoff in das Reaktionsgefäß, hervorgerufen worden.

### 3.3.2 Synthese der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

Die Synthese von Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>** mit Comonomeren war erfolgreich und einige der Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>** wurden zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren dimerisiert (Schema 9). Für die Dimerisierung wurden die Rod-Coil-Homocopolymere **28<sub>2a</sub><sub>30</sub>**, **28<sub>2a</sub><sub>70</sub>**, **28<sub>5a</sub><sub>46</sub>** und **28<sub>5a</sub><sub>110</sub>** ausgewählt, die zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren mit kurzem Rod-Segment **29<sub>4</sub>** (vier Phenylethylen-Einheiten) und langem Rod-Segment **29<sub>10</sub>** (zehn Phenylethylen-Einheiten) reagierten. Die Wahl dieser Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren basierte auf der Berechnung der Länge der Rod-Segmente, die durch die Addition der Bindungslängen<sup>[78]</sup> erfolgen kann, und des Durchmessers des geknäulten Coil-Segments. Für das lange Rod-Segment ergibt sich eine Länge von 7.6 nm, für das kurze Rod-Segment eine Länge von 3.3 nm. Für die Länge eines ausgestreckten Polystyrol-Strangs ergibt sich unter Berücksichtigung des

## Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

Bindungswinkels<sup>[78]</sup> von 109.5 ° und einer Bindungslänge<sup>[78]</sup> von 0.153 nm ein Wert von  $l = 0.252$  nm für die Länge einer Wiederholungseinheit.

**Tabelle 2:** Aus Bindungslängen berechnete Werte für die Länge der Rod- und Coil-Segmente der durch Dimerisierung der Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>a<sub>n</sub>** synthetisierten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>m</sub>a<sub>n</sub>**. Die Durchmesser der geknäuelten Coil-Segmente wurden über den mittleren quadratischen Gyrationradius  $\overline{R}_g^2 = \overline{r}^2 / 6$  berechnet, wobei der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand mit der Gleichung  $\overline{r}^{2/2} = \overline{P}_n^{1/2} \cdot C_\infty^{1/2} \cdot l$  berechnet wurde.

Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer	Länge des Rod-Segments [nm]	Länge des gestreckten Coil-Segments [nm]	Gyrationradius $\overline{R}_g$ des geknäuelten Coil-Segments [nm]	Durchmesser des geknäuelten Coil-Segments [nm]
<b>29<sub>10</sub>a<sub>46</sub></b>	7.6	11.6	2.3	4.6
<b>29<sub>10</sub>a<sub>110</sub></b>	7.6	27.7	3.5	7
<b>29<sub>4</sub>a<sub>30</sub></b>	3.3	7.6	1.8	3.6
<b>29<sub>4</sub>a<sub>70</sub></b>	3.3	17.6	2.8	5.6

Die Längen der gestreckten Coil-Segmente der durch Alkin-Dimerisierung entstandenen Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>m</sub>a<sub>n</sub>**, die durch Multiplikation des Abstands der Kohlenstoffatome mit dem Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  berechnet wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet. Diese Werte spiegeln die maximal mögliche Länge der Polystyrol-Ketten wieder. Das exakte Volumen des geknäuelten Coil-Segments ist nicht so trivial zu berechnen und zudem Lösungsmittel-abhängig. Es kann näherungsweise der Durchmesser der Coil-Segmente über den mittleren quadratischen Gyrationradius  $\overline{R}_g^2 = \overline{r}^2 / 6$  unter Einsatz des End-zu-End-Abstands  $\overline{r}^2$  mit der Gleichung  $\overline{r}^{2/2} = \overline{P}_n^{1/2} \cdot C_\infty^{1/2} \cdot l$  berechnet werden. Dabei ist  $C_\infty$  das charakteristische Verhältnis, welches für Polystyrol bei Raumtemperatur 10.8<sup>[79]</sup> beträgt,  $\overline{P}_n$  der Polymerisationsgrad und  $l$  die effektive Länge<sup>[78]</sup> der Wiederholungseinheit. Die über den Gyrationradius berechneten Durchmesser der Coil-Segmente sind ebenfalls in Tabelle 2 zusammen gestellt. Für das kürzere Rod-Segment gibt es zwei Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>4</sub>a<sub>70</sub>** und **29<sub>4</sub>a<sub>30</sub>**, bei denen der Durchmesser der Coil-Segmente viel größer, bzw. etwas größer ist, als die Länge des Rod-Segments. Ausgehend von dem längeren Rod-Segment wurden Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>4</sub>a<sub>70</sub>** und **29<sub>4</sub>a<sub>30</sub>** synthetisiert, bei deren Coil-Segmente

die Durchmesser kleiner sind, als die Länge des Rod-Segments. Bei den Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren mit den kleineren Coil-Segmenten werden vermutlich die Coil-Segmente durch das Rod-Segment separiert vorliegen. Bei den Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren mit größeren Coil-Segmenten kann es eventuell zu einer Einhüllung des Rod-Segments durch das Coil-Segment kommen. Diese vier Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren wurden für die Untersuchung ihrer Selbstaggregation in Lösung mittels Neutronen-Streuung verwendet. Durch die verschiedenen Kombinationen von Rod- und Coil-Längen sollte die Abhängigkeit der Selbstaggregation von diesen Längen untersucht werden.

Die Dimerisierungen erfolgten über eine Glaser-Kupplung unter Bedingungen, die bei Arbeiten von I. Heesemann<sup>[62]</sup> den besten Umsatz erbracht hatten. Die Rod-Coil-Blockcopolymeren **28<sub>m</sub>a<sub>n</sub>** wurden in THF gelöst und unter Eisbadkühlung mit Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach zehn-minütiger Reaktionszeit wurden Piperidin, Kupfer(I)iodid, Triphenylphosphan und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> zugegeben und die Reaktionsmischung an Luft gerührt. Die Reaktionszeit betrug zwischen drei und sechs Tagen. Die Reaktionsmischungen wurden extraktiv aufgearbeitet, das erhaltene Material in Dichlormethan gelöst durch basisches Aluminiumoxid filtriert und mit Dichlormethan eluiert, um restlichen Kupfer-Katalysator zu entfernen. Die GPC-Elugramme der erhaltenen Substanzen zeigten, dass bei keinem der Experimente die Dimerisierung vollständig war, weshalb die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren durch präparative GPC isoliert werden mussten.

Zur Berechnung des Umsatzes wurde die Höhe des Signals des RI-Detektors des Rod-Coil-Blockcopolymeren und des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren ins Verhältnis gesetzt, da die Kurven überlappen. Das Signal des UV-Detektors ist ungeeignet zur Umsatzbestimmung, da die UV-Absorption vom Absorptionskoeffizienten abhängt, der sich bei der Dimerisierung durch die Verdoppelung der Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems ändern sollte. Der Brechungsindex hingegen sollte sich durch die Dimerisierung nicht nennenswert ändern. So wird angenommen, dass ein Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer aus zwei Rod-Coil-Blockcopolymeren entsteht und sich, in Bezug auf die Molekülzahl, die Intensität des Signals des RI-Detektors verdoppelt und die Signalbreite in etwa gleich bleibt. Die Umsätze reichen von 52-81% (Tabelle 3).

## Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

**Tabelle 3:** Zusammenstellung der eingesetzten Mengen der Rod-Coil-Blockcopolymeren und der isolierten Mengen der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren bei der Alkin-Dimerisierung. Die angegebene Menge des isolierten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren bezieht sich auf die Fraktionen, die das Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer mit der engsten Molmassenverteilung enthielten. Der Umsatz wurde aus dem Verhältnis der Höhe des Signals des RI-Detektors des Rod-Coil-Blockcopolymeren zu dem des Signals des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren bestimmt.

Eintrag	Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer	Eingesetzte		Umsatz [%]	Isolierte Menge Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer durch präp. GPC [mg]
		Menge Rod-Coil-Blockcopolymer [mg]	Menge Rohmaterial [mg]		
1	<b>29<sub>10</sub>a<sub>110</sub></b>	500	575	52	30
2	<b>29<sub>10</sub>a<sub>46</sub></b>	94	73	74	9
3	<b>29<sub>4</sub>a<sub>70</sub></b>	200	104	-	16
4	<b>29<sub>4</sub>a<sub>30</sub></b>	212	143	81	8

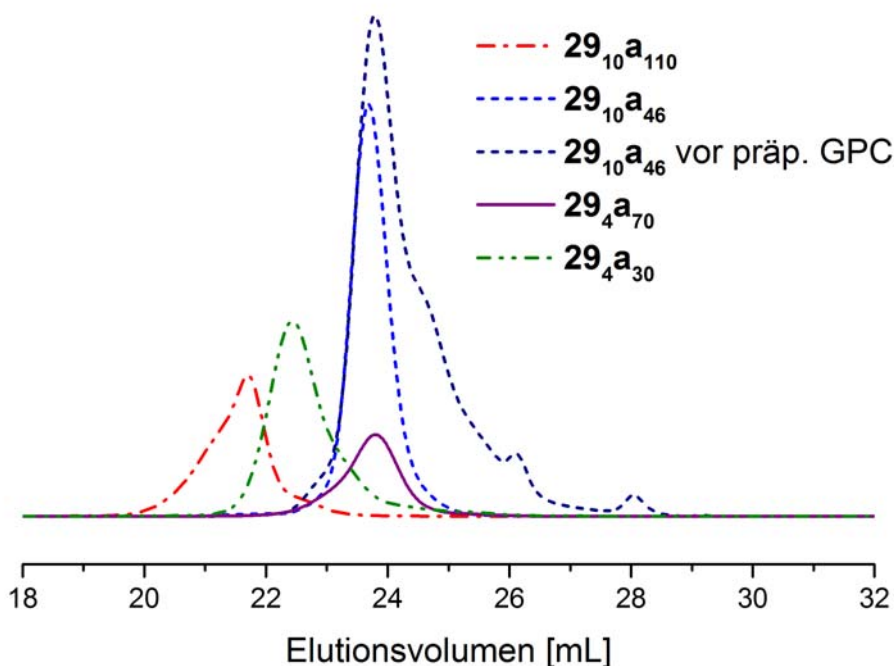
Auffällig ist, dass durch die Filtration über basisches Aluminiumoxid in drei Fällen ein großer Teil des Materials verloren ging (Tabelle 3, Einträge 2, 3 und 4). Eventuell müsste hier noch länger mit Dichlormethan oder zusätzlich mit THF eluiert werden, um auch die noch verbliebenen Reste des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren vom Aluminiumoxid zu waschen.

Die Mischungen aus Rod-Coil- und Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer wurden in Portionen von maximal 105 mg auf die präparative GPC-Säule aufgetragen, so dass bei den Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>5</sub>a<sub>110</sub>** und **29<sub>2</sub>a<sub>30</sub>** mehrere Läufe von Nöten waren, um die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren zu isolieren. Abbildung 11 zeigt die Elugramme der vier verschiedenen Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren nach präparativer GPC. Bei den Kurven der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren **29<sub>10</sub>a<sub>110</sub>** (rot), **29<sub>10</sub>a<sub>46</sub>** (blau) und **29<sub>4</sub>a<sub>30</sub>** (grün) sind Schultern sowohl zu höheren, als auch zu niedrigeren Elutionsvolumen zu erkennen, die vermuten lassen, dass sich unter dem Signal des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren noch weitere Signale befinden. Die Schulter zu höherem Elutionsvolumen ist auf das Vorhandensein des Rod-Coil-Blockcopolymeren zurück zu führen, was anhand des Elugramms des Blockcopolymeren **29<sub>10</sub>a<sub>46</sub>** vor der präparativen GPC deutlich wird.

Unerklärbar ist, dass das hydrodynamische Volumen des Coil-Rod-Coil-



Blockcopolymer  $29_{10}a_{46}$  offensichtlich kleiner ist, als das des Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer  $29_4a_{30}$  mit dem kürzeren Rod- und Coil-Segment, was sich durch das Auftreten des Signals von  $29_4a_{30}$  bei niedrigerem Elutionsvolumen ausdrückt.



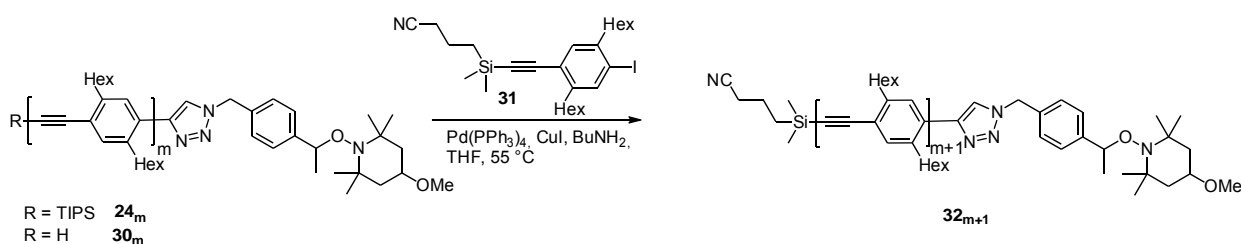
**Abbildung 11:** Elugramme (RI-Detektor) der durch präparative GPC isolierten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer. Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer mit langem Rod-Segment  $29_{10}a_{110}$  (rot) und  $29_{10}a_{46}$  vor der präparativen GPC (dunkelblau) und nach der präparativen GPC (blau). Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer mit kurzem Rod-Segment  $29_4a_{70}$  (violett) und  $29_4a_{30}$  (grün).

Es konnten jeweils nur geringe Mengen der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer erhalten werden (Tabelle 3). Die weiteren Fraktionen der präparativen GPC enthielten Mischungen aus Rod-Coil-Blockcopolymer und Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer. Durch Vereinigung der Mischfraktionen und erneute präparative GPC könnten größere Mengen der Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer erhalten werden. Das Problem der unvollständigen Dimerisierung war innerhalb der Arbeitsgruppe bereits bekannt.<sup>[62]</sup> M. Tietz<sup>[60]</sup> fand eine Lösung, indem er die polare HOM-Schutzgruppe eines OPPE-Bausteins, dessen TIPS-entschützte Alkin-Funktion an den Azid-funktionalisierten Initiator **22b** geklickt wurde, durch die ebenfalls polare (3-

## Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren

Cyanopropyl)dimethylsilyl (CPDMS)-Schutzgruppe<sup>[80]</sup> ersetzt. M. Tietz konnte zeigen, dass ein Rod-Coil-Blockcopolymer nach Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppe vollständig dimerisiert,<sup>[60]</sup> im Gegensatz zu Rod-Coil-Blockcopolymeren, die zuvor eine TIPS-Schutzgruppe trugen.

Übertragen auf die Synthese eines stäbchenförmigen Initiators, würde die TIPS-Schutzgruppe des stäbchenförmigen Initiators **24<sub>m</sub>** entfernt und die freie Alkin-Funktion von **30<sub>m</sub>** mit dem Iod-Baustein **31** gekuppelt werden (Schema 10). Nach der NMP von Styrol und Entfernen der CPDMS-Schutzgruppe mit Kaliumcarbonat in Methanol, sollte eine vollständige Dimerisierung möglich sein.

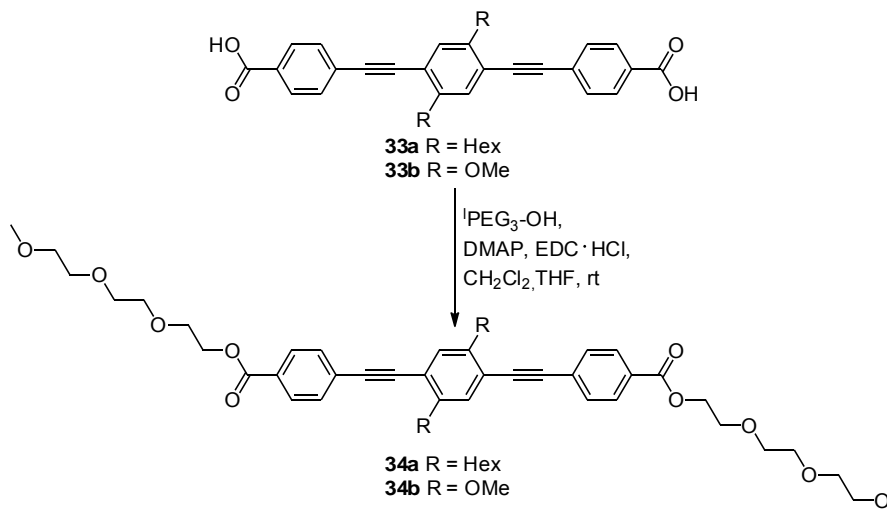


**Schema 10:** Alternativer Syntheseweg zu einem stäbchenförmigen Initiator. Nach erfolgter Polymerisation und Entfernen der CPDMS-Schutzgruppe durch Behandlung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in MeOH kann vermutlich eine vollständige Dimerisierung ablaufen.

### 3.3.3 Synthese eines Modells für Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer

Erste Neutronenstreu-Experimente von Frank Lüdel hatten gezeigt, dass das Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer **29<sub>10</sub>a<sub>64</sub>** in deuteriertem Toluol keine Überstrukturen bildet. Offenbar reicht die unterschiedliche Steifigkeit des Rod-Segments und der Coil-Segmente nicht aus, um eine Mikrophasenseparation zu verursachen. So war es erstrebenswert, zu dem Unterschied in der Steifigkeit auch noch einen Polaritätsunterschied zwischen Coil- und Rod-Segment zu erzeugen. Die berechneten mizellaren Strukturen von Li *et al.*<sup>[81]</sup> beruhen auf Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren mit einem unpolaren Rod-Segment und polaren Coil-Segmenten. Rod- und Coil-Segmente haben dabei die gleiche Anzahl an Wiederholungseinheiten. Um eine Modell-Verbindung analog zu dem beschriebenen Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer mit ungefähr gleich langem polaren Coil- und unpolarem Rod-Segment zu synthetisieren, wurden die stäbchenförmigen Dicarbonsäuren **33a** und **33b** mit Me(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (PEG<sub>3</sub>-OH) verestert. Als Reagenzien wurden 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) und das Hydrochlorid des 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimids (EDC·HCl) in Dichlormethan verwendet. Die so

entstandenen  $^1\text{PEG}_3\text{-Rod-}^1\text{PEG}_3\text{-Blockcopolymeren}$  **34a** und **34b** wurden durch Säulenchromatographie in Ausbeuten von 23% und 65% isoliert.



**Schema 11:** Synthese von Modell-Verbindungen für Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren. Die Dicarbonsäuren **33a** und **33b** wurden unter Zusatz der Kupplungsreagentien N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC·HCl) zu den PEG-funktionalisierten Diestern **34a** und **34b** umgesetzt. Die verschiedenen Seitenketten im Rod-Segment sollen für einen Unterschied im sterischen Anspruch sorgen.

Nicht umgesetzte Dicarbonsäure verblieb auf der Säule. Die geringe Ausbeute von **34a** ist vermutlich auf den Einsatz von zu wenig Kupplungsreagenzien zurück zu führen. Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestätigen die Synthese beider Verbindungen.

Die Proben wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin mit Neutronenstreuung in Lösungen von Toluol und THF vermessen, jedoch geben die Daten keine Hinweise auf eine Selbstorganisation in Lösung. Vermutlich liegen die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren separiert als Einzelmoleküle vor.

## 4. Synthese haariger MOFs und andere postsynthetische Modifikationen

Metal Organic Frameworks (MOFs) gehören zu den porösen Koordinationspolymeren. Diese werden nach dem Durchmesser ihrer Hohlräume in makroporöse (>50 nm), mesoporöse (2-50 nm) und mikroporöse (<2 nm) Materialien unterteilt.<sup>[82]</sup> Die mittlerweile viel beforschten MOFs<sup>[83]</sup> sind micro- bis mesoporös und können eine Brunauer-Emmet-Teller-(BET)-Oberfläche von bis zu 7000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> besitzen.<sup>[84]</sup> Damit ist ihre Oberfläche mehr als doppelt so groß wie beispielsweise die von Aktivkohle<sup>[85]</sup> und Zeolithen.<sup>[12]</sup> Der von Tomić<sup>[86]</sup> 1965 verfassten ersten Publikation über MOFs und dem zugehörigen Forschungsgebiet wurden zunächst wenig Beachtung geschenkt. Erst seit den 90ern des letzten Jahrhunderts hat die Anzahl der Publikationen über die Synthesen, Modifikationen und Anwendungen von MOFs drastisch zugenommen.<sup>[83]</sup> Der Durchbruch in der MOF-Chemie gelang Yaghi *et al.* mit der Synthese des MOF-5 im Jahr 1999.<sup>[87]</sup> MOFs werden aus einem organischen Linker und einem anorganischen Knotenpunkt aufgebaut. Der anorganische Knotenpunkt ist meist ein Metall-Sauerstoff-Cluster, wobei Zink, Zirkonium, Chrom, Aluminium und Kupfer häufig verwendete Metalle sind.<sup>[88-90]</sup> Die organischen Linker müssen mindestens bivalente Brückenliganden sein, aber auch tri-, tetravalente<sup>[91]</sup> und multivalente Liganden sind bekannt.<sup>[92]</sup> Die Liganden sind Stickstoff-Donor-Liganden, wie cyclische Amine, oder Sauerstoff-Donor-Liganden, wie Carboxylate.<sup>[14,90,92]</sup> In einer Solvothermalsynthese werden die organischen Linker mit den anorganischen Metallsalzen in einem Lösungsmittel unter Druck und bei Temperaturen über 100 °C umgesetzt. Die genauen Bedingungen sind abhängig von der Art des MOFs und müssen jedes Mal neu erarbeitet werden. Sind die Synthesebedingungen für einen MOF mit bestimmtem Linker bekannt, so heißt das nicht, dass es gelingt, unter den gleichen Bedingungen auch einen MOF mit einem ähnlichen Linker, der beispielsweise eine andere funktionelle Gruppe besitzt, darzustellen. Anstatt nach neuen Synthesebedingungen für das MOF mit dem modifizierten Linker zu suchen, kann in vielen Fällen eine postsynthetische Modifikation (PSM) genutzt werden.<sup>[93]</sup> Cohen *et al.* haben 2010 die grundlegenden Anforderungen an die PSM von MOFs formuliert.<sup>[93]</sup> Zunächst muss das MOF ausreichend porös sein, damit alle notwendigen Reagenzien im Kristallgitter Platz

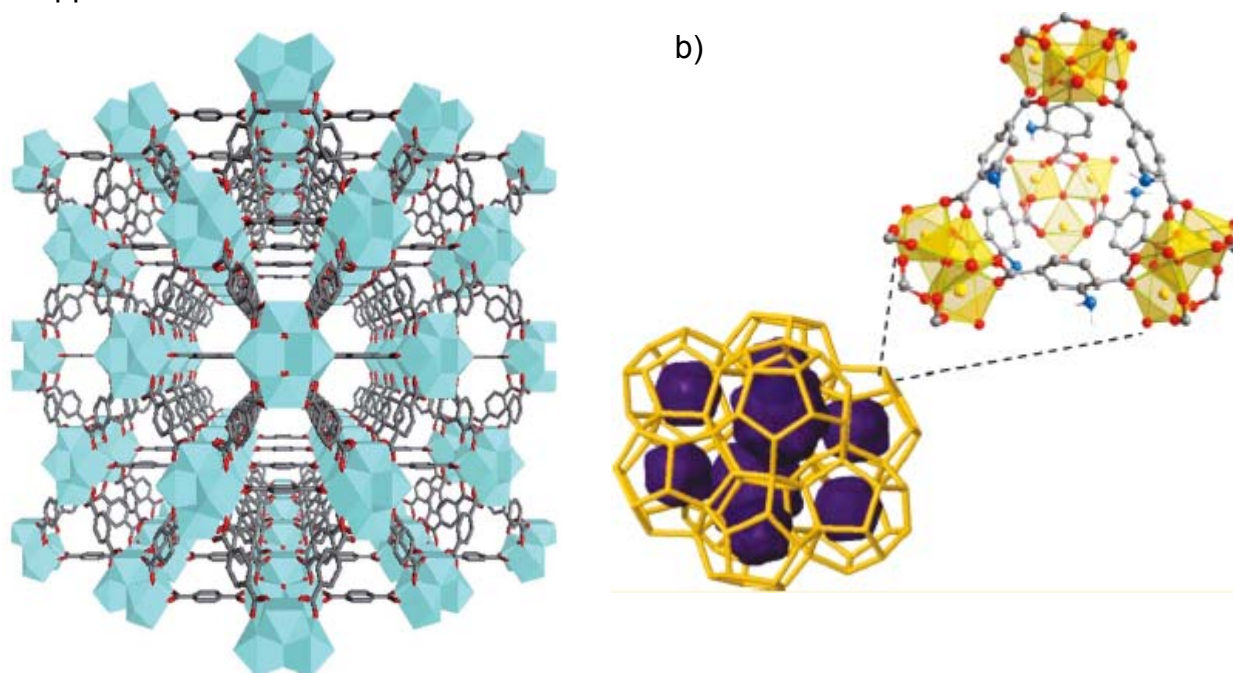
finden, es sei denn, es ist nur eine Oberflächenfunktionalisierung gewünscht. Des Weiteren muss das MOF eine funktionelle Gruppe aufweisen, wie beispielsweise eine Amin- oder Alkohol-Funktion, an der PSM möglich ist. Abschließend muss das zu funktionalisierende MOF unter den Reaktionsbedingungen der PSM, wie Lösungsmittel, Reagenzien und Temperatur sowie gegenüber bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukten, wie Säure oder Radikalen, stabil sein.<sup>[93]</sup> Sind diese Kriterien erfüllt, so sollte eine PSM am MOF möglich sein.

Aufgrund ihrer großen Oberfläche könnten MOFs ihren Einsatz in der Katalyse, als Nanoreaktoren und beim Wirkstofftransport sowie Anwendung in der Speicherung und Trennung von Gasen finden.<sup>[10-14]</sup> Darunter ist die Nutzung als Membran von besonderem Interesse. Um als Membran eingesetzt werden zu können, ist es notwendig Filme von MOFs zu erzeugen. MOFs besitzen keine filmbildenden Eigenschaften, die es ermöglichen, einen dünnen MOF-Film auf Oberflächen darzustellen, ohne das MOF direkt auf der Oberfläche zu kristallisieren.<sup>[94,95]</sup> So war das Ziel dieser Arbeit die Synthese von MOFs mit einer Polymer-funktionalisierten Oberfläche, so genannten "haarigen" MOFs, die wie Polymere durch Spincoating oder ähnliche Verfahren als Film auf Oberflächen aufgebracht werden können. Dazu wurden postsynthetisch Polymerisationsinitiatoren an den Linkern der MOFs angebracht, von denen ausgehend polymerisiert wurde. Durch die angebrachten Polymere sollten die MOFs durch Spincoating als Film auf porösen Trägern aufzubringen und als Membran zu nutzen sein.

### 4.1 Synthese haariger MOFs – Chemie zum Haare raufen

Welcher MOF eignet sich am Besten für die Synthese eines haarigen MOFs? Kitagawa *et al.*,<sup>[96-99]</sup> die die Nutzung von MOFs als Polymerisationsreaktoren beschreiben, verwendeten für ihre Polymerisationen Zink- oder Kupfer-MOFs mit Terephthalsäure und Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als organische Linker.<sup>[98,100,101]</sup> In diesen MOFs ist die Polymerisation von Vinyl-Monomeren wie Styrol möglich. Dabei wird das MOF mit Monomer und Initiator, meist Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN), getränkt und nach dem Entfernen der überschüssigen Reagenzien erhitzt. Nach der Polymerisation kann das fertige Polymer durch Auflösen des MOFs freigesetzt werden.<sup>[100]</sup> Die auf diese Weise synthetisierten Polymere sind nicht an das MOF gebunden, sondern befinden sich in

dessen Poren und sollten dem MOF keine Fim-bildenden Eigenschaften verleihen. Dafür ist es notwendig, dass die Polymere kovalent auch auf der Oberfläche des MOFs gebunden sind und dieses einbetten. Die von Kitagawa verwendeten MOFs bieten keine Möglichkeit der postsynthetischen Modifikation, da die benötigten funktionellen Gruppen an den Linkern fehlen.



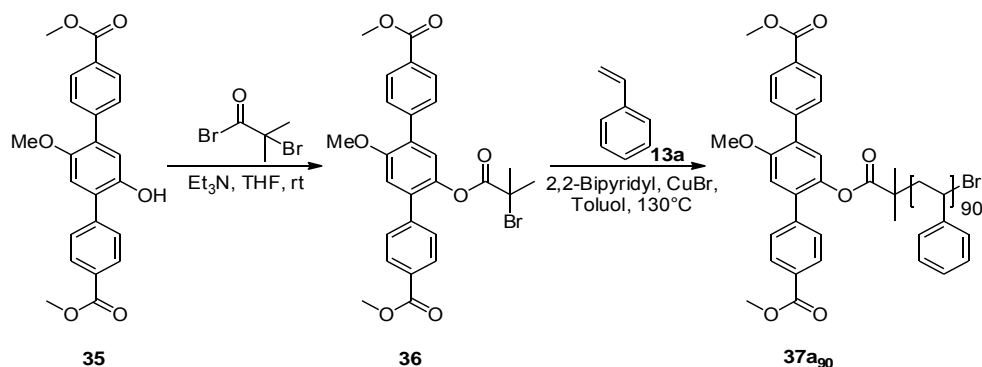
**Abbildung 12:** a) 3-Dimensionale Struktur von UiO-66 aus der Röntgenkristallstruktur-Analyse. In cyan dargestellt sind die Zirkoniumatome, die Sauerstoffatome in rot und die organischen Linker in grau. Das UiO-66 besitzt oktaedrische und tetraedrische Cavitäten.<sup>[102]</sup> Die Struktur des UiO-66 ist nicht identisch mit der Struktur des UiO-68; b) 3-dimensionale Struktur des MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>. In gelb dargestellt sind die Aluminiumatome, die Sauerstoffatome in rot und die organischen Linker in grau. Die Amino-Funktion am Linker ist blau eingefärbt. Zusätzlich wird in Abbildung b links unten in gelb das Gerüst und in violett die Cavitäten des MILs dargestellt.<sup>[105]</sup>

Für diesen Zweck kommen beispielsweise Alkohol- und Amin-Funktionen als funktionelle Gruppen in Frage. Ein weiteres Auswahlkriterium für die MOFs, die zur PSM verwendet wurden, war die Verfügbarkeit. So wurde auf den in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Ester des Terphenyl-Linkers **35** mit einer Hydroxy-Funktion zurückgegriffen (Schema 12). Mit diesem Linker kann ein MOF synthetisiert werden, welches als UiO-68 bezeichnet wird.<sup>[74]</sup> Weitere MOFs, deren Linker, 2-Aminoterephthalsäure, zur PSM mit Initiatoren geeignet und kommerziell erhältlich ist, sind das UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub><sup>[13,103,104]</sup> und das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (Abbildung 12).

#### 4.1.1 Funktionalisierung eines UiO-68-Linkers und Synthese eines PIZOF-Linkers

Vor der Anbringung eines Initiators am MOF wurden die Reaktionsbedingungen am Linker getestet, unter der Annahme, dass die Säure, der Ester und das an das Metall koordinierende Carboxylat eine ähnliche Reaktivität besitzen. Dabei wurde der Ester des Linkers verwendet, da mit diesem eine eventuell anfallende chromatographische Aufreinigung leichter durchzuführen wäre, als mit der Dicarbonsäure.

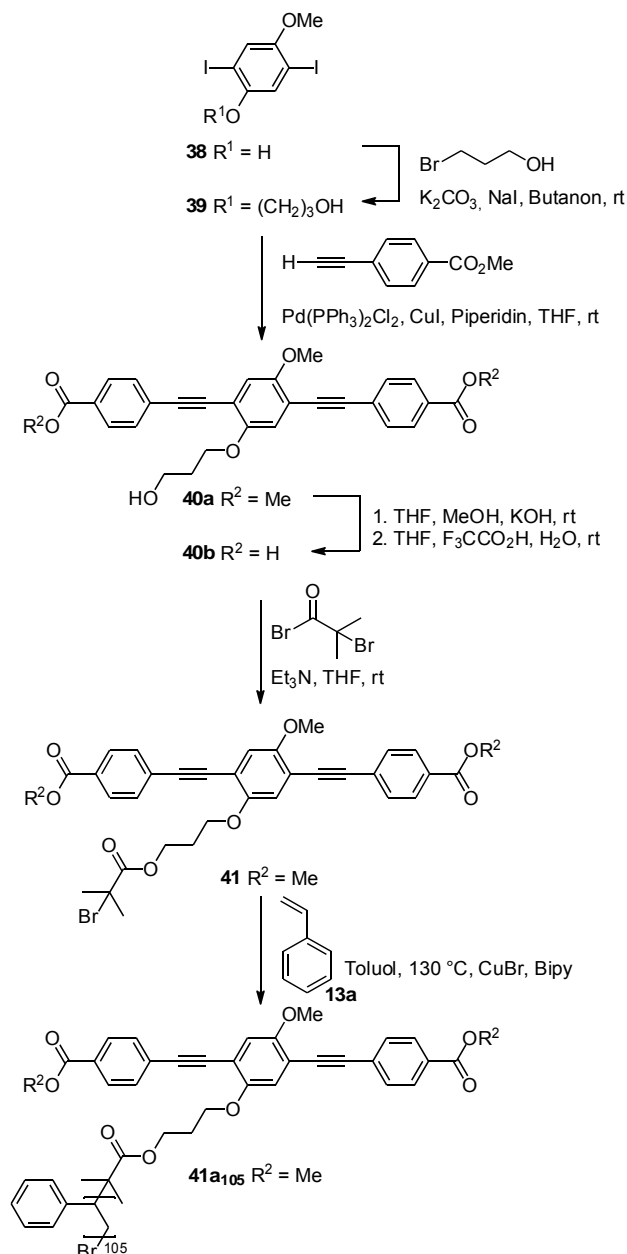
Der Diester **35** eines UiO-68-Linkers,<sup>[74]</sup> der mit seiner Hydroxy-Funktion eine mit Elektrophilen adressierbare Funktion aufweist (Schema 12) wurde mit 2-Bromisobuttersäurebromid umgesetzt und so der Ester eines Linkers mit einem ATRP-Initiator in der Seitenkette erhalten (Informationen zu ATRP siehe Kapitel 3.3).



**Schema 12:** Anbringen eines ATRP-Initiators an den Diester eines UiO-68-Linkers und anschließende Polymerisation von Styrol. Im Index des Polymers **37a** ist der Polymerisationsgrad angegeben.

Der Diester **35** wurde mit 2-Bromisobuttersäurebromid und Triethylamin in THF umgesetzt. Durch extractive Aufarbeitung wurde der ATRP-Initiator-funktionalisierte Diester **36** mit wenigen Verunreinigungen in einer Ausbeute von 55% isoliert. Anschließend wurde eine ATRP von Styrol ausgehend von **36** als Initiator in Toluol durchgeführt.<sup>[36]</sup> Als Ligand für das eingesetzte Kupferbromid wurde 2,2-Bipyridyl eingesetzt. Das erhaltene Polymer wurde mittels GPC untersucht und enthielt etwa 90 Wiederholungseinheiten. Während der Arbeiten stellte sich heraus, dass das UiO-68(OMe/OH) zu hydrolyselabil unter dem Aspekt der Anwendung ist.<sup>[106]</sup> Daher wurden die Experimente mit dem Diester **35** eingestellt. Stattdessen sollten die am Diester erfolgreichen Reaktionsbedingungen auf einen PIZOF (engl. porous, interpenetrated zirconium organic framework)-Linker übertragen werden, da PIZOFs

sehr stabile MOFs sind. Die PIZOF-Linker unterscheiden sich von den UiO-68-Linkern durch die zusätzlichen Ethynyl-Einheiten zwischen den Phenylen-Einheiten (Abbildung 23, Kapitel 4.3). PIZOFs und UiO-68 besitzen die gleiche Kristallstruktur, die beim PIZOF jedoch durch eine weitere UiO-68 Elementarzelle interpenetriert wird und das MOF dadurch eine höhere Stabilität besitzt.<sup>[107]</sup>



**Schema 13:** Synthese eines PIZOF-Linkers mit Hydroxypropyloxy-Funktion, die mit einem ATRP-Initiator funktionalisiert wurde. Ausgehend vom ATRP-Initiator-funktionalisierten Diester **41** wurde Styrol polymerisiert.

Ein zum Diester **35** analoger PIZOF-Linker kann nicht synthetisiert werden, da bei der

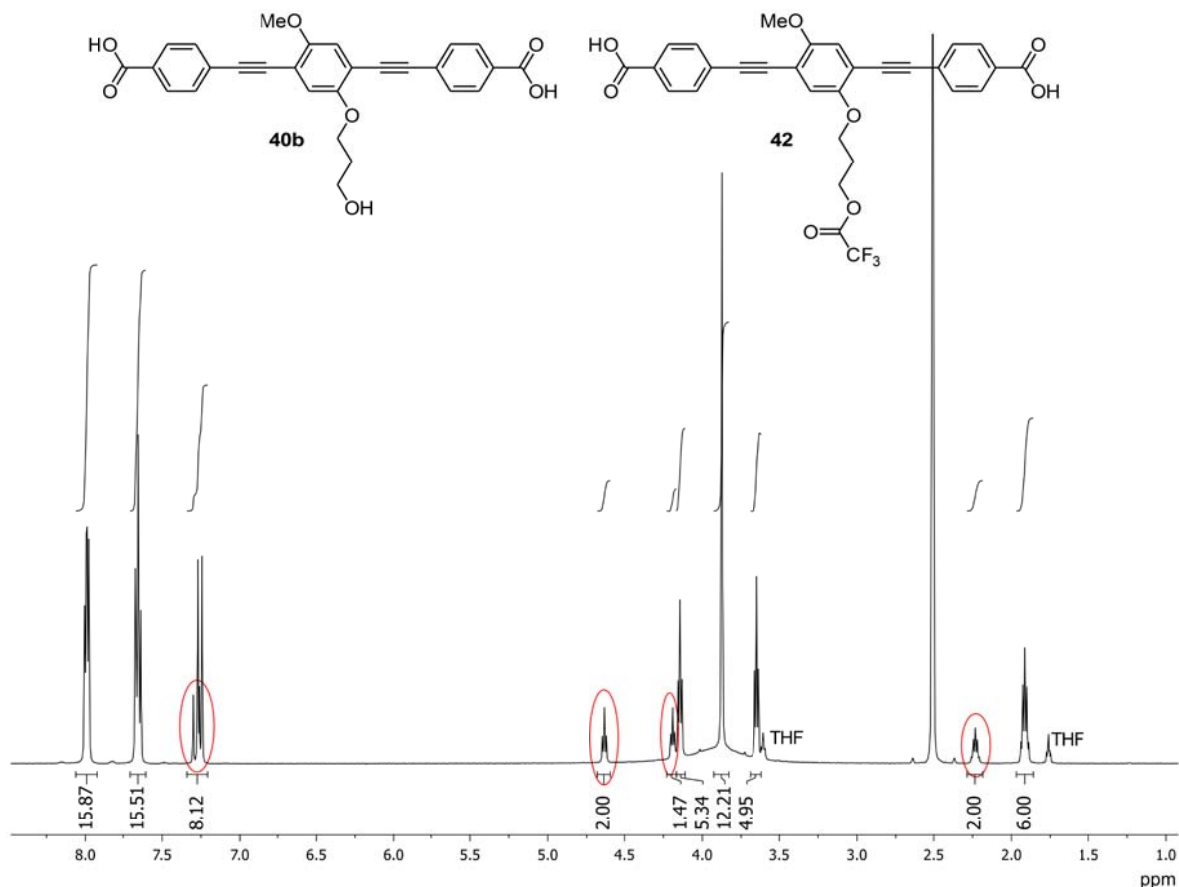


Sonogashira-Hagihara-Kupplung ein Ringschluss zum Benzofuran der Hydroxy-Funktion des Aromaten mit der Ethinyl-Gruppe stattfinden würde.<sup>[108]</sup> Daher wurde ein Linker mit einem 3-Hydroxypropyloxy-Substituenten ausgehend vom Diiodbaustein **38** synthetisiert (Schema 13). Analog zu einer Vorschrift von B. Brosent wurde Diiodbaustein **38** mit 1-Brompropanol,  $K_2CO_3$  und NaI in Butanon umgesetzt.<sup>[109]</sup> Durch Umkristallisation wurde der Diiodbaustein **39** mit einer Ausbeute von 70% erhalten. Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung des Diiodbausteins **39** mit 4-Ethinylbenzoesäureethylester verlief erfolgreich (Schema 13). Das durch die Zugabe von Wasser ausgefällte Rohprodukt wurde durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol vom Glaser-Kupplungs-Produkt des Alkinbausteins befreit und das gewünschte Produkt **40a** mit  $CH_2Cl_2$  aus der Hülse gewaschen.<sup>[109]</sup> Säulenchromatographie lieferte den Ester **40a** in einer Ausbeute von 68%. Unerwarteterweise war auch noch das Glaser-Kupplungsprodukt in geringen Mengen enthalten, welches im  $^1H$ -NMR-Spektrum durch die Signale bei 8.01, 7.59 und 3.92 ppm identifiziert wurde. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte das Glaser-Kupplungs-Produkt, aufgrund der geringeren Nachweisgrenze, nicht detektiert werden. Es wurde der Ester **40a** zum ATRP-Initiator **41** umgesetzt. Dazu wurde ein Teil des Rohproduktes von **40a** für 24 Stunden mit 2-Bromisobuttersäurebromid zur Reaktion gebracht. Durch Säulenchromatographie wurde der ATRP-Initiator **41** erhalten.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Materials sind die Signale der Methylprotonen des Initiator-Segments bei 1.92 ppm zu sehen. Auffällig ist, dass die Integrale der verbreiterten Signale der aromatischen Protonen der Ester-funktionalisierten Benzolringe zu groß sind, was auf noch enthaltenes Dimerisierungsprodukt zurückzuführen ist, das im Rohprodukt von **40a** enthalten war. Da das Dimer allerdings nicht an einer Polymerisation teilnehmen kann, störte es nicht weiter. Eine ATRP von Styrol ausgehend von **41** lieferte ein Polymer mit ca. 105 Wiederholungseinheiten und einer Polydispersität von 1.3. Es ist also möglich den Ester **40a** mit einem ATRP-Initiator zu funktionalisieren und davon ausgehend Styrol zu polymerisieren.

Für die Darstellung eines MOFs wurde die Disäure **40b** benötigt. So wurde der Ester **40a** unter den für die Verseifung von Linkern bekannten Bedingungen in THF gelöst und mit einer methanolischen KOH-Lösung versetzt.<sup>[74]</sup> Nach einer Reaktionszeit von ca. 15 Stunden wurde der gebildete farblose Feststoff abgesaugt und in THF suspendiert. Es

wurde so viel Trifluoressigsäure zugegeben bis eine gelbe Lösung entstand. Durch die Zugabe von Wasser wurde ein gelber Feststoff ausgefällt, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Der erhaltene Feststoff besteht aus der gewünschten Disäure **40b** und einer weiteren Verbindung, deren Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sich deutlich in ihrer Lage von denen der Disäure **40b** unterscheiden (Abbildung 13).



**Abbildung 13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) der Mischung aus **40b** und dem Trifluoressigsäureester **42**. Die Signale von **42** sind teilweise rot eingekreist. Neben Wasser ist auch noch THF in der Probe enthalten.

Am deutlichsten unterscheiden sich die Spektren in der Lage der Signale der Methylenprotonen (Abbildung 13). Diese Verschiebung, zusammen mit einem Massenspektrum mit einem Signal bei  $m/z = 567.79$ , deutete darauf hin, dass es sich bei der zweiten Verbindung um den Trifluoressigsäureester **42** handelt. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Mischung zeigt zwar Signale in dem Bereich, in dem die Signale der Trifluoressigsäure und des Trifluoressigsäureesters **42** zu erwarten wären, jedoch ist die Intensität sehr schwach und das Aufspaltungsmuster entspricht nicht den Erwartungen. Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des Materials zeigt zwei Signale direkt nebeneinander, von

denen eines auf Trifluoressigsäure zurückzuführen ist.

Auch bei folgenden Verseifungs-Versuchen mit **40a** wurden Mischungen mit dem Nebenprodukt erhalten, dessen Auftreten verwunderlich ist, denn bei der Verseifung eines ähnlichen symmetrischen Linkers, mit 3-Hydroxypropyloxy-Substituenten auf beiden Seiten, der von Philipp Rommelmann während seiner Bachelor-Arbeit<sup>[110]</sup> synthetisiert wurde, wurde kein solches Nebenprodukt detektiert. Um die Operator-Unabhängigkeit der Nebenprodukt-Bildung zu überprüfen, wurde eine Verseifung von **40a** von M. Hülsmann unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Der Feststoff, der bei der Verseifung ausfiel, wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der im Filtrat ausgefallene Feststoff wurde ebenfalls abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Der zuerst isolierte Feststoff enthielt neben der Disäure **40b** 3 mol% des Nebenprodukts **42**. Der aus dem Filtrat isolierte Feststoff bestand zunächst ausschließlich aus der Disäure **40b**. Als fünf Tage später eine neue Probe des aus dem Filtrat erhaltenen Feststoffs vermessen wurde, wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Nebenprodukt-Gehalt von 20 mol% berechnet. Eine erneute Vermessung der ersten NMR-Probe zeigte keinen Unterschied zur ersten Messung, es war kein Nebenprodukt **42** enthalten. So scheint sich das Nebenprodukt nur im Feststoff und nicht in Lösung zu bilden. Um zu überprüfen, ob die Bildung des Nebenprodukts **42** auf in der Substanz verbliebene Trifluoressigsäure zurückzuführen ist, wurde ein Teil der Produktmischung verseift und mit wässriger Salzsäure anstelle von Trifluoressigsäure angesäuert. Die Ausbeute betrug 90%. Eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass es sich bei dem Feststoff um die reine Disäure **40b** handelte. Auch ein Tage später aufgenommenes Spektrum zeigt keine Spuren des Nebenprodukts. Die reine Disäure **40b** wurde in THF gelöst und mit Trifluoressigsäure versetzt. Nach 45 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen. 22 mol% der in der Probe enthaltenen Substanz sind das Nebenprodukt **42**, was beweist, dass die Bildung von **42** auf eine Reaktion mit Trifluoressigsäure zurückzuführen ist. Benetzt man die Mischung aus Disäure **40b** und dem Nebenprodukt **42** mit Trifluoressigsäure und trocknet dann drei Tage später im HV, so kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Feststoffs nur noch der Trifluoressigsäure-Ester **42** nachgewiesen werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung sind die aus der Kopplung zwischen Kohlenstoff und Fluor resultierenden Quartetts bei 156 und 114 ppm zu sehen, die auch schon bei gleicher Verschiebung mit

nur sehr geringer Intensität im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Materials zu sehen waren, in welchem das Nebenprodukt **42** zum erstem Mal detektiert worden war.

Um die Bildung des Trifluoressigsäure-Esters **42** zu vermeiden, sollte bei der Verseifung die Disäure **40b** gründlich mit Wasser gewaschen oder besser noch direkt durch Eintropfen in Wasser und nicht durch die Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung ausgefällt werden. Durch das Eintropfen der Reaktionslösung in Wasser soll verhindert werden, dass Trifluoressigsäure in das Material eingeschlossen wird. Die andere Alternative, die erfolgreich durchgeführt wurde, ist das Ansäuern der Suspension des Kaliumsalzes von **40b** in THF mit wässriger Salzsäure. Nachteilig dabei ist, dass die Disäure aufgrund des steigenden Wassergehalts der Reaktionsmischung schon beim Ansäuern ausfallen kann und somit eventuell schon das Mono-Kaliumsalz ausfällt. Es ist daher wichtig, beim Ansäuern eine hochkonzentrierte wässrige Salzsäure zu verwenden, um den Wassergehalt in der Lösung gering zu halten. Warum der 3-Hydroxypropyloxy-Linker **40b** im Vergleich zu dem mit zwei 3-Hydroxypropyloxy-Gruppen substituierten PIZOF-Linker so reaktiv gegenüber Trifluoressigsäure ist, konnte nicht geklärt werden. Vermutlich wurde bei dessen Aufarbeitung so gut mit Wasser gewaschen, dass ein Trifluoressigsäure-Ester nie gebildet worden war.

Die Synthese eines mit einem ATRP-Initiator funktionalisierten PIZOF-Linkers gelang. Es wurde noch kein MOF aus dem Linker **40b** synthetisiert.

### 4.1.2 Synthese Initiator-funktionalisierter MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub> und UiO-66-NH<sub>2</sub>

Es wäre sehr aufwändig, den Linker **40b** sowie andere PIZOF-Linker in ausreichend großem Maßstab zu synthetisieren, wie es für spätere Anwendungen eines haarigen MOFs als Membran oder Ähnlichem notwendig wäre. Aufgrund der aufwändigen Herstellung der PIZOF-Linker und deren MOFs wurde im Folgenden mit den MOFs MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub><sup>[105]</sup> (**MIL-43**) und UiO-66-NH<sub>2</sub><sup>[102]</sup> (**UiO-43**) gearbeitet. 2-Aminoterephthalsäure (**43**), die für beide MOFs als Linker eingesetzt wird, ist kommerziell erhältlich. Dies ermöglicht es die MOFs günstig und in großen Mengen darzustellen. Am UiO-66-NH<sub>2</sub> sind schon einige PSM bekannt, besonders Acylierungen,<sup>[13,74,103,104,111]</sup> Alkylierungen<sup>[74]</sup> und Imin-Bildung<sup>[103]</sup> sowie die Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition an einem Alkin-funktionalisierten UiO-66<sup>[112]</sup> oder die Kupfer-freie

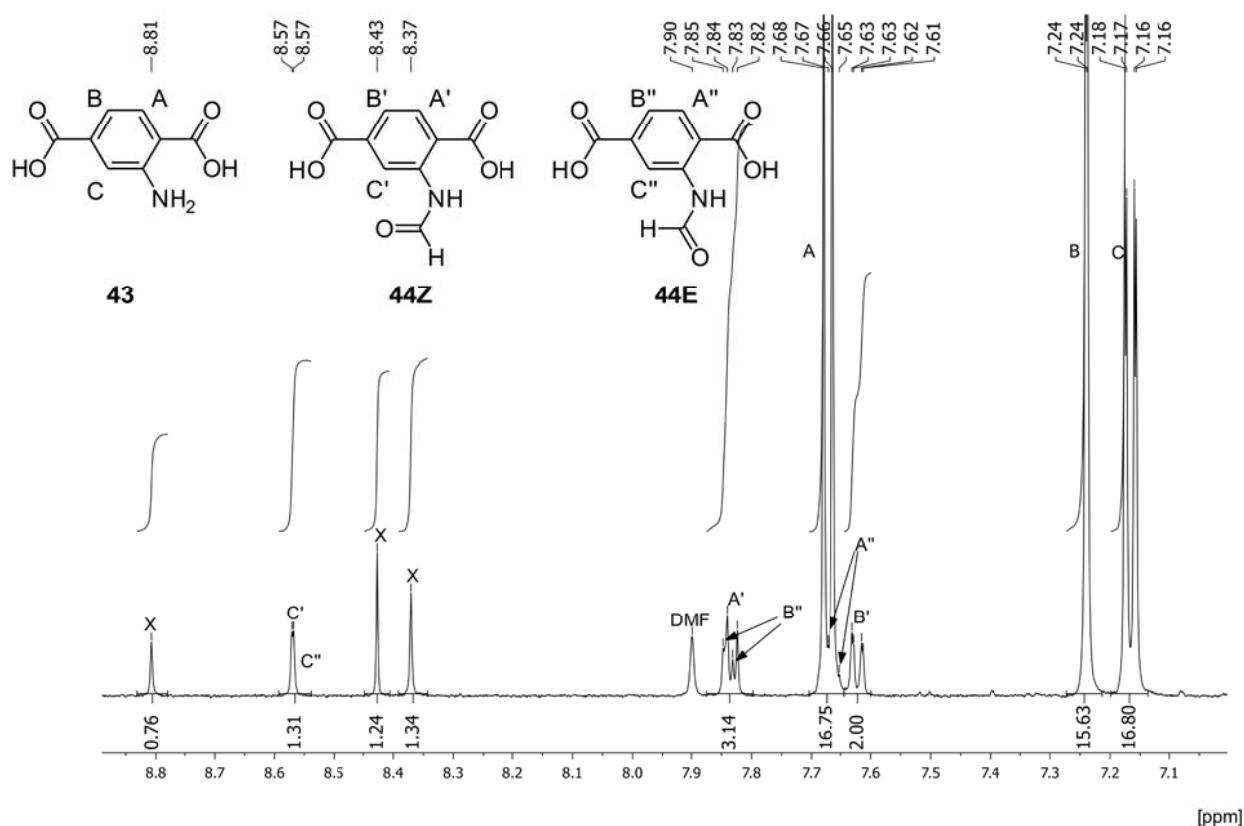
1,3-dipolare Cycloaddition eines Azid-funktionalisierten UiO-66-N<sub>3</sub> mit DNA-funktionalisiertem Cyclooctin.<sup>[113]</sup> Am MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) sind bisher nur wenige PSM<sup>[102]</sup> bekannt. Aber am MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> wurden schon PSM, wie die Acylierung der Amino-Funktion<sup>[114]</sup> bzw. deren Überführung in eine Azid-Funktion und anschließende Click-Reaktion mit einem Alkin durchgeführt.<sup>[115]</sup> Das UiO-66-NH<sub>2</sub> und das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> wurden von Erika Mühlbauer an der LMU-München hergestellt und die PXRD-Spektren zur Überprüfung der Kristallinität von ihr gemessen. Die Messungen der Adsorptionsisothermen und Thermogravimetrie-Messungen wurden ebenfalls in München durchgeführt.

Es wurden verschiedene PSM an MILs, UiOs und PIZOFs durchgeführt. In den Schemata der Reaktionen am MOF sind nur die Carboxylate der Linker dargestellt. Die Struktur des verwendeten MOFs wird durch die Zusätze MIL, UiO und PIZOF vor den Verbindungsnummern angegeben. Wenn eine postsynthetische Modifikation nicht vollständig war, wird das resultierende MOF nur mit der Nummer der modifizierten Verbindung bezeichnet, auch wenn andere Linker enthalten sind. Sowohl die Dicarbonsäuren als auch die im MOF vorliegenden Dicarboxylate werden als Linker bezeichnet.

Um den Umsatz der postsynthetischen Modifikationen am MOF bestimmen zu können, wurden die MOFs aufgelöst und die Proben anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Zum Auflösen des UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> wurde dieses in DMSO-d<sub>6</sub> suspendiert und mit CsF und DCI versetzt.<sup>[112]</sup> Es entstand eine Lösung mit überschüssigem CsF am Boden des NMR-Röhrchens, die dann vermessen wurde. Das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) wurde durch Zugabe einer Lösung von Natriumfluorid in D<sub>2</sub>O aufgelöst und die Lösung vermessen. Bei Betrachtung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des **MIL-43** fiel auf, dass neben den Signalen der Aminoterephthalsäure Signale von zwei weiteren Verbindungen zu sehen sind (Abbildung 14). Bei einer dieser Verbindungen handelt es sich um die N-formylierte Terephthalsäure **44**. Diese kann bei der Synthese des MILs in DMF entstehen. Beim Erhitzen auf 130 °C<sup>[116]</sup> kann DMF in geringen Mengen zu Dimethylamin und Kohlenmonoxid zerfallen.

Des Weiteren kann DMF, besonders in Anwesenheit einer Lewis-Säure wie AlCl<sub>3</sub>, die Amino-Funktion der 2-Aminoterephthalsäure formylieren. Dabei entsteht der Linker **44**. Auch aus der Literatur ist bekannt, dass es beim Erhitzen von Benzylamin in DMF für

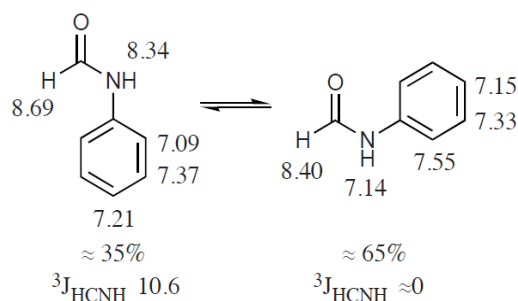
30 Stunden zu einer Formylierung der Amin-Funktion kommt.<sup>[105]</sup> Zum Beweis, dass es sich bei dem Nebenprodukt wirklich um **44** handelt, wurde das **MIL-43** mit dem gemischten Anhydrid aus Essigsäureanhydrid und Ameisensäure formyliert (Schema 17, Kapitel 4.1.3). Der Umsatz betrug 32%. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des nach der Formylierung aufgelösten Materials sind die Signale, die dem formylierten Linker **44Z** zugeordnet wurden, vergrößert. Bei dem zweiten Nebenprodukt handelt es sich vermutlich um das Konformations-Isomer **44E** des formylierten Linkers **44Z**. Das PXRD-Spektrum zeigt, dass das Material kristallin ist (Abbildung 17).



**Abbildung 14:** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, 25 °C) des mit Natriumfluorid in D<sub>2</sub>O aufgelösten MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>. Zu sehen sind die Signale der 2-Aminoterephthalsäure, A, B und C, sowie die Signale, die der formylierten 2-Aminoterephthalsäure **44Z** zugeordnet werden (A', B' und C'). Der Signalsatz A'', B'' und C'' gehört ebenfalls zu einem am Stickstoff modifizierten 2-Aminoterephthalsäure-Derivat, vermutlich zu dem Konformations-Isomer **44E**. Die mit X gekennzeichneten Signale gehören vermutlich zu den Protonen der Amid-Gruppe.

Die Bildung von Konformations-Isomeren ist bekannt und in Abbildung 15 anhand des Phenylformamids gezeigt.<sup>[117]</sup> Aus der Abbildung 15 wird ersichtlich, dass sich die Verschiebung der aromatischen und der Protonen der beiden Konformations-Isomere

deutlich unterscheiden. Die beschriebene Kopplung zwischen dem Proton der Formyl-Gruppe und dem Amid-Proton kann im Spektrum des aufgelösten MILs (Abbildung 14) nicht gesehen werden, da dieses in D<sub>2</sub>O aufgenommen wurde, in dem ein Austausch von Deuterium mit dem Amin-Proton möglich ist. Das Spektrum des Phenylformamids wurde in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen, in dem kein bzw. nur langsamer Austausch stattfindet. Eines der Isomere wird bevorzugt gebildet. Bei der formylierten Aminoterephthalsäure **44Z** werden die Carbonsäuregruppen einen starken Effekt auf die Konformation ausüben, so dass aufgrund der sterischen Wechselwirkungen und der Wasserstoffbrückenbindungen das Isomer **44Z** gegenüber dem Isomer **44E** bevorzugt sein wird.

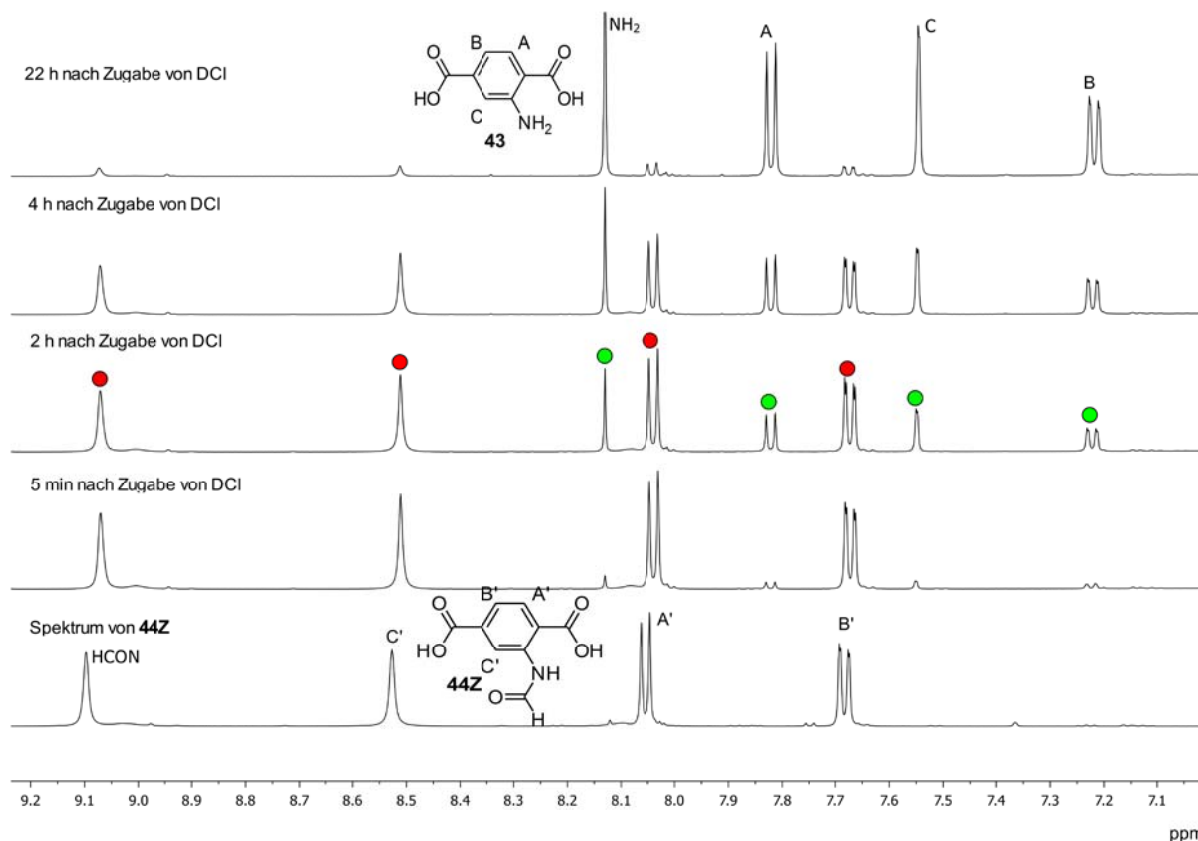


**Abbildung 15:** Konformations-Isomere des Phenylformamids mit Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen in CDCl<sub>3</sub>. Abbildung entnommen aus [117].

Um das Nebenprodukt eindeutig als die formylierte Aminoterephthalsäure **44Z** zu identifizieren, wurde 2-Aminoterephthalsäure mit dem gemischten Anhydrid aus Essigsäureanhydrid und Ameisensäure formyliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des bei der Reaktion erhaltenen Materials zeigt neben den Signalen einer 2-Acetamidoterephthalsäure (**61**) nur die Signale, die dem Konformationsisomer **44Z** zugeordnet wurden. Somit wurde bewiesen, dass es sich bei dem Nebenprodukt um die formylierte Aminoterephthalsäure **44Z** handelt. Es sind keine weiteren Signale vorhanden, die dem Konformationsisomer **44E** zugeordnet werden könnten.

Henrik Hintz hat das formylierte Nebenprodukt **44Z** sowohl beim MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>, als auch beim UiO-66-NH<sub>2</sub> nach neutralem Auflösen mit CsF in DMSO-d<sub>6</sub> und D<sub>2</sub>O im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und auch massenspektrometrisch nachgewiesen.<sup>[102]</sup> Auch Cohen *et al.* erwähnen eine im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbare Verunreinigung, die nur im Spektrum des UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>, nicht aber im Spektrum des UiO-66, UiO-66-Br und UiO-66-NO<sub>2</sub>,<sup>[104]</sup> zu sehen ist, was einen Hinweis darauf gibt, dass es sich dabei um das formylierte

Nebenprodukt **44Z** handelt. Der Grund, warum der formylierte Linker in einem sauer aufgelöstes UiO-66-NH<sub>2</sub> und MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> nicht gesehen wird, ist dass die Formyl-Funktion, welche u. a. als Schutzgruppe für Amin-Funktionen genutzt wird,<sup>[54]</sup> im sauren Milieu wieder abgespalten wird.<sup>[102]</sup>



**Abbildung 16:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) des N-formylierten Linkers **44Z** vor und nach der Zugabe von DCl zur NMR-Probe (im mittleren Spektrum durch rote Punkte markiert). Bereits fünf Minuten nach Zugabe der Säure sind die Signale der 2-Aminoterephthalsäure **43** zu sehen (im mittleren Spektrum durch grüne Punkte markiert). Nach 22 Stunden ist nahezu nur noch 2-Aminoterephthalsäure vorhanden.

In einem Experiment wurde eine Probe des formylierten Linkers **44Z** in DMSO-d<sub>6</sub> mit wenigen Tropfen DCl versetzt und sofort vermessen. Im zeitlichen Abstand von ca. zwei Stunden wurden weitere <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gemessen. Es wird ersichtlich, dass schon fünf Minuten nach der Zugabe von DCl die Signale der protonierten 2-Aminoterephthalsäure zu sehen sind. Nach vier Stunden war bereits die Hälfte der formylierten Spezies hydrolysiert und nach 22 Stunden nur noch ca. 10% des formylierten Linkers **44Z** vorhanden (Abbildung 16). Als Konsequenz für die PSM an Amino-funktionalisierten MOFs ergibt sich daraus, dass nach saurem Auflösen des



MOFs der Umsatz nie 100% betragen kann. Die ca. 5-10% enthaltenen formylierten Linker **44Z** reagieren im Säuren zu 2-Aminoterephthalsäure und so kann der aus den NMR-Spektren bestimmte Umsatz nur 90-95% betragen. Des Weiteren ist die formylierte Terephthalsäure **44Z** im MOF enthalten und könnte unter Umständen auch Reaktionen mit den zur Postsynthese eingesetzten Reagentien eingehen.

### 4.1.2.1 Anbringen eines ATRP-Initiators

Zunächst sollte ein ATRP-Initiator an das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) angebracht werden. Erste Testreaktionen wurden an Dimethyl-2-aminoterephthalat, dem Dimethylester des Linkers dieses MOFs, durchgeführt. Die Reaktion mit 2-Bromisobuttersäurebromid und Triethylamin in THF zum ATRP-Initiator-funktionalisierten Dimethylphthalat verlief quantitativ. Eine von diesem Initiator ausgehende ATRP von Styrol gelang. Der Versuch die Reaktionsbedingungen zum Anbringen des ATRP-Initiators auf das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) zu übertragen war nicht erfolgreich. Der Umsatz der Acylierung betrug nur 13% und das erhaltene Material war nicht mehr kristallin. Es wurden weitere Experimente zur Acylierung durchgeführt, unter anderem der Einsatz von 2-Bromisobuttersäurebromid in CHCl<sub>3</sub>,<sup>[111]</sup> aber es wurde nie ein kristallines Material erhalten (Abbildung 17). Als nächstes wurde versucht, das **MIL-43** mit dem Säurebromid in Substanz unter Erhitzen umzusetzen. H. Hintz hat auf diesem Weg das **MIL-43** erfolgreich mit verschiedenen aktivierten Carbonsäuren, wie Säurechloride und Anhydride, acyliert.<sup>[102]</sup> Das Erhitzen des **MIL-43** in 2-Bromisobuttersäurebromid auf 100 °C für zehn Minuten brachte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar konnte ein Umsatz von 70% erreicht werden, jedoch war auch diesmal das Material nicht mehr kristallin. Ein analoges Experiment mit 2-Chlorpropionsäurechlorid anstelle des Säurebromids war erfolgreich. Das Material war kristallin und der Umsatz betrug 88%. Warum die Reaktion mit 2-Bromisobuttersäurebromid unter den gegebenen Bedingungen zum Verlust der Kristallinität führte, bleibt fraglich. Eventuell spielen die bei der Reaktion frei werdenden Bromid-Ionen eine Rolle, obwohl das **MIL-43** eigentlich nur gegenüber Fluorid-Ionen instabil ist.<sup>[118]</sup> Da es durch Acylierung nicht möglich war, den 2-Bromisobuttersäure-Substituenten in das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> einzuführen, wurde dieses über einen Liganden-Austausch mit der zuvor derivatisierten 2-Aminoterephthalsäure versucht. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel

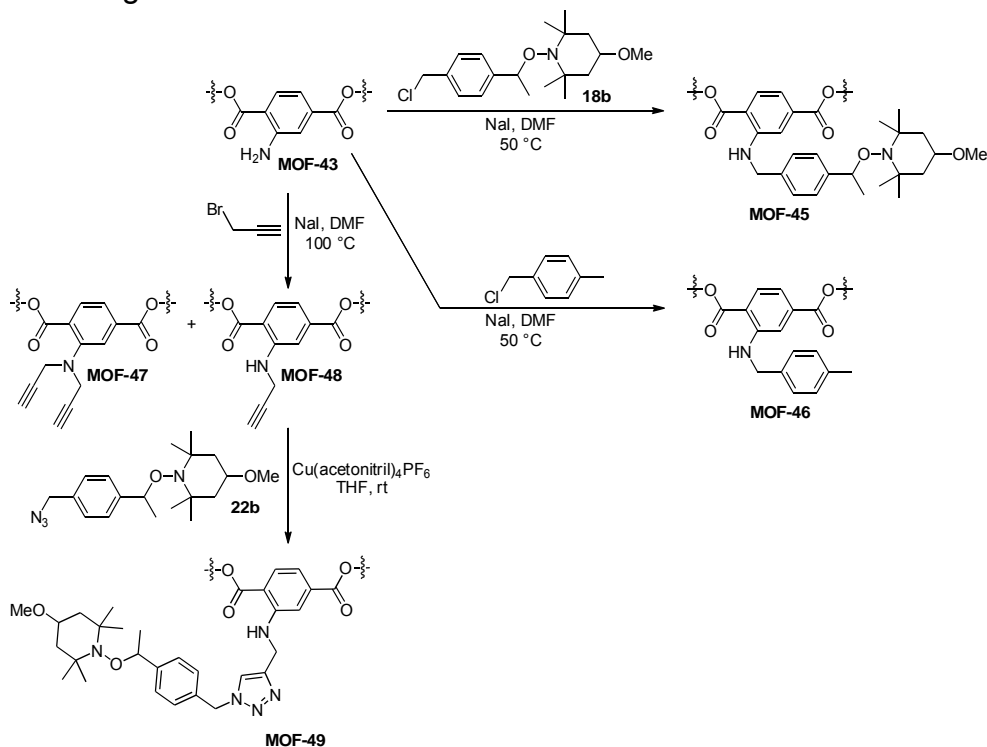
4.2 beschrieben.

#### 4.1.2.2 Anbringen eines NMP-Initiators

Als Alternative zum ATRP-Initiator sollte versucht werden, den NMP-Initiator **22b** (Kapitel 3.2) durch eine Alkin-Azid-Click-Reaktion an das **MIL-43** anzubringen. Dafür musste zunächst eine Alkin-Funktion durch Alkylierung mit Propargylbromid in das MIL eingebracht werden (Schema 14). Die Alkylierung des UiO-66-NH<sub>2</sub> in DMF mit Kaliumcarbonat als Base wurde bereits von P. Roy beschrieben.<sup>[112,119]</sup> Das **MIL-43** konnte mit Propargylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in DMF bei 100 °C alkyliert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des mit Natriumfluorid in D<sub>2</sub>O aufgelösten Materials sind die Signale der Methylenprotonen als Singulett bei 4.05 ppm zu sehen. Das Alkin-Proton ist nicht zu sehen. Entfernt man jedoch das D<sub>2</sub>O aus der NMR-Probe und löst den Rückstand in DMSO-d<sub>6</sub>, so ist in dem Spektrum das Signal für das Alkin-Proton bei einer Verschiebung von 3.29 ppm zu sehen. Ein PXRD-Spektrum zeigt, dass das Material kristallin ist. Es fiel jedoch auf, dass die Reaktion mit einem Substanzverlust verbunden war. Bemerkenswert war, dass von der Vielzahl der durchgeführten Experimenten einige auch zu nicht kristallinem Material führten. Da für die Experimente jedes Mal das gleiche Kaliumcarbonat verwendet wurde, sollte dessen Qualität nicht dafür verantwortlich gemacht werden. Auch das DMF wurde immer aus derselben Flasche entnommen, jedoch dürfte sich der Wassergehalt im DMF mit der Zeit erhöht haben. Wasser in Kombination mit Kaliumcarbonat führt zur Bildung von Hydroxid-Ionen, die das MIL auflösen. Ein Experiment mit trockenem DMF zeigte, dass der zu hohe Wassergehalt im DMF für den Verlust der Kristallinität des MIL-101-(Al)-NH<sub>2</sub> verantwortlich war. Des Weiteren wurde auf das Waschen des MILs mit Wasser verzichtet, um die Exposition mit Hydroxid-Ionen zu vermeiden. Das MIL war intakt und es war kein Materialverlust zu verzeichnen. Das Abfangen der entstehenden HBr durch Kaliumcarbonat war nicht zwingend notwendig. Es wurde Natriumiodid als Aktivierungs-Reagenz zugesetzt. Dieses bildet mit Wasser keine Hydroxid-Ionen und schadet dem MIL nicht.

Es wurden vergleichende Alkylierungen des MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) mit Propargylbromid unter Zusatz von entweder Natriumiodid oder Kaliumiodid in DMF bei 100 °C durchgeführt. In beiden Fällen blieb die Kristallinität des MILs erhalten

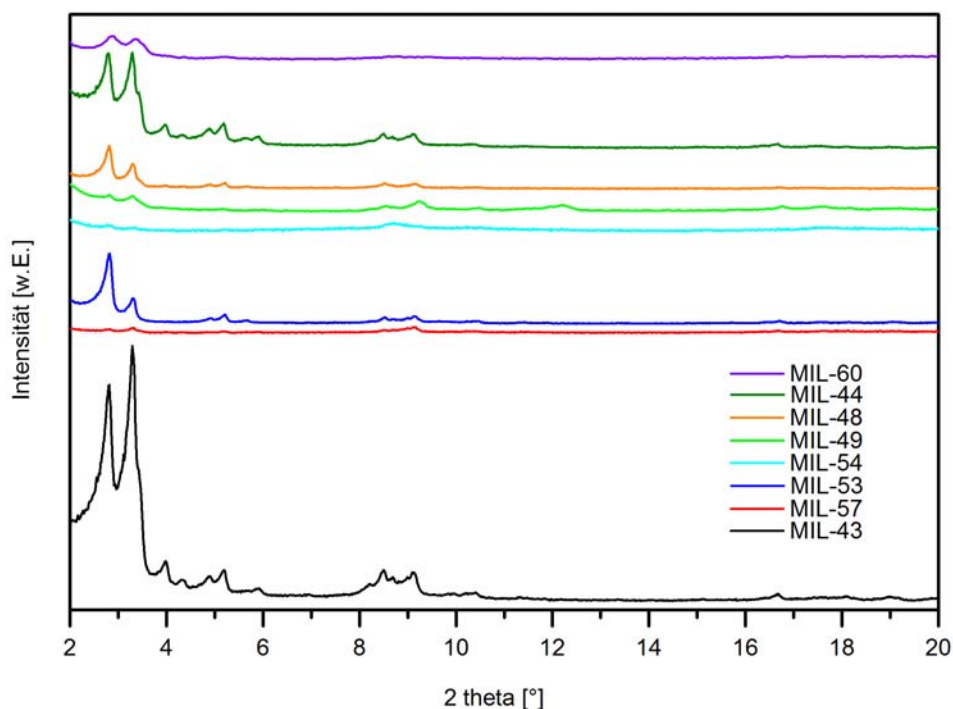
(Abbildung 17) und aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der aufgelösten **MIL-48** wurden Umsätze von 66% und 67% berechnet. Bei den Materialien, die aus den Experimenten mit Natriumiodid und Kaliumiodid erhalten wurden, sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen des monoalkylierten Aminoterephthalats auch Signale bei 7.73, 7.75, 7.50 und 4.01 ppm zu sehen, die dem Dialkylierungsprodukt **47** zugeordnet werden. Dieses ist mit einem Anteil von 7% im MIL enthalten. Es liegt nahe, dass der unvollständige Umsatz darauf beruht, dass die bei der Reaktion entstehende Halogenwasserstoffsäure  $\text{HHal}$  nicht durch Carbonat abgefangen wird, sondern stattdessen mit der Amino-Gruppe des Linkers zum Arylammoniumhalogenid reagieren kann. Dieses geht keine Reaktion mit dem Propargylbromid ein und wird mit fortschreitender Reaktionszeit vermehrt gebildet, da immer mehr  $\text{HHal}$  entsteht. Experimente am  $\text{UiO-66-NH}_2$  unter den gleichen Reaktionsbedingungen führen jedoch zu einem vollständigen Umsatz, was zeigt, dass die Bildung des Arylammoniumhalogenids vermutlich nicht für die unvollständige Reaktion am **MIL-43** verantwortlich ist.



**Schema 14:** Versuche zur PSM an MOFs. **MIL-43**, bzw. **UiO-43**, wurden mit Propargylbromid zu **MIL-48**, bzw. **UiO-48** alkyliert. Anschließend erfolgte eine Click-Reaktion mit dem Azid-funktionalisierten NMP-Initiator **22b**. Als Alternative zur Click-Reaktion wurde das **MIL-43** mit dem Chlorid-funktionalisierten NMP-Initiator **18b** alkyliert. Zusätzlich wurde die Alkylierung mit 4-Methylbenzylchlorid durchgeführt.

Die Experimente mit Natriumiodid und Kaliumiodid zeigen, dass es keinen Unterschied

macht, welches Iodid für die Alkylierung verwendet wird. Da das vorhandene Natriumiodid eine höhere Reinheit besitzt, wurde dieses für zukünftige Experimente verwendet.



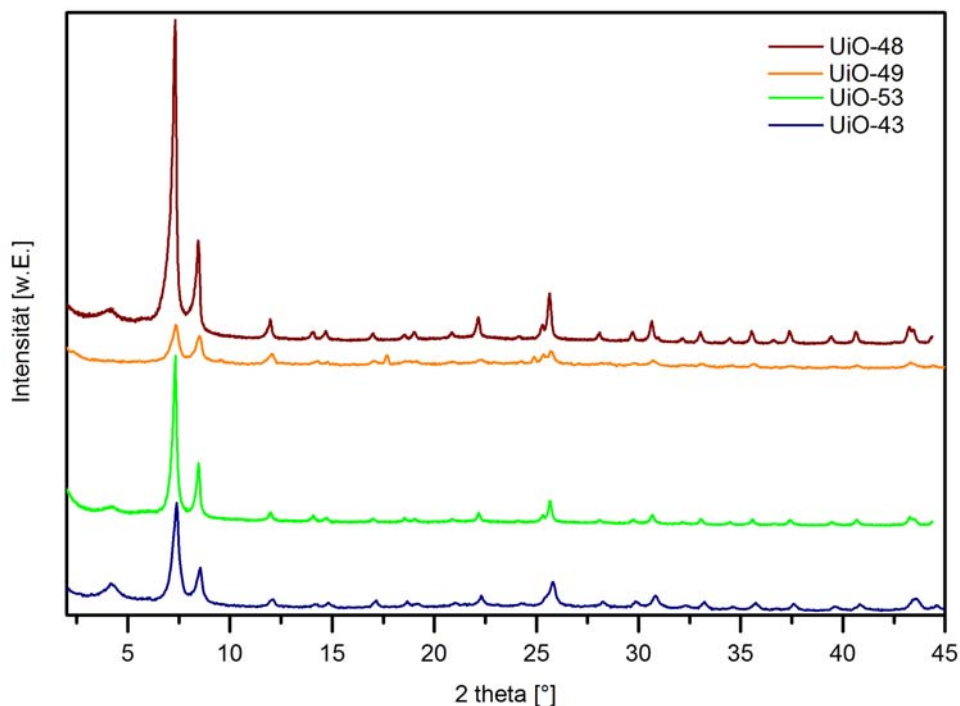
**Abbildung 17:** PXR-D-Spektren des Materials nach PSM. Die Umsetzung des **MIL-43** (schwarz) mit 2-Bromisobuttersäurebromid führte zu amorphem Material mit dem Linker **60** (violett). Bei der Formylierung zu **MIL-44** (dunkelgrün), der Alkylierung mit Propargylbromid zu **MIL-48** (orange) und der anschließenden Click-Reaktion zu **MIL-49** (grün) blieb die Struktur des MILs intakt. Nach einer Polymerisation von Styrol ausgehend vom NMP-Initiator-funktionalisierten **MIL49** (**MIL-54** türkis) sind noch schwache Reflexe zu erkennen, die der MIL-101-Struktur zugeordnet werden können, wenn auch der amorphe Anteil des Polystyrols das Spektrum dominiert. Bei der Alkylierung zum Photoiniferter-funktionalisierten **MIL-53** (blau) blieb die Kristallinität erhalten, nach der Polymerisation sind die Reflexe (rot) nur noch zu erahnen.

Das UiO-66-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) wurde mit Propargylbromid unter Zusatz von Natriumiodid zum **UiO-48** alkyliert (Schema 14). Der Umsatz war vollständig, wobei neben dem Monoalkylierungsprodukt das Dialkylierungsprodukt **47** mit einem Anteil von 15% in der Mischung enthalten ist. Das ist eine deutliche Steigerung des Umsatzes im Vergleich zu den Umsätzen, die P. Roy während seiner Promotion bei Experimenten mit Propargylbromid und Kaliumcarbonat erreichte.<sup>[74]</sup> Der Grund für den vergleichsweise geringen Umsatz von 54% bei seinen Experimenten war vermutlich die noch im MOF

enthaltene Benzoesäure, die als Modulator bei der UiO-66-NH<sub>2</sub>-Synthese<sup>[120]</sup> eingesetzt worden war.

Die Porosität des **UiO-48** wurde durch die Messung der BET-Oberfläche durch isotherme N<sub>2</sub>-Adsorption untersucht. Die BET-Oberfläche beträgt 439.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, was deutlich geringer ist als die BET-Oberfläche des UiO-66-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) vor der PSM mit 1425 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.<sup>[102]</sup> Auch das daraus resultierende totale Porenvolumen beträgt mit 0.1801 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> nur noch ein Drittel vom ursprünglichen Wert von 0.56 m<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.<sup>[102]</sup> Vermutlich ist der hohe Grad der Funktionalisierung für das geringe Porenvolumen verantwortlich. Die Kristallinität der Substanz wird durch ein PXRD-Spektrum belegt (Abbildung 18).

Zusätzlich zur Alkylierung mit Propargylbromid wurde versucht, das **MIL-43** mit dem Chlorid-funktionalisierten NMP-Initiator **18b** zu alkylieren (Schema 14). Das erscheint als einfacherer Weg im Vergleich zur Propargylierung mit anschließender Click-Reaktion. Der Umsatz war jedoch mit ca. 6% sehr gering, was auf den ersten Blick vermutlich auf die von 100 °C auf 50 °C verringerte Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. Eine deutlich höhere Temperatur ist bei Reaktionen mit den verwendeten NMP-Initiatoren nicht möglich, da diese ab einer Temperatur von 70-80 °C Bindungshomolyse zeigen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden Alkylierungen des **MIL-43** mit 4-Methylbenzylchlorid unter Zusatz von Natriumiodid in DMF bei 100 °C und bei 50 °C durchgeführt. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aufgelösten MILs wurde in beiden Fällen ein Umsatz von 50% berechnet. Somit ist die Reaktionstemperatur nicht der Grund für den geringen Umsatz bei Alkylierungen mit dem chlorid-funktionalisierten Initiator **18b**, sondern vermutlich dessen sterischer Anspruch, der deutlich größer ist, als der des 4-Methylbenzylchlorids. Der einfache Weg der Anbringung eines NMP-Initiators über die Alkylierung war nicht erfolgreich, so dass doch der Weg über die Alkin-Azid-Click-Reaktion eingeschlagen werden musste.



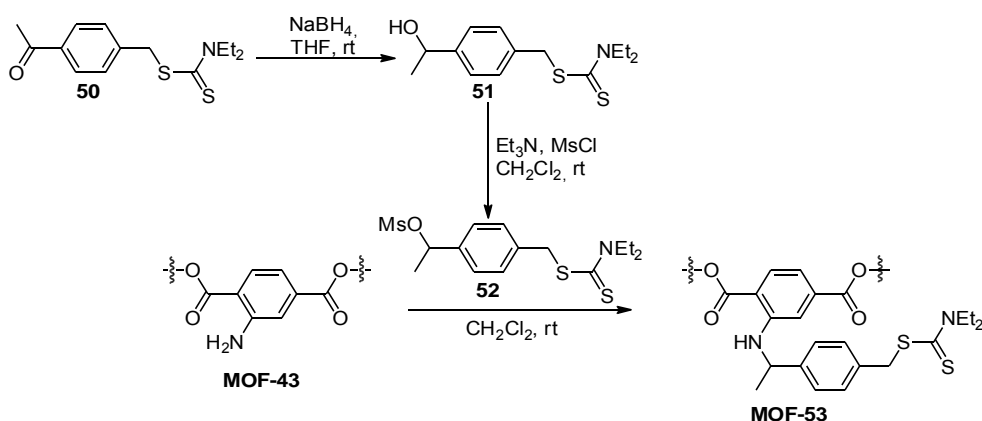
**Abbildung 18:** PXRDSpektren des UiO-66-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) (blau) und des erhaltenen Materials nach PSM durch Alkylierung (**UiO-48**) (braun), anschließender Click-Reaktion (**UiO-49**) (orange) und durch Alkylierung mit dem Photoiniferter (**UiO-53**) (grün).

Nach der erfolgreichen Alkylierung mit Propargylbromid sollte nun die Click-Reaktion mit dem Azid-funktionalisierten Initiator **22b** folgen. P. Roy beschreibt in seiner Dissertation die Click-Reaktion von Alkin-funktionalisiertem PIZOF mit 4-Methylbenzylazid unter Zusatz von Kupferbromid in DMF mit einem Umsatz von 98%.<sup>[112]</sup> Nach dieser Reaktion konnte das schlecht lösliche Kupferbromid trotz mehrfachen Waschens nicht aus dem PIZOF entfernt werden. Allerdings kann anstelle des Kupferbromids auch Tetrakisacetonitrilkupfer(I)hexafluorophosphat (Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) als in THF löslicher Kupfer-Katalysator eingesetzt werden. Am MIL-53(Al)-N<sub>3</sub> ist die kupferkatalysierte Click-Reaktion mit diesem Katalysator schon bekannt,<sup>[115]</sup> allerdings trägt das MIL-53(Al)-N<sub>3</sub> in der von Farrusseng *et al.* beschriebenen Reaktion die Azid-Funktion direkt am Benzolring des Linkers und wird mit einem Alkin unter Zusatz von Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in THF umgesetzt. Der Kupferkomplex Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> kann möglicherweise nach erfolgter Click-Reaktion durch Waschen mit THF aus dem MOF entfernt werden. Das **MIL-48**, welches neben dem Linker **48** noch 41% des Amino-Linkers **43** und 8% des

dialkylierten Linkers **47** enthielt, wurde in THF suspendiert und mit dem Azid **22b** und  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$  versetzt. Nach zwei Tagen wurde der Feststoff aus der grünen Suspension isoliert und mit THF und Dichlormethan gewaschen. Auch nach Soxhlet-Extraktion mit Ethanol war das MIL noch grün, was auf die Einlagerung von Kupfer-Salzen hinweist. Ein PXRD-Spektrum zeigt die Reflexe die zum Kristall des MIL-101 passen (Abbildung 17). Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aufgelösten **MIL-48** geht hervor, dass 25% der Alkin-Funktionen die Click-Reaktion mit dem Azid **22b** eingegangen sind. Eine erfolgreiche Click-Reaktion kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an dem Signal der Methylenprotonen des Linker-Segments ausgemacht werden. Die Signallage ändert sich durch die Reaktion von 4.05 ppm zu 5.51 ppm. Somit wurde ein MIL erhalten, welches zu 15% mit einem NMP-Initiator funktionalisiert ist. Das NMR-Spektrum gibt keinen Hinweis darauf, dass auch das Dialkylierungsprodukt **47** die Click-Reaktion eingegangen ist, es ist nur ein Signal für die Methylenprotonen des Linker-Segments zu sehen, was gegen eine Click-Reaktion am Dialkylierungsprodukt **47** spricht. Der mit 25% auf die Gesamtzahl der Alkin-Funktionen bezogen recht geringe Umsatz der Click-Reaktion könnte auf den sterischen Anspruch des Azids **22b** zurückzuführen sein. Hat die Click-Reaktion an den Alkinen in Oberflächennähe des MOFs erst einmal stattgefunden, so werden die Poren voller und weitere Azide können nicht mehr passieren und ins Innere des MILs gelangen.

Das **UiO-48** wurde mit dem Azid **22b** in einer Click-Reaktion umgesetzt. Das PXRD-Spektrum des grünlichen Feststoffs zeigt die charakteristischen Reflexe der UiO-66-Struktur (Abbildung 18). Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aufgelösten MOFs wurde ein Umsatz von 10% berechnet. Dieser geringe Umsatz ist vermutlich auf die im Vergleich zum MIL-101 kleineren Poren des UiO-66 zurück zu führen. Auch bei der Click-Reaktion am UiO konnte das eingesetzte Kupfersalz durch Waschen mit THF, Dichlormethan und Ethanol nicht vollständig entfernt werden. Die Polymerisationsversuche an den Initiator-funktionalisierten MOFs **MIL-49** und **UiO-49** werden in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

## 4.1.2.3 Anbringen eines Photoinferfers



**Schema 15:** Synthese des Alkohol-funktionalisierten Photoinferfers **51**, der über das Mesylat **52** an die Amino-Funktion des **MOF-43** angebracht wurde.

Neben der ATRP, NMP und RAFT<sup>[8]</sup> gibt es unter den kontrollierten radikalischen Polymerisationen auch die *Iniferter* (*Initiator-Transfer Agent Termination*)-basierte radikalische Polymerisation.<sup>[121,122]</sup> Otsu *et al.* beschreiben,<sup>[122]</sup> dass es möglich ist, ausgehend von einer *N,N*-Diethyldithiocarbamat-Gruppe unter Bestrahlung mit UV-Licht kontrolliert radikalisch Styrol und Methylmethacrylate zu polymerisieren. Der Photoiniferter **50** wurde von Christian Wölke während seiner Masterarbeit synthetisiert und von ihm für kontrollierte Polymerisationen von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) genutzt.<sup>[123]</sup> Um den Initiator **50** für eine Polymerisation am MIL zu verwenden, wurde er umfunktionalisiert, um das Anbringen an das **MIL-43** zu ermöglichen. Eine Reduktion der Keto-Gruppe und Überführung des entstandenen Alkohols **51** in das Mesylat **52** ermöglichte eine Anbindung an das Amino-funktionalisierte **MIL-43** (Schema 15). Die Reduktion der Keto-Gruppe erfolgte unter Einsatz von Natriumborhydrid in THF unter Rückfluss. Durch extraktive Aufarbeitung und durch Säulenchromatographie wurde der Alkohol-funktionalisierte Photoiniferter **51** mit einer Ausbeute von 88% erhalten. Nicht abreagiertes Edukt **50** wurde in einer Mischung mit Nebenprodukten erhalten. Zum Anbringen des Photoinferfers an das **MIL-43** wurde der Alkohol-funktionalisierte Iniferter **51** in Dichlormethan mit Triethylamin und Mesylchlorid versetzt und so das Mesylat **52** erzeugt. Da die Gefahr bestand, dass restliches Triethylamin das MIL nach dessen Zugabe zerstören würde, wurden nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, mit **MIL-43** versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde



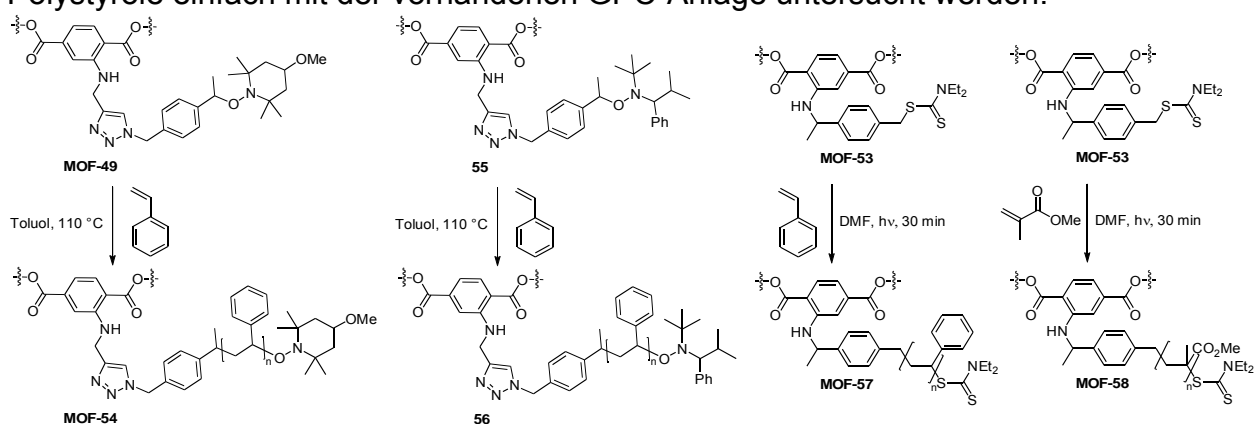
abesaugt und mit THF und Ethanol gewaschen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mit NaF in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgelösten Materials zeigt einen Umsatz von 20% an. Ein PXRD-Spektrum des Materials bestätigt, dass es sich um ein MIL handelt (Abbildung 17). Durch eine anschließende Soxhlet-Extraktion wurde das Material aufgereinigt. Es war kein Materialverlust zu verzeichnen. Die Reaktion wurde mit einer längeren Reaktionszeit und Erhitzen der Reaktionsmischung auf  $30\text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt, jedoch konnte der Umsatz nicht über 25% getrieben werden. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass bei einem Umsatz von 25% die Oberflächen-nahen Poren des **MIL-53** mit dem Iniferter belegt waren und kein weiteres Mesylat **52** mehr ins Innere des MILs eindringen und mit den Amino-Funktionen reagieren konnte. Das gleiche Resultat wurde schon bei der Click-Reaktion beobachtet, bei der auch ein maximaler Umsatz von 25% erreicht wurde. Somit scheint der maximale Funktionalisierungsgrad mit sterisch anspruchsvollen Reagenzien bei 25% zu liegen, was vermutlich auf eine Oberflächen-nahe Funktionalisierung zurück zu führen ist.

Die Funktionalisierung des  $\text{UiO-66-NH}_2$  (**UiO-43**) mit dem Mesylat **52** bei Raumtemperatur führte zu einem UiO-66 mit 10% des Iniferter-funktionalisierten Linkers **53** im UiO. Das PXRD-Spektrum zeigt, dass das Material kristallin ist (Abbildung 18). Auch beim UiO-66 fällt auf, dass der Funktionalisierungsgrad bei der Click-Reaktion und der Reaktion mit dem Iniferter-funktionalisierten Mesylat in beiden Fällen 10% beträgt. So scheint es auch hier nur zu einer Oberflächen-nahen Funktionalisierung zu kommen. Eine Oberflächen-nahe Funktionalisierung hätte den Vorteil, dass das Innere des MOFs noch frei für Gäste wäre, wenn diese klein genug sind, um die funktionalisierte Oberfläche zu durchqueren.

Aus synthetischer Sicht war das Anbringen des Photoiniferters am einfachsten. Der Photoiniferter **51** wurde in guten Ausbeuten dargestellt und wurde nach der Überführung in das Mesylat **52** ohne Aufarbeitung mit dem MOF umgesetzt. Beim Anbringen des NMP-Initiators gab es nach erfolgter Click-Reaktion das Problem, dass der Kupfer-Katalysator nicht vollständig entfernt werden konnte. Dieses Problem würde auch auftreten, wenn ausgehend von einem an das MOF angebrachten ATRP-Initiator polymerisiert wird, da hierbei Kupferchlorid als Katalysator eingesetzt würde. Das Anbringen eines ATRP-Initiators durch Acylierung war nicht erfolgreich, da das Material durch den Kontakt mit dem eingesetzten Säurebromid seine Kristallinität verlor.

### 4.1.3 Haarige MOFs

Die Synthese der Initiator-funktionalisierten MOFs **MIL-49**, **UiO-49** (Schema 16) und **MIL-45** sowie der Iniferter-funktionalisierten MOFs **MIL-53** und **UiO-53** (Schema 16) gelang, weshalb versucht werden konnte, von ihnen ausgehend zu polymerisieren, um so haarige MOFs darzustellen. Die Wahl des zu polymerisierenden Monomers fiel, aufgrund der Erfahrung, die für die Polymerisation von Styrol ausgehend von dem eingeführten NMP-Initiator bereits vorhanden war, auf Styrol. Außerdem können Polystyrole einfach mit der vorhandenen GPC-Anlage untersucht werden.



**Schema 16:** Synthese haariger MOFs durch Polymerisationen ausgehend von den Initiator-funktionalisierten **MOF-49** und **-53**. Von den initiator-funktionalisierten **MIL-49** und **UiO-49** ausgehend wurde Styrol polymerisiert, vom Iniferter-funktionalisierten **MIL-53** ausgehend wurden Styrol und MMA polymerisiert. Das mit dem TIPNO-Initiator funktionalisierte Material **56** war nach der Click-Reaktion nicht mehr kristallin, wurde aber trotzdem für ein Polymerisations-Experiment verwendet.

Es stellte sich die Frage, wie das an das MOF gebundene Polymer am einfachsten aufzulösen sei, da die bisher praktizierte Prozedur mit Natriumfluorid in Wasser, bzw. Cäsiumfluorid in DMSO mit Polystyrol am MOF nicht mehr anwendbar ist. Polystyrol ist weder in Wasser noch in DMSO löslich. Da sowohl die verwendeten MILs als auch UiOs instabil gegenüber Fluoridionen sind, wurde das nach der Polymerisation erhaltene Material in THF suspendiert und mit Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF versetzt. Innerhalb weniger Stunden entstand eine Lösung mit wenig Schwebstoffen. Die Lösung wurde in Methanol getropft, wodurch das Polystyrol ausgefällt wurde. Für die GPC-Analytik wurden Polymer-Lösungen in THF mit einem Polymergehalt von ca. 1 mg/mL angesetzt und diese vor der Injektion durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 2  $\mu\text{m}$  filtriert, um eventuell enthaltene

Aluminium- bzw. Zirkonium-haltige Partikel zu entfernen. Das Absorptionsmaximum der 2-Aminoterephthalsäure in THF liegt bei 380 nm. Mit Hilfe des UV-Detektors der GPC-Anlage, welcher auf diese Wellenlänge eingestellt wurde, konnte überprüft werden, ob Linker im Polymer, welches durch das Signal des RI-Detektors angezeigt wird, enthalten sind. Polystyrol wird bei 380 nm nicht detektiert, ist also für den UV-Detektor unsichtbar.

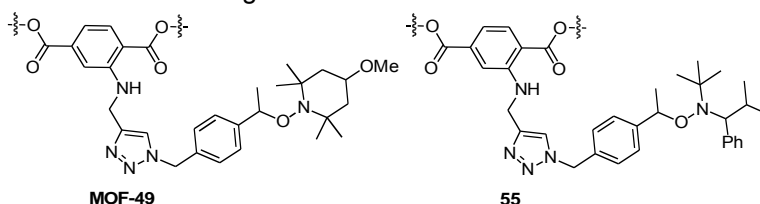
### 4.1.3.1 Synthese haariger MOFs durch NMP

Ausgehend von den an das MOF geklickten NMP-Initiatoren wurden Polymerisationen von Styrol in Substanz oder mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Nach der Polymerisation wurden die Suspensionen mit Dichlormethan verdünnt und in eiskaltes MeOH getropft. Der voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Die NMP von Styrol wurde zunächst unter den Bedingungen durchgeführt, unter denen ausgehend vom TEMPO-NMP-Initiator **18b** ein Umsatz von ca. 50% erreicht und Polymere mit einer Polydispersität von 1.2-1.3 erhalten worden waren (Kapitel 3.3). So wurde das TEMPO-funktionalisierte **MIL-49** mit Toluol und Styrol im Verhältnis 1:1 für 22 Stunden auf 130 °C erhitzt (Tabelle 4, Eintrag 2). Nach dieser Reaktionszeit war die Reaktionsmischung nicht mehr rührbar. Dieses Ergebnis ist verwunderlich, da keine der zuvor ohne die Anwesenheit eines MOFs durchgeführten Polymerisationen dieses Verhalten zeigten, welches sich nur durch die Autopolymerisation von Styrol erklären lässt. Eine ohne Initiator erhitzte 1:1-Mischung aus Toluol und Styrol zeigte das gleiche Verhalten und war nach der Reaktionszeit von 22 Stunden ebenfalls fest (Tabelle 4, Eintrag 1). War ein funktionierender NMP-Initiator, wie zum Beispiel der chlorid-funktionalisierte NMP-Initiator **18b**, vorhanden, wurde Styrol kontrolliert polymerisiert. Bei Abwesenheit eines Initiators kann Styrol autopolymerisieren, was zu einem sprunghaften Anstieg der Viskosität der Reaktionslösung und schließlich zu deren Erstarren führt. Bei einer Temperatur von 100 °C findet die Autopolymerisation mit einer Rate von 2% der Monomermenge pro Stunde statt.<sup>[124]</sup> Da die Polymerisation bei 130 °C durchgeführt wurde, dürfte diese Rate deutlich höher gewesen sein.

Die nächsten Experimente wurden mit nur einer Stunde Reaktionszeit und ohne Lösungsmittel durchgeführt, wodurch zwar die Gefahr der Autopolymerisation erhöht wurde, jedoch sollte dann die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des Initiators mit Styrol

erhöht werden, da nur Styrol-Moleküle und keine Lösungsmittel-Moleküle mit den Initiatoren des MOFs in Berührung kommen.

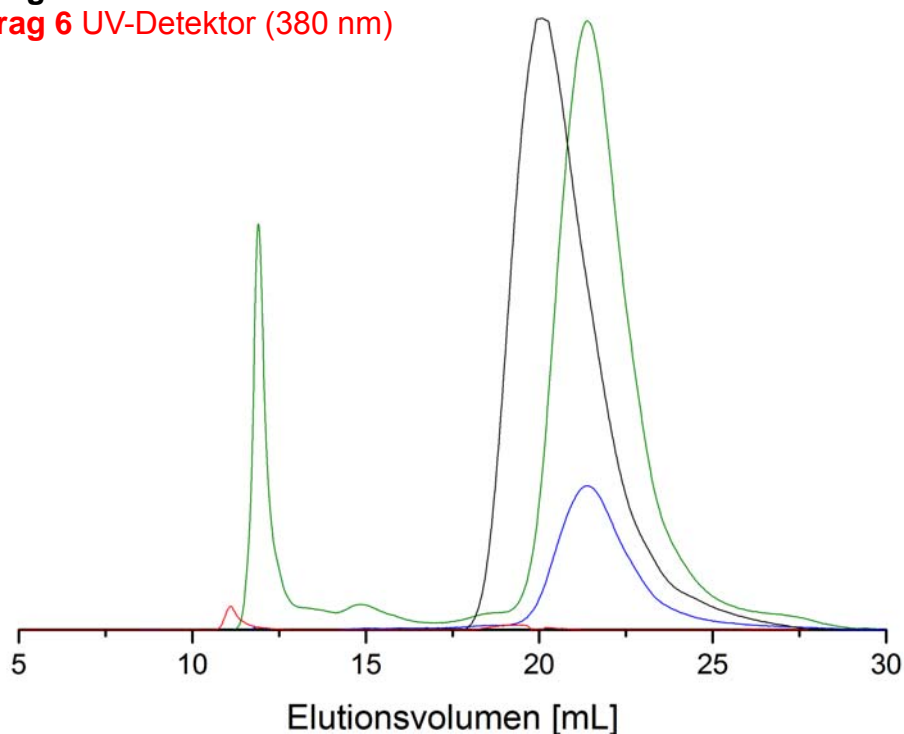
**Tabelle 4:** Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol bei Temperaturen von 70-130 °C mit Toluol als Lösungsmittel und im Bulk. Das MOF wurde in Styrol (1 mL = 0.91 g), bzw. der Lösung von Styrol in Toluol, suspendiert und durch vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Die Suspension wurde für die angegebene Zeit in einem Ölbad bei entsprechender Temperatur erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde die Suspension mit Dichlormethan verdünnt und in eiskaltes Methanol getropft. Der Niederschlag wurde abgesaugt und unter reduziertem Druck getrocknet.



Eintrag	Initiator	Styrol [mL]	Toluol [mL]	T [°C]	t [h]	Ergebnis
1	-	1	1	130	22	540 mg Polystyrol
2	<b>MIL-49</b> (10 mg)	1	1	130	22	370 mg gelbes Polymer
3	-	2	-	130	1	215 mg Polystyrol
4	<b>UiO-49</b> (15 mg)	2	-	130	1	193 mg gelbes Polymer
5	<b>MIL-49</b> (15 mg)	2	-	130	1	85 mg gelbes Polymer
6	<b>MIL-43</b> (15 mg)	2	-	130	1	188 gelbes Polymer
7	-	1	-	70	1	< 5 mg Polystyrol
8	-	1	1	70	1	< 5 mg Polystyrol
9	<b>55</b> (15 mg)	2	-	80	2	15.5 mg gelber Feststoff
10	-	2	-	80	2	12 mg Polystyrol
11	<b>55</b> (15 mg)	2	-	90	1.5	76 mg gelbes Polymer
12	-	2	-	90	1.5	12 mg Polystyrol

Es wurden vier Polymerisationen unter diesen Bedingungen durchgeführt, eine Referenzpolymerisation ohne MOF, eine unter Zusatz des Amino-funktionalisierten **MIL-43**, welches keine initiierenden Eigenschaften aufweist, und je eine Polymerisation ausgehend von **MIL-49** (mit 15% Initiator) und **UiO-49** (mit 10% Initiator) (Tabelle 4, Eintrag 3-6). Diese Experimente sollten zeigen, welchen Einfluss die Art des MOFs und dessen Funktionalisierung auf die Polymerisationen hat.

Polymer **Eintrag 5** RI-Detektor  
Polymer **Eintrag 5** UV-Detektor (380 nm)  
Polymer **Eintrag 6** RI-Detektor  
Polymer **Eintrag 6** UV-Detektor (380 nm)



**Abbildung 19:** GPC-Eluogramm eines mit Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung aufgelösten Materials, welches durch Polymerisation ausgehend von **MIL-49** erhalten wurde (Tabelle 4, Eintrag 5, blau und grün) und Polystyrol, welches in Gegenwart von **MIL-43** (Tabelle 4, Eintrag 6, schwarz und rot) synthetisiert wurde. Im Eluogramm des Polystyrols mit **MIL-43** ist das Signal des RI-Detektors (schwarz) bei einem Elutionsvolumen von ca. 20 mL zu sehen, welches auf das Polystyrol zurückgeführt wird. Der UV-Detektor (rot) zeigt in diesem Bereich kein Signal, was darauf hindeutet, dass kein Linker im Polystyrol eingebettet ist. Im Eluogramm des aufgelösten **MIL-49**-haltigen Polymers zeigt der RI-Detektor (blau) das Signal des Polystyrols bei einem Elutionsvolumen von ca. 21 mL. Der UV-Detektor (grün) zeigt bei einer Detektionswellenlänge von 380 nm zwei Signale, von denen das größere Signal bei ca. 21 mL Elutionsvolumen auf Linker zurückzuführen ist, an dem Polystyrol gebunden ist. Das Signal bei ca. 11 mL Elutionsvolumen ist vermutlich auf ein Linker-Aggregat, evtl. mit Al-Ionen zurückzuführen, da es nicht auftaucht, wenn die zu untersuchende Lösung vor der GPC-Analyse zwei Mal durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 2  $\mu\text{m}$  filtriert wurde.

Die in Tabelle 4 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, dass durch Autopolymerisation das meiste Polystyrol gebildet wurde, gefolgt von der Polymerisation ausgehend von **UiO-49**. Erstaunlich ist, dass in Anwesenheit des **MIL-43** mehr Styrol polymerisierte als es in Anwesenheit des Initiator-funktionalisierten **MIL-49** der Fall war. Die aufgelösten Polymere zeigen in der GPC-Analyse (RI-Detektor) eine breite Molmassenverteilung mit

PDIs von 2-3 und hohen Molmassen von zum Teil  $1.5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , wobei es kaum einen Unterschied machte, ob Initiator-funktionalisiertes MOF gegenwärtig war oder nicht.

Die hohen Polydispersitäten und sehr großen Molmassen der Polymere sind auf die Autopolymerisation von Styrol zurückzuführen. Ob auch ein Teil des Styrols am Initiator-funktionalisierten MOF polymerisierte, wurde mit Hilfe des UV-Detektors der GPC-Anlage bei einer Wellenlänge von 380 nm überprüft. In dem Bereich, in dem der RI-Detektor sein absolutes Maximum aufweist, welches durch das Polymer hervorgerufen wird, ist auch mit dem UV-Detektor im Fall des **MIL-49** ein Signal zu sehen, was dafür spricht, dass zumindest ein kleiner Teil des Styrols ausgehend vom Initiator-funktionalisierten **MIL-49** polymerisiert wurde (Abbildung 19). Das Elugramm des in Gegenwart des Initiator-funktionalisierten MILs polymerisierten Polystyrols, **MIL-54**, zeigt das Signal des RI-Detektors bei einem Elutionsvolumen von 21.5 mL. Im Elugramm des Styrols, das in Gegenwart von **MIL-43** polymerisiert wurde, ist das Signal des RI-Detektors bei einem Elutionsvolumen von ca. 20 mL zu sehen. Der UV-Detektor zeigt kein Signal, was darauf hindeutet, dass das **MIL-43** nicht im Polystyrol eingeschlossen oder kovalent gebunden ist.

Aus diesen Experimenten wird geschlossen, dass die Autopolymerisation von Styrol über eine eventuell ablaufene kontrollierte Polymerisation dominierte. Eine Lösung dieses Problems stellt die Erniedrigung der Polymerisationstemperatur dar. Eigene Experimente zeigen, dass bei Temperaturen von 70-90 °C die Autopolymerisation von Styrol zu vernachlässigen ist (Tabelle 4, Einträge 7, 8, 10, 12). Ein TEMPO-basierter NMP-Initiator ist jedoch für eine NMP bei 90 °C ungeeignet, da dessen Bindungshomolyse erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Als Alternative zum TEMPO-basierten NMP-Initiator könnte ein TIPNO-Derivat verwendet werden. Mit diesem wäre die Polymerisation von Styrol schon ab Temperaturen von 80 °C möglich.

<sup>[60,64]</sup> Der zum Azid-funktionalisierten TEMPO-basierten NMP-Initiator **22b** analoge TIPNO-basierte NMP-Initiator **55** wurde von C. Wölke während eines von mir betreuten Forschungspraktikums synthetisiert.<sup>[125]</sup> Dazu wurde das TIPNO-Radikal mit 4-Vinylbenzylchlorid (**15b**) mit Hilfe von Mn(salen)chlorid als Katalysator und Natriumborhydrid zu dem Chlorid-funktionalisierten NMP-Initiator umgesetzt. Anschließende Substitution des Chlorids durch ein Azid gab den TIPNO-basierten NMP-Initiator. Dieser wurde über eine Alkin-Azid-Click-Reaktion an das **MIL-48**

angebunden und ergab den Linker **55**. Der Umsatz der Click-Reaktion war sehr gering und das erhaltene Material nicht kristallin. Es wurde jedoch trotzdem versucht, davon ausgehend zu polymerisieren. Bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C wurde nach der Polymerisation von Styrol nur das eingesetzte Material erhalten, bei 90 °C hingegen wurden 50 mg mehr Feststoff erhalten, als eingesetzt worden war, was für die Entstehung von Polystyrol spricht. Da das Material jedoch nicht mehr kristallin war, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation auch an intaktem MIL erfolgreich wäre.

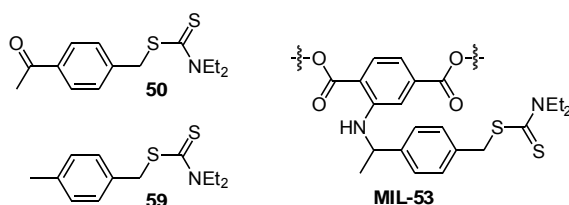
### 4.1.3.2 Synthese haariger MOFs durch Photoiniferter-basierte Polymerisation

Da eine kontrollierte Polymerisation von Styrol ausgehend von den NMP-Initiator-funktionalisierten MOFs **MIL-49** und **UiO-49** offensichtlich nicht möglich ist, wurde als nächstes versucht vom Photoiniferter-funktionalisierten **MIL-53** ausgehend Styrol zu polymerisieren. Um Erfahrung mit dem Umgang der initiierenden Einheit zu bekommen, wurden Polymerisationen von Styrol ausgehend vom Photoiniferter **50** unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde zunächst nach einer Vorschrift von Qin und Qiu vorgegangen.<sup>[126]</sup> Demnach wurde der Keton-funktionalisierte Photoiniferter **50** mit 100 Äquivalenten Styrol in Toluol für zwei Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Nach der Reaktionszeit wurde die leicht gelbe Lösung in eiskaltes Methanol getropft und der dabei ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt. Das Größenausschlusschromatogramm des erhaltenen Polymers zeigt eine durchschnittliche Molmasse von 1640 g·mol<sup>-1</sup> und einen PDI von 1.43 (Tabelle 5, Eintrag 3). Das Experiment wurde ohne die Anwesenheit des Iniferters wiederholt, um zu überprüfen, ob Styrol unter den gegebenen Bedingungen autopolymerisiert. Beim Versuch das Material auszufällen trat nur eine sehr schwache Trübung der Lösung auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben kaum sichtbare Mengen eines farblosen Feststoffs zurück. Die Autopolymerisation von Styrol schien also vernachlässigbar zu sein.

Da die Möglichkeit besteht, dass die Keto-Funktion des Iniferters **50** bei der Bestrahlung mit UV-Licht eine photochemische Reaktion eingeht, wurden die weiteren Experimente mit *S*-Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**59**) durchgeführt (Tabelle 5, Einträge 4-7). Das

bei der ersten Polymerisation erhaltene Polymer besitzt lediglich 15 Wiederholungseinheiten, was recht wenig ist. Um bei der MOF-Filmbildung zu helfen, wäre es wünschenswert, wenn die Polymer-Haare am MOF längere Polymere wären.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol ausgehend vom Photoiniferter bzw. Photoiniferter-funktionalisierten **MIL-53**. Der Initiator wurde mit Styrol (ca. 100 Äquivalente) im Lösungsmittel für die gegebene Zeit mit einer 400 W-UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde die Lösung bzw. Suspension in eiskaltes Methanol getropft und das ausgefallene Material abgesaugt. Das Zahlenmittel  $\langle M_n \rangle$  und die Polydispersität PDI wurden durch Größenausschlusschromatographie mit UV-Detektion bestimmt. Für die Größenausschlusschromatographie wurde das MIL durch Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung aufgelöst und das Polymer erneut aus Methanol ausgefällt. Es wurde zusätzlich eine Polymerisation in Anwesenheit von nicht Initiator-funktionalisiertem **MIL-43** durchgeführt.



Eintrag	Initiator / Menge [mg]	Styrol [ $\mu\text{L}$ ]	Lösungsmittel / Volumen [mL]	Zeit [h]	Masse Polymer [mg]	$\langle M_n \rangle$	PDI
1	-	430	Toluol / 1	2	-	-	-
2	-	430	DMF / 1	3	-	-	-
3	<b>50</b> / 9.7	430	Toluol / 1	2	26	1644	1.43
4	<b>59</b> / 8.2	430	Toluol / 1	3	29	2799	1.36
5	<b>59</b> / 8.5	430	DMF / 1	3	18	2233	1.18
6	<b>59</b> / 8.5	430	DMF / 1	5	43	2438	1.69
7	<b>59</b> / 8.5	860	DMF / 1.5	3	76	3150	1.69
8	<b>MIL-53</b> / 15	862	DMF / 1	3	25	7800	2.12
9	<b>MIL-53</b> / 15	862	DMF / 1.5	3	27	8550	4.82
10	<b>MIL-43</b> / 15	862	DMF / 1	3	13	81920	2.58

So wurden verschiedene Faktoren der Polymerisation variiert, um längere Polymere darzustellen. Zunächst wurde die Reaktionszeit verlängert und anstelle von Toluol DMF als Lösungsmittel verwendet. Das Polymer, welches aus der Reaktion in DMF entstand, hat zwar eine etwas geringere Molmasse, jedoch ist der PDI mit 1.18 wesentlich

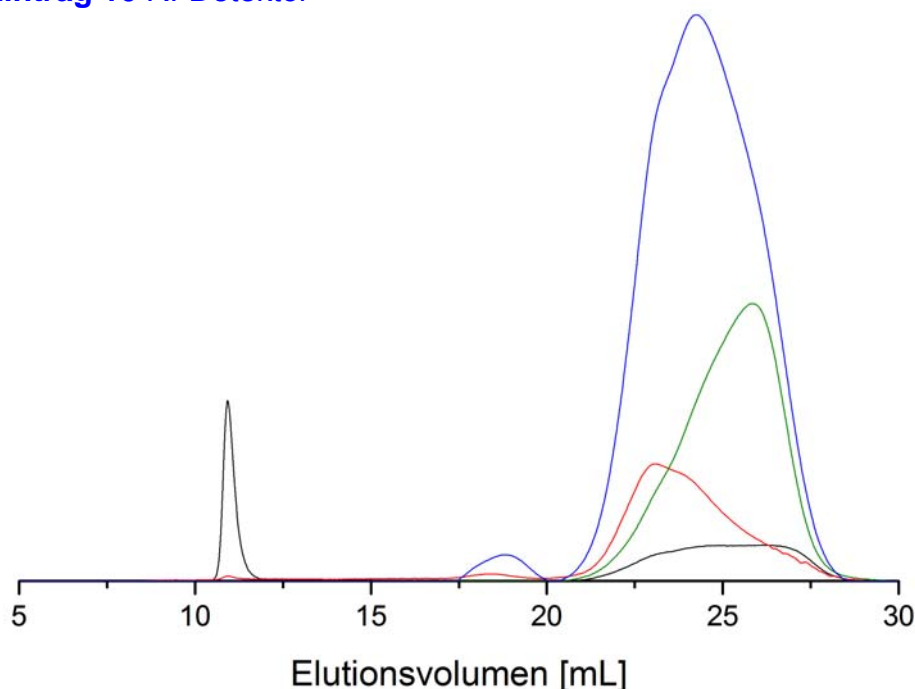


geringer als der PDI von 1.36 des Polymers aus der Polymerisation in Toluol. Somit scheint die Polymerisation in DMF kontrollierter zu verlaufen als in Toluol, weswegen die Polymerisation in DMF favorisiert wurde. Auch die Belichtung von Styrol in DMF führte kaum zu Autopolymerisation, es wurde wieder nur ein sehr dünner farbloser Film isoliert. Um die durchschnittliche Molmasse des Polymers zu erhöhen, wurde die Reaktionszeit von drei auf fünf Stunden erhöht. Das resultierende Polymer besitzt eine geringfügig größere Molmasse, aber auch einen mit 1.69 signifikant höheren PDI. Da eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht zu einer deutlich höheren Molmasse führte, wurde die Menge des eingesetzten Styrols von 100 auf 200 Äquivalente erhöht (Tabelle 5, Eintrag 7). Das nach drei Stunden Belichtung und Ausfällen erhaltene Polymer besitzt eine höhere Molmasse, jedoch ist auch in diesem Fall der PDI mit 1.69 recht hoch. Für die geplante Anwendung haariger MOFs spielt der PDI keine Rolle, da dieser für die filmbildenden Eigenschaften nicht relevant ist, so dass Bedingungen mit einer größeren Menge Styrol und einer Bestrahlungsdauer von drei Stunden in DMF für die Polymerisation am MOF als angemessen befunden wurden. Die gefundenen Reaktionsbedingungen wurden auf zwei Polymerisationen ausgehend von dem Iniferter-funktionalisierten **MIL-53** übertragen. Dabei wurde für eine Polymerisation ein Drittel mehr Lösungsmittel verwendet (Tabelle 5, Einträge 8, 9). Das **MIL-53** wurde mit einem großen Überschuss Styrol in DMF für drei Stunden bestrahlt, die erhaltene gelbe Suspension in Methanol getropft und der voluminöse gelbe Feststoff abgesaugt. Ein Teil des Feststoffs wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen aufgelöst und größenausschlusschromatographisch untersucht. Zusätzlich wurde ein Vergleichsexperiment unter Zusatz von **MIL-43** zur Monomer-Lösung durchgeführt, welches zeigt, dass auch ohne die Anwesenheit eines Initiators in Gegenwart von **MIL-43** Styrol polymerisiert (Tabelle 5, Eintrag 10).

Bei Betrachtung der in Tabelle 5 aufgelisteten Ergebnisse der Polymerisationen fällt zunächst auf, dass die Menge des isolierten Materials bei allen Experimenten mit **MIL-53** als Initiator ungefähr gleich ist, unabhängig davon, ob 1 mL oder 1.5 mL Lösungsmittel verwendet wurden (Tabelle 5, Einträge 7, 8). Die durchschnittlichen Molmassen, die mithilfe des vom UV-Detektor der GPC-Anlage bestimmt wurden, ähneln sich. Lediglich die Polydispersität der beiden Polymere ist sehr unterschiedlich. Des Weiteren kommt es auch ausgehend vom Amino-funktionalisierten **MIL-43** zu einer

Polymerisation von Styrol obwohl keine initiierende Einheit vorhanden ist (Tabelle 5, Eintrag 10). Vermutlich verliert die Amino-Gruppe unter der Bestrahlung mit UV-Licht ein Elektron und wird zu einem Radikalkation welches dann mit Styrol reagieren kann. Es ist also anzunehmen, dass es auch bei den Polymerisationen ausgehend vom Iniferter-funktionalisierten MIL, **MIL-53**, zum Teil zur Polymerisation ausgehend von der Amino-Gruppe gekommen ist, da das Material nur zu ca 25% Iniferter-funktionalisiert war und die restlichen 75% der Linker nur die Amino-Gruppe tragen.

Polymer **Eintrag 8** UV-Detektor 380 nm  
 Polymer **Eintrag 8** RI-Detektor  
 Polymer **Eintrag 10** UV-Detektor 380 nm  
 Polymer **Eintrag 10** RI-Detektor



**Abbildung 20:** GPC-Eluogramme der Polystyrole, die ausgehend vom Iniferter-funktionalisierten **MIL-53** (Tabelle 5, Eintrag 8, schwarz und rot), bzw. in Anwesenheit von **MIL-43** (Tabelle 5, Eintrag 10, grün und blau) polymerisiert wurden. In beiden Fällen zeigt der UV-Detektor (rot und blau) ein Signal in dem Bereich, in dem auch der RI-Detektor (schwarz und grün) das Signal des Polystyrols anzeigt. Das zusätzliche Signal beim Elutionsvolumen von ca. 11 mL im Elugramm des aufgelösten **MIL-53**, tritt immer dann auf, wenn die Proben der aufgelösten MILs nur einmal durch einen Spritzenfilter filtriert wurden.

Um zu beweisen, dass das Styrol ausgehend vom Iniferter-Linker **53** und dem Amino-funktionalisierten Linker **43** polymerisierte, wurde von dem ersten erhaltenen Material (Tabelle 5, Eintrag 8) eine GPC-Analyse durchgeführt, bei der der UV-Detektor auf eine

Detektionswellenlänge von 380 nm eingestellt war. Neben dem Polymer-Signal des RI-Detektors ist eindeutig der Ausschlag des UV-Detektors zu sehen, was dafür spricht, dass Polystyrol am Linker gebunden ist (Abbildung 20, schwarz und rot). Das Signal bei einem Elutionsvolumen von ca. 11 mL ist vermutlich auf Aggregate von Linkern zurückzuführen und nur sichtbar, wenn die Probe nur ein Mal anstatt zwei Mal durch einen Spritzenfilter filtriert wurde.

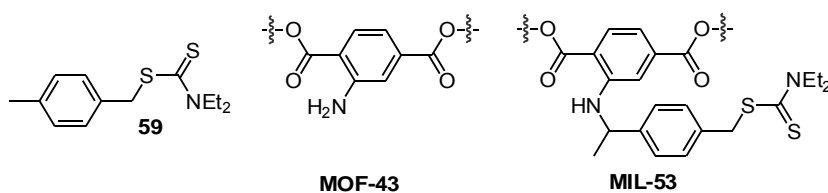
Eine Probe des Materials, welches durch die Polymerisation von Styrol in Anwesenheit des **MIL-43** erhalten wurde, wurde ebenfalls aufgelöst und mittels GPC untersucht. Es fällt auf, dass sich die Elugramme der beiden Materialien, die in Gegenwart von **MIL-43** und **MIL-53** erzeugt wurden in der Lage der Signale des RI- und des UV-Detektors (Abbildung 20, grün und blau) ähneln, lediglich das Signal bei ca. 11 mL Elutionsvolumen, welches im Elugramm des aufgelösten polymerfunktionalisierten MILs auftritt, ist nicht zu sehen. Dass auch der UV-Detektor ein Signal in dem Bereich zeigt, in dem der RI-Detektor das Signal des Polystyrols detektiert, deutet darauf hin, dass 2-Aminoterephthalsäure (**43**) an das Polystyrol kovalent gebunden ist. Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung, dass auch die Amino-Gruppe durch die Bestrahlung mit UV-Licht in der Lage ist, eine Polymerisation zu starten.

Die PXRD-Spektren der haarigen MILs lassen noch das für MIL-101(Al) typische Signal-Muster erkennen, auch wenn dieses, vermutlich durch den Beitrag des amorphen Polystyrols zum Spektrum, nur noch schwach im Rauschen zu sehen ist (Abbildung 17).

Neben Styrol wurde auch MMA ausgehend vom Iniferter-funktionalisierten **MIL-53** polymerisiert. Um zu überprüfen, dass MMA bei Bestrahlung mit UV-Licht nicht autopolymerisiert, wurde es für 30 Minuten mit einer 400 W UV-Lampe, im Abstand von 25 cm zur Lampe, bestrahlt (Tabelle 6, Eintrag 1). Beim Tropfen der Reaktionslösung in eiskaltes Pentan wurde kein Feststoff ausgefällt, was bestätigt, dass keine Autopolymerisation stattgefunden hat. Parallel dazu wurde ein Ansatz mit dem Initiator **59** durchgeführt. Die Reaktionslösung, die den Initiator **59** enthielt, wurde ebenfalls in eiskaltes Pentan getropft. Es fiel ein farbloser voluminöser Feststoff aus. Das entstandene Polymethylmethacrylat (PMMA) wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Menge des bei dieser Polymerisation erhaltenen Materials dient als Vergleichspunkt für die folgenden Polymerisationen ausgehend von den

Iniferter-funktionalisierten MOFs. Anschließend wurden Polymerisationen mit **MIL-53** als Initiator durchgeführt, wobei für ein Experiment soxhletiertes Material und für ein anderes nicht soxhletiertes Material verwendet wurde (Tabelle 6, Einträge 4 bzw. 5). In beiden Fällen wurde nach dem Eintropfen in Pentan in etwa genauso viel gelber Feststoff isoliert, wie MIL eingesetzt worden war. Es fand also keine Polymerisation statt.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der Polymerisationen von Methylmethacrylat (MMA). Als Initiatoren wurden *S*-Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**59**) und das Photoiniferter-funktionalisierte **MIL-53** verwendet. Die Reaktionsmischungen, bestehend aus Initiator und 2 mL MMA, wurden für 30 Minuten mit einer 400 W UV-Lampe, in einem Abstand von 25 cm zur Lampe, bestrahlt und anschließend in ca. 70 mL eiskaltes Pentan getropft. Der erhaltene Feststoff wurde isoliert und im Vakuum getrocknet. Es wurde eine Referenzpolymerisation ohne Initiator durchgeführt, bei der kein Polymer entstand. Neben den photoinduzierten Polymerisationen wurden auch zwei Polymerisationen von MMA ausgehend von Azobis-(isobutyronitril) (AIBN) durchgeführt. Diese Reaktionsmischungen wurden für 30 Minuten auf 70 °C erhitzt.



Eintrag	Initiator (Menge [mg])	Ergebnis
1	-	-
2	<b>59</b> (19)	440 mg farbloses PMMA
3	AIBN (20)	510 mg farbloses PMMA
4	<b>MIL-53</b> sox (17)	16 mg gelber Feststoff
5	<b>MIL-53</b> (17)	16 mg gelber Feststoff
6	<b>MIL-43</b> (15), <b>59</b> (19)	122 mg gelber voluminöser Feststoff
7	<b>UiO-43</b> (16), <b>59</b> (18)	140 mg gelber voluminöser Feststoff
8	<b>MIL-43</b> (15), AIBN (20)	404 mg gelber voluminöser Feststoff

Für die darauffolgenden Polymerisationen wurden dem MMA neben dem Initiator **59** die MOFs **MIL-43** bzw. **UiO-43** zugesetzt (Tabelle 6, Einträge 6, 7). Durch Ausfällen konnten bei beiden Experimenten Polymere erhalten werden, jedoch deutlich weniger, als dies bei der Polymerisation von MMA ausgehend vom Initiator **59** ohne die

Anwesenheit eines MOFs der Fall war. Diese Beobachtung gibt einen Hinweis darauf, dass das MOF die Polymerisation verlangsamt. Dieses Verhalten ist auch bei einer unkontrollierten Polymerisation von MMA mit AIBN als Initiator zu beobachten (Tabelle 6, Einträge 3, 8). In Anwesenheit des **MIL-43** wurde deutlich weniger Polymer erhalten, als ohne dessen Zusatz. Somit wirken das **MIL-43** und das **UiO-43** inhibierend auf die Polymerisation von MMA und auch auf die von Styrol, ausgehend vom Photoiniferter **59**, bzw. AIBN. Die thermische (Auto)Polymerisation von Styrol hingegen scheint durch die Anwesenheit eines MILs oder UiOs weniger beeinträchtigt zu werden (Tabelle 4, Einträge 1, 5).

Es wird vermutet, dass die persistenten Radikale, bei der NMP das Nitroxid-Radikal und bei der Iniferter-basierten radikalischen Polymerisation das Dithiocarbamyl-Radikal, an die freien Koordinationsstellen der anorganischen Knotenpunkte koordinieren können und so dem Gleichgewicht der aktiven und inaktiven Spezies entzogen werden. Dadurch kommt es vermehrt zu Abbruchreaktionen der propargierenden Ketten und dadurch zum Erliegen der Polymerisation. Im Fall der thermischen Polymerisation von Styrol ist die Autopolymerisation offensichtlich so dominant, dass sie die nicht mehr ablaufende kontrollierte radikalische Polymerisation überwiegt, da die Autopolymerisation ohne persistente Radikale auskommt und schneller abläuft. Bei den Polymerisationen von Styrol mit dem Photoiniferter findet in Anwesenheit des MOFs zwar eine Polymerisation statt, jedoch zu einem geringeren Ausmaß als ohne MOFs. Die Polymerisation von MMA mit Photoiniferter **59** zeigt ein ähnliches Verhalten. In Anwesenheit eines MOFs wird nur ca. ein Drittel so viel PMMA gebildet, als wenn kein MOF in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Die Polymerisation ausgehend von AIBN scheint weniger sensibel zu sein.

Diese Ergebnisse haben gezeigt, dass es offensichtlich nicht möglich ist, mit den eingesetzten Initiatoren kontrolliert radikalisch an MILs bzw. UiOs oder in Anwesenheit dieser MOFs Styrol bzw. MMA zu polymerisieren. Es besteht aufgrund des GPC-Elugramms die Vermutung, dass bei der Polymerisation von Styrol ausgehend vom NMP-Initiator-funktionalisierten **MIL-49** das Polystyrol am MIL gebunden vorliegt. Auch das Elugramm der Polymerisation von Styrol ausgehend vom Iniferter-funktionalisierten **MIL-53** und in Anwesenheit des **MIL-43** hat gezeigt, dass Polystyrol am MIL gebunden vorliegt, was beim **MIL-43** vermutlich auf die Ausbildung eines Stickstoff-Radikals an

der Aminoterephthalsäure durch die Bestrahlung mit UV-Licht und dessen Reaktion mit Styrol zurückzuführen ist. Mit AIBN als Radikalstarter war es möglich MMA in Anwesenheit des **MIL-43** zu polymerisieren, was die von Kitagawa veröffentlichten Ergebnisse bestätigt.

#### 4.2 Liganden-Austausch am MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> und MIL-101(Cr)

Der Liganden-Austausch an MOFs ist eine Methode, um funktionalisierte MOFs darzustellen, die ausgehend von den funktionalisierten Linkern durch PSM oder MOF-Synthese mit den Linkern nicht oder nur erschwert zugänglich sind.<sup>[127,128]</sup> Cohen *et al.* haben gezeigt, dass sowohl der Liganden-Austausch als auch der Kationen-Austausch an dem chemisch und thermisch stabilen<sup>[129]</sup> UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> möglich sind.<sup>[127,128]</sup> Auch an den chemisch robusten MILs, MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>/Br und MIL-68(In)-NH<sub>2</sub>/Br, ist der Liganden-Austausch durchgeführt worden.<sup>[127]</sup> Um einen erfolgreichen Liganden-Austausch nachzuweisen und diesen auch zu quantifizieren, verwendeten Cohen *et al.* *Aerosol time-of-flight*-Massenspektrometrie (ATOFMS), eine Methode, bei der Einzelkristalle massenspektrometrisch untersucht werden.<sup>[127]</sup> Der Liganden-Austausch kann sowohl zwischen zwei MOFs, die in einem Dispersionsmittel gemischt werden, aber auch zwischen einem MOF und einer in Lösung deprotoniert vorliegenden Dicarbonsäure stattfinden.<sup>[127,128]</sup> Die Reaktionsbedingungen, unter denen der Liganden-Austausch durchgeführt wurde, sind abhängig vom MOF. Um ein Auflösen und erneutes Kristallisieren zu verhindern, müssen die Temperaturen, auf die die Suspensionen erhitzt werden, unterhalb der Temperaturen liegen, bei denen die MOFs synthetisiert werden. Auch das Lösungsmittel muss auf das MOF abgestimmt werden. So werden die MILs MIL-68(In)-NH<sub>2</sub> und MIL-68(In)-Br zum Liganden-Austausch beispielsweise in DMF auf 55 °C erhitzt, das Gemisch MIL-53(Al)-Br/NH<sub>2</sub> und das Gemisch UiO-66-Br/NH<sub>2</sub> in Wasser auf 85 °C.<sup>[127]</sup> Für das Gemisch UiO-66-Br/NH<sub>2</sub> wurde die Lösungsmittel- und Temperatur-Abhängigkeit des Liganden-Austauschs untersucht und festgestellt, dass der Austausch in Wasser bei Raumtemperatur, 55 °C und 85°C zu 54-97% stattfindet, in DMF bei den gleichen Temperaturen nur zu 58-66% und in Chloroform oder Methanol maximal 43% bzw. 63% Austausch stattfindet.<sup>[128]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Liganden-Austausch am MIL-101-NH<sub>2</sub> entwickelt. Der Liganden-Austausch wurde aus zwei Gründen genutzt. Zum einen

wurde dadurch ein ATRP-Initiator an das MOF angebracht, zum anderen sollte das MIL-101(Al) auf diesem Weg dargestellt werden.

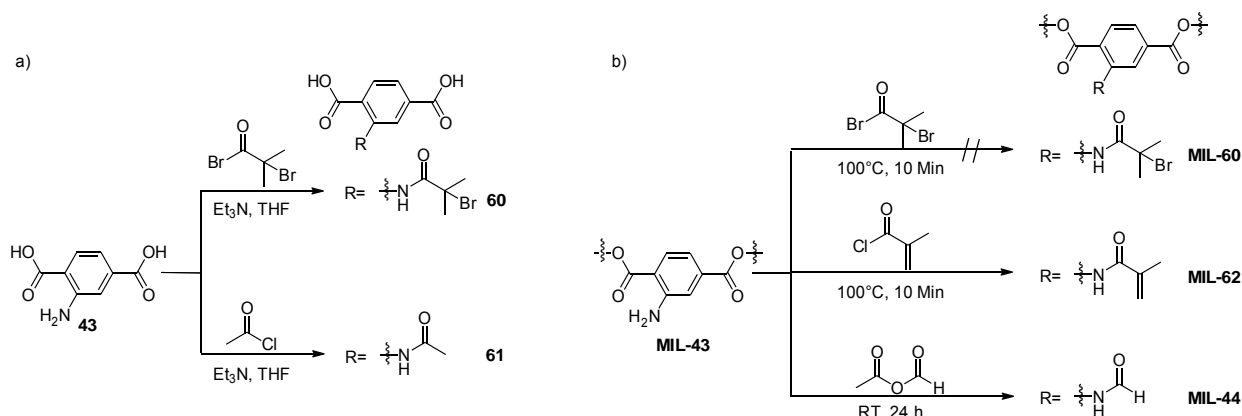
### 4.2.1 Liganden-Austausch mit ATRP-Linker 60

Die Darstellung des ATRP-Initiator-funktionalisierten MILs, **MIL-60**, durch Acylierung des MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) scheiterte. So wurde versucht, den mit einem ATRP-Initiator versehenen Linker **60** durch Liganden-Austausch in das MIL einzubauen. Der ATRP-Linker **60** wurde aus 2-Aminoterephthalsäure (**43**) durch Umsetzung mit 2-Bromisobuttersäurebromid und Triethylamin in THF erzeugt (Schema 17). Das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> wurde mit dem ATRP-Linker **60** in DMF suspendiert und die Suspension für 45 Stunden auf 125 °C erhitzt (Tabelle 7, Einträge 7,8). Es wurde DMF als Lösungsmittel gewählt, obwohl beim UiO-66 in Wasser bessere Umsätze erreicht wurden, und anders als in den Vorschriften für Liganden-Austausch am UiO-66-NH<sub>2</sub> von Cohen *et al.*<sup>[127,128]</sup> der Linker in protonierter Form eingesetzt, da das **MIL-43** instabil gegenüber Hydroxid-Ionen ist und diese in DMF im Gegensatz zu Wasser nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten sind. Nach dem Absaugen und Waschen des Feststoffs mit Ethanol wurde das Material mit Natriumfluorid in D<sub>2</sub>O aufgelöst und die erhaltene Lösung wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Signale der deprotonierten 2-Aminoterephthalsäure und ein weiterer Signalsatz zu sehen, der dem Michael-System-funktionalisierten Linker **62** zugeordnet wird (Schema 19). Das Signal des aromatischen Protons in *ortho*-Position zur Amid-Gruppe ist zu tiefem Feld verschoben im Vergleich zum entsprechenden Signal der 2-Aminoterephthalsäure und als ein Singulett bei 8.72 ppm zu sehen. Die Signale der vinyllischen Protonen sind als Singuletts bei 5.97 und 5.61 ppm zu sehen, obwohl eigentlich zwei Dubletts erwartet wurden, und das Signal der Methylprotonen als Singulett bei 2.06 ppm zu finden. Die Entstehung des Michael-Systems am MIL ist auf die Eliminierung von HBr am ATRP-Initiator-Segment zurückzuführen. Der Umsatz des Austauschs beträgt 25% und war reproduzierbar. Der Liganden-Austausch mit Einsatz von einer größeren Menge des ATRP-Linkers führte nicht zu einer Erhöhung des Linker-Anteils von **62** im MIL. Im PXRD-Spektrum sind die für das MIL-101(Al) typischen Signale zu sehen (Abbildung 21).

Wird die gleiche Reaktion bei 50 °C durchgeführt, findet keine Eliminierung statt und es

wird ein MIL mit 15% des ATRP-Linkers **60** erhalten (Tabelle 7, Einträge 9, 10). Das PXRD-Spektrum des erhaltenen Materials belegt eine hohe Kristallinität (Abbildung 21). Der Einsatz einer größeren Menge ATRP-Linker **60** führte nicht dazu, dass dessen Anteil im MIL wuchs.

Der Effekt des Liganden-Austauschs auf die Porosität wurde durch die Messung der BET-Oberfläche mittels isothermer  $N_2$ -Adsorption untersucht. Die BET-Oberfläche des MILs mit 25% des Linkers **62** beträgt  $1390 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die des Ausgangsmaterials **MIL-43**  $2651 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>[102]</sup> Die um  $1260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  verringerte Oberfläche ist auf das Einbringen des Michael-Systems zurückzuführen. Das totale Porenvolumen beträgt nach dem Liganden-Austausch nur noch  $0.5943 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und hat sich durch den Liganden-Austausch ausgehend von  $1.17 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[102]</sup> ungefähr halbiert. Somit ist die Porosität des MILs zwar noch gegeben, jedoch stark reduziert worden.



**Schema 17:** (a) Synthese von Terephthalsäure-Derivaten als Linker für den Liganden-Austausch. Es wurden der ATRP-Linker **60** und der acetylierte Linker **61** synthetisiert. (b) Postsynthetische Acylierung des MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub>. Die Acylierung mit 2-Bromisobuttersäurebromid war nicht erfolgreich, das erhaltene Material war nicht kristallin. Die Acylierungen mit Methacryloylchlorid bzw. dem gemischten Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäureandhydrid waren erfolgreich.

Es ist möglich, einen MIL-101(AI) mit Amino-Terephthalsäure- (**43**) und ATRP-Linkern **60** durch Liganden-Austausch herzustellen. Des Weiteren kann unter gleichen Reaktionsbedingungen, durch Erhöhen der Temperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  ein MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub> mit 25% des Michael-System-Linkers **62** synthetisiert werden.

Das beim Liganden-Austausch bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  mit dem ATRP-Linker **60** entstandene MIL mit Michael-System, **MIL-62**, konnte auch gezielt durch Reaktion des **MIL-43** mit Methacrylsäurechlorid mit einem Umsatz von 55% dargestellt werden (Schema 17).

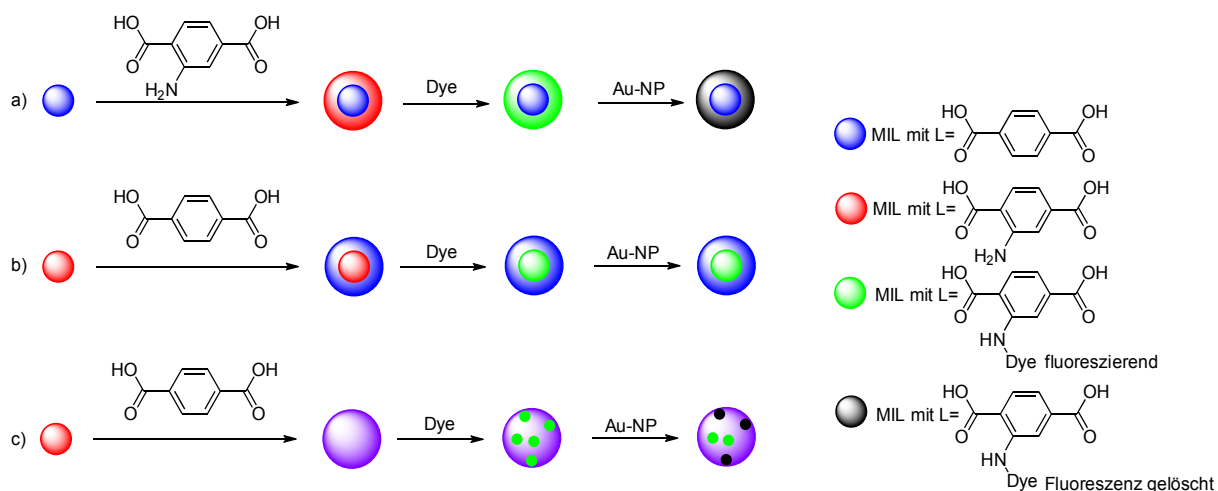
Die ATRP-Initiator-funktionalisierten MILs wurden nicht für Polymerisationen genutzt, da



das dabei eingesetzte Kupferbromid wahrscheinlich nicht aus dem MIL herausgewaschen werden kann, so wie es bei den durch Alkin-Azid-Click-Reaktion erhaltenen MOFs der Fall war. Des Weiteren zeigten die Polymerisationen von Styrol ausgehend von dem NMP-Initiator- und dem Iniferter-funktionalisierten MIL, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation in Anwesenheit eines MOFs nur bedingt geeignet ist, um haarige MOFs zu synthetisieren.

### 4.2.2 Liganden-Austausch am MIL-43

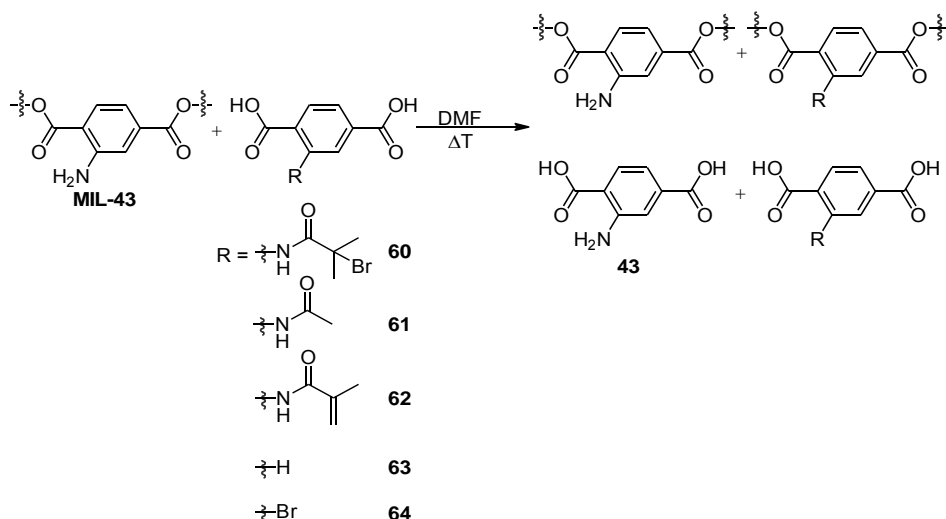
Ein weiteres Ziel, welches durch Liganden-Austausch erreicht werden sollte, war die Synthese des unsubstituierten MIL-101(Al) (**MIL-63**), dessen Synthese auf dem direkten Weg bisher nicht gelang. Versucht man, das **MIL-63** analog zum MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) aus Terephthalsäure und Aluminiumchlorid zu synthetisieren, so entsteht MIL-53(Al).<sup>[116]</sup> Ein MIL-101(Al) (**MIL-63**) könnte genutzt werden, um zu untersuchen, ob beim Liganden-Austausch am **MIL-43** Kern-Schale-MILs entstehen, oder ob die Linker im MIL statistisch verteilt vorliegen (Schema 18).



**Schema 18:** Versuchsplanung zur Klärung, ob beim Liganden-Austausch Kern-Schale-MILs entstehen. In blau dargestellt ist das **MIL-63** mit Terephthalsäure als Linker, rote Kugeln stellen das **MIL-43** mit 2-Aminoterephthalsäure als Linker dar. Die mit einem Fluoreszenz-Farbstoff (Dye) versehene Aminoterephthalsäure ist in grün, die funktionalisierte Säure nach der Fluoreszenzlöschung in schwarz dargestellt. Das MIL, in dem Terephthalsäure und 2-Aminoterephthalsäure statistisch verteilt vorliegen ist violett gekennzeichnet. Beim Liganden-Austausch können Kern-Schale-MILs (a und b) oder ein MIL mit statistisch verteilten Linkern (c) entstehen. Durch Markierung der 2-Aminoterephthalsäure mit einem Fluoreszenz-Farbstoff (Dye) und anschließendes Quenchen der Fluoreszenz mit Gold-Nanopartikeln kann überprüft werden, ob das nach dem Austausch entstandene MIL ein Kern-Schale-MIL (a und b) oder ein MIL mit statistisch verteilten Linkern (c) ist.

Mit dem MIL-101(Al) (**MIL-63**) könnten die in Schema 18 schematisch dargestellten Experimente durchgeführt werden. Wird davon ausgegangen, dass beim Liganden-Austausch Kern-Schale-MILs entstehen, so sollte das MIL-101(Al) (blau) mit 2-Aminoterephthalsäure zu einem Kern-Schale-MIL mit Terephthalsäure-Linkern im Kern und 2-Aminoterephthalsäure-Linkern in der Schale (Schema 18a) reagieren. Genau umgekehrt verhält es sich, wenn das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (rot) mit Terephthalsäure umgesetzt wird (Schema 18b). Werden nun die Amino-Gruppen der Aminoterephthalsäure-Linker mit dem Fluoreszenz-Farbstoff Fluoresceinisothiocyanat umgesetzt,<sup>[118]</sup> so entsteht ein MIL mit fluoreszierender Schale (Schema 18a) bzw. einem fluoreszierenden Kern (Schema 18b). Durch Quenchen der Fluoreszenz mit Gold-Nanopartikeln (Au-NP),<sup>[118]</sup> die zu groß sind, um in das MIL eindringen, erlischt die Fluoreszenz im Fall a) und bleibt die Fluoreszenz im Fall b) erhalten, weil die Au-NP aufgrund ihrer Größe nicht in das Innere des MILs eindringen können, wäre gezeigt, dass es sich um Kern-Schale-MILs handelt. Entsteht kein Kern-Schale-MIL, sondern ein statistisch gemischtes MIL (Iila), wie im Schema 18c dargestellt, so ist nach dem Markieren die Fluoreszenz in Bereichen über das gesamte MIL verteilt und erlischt nur partiell am Rand. Das in Schema 18 a) und b) dargestellte Szenario ist nur dann zutreffend, wenn der Liganden-Austausch am eingesetzten MIL stattfindet. Sollte der auszutauschende Linker mit denen sich am Rand des eingesetzten MILs lösenden Aluminium-Ionen ein ganz neues MIL aufbauen, so hätten die resultierenden Kern-Schale-MILs den zum Austausch eingesetzten Linker im Kern und den Linker des ursprünglichen MILs in der Schale. Experimente von Cohen *et al.* zum Liganden-Austausch am UiO-66-NH<sub>2</sub> mit UiO-66-Br in Lösung haben gezeigt, dass es sich beim Liganden-Austausch an diesem MOF wirklich um einen Austausch handelt und nicht um das Wachstum eines neuen Netzwerks oder Auflösen des MOFs mit anschließender Kristallisation.<sup>[127,128]</sup>

Es wurde zunächst versucht, das MIL-101(Al) (**MIL-63**) darzustellen, um die in Schema 18 dargestellten Experimente durchführen zu können. Da keine ATOFMS-Anlage vorhanden war, beschränkte sich die Analytik der durch Liganden-Austausch synthetisierten MOFs auf die Aufnahme von PXRD- und NMR-Spektren.



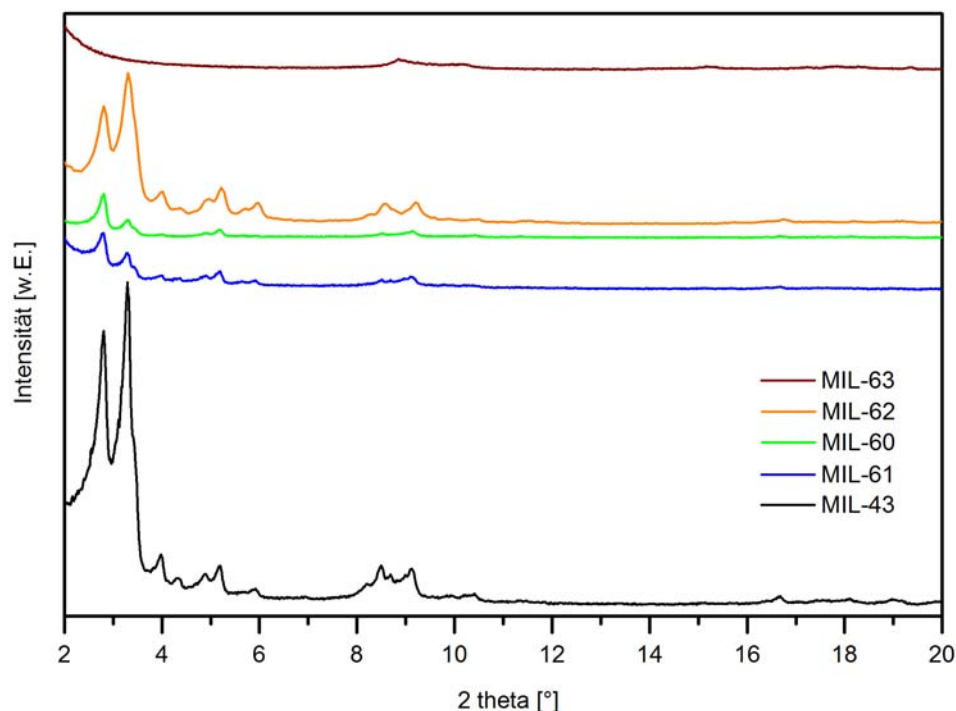
**Schema 19:** Liganden-Austausch am MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>. Das **MIL-43** wurde mit unterschiedlich funktionalisierten Terephthalsäuren unter Erhitzen in DMF umgesetzt. Die Ergebnisse des Liganden-Austauschs sind in Tabelle 7 zusammen gefasst.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Experimente zum Liganden-Austausch am MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**). Variiert wurden die Temperatur, die Reaktionszeit, der auszutauschende Linker und dessen Menge. Die Kristallinität wurde mittels PXRD bestimmt. Der Anteil des ausgetauschten Linkers wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des mit NaF in D<sub>2</sub>O aufgelösten Materials berechnet.

Eintrag	Temperatur T [°C]	Zeit t [h]	Verhältnis		Eingesetzter Linker	Anteil ausgetauschter Linker [%]
			MIL / Linker / /Lösungsmittel [mg/mg/mL]	Kristallinität		
1	50	90	30/100/2	<b>63</b>	-	41
2	50	20	50/150/1	<b>63</b>	-	8
3	100	166	100/250/2.5	<b>63</b>	-	77
4	125	46	50/150/1.5	<b>63</b>	-	77
5	125	166	50/150/1.5	<b>63</b>	-	77
6	125	386	50/500/3	<b>63</b>	-	85
7	125	45	20/50/1	<b>60</b>	+	25 von <b>62</b>
8	125	46	60/150/3	<b>60</b>	+	25 von <b>62</b>
9	50	42	20/50/1	<b>60</b>	+	15
10	50	48	30/150/1.5	<b>60</b>	+	11
11	125	114	50/200/1.5	<b>64</b>	-	75
12	50	48	60/210/3	<b>61</b>	+	11

Zur Synthese des MIL-101(Al) wurden zunächst Experimente durchgeführt, bei denen das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> mit Terephthalsäure (**63**) in DMF bei 50 °C für 3.5 Tage umgesetzt wurde (Tabelle 7, Eintrag 1). Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials geht hervor, dass ein Austausch zu 41% stattgefunden hat, jedoch ist das Material nicht mehr kristallin (Abbildung 21). Bei einer auf 20 Stunden reduzierten Reaktionszeit war der Umsatz mit 8% wesentlich geringer, aber auch bei dieser Reaktion verlor das Material seine Kristallinität (Tabelle 7, Eintrag 2). Eine Verdopplung der Menge an Terephthalsäure (**63**) bei 3.5 tägiger Reaktionszeit führte dazu, dass 3% mehr **63** eingebaut wurde. So scheint die Menge des eingesetzten Linkers von nicht so großer Bedeutung zu sein. Auch bei diesem Experiment war das erhaltene Material nicht mehr kristallin. So waren die Reaktionszeit und die Temperatur die Faktoren, die fortan variiert wurden. Es wurde eine Reaktion bei 100 °C für sieben Tage durchgeführt, wobei der Anteil der Terephthalsäure (**63**) im Material nach Aufarbeitung 77% betrug (Tabelle 7, Eintrag 3). Um den Anteil der eingebauten Terephthalsäure (**63**) weiter zu steigern, wurde der Versuch wiederholt und das nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen erhaltene Material durch Filtration isoliert und nochmal für weitere vier Tage mit Terephthalsäure (**63**) in DMF umgesetzt. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des aufgelösten Materials vor und nach der zweiten Reaktionszeit wurde in beiden Fällen ein Umsatz von 85% berechnet. Der maximal mögliche Austausch scheint demnach schon nach sieben Tagen abgeschlossen zu sein. Es wurde ein Experiment mit Temperaturerhöhung auf 125 °C mit unterschiedlichen Mengen Terephthalsäure (**63**) und Variation der Reaktionszeit durchgeführt. Es konnten nicht mehr als 85% der Terephthalsäure-Linker ausgetauscht werden (Tabelle 7, Einträge 5, 6). Die PXRDs der erhaltenen Feststoffe des Liganden-Austauschs bei 100 °C und 125 °C zeigen, dass das Material nicht mehr kristallin ist. Der Verlust der Kristallinität ist verwunderlich, da der Liganden-Austausch mit dem ATRP-Linker erfolgreich und das Material kristallin war. Es scheint von der beim Liganden-Austausch eingesetzten Terephthalsäure abzuhängen, ob das Material seine Kristallinität behält. Um zu überprüfen, ob die Terephthalsäure (**63**) für den Verlust der Kristallinität verantwortlich ist, wurde ein Liganden-Austausch mit 2-Brom-Terephthalsäure (**64**) durchgeführt (Tabelle 7, Eintrag 11). Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials wurde ein Anteil des

Bromid-Linkers **64** von 75% berechnet. Eine PXRD-Messung zeigt, dass das Material nicht mehr kristallin ist. Somit führt auch der Liganden-Austausch mit dem Bromid-Linker **64** zum Verlust der Kristallinität.



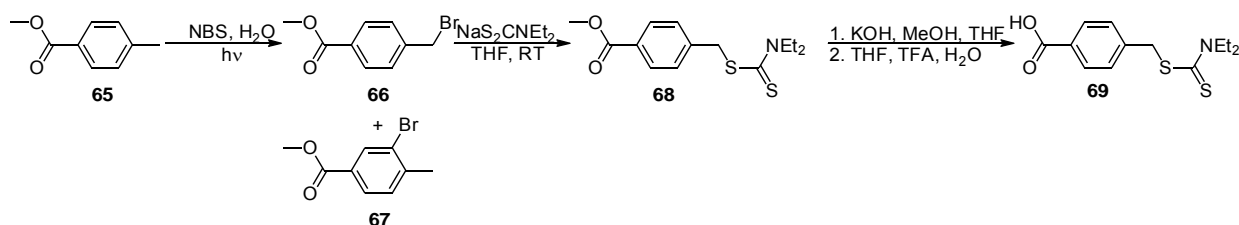
**Abbildung 21:** PXRD-Spektren der MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub> (schwarz) nach Liganden-Austausch. Nach Liganden-Austausch mit Terephthalsäure (**63**) (braun) ist das Material nicht mehr kristallin. Beim Liganden-Austausch mit ATRP-Linker **60** bei 125 °C entsteht ein MIL mit 25% des Michael-System-Linkers **62** (orange), bei 50 °C entsteht ein MIL mit 11% des ATRP-Linkers **60** (grün). Der Liganden-Austausch mit dem *N*-acetylierten Linker **61** lieferte ein MIL mit 11% des ausgetauschten Linkers **61** (blau).

Es stellte sich die Frage, warum ein Liganden-Austausch mit dem *N*-acetylierten Linker **60** möglich ist, mit der unsubstituierten Terephthalsäure **63** und der 2-Bromterephthalsäure (**64**) jedoch nicht. Möglicherweise ist die Amid-Funktion für den gelungenen Liganden-Austausch verantwortlich. Um diese Vermutung zu untermauern, wurde 2-(Acetylamino)terephthalsäure (**61**) ausgehend von 2-Aminoterephthalsäure (**43**) und Acetylchlorid dargestellt (Schema 17). Der Liganden-Austausch mit dem acetylierten Linker **61** war erfolgreich. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte ein Umsatz von 11% berechnet werden. Das erhaltene Material zeigt im PXRD-Spektrum die für ein MIL-101(AI) charakteristischen Signale (Abbildung 21). Die Amid-Funktion scheint also

einen großen Einfluss auf den Liganden-Austausch zu haben. Vermutlich hilft sie bei der Koordination des Linkers an das MIL.

### 4.2.3 Erzeugung von Kern-Schale-MILs durch Aufwachsen

Neben den Versuchen des Liganden-Austauschs wurden auch zwei Experimente zum Aufwachsen der Linker **63** und **69** (Schema 20) auf das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> durchgeführt, um Kern-Schale-MILs zu erzeugen. Neben dem Aufwachsen kann dabei auch Austausch stattfinden, was mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden kann. Es wurde das **MIL-43** mit Terephthalsäure und Aluminiumchlorid-Hexahydrat in DMF für 94 Stunden auf 125 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen wird auch das **MIL-43** synthetisiert. Nach dem Absaugen und Waschen des Feststoffs wurde dieser mit Ethanol Soxhletiert. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte ein Terephthalsäure-Anteil von 85% berechnet werden. Die Messung eines PXRD-Spektrums zeigt, dass das Material nicht mehr kristallin ist. Es sind jedoch andere Reflexe im PXRD-Spektrum zu erkennen, die wahrscheinlich auf nicht rausgewaschenes Aluminiumhydroxid zurückzuführen sind. So war das Aufwachsen von Terephthalsäure (**63**) auf das **MIL43** nicht erfolgreich.



**Schema 20:** Synthese des Carbonsäure-funktionalisierten Photoiniferters **69** ausgehend von 4-Methylbenzoesäuremethylester (**65**). Nach einer photochemischen Bromierung wird das Bromid durch die Diethylthiocarbamat-Funktion substituiert. Eine anschließende Verseifung führt zur Monocarbonsäure **69**.

Als Alternative zum Anbringen eines Initiators an den Linkern eines MILs und zum Liganden-Austausch mit einem ATRP-Initiator-funktionalisierten Linker wurde versucht, einen Iniferter-funktionalisierten Linker **69** mit nur einer Carbonsäure-Gruppe in Anwesenheit von Aluminiumchlorid-hexahydrat auf die Oberfläche eines MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> aufwachsen zu lassen, bzw. die äußeren Linker durch den Linker **69** auszutauschen.

Ein so erzeugtes Kern-Schale-MIL hätte Amino-funktionalisierte Linker im Inneren und

Iniferter-funktionalisierte Linker auf der Oberfläche. Die Synthese des Iniferter-funktionalisierten Linkers **69** erfolgte in drei Stufen ausgehend von 4-Methylbenzoesäuremethylester (**65**) (Schema 20). Zunächst wurde die Methylgruppe von **65** in *para*-Position zur Ester-Gruppe mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Wasser durch Bestrahlung mit einem 400 W-UV-Strahler bromiert.<sup>[130]</sup> Das Produkt, das benzyliche Bromid **66**, konnte nach einer Reaktionszeit von einer Stunde als gelbes Öl von der wässrigen Reaktionsmischung abgetrennt werden. Das gelbe Öl, welches nach dem Abkühlen auskristallisierte, bestand zu 75 mol% aus dem gewünschten Bromid **66**, weiteren 11 mol% Nebenprodukt **67** sowie 14 mol% Edukt **65**. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Mischung geht eindeutig hervor, dass das Bromid **66** entstanden ist, da neben den Signalen des AA'XX'-Systems bei 8.00 und 7.44 ppm ein Singulett bei 4.48 ppm zu sehen ist, welches den Protonen der Methylen-Gruppe zugeordnet wird. Das Singulett der Methyl-Gruppe der Ester-Funktion liegt leicht verschoben im Vergleich zur Methyl-Gruppe des Edukts **65** vor. An dieser Stelle wurde auf eine Aufreinigung verzichtet, da diese auf der nächsten Stufe, dem Thiocarbamat **68** als sinnvoller erachtet wurde und eine säulenchromatographische Trennung von **65** und **66** aufgrund des geringen Polaritätsunterschieds schwierig ist. Des Weiteren ist das Bromid **66** vermutlich hydrolyseempfindlich, was eine Aufreinigung zusätzlich erschweren würde. Die Substitution des Bromids **66** durch das Thiocarbamat war quantitativ. Ein Teil des noch enthaltenen Esters **65** konnte im Vakuum entfernt werden. Durch Säulenchromatographie wurde das Thiocarbamat **68** mit einer Ausbeute von 70% erhalten, bzw. 48% bezogen auf die eingesetzte Menge des Esters **65**. Das Edukt **65** und das Nebenprodukt **67** konnten auf dieser Stufe leicht abgetrennt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **68** sind die Signale der aromatischen Protonen nur minimal verschoben im Vergleich zum Bromid **66**. Eine deutliche Tieffeld-Verschiebung von 4.48 nach 4.60 ppm erfährt hingegen das Signal der Methylenprotonen. Zusätzlich sind für die Ethyl-Gruppen der Thiocarbamat-Gruppe zwei Quartetts bei 4.03 und 3.72 ppm, die je zwei der Methylenprotonen der Ethyl-Gruppen zugeordnet werden, und ein Triplett bei 1.27 ppm, das den Methylprotonen zugeordnet wird, vorhanden. Im letzten Schritt der Syntheseroute wurde die Ester-Gruppe verseift und der protonierte Linker **69** erhalten.<sup>[74]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffs wurde in DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommen, was den Vergleich mit den Verschiebungen der Signale des

Eduktes unmöglich macht. Da jedoch alle erwarteten Signale vorhanden sind und das Singulett der Methylprotonen des Esters fehlt, kann davon ausgegangen werden, dass die Verseifung erfolgreich war. Die Ausbeute betrug nur 52%, weswegen ein Teil des Lösungsmittels der Mutterlauge entfernt wurde. Der erneut ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das Material ist eine 1.5:1-Mischung aus der Mono-Carbonsäure **69** und dem Dimerisierungsprodukt 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)dibenzoesäure, welches nach homolytischer Bindungsspaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung aus zwei Kohlenstoff-Radikalen entsteht. Das Dimerisierungsprodukt konnte entstehen, da die Lösung des Linkers längere Zeit an Licht stand. Durch weiteres Einengen oder Extraktion der Mutterlauge könnte sicherlich noch weiteres Produkt isoliert werden. Bei Lagerung an Licht in Lösung zeigt die Mono-Carbonsäure **69** eine Lichtempfindlichkeit, so dass darauf zu achten ist, das Material unter Lichtausschluss zu lagern.

Die so erhaltene Mono-Carbonsäure **69** wurde mit Aluminiumchlorid-Hexahydrat und **MIL-43** in DMF erhitzt. Der Anteil des neuen Linkers im nach Soxhlet-Extraktion erhaltenen Material betrug 10%. Die PXRD-Messung des Materials zeigt, dass die Struktur des ursprünglichen MILs nicht mehr vorhanden ist. Somit waren sämtliche Experimente zum Aufwachsen von Linkern auf ein bestehendes **MIL-43** bei den Bedingungen, unter denen das MIL gebildet wird, nicht erfolgreich.

#### 4.2.4 Liganden-Austausch am MIL-101(Cr)

Das MIL-101(Cr) (**Cr-MIL-63**) ist eines der stabilsten MILs. Cohen *et al.*<sup>[131]</sup> beschreiben, dass es ein sehr inertes MOF ist, das bei 85 °C keinen Liganden-Austausch mit 2-Aminoterephthalsäure eingeht. Es wird vermutet, dass die geringe Liganden-Austausch-Rate des Chrom(III)s<sup>[132,133]</sup> dafür verantwortlich ist und somit auch die kinetische Stabilität von Komplexen eine Rolle für die chemische Stabilität des MOFs spielt.<sup>[131]</sup>

Es wurde versucht, am **Cr-MIL-63** Liganden-Austausch durchzuführen. Zuvor wurden Experimente zum Auflösen des Cr-MOFs gemacht, da dieses nicht einfach durch die Zugabe von Fluorid-Ionen aufgelöst werden kann. Aus der Literatur sind hauptsächlich zwei auf der Verwendung von Hydroxid-Ionen basierende Methoden bekannt. Eine Möglichkeit ist, das MIL in ca. 0.7 mL 2 N NaOD-D<sub>2</sub>O-Lösung aufzulösen und



anschließend zu vermessen.<sup>[134]</sup> Alternativ kann die gleiche Menge MIL auch zunächst in ca. 2 mL 2 N NaOH aufgelöst und anschließend der Linker durch Ansäuern mit 2 N HCl ausgefällt werden. Nach dem Abfiltrieren des Linkers wird dieser getrocknet und mit deuteriertem DMSO aus dem Filterpapier gelöst.<sup>[131]</sup> Es wurden beide Varianten ausprobiert und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren miteinander verglichen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach Ansäuern und Abfiltrieren ist identisch mit dem Spektrum von Terephthalsäure in deuteriertem DMSO. Das in NaOD gemessene Spektrum weicht hingegen in der Verschiebung des Signals der Terephthalsäure deutlich ab, da die Säure-Gruppen deprotoniert vorliegen und in NaOD-D<sub>2</sub>O-Lösung gemessen wurde. Beide Methoden sind praktikabel. Das Auflösen in NaOD ist experimentell einfacher, dauert aber länger als das Auflösen in viel NaOH und das anschließende Ansäuern mit Abfiltrieren. Daher wurde für weitere Experimente die zweite Methode, das Auflösen, Ansäuern und Abfiltrieren verwendet. Nachteilig hierbei ist, dass wasserlösliche Linker beim Ansäuern nicht ausfallen und säurelabile Gruppen zerstört werden, was jedoch bei dem verwendeten MIL bzw. den verwendeten Linkern keine Rolle spielte. Bei der Verwendung zweier in Wasser unterschiedlich gut löslicher Linker kann sich das Verhältnis der Linker im MIL und im ausgefallten Material unterscheiden.

Die Temperatur für den Austausch sollte unter der Temperatur der Synthese liegen, um ein Auflösen und neues Kristallisieren zu verhindern. Das MIL-101(Cr) wird bei sehr hohen Temperaturen von über 200 °C synthetisiert,<sup>[135]</sup> so dass es möglich war, den Liganden-Austausch mit 2-Aminoterephthalsäure bei 100 °C in Wasser oder in DMF durchzuführen. Zunächst fiel auf, dass die 2-Aminoterephthalsäure in DMF wesentlich besser löslich ist als in Wasser. So blieb bei der Reaktion in Wasser die gesamte Zeit der gelbe Linker als Feststoff in der Suspension mit dem grünen **Cr-MIL-63** sichtbar, während in DMF eine grüne Suspension vorlag. Nach dem Absaugen des Feststoffs und Waschen mit Ethanol wurde aus der wässrigen Reaktion ein grüner Feststoff mit gelben Stückchen des Linkers erhalten. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials wurde ein 2-Aminoterephthalsäure-Gehalt von 29% errechnet, der jedoch nicht als korrekt angesehen wurde, da augenscheinlich noch 2-Aminoterephthalsäure (**43**) im Feststoff enthalten war. Somit ist Wasser ein ungeeignetes Reaktionsmedium für den Liganden-Austausch mit dem verwendeten Linker bzw. MIL. Reste des Amino-Linkers **43** führen jedoch vermutlich zu einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Ein PXRD-Spektrum zeigt, dass das Material kristallin ist. Bei der Reaktion in DMF wurde ein grüner Feststoff mit einem aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgelösten MILs errechneten 2-Aminoterephthalsäure-Gehalt von 18% enthalten (Tabelle 8, Eintrag 1). Das **Cr-MIL-63** wurde zwei Stunden mit Ethanol soxhletiert und aus dem anschließend gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgelösten MILs wurde ein 2-Aminoterephthalsäure-Anteil von 8% berechnet. Es bleibt fraglich, ob durch eine längere Soxhlet-Extraktion weiterer Amino-Linker aus dem MIL herausgewaschen worden wäre oder ob der Gehalt konstant bleibt. Das PXRD-Spektrum zeigt, dass das Material kristallin ist.

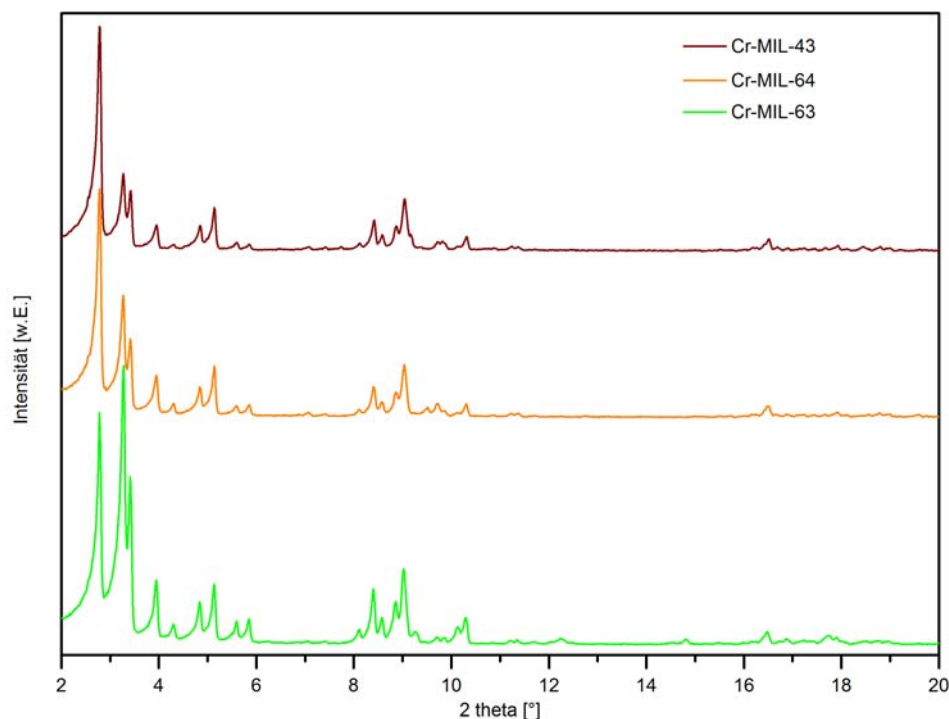
**Tabelle 8:** Ergebnisse der Experimente zum Liganden-Austausch am MIL-101(Cr) (**Cr-MIL-63**). Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet. \*Reaktion wurde unter Zusatz von 2 Äquivalenten NaOH (bezogen auf die Dicarbonsäure) in Wasser durchgeführt.<sup>[136]</sup> In Klammern angegeben ist der Anteil an 2-Aminoterephthalsäure (**43**) bzw. 2-Bromterephthalsäure (**64**) vor dem Soxhletieren mit EtOH bzw. THF. Die Kristallinität wurde durch Messung eines PXRD-Spektrums bestimmt. Das MIL wurde mit wässriger 2N NaOH aufgelöst und die Linker durch Ansäuern mit wässriger 2N HCl ausgefällt, getrocknet und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in  $\text{DMSO-d}_6$  vermessen.

Eintrag	Temperatur T [°C]	Zeit t [h]	Verhältnis MIL / Linker [mg]	Austauschender Linker	Kristallinität	Anteil neuer Linker [%] aus NMR
1	100	45	50/50	<b>43</b>	+	8 (18)
2	125	336	50/150	<b>43</b>	+	15 (20)
3*	125	212	30/100	<b>43</b>	-	-
4	180	168	30/150	<b>43</b>	+	11 (25)
5	125	336	30/150	<b>64</b>	+	16 (22)

Es wurden weitere Experimente zum Liganden-Austausch am **Cr-MIL-63** in DMF durchgeführt, wobei die Temperatur und die Reaktionszeit erhöht wurden (Tabelle 8). Es fällt auf, dass die Erhöhung der Temperatur auf 125 °C mit einer Erhöhung des Anteils an ausgetauschtem Linker **43** einhergeht (Tabelle 8, Eintrag 2). Des Weiteren wurde in einem Versuch der Liganden-Austausch in Anwesenheit von Natriumhydroxid in Wasser durchgeführt, da ähnliche Bedingungen auch von Chen *et al.*<sup>[136]</sup> zur Synthese eines MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub> genutzt wurden (Tabelle 8, Eintrag 3). Ein Teil des durch Filtration erhaltenen Rückstands wurde für eine  $^1\text{H-NMR}$ -Messung aufgelöst. Es fiel nach dem

Ansäuern jedoch kein Linker aus, was den Schluss nahe legt, dass das Material bereits nicht mehr kristallin war und die organischen Bestandteile durch die Filtration abgetrennt worden waren. So besteht die geringe Menge des Rückstands vermutlich nur noch aus anorganischen Chrom-Salzen, die sich nicht in DMSO-d<sub>6</sub> lösen. Die Messung eines PXRD-Spektrums bestätigte, dass das Material amorph war. Die Anwesenheit von Hydroxid-Ionen während des Liganden-Austauschs führte also zu einer Zerstörung des Materials und nicht zu einer Verbesserung des Austauschs. Der Liganden-Austausch wurde bei noch höheren Temperaturen von 180 °C durchgeführt, um der Temperatur der Synthese des **Cr-MIL-63** näher zu kommen. Das Experiment konnte nicht vor Ort durchgeführt werden, da die Reaktionsgefäße dem bei 180 °C recht hohem Dampfdruck von DMF nicht standhielten und es zu einer nicht tragbaren Geruchsbelästigung kam. Der Versuch wurde in München von E. Mühlbauer in einem dafür geeigneten Gefäß durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde das Material mit Ethanol und THF gewaschen, ein PXRD-Spektrum gemessen und nach Bielefeld geschickt, wo das kristalline Material, nach der Entnahme einer NMR-Probe, für sechs Stunden mit THF Soxhletiert wurde (Tabelle 8, Eintrag 4). Vor der Soxhlet-Extraktion wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten MILs ein Anteil von 25% 2-Aminoterephthalsäure (**43**) berechnet. Nach der Soxhlet-Extraktion waren nur noch 11% der im Cr-MIL eingebauten Linker der amino-funktionalisierte Linker **43**. Somit hat die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 125 °C auf 180 °C nicht den gewünschten Effekt gehabt. Eine weitere Temperaturerhöhung kann nicht vorgenommen werden, da sich dann die 2-Aminoterephthalsäure (**43**) zersetzen würde.

<sup>[114]</sup> Weitergehend wurde untersucht, ob auch der Liganden-Austausch mit 2-Bromterephthalsäure (**64**) bei 125 °C erfolgreich ist (Tabelle 8, Eintrag 5). Das erhaltene Material war kristallin und aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde der Anteil des bromierten Linkers **64** auf 22% bestimmt. Nach einer Soxhlet-Extraktion mit THF sank der Anteil von **64** auf 16%.



**Abbildung 22:** PXRDSpektren der Cr-MILs nach Liganden-Austausch. In braun dargestellt ist das PXRDSpektrum des Cr-MILs mit 15% 2-Aminoterephthalsäure-Linker **43** und 85% Terephthalsäure-Linker **63**. Das PXRDSpektrum in orange gehört zum Cr-MIL mit 16% des 2-Bromterephthalsäure-Linkers **64** und 84% Terephthalsäure-Linker **63**. Das grüne PXRDSpektrum zeigt die Signale für das **Cr-MIL-63**.

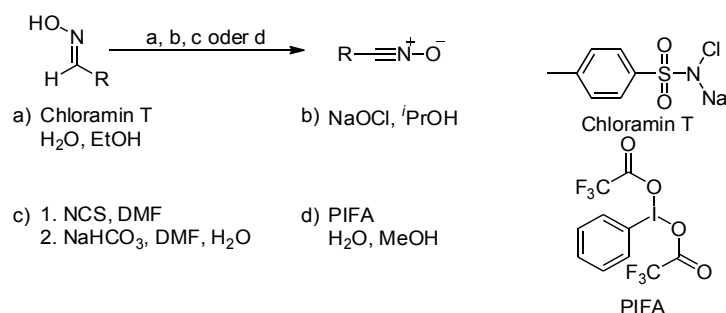
Der Liganden-Austausch am stabilen MIL-101(Cr) (**Cr-MIL-63**) mit 2-Aminoterephthalsäure (**43**) und 2-Bromterephthalsäure (**64**) war erfolgreich, auch wenn der Anteil des ausgetauschten Linkers nicht über 16% getrieben werden konnte.

### 4.3 Nitriloxid-Click-Reaktion

Reaktionen, die unter dem Begriff der “Click-Chemie” zusammengefasst werden, sind trotz ihrer noch recht jungen Historie ein wichtiger Bestandteil der organischen Synthese. Kolbe, Sharpless und Finn stellten 2001 Kriterien auf, die eine Reaktion erfüllen muss, um sich Click-Reaktion nennen zu dürfen.<sup>[66]</sup> Die Reaktion muss von einfachen Bausteinen ausgehend eine hohe Ausbeute liefern und breit anwendbar sein. Des Weiteren muss die Reaktion unter einfachen Bedingungen, beispielsweise ohne Inertgas, in einem unbedenklichen Lösungsmittel durchgeführt werden können. Bei

## Nitriloxid-Click-Reaktion

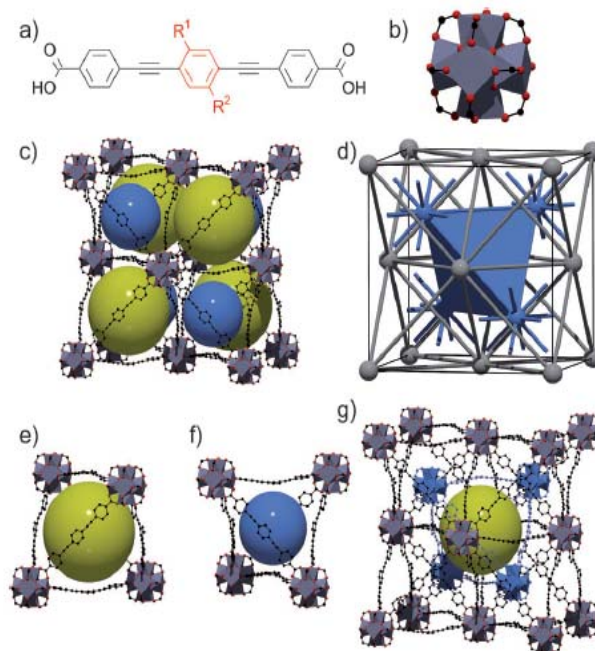
einer stereoselektiven Reaktion sollten nach Möglichkeit keine Nebenprodukte anfallen. Sollten doch Nebenprodukte entstehen, so müssen diese ohne chromatographische Methoden abtrennbar sein. Eine der bekanntesten Click-Reaktionen ist die Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin, wie sie in Kapitel 3.2 schon beschrieben wurde.<sup>[66,137,138]</sup> Nachteil dieser Click-Reaktion ist die nicht vorhandene Bioorthogonalität,<sup>[139]</sup> was auf den Kupfer-Katalysator zurückzuführen ist. In lebenden Zellen wirkt Kupfer cytotoxisch.<sup>[140]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wurde nach ähnlichen Reaktionen ohne Kupfer-Katalyse gesucht. Neben der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Cyclooctin mit Aziden, die auch bei der PSM von MOFs schon eingesetzt wurde,<sup>[113,141]</sup> gewinnt die Cycloaddition eines Alkins oder Alkens mit einem Nitriloxid an Bedeutung.<sup>[140,142]</sup> Die Nitriloxid-Click-Reaktion benötigt keinen Katalysator und ist kompatibel mit vielen Biomolekülen, wie Nukleotiden und Nucleosiden<sup>[143-146]</sup> sowie DNA<sup>[137,147]</sup> und kann zum Aufbau von Makromolekülen, wie Rotaxanen<sup>[142,148]</sup> und Polymeren,<sup>[149,150]</sup> eingesetzt werden. Die für die Reaktion benötigten Nitriloxide können aus den entsprechenden Oximen auf verschiedenen Wegen dargestellt werden (Schema 21).



**Schema 21:** Darstellung von Nitriloxiden auf vier verschiedenen Syntheserouten ausgehend vom Oxim. Zur Oxidation des Oxims werden Oxidationsmittel wie *N*-Chlorsuccinimid (NCS), Natriumhypochlorid (NaOCl), Chloramin T oder [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol (PIFA) verwendet.

Mit den Reagenzien Chloramin T,<sup>[143]</sup> Natriumhypochlorit<sup>[148]</sup> und *N*-Chlorsuccinimid (NCS)<sup>[151]</sup> wird das Oxim zum Nitriloxid oxidiert (Schema 21). Die Reaktion mit [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol (PIFA) verläuft analog, mit dem Unterschied, dass auch aliphatische Nitriloxide gebildet werden können,<sup>[152]</sup> was mit den anderen Oxidationsmitteln bislang nicht beschrieben wurde. Nitriloxide neigen zur Dimerisierung, weswegen sie nicht isoliert, sondern vor ihrem Einsatz aus den Oximen frisch hergestellt werden.

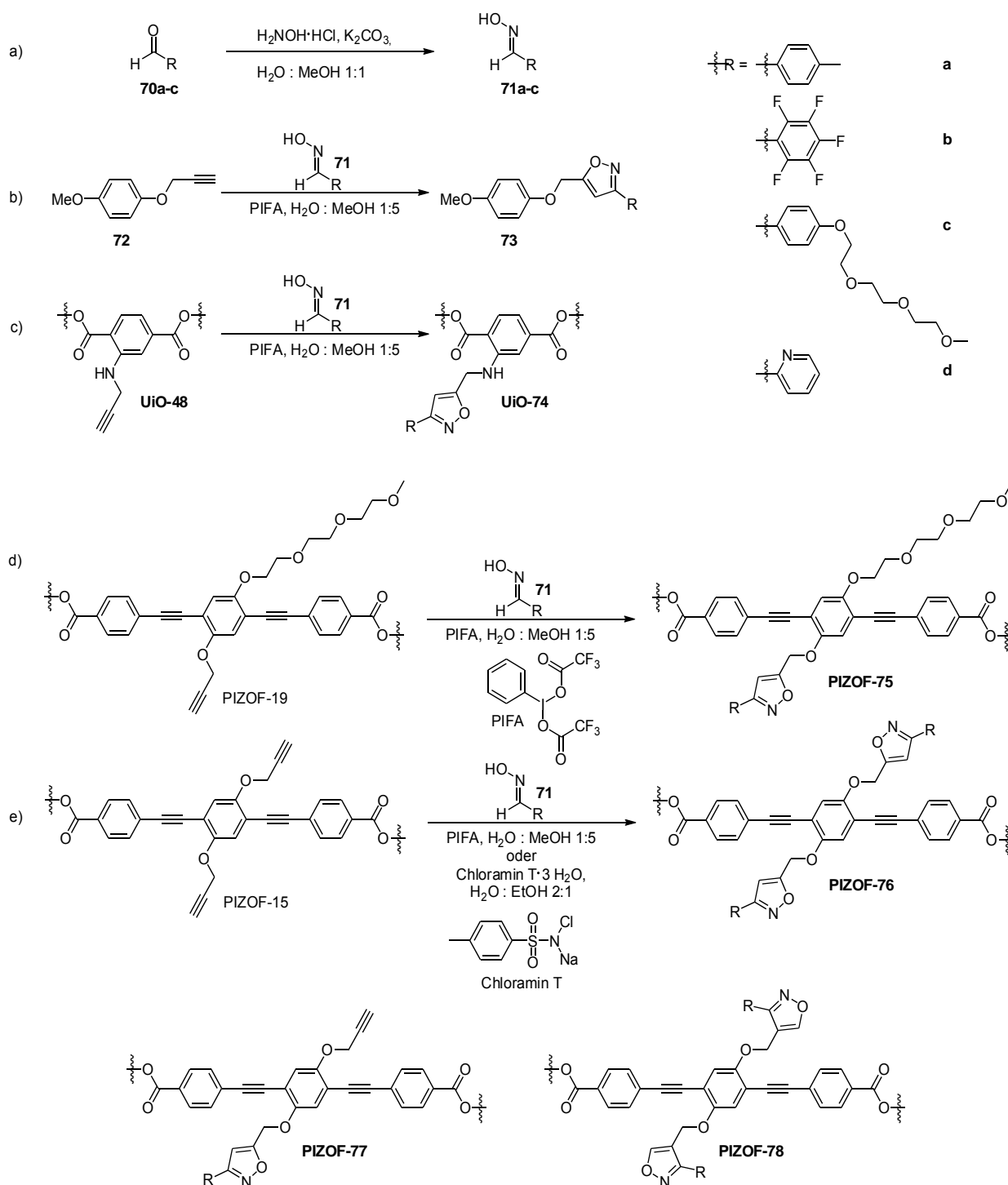
Die Kupfer-freie Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktion wurde als postsynthetische Modifikation an MOFs bisher nicht beschrieben. Die Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Click-Reaktion an MOFs, wie beispielsweise dem Alkin-funktionalisierten UiO-66(Zr),<sup>[112]</sup> den Azid-funktionalisierten UMCM-1,<sup>[153]</sup> MIXMOF-5<sup>[153]</sup> oder MIL-53(Al)<sup>[115]</sup> sowie anderen MOFs<sup>[154-158]</sup> ist hingegen bekannt.



**Abbildung 23:** Aufbau eines PIZOFs. a) Strukturformel eines PIZOF-Linkers,  $R^1$  und  $R^2$  können verschiedene funktionelle Gruppen sein; b) anorganischer Knotenpunkt eines PIZOFs  $Zr_6O_4(O_2C)_{12}$ ; c) eins der zwei Netzwerke von PIZOF-2 ( $R^1=R^2=OMe$ ) das die konvexen (e) und konkaven (f) Hohlräume zeigt; d) Topologische Darstellung der interpenetrierten Struktur; g) Kristallstruktur eines PIZOFs, das interpenetrierte Netzwerk ist in blau dargestellt. Die Kugeln in c und e-g stellen die größten Hohlräume innerhalb des Netzwerks dar, blau Durchmesser  $\approx 14 \text{ \AA}$  und gelb Durchmesser  $\approx 19 \text{ \AA}$ . Abbildung entnommen aus [107].

Auch an Alkin-funktionalisierten porösen, interpenetrierten Zirkonium-organischen Gerüsten (PIZOFs, engl. porous, interpenetrated zirconium organic framework) (Abbildung 23) wurden 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Aziden durchgeführt. Strukturell besteht ein PIZOF aus zwei interpenetrierenden UiO-MOFs, bei denen sich die Linker durch die Interpenetration konkav oder konvex biegen (Abbildung 23, e) und f)). Die Kupfer-katalysierte Click-Reaktion am Alkin-funktionalisierten PIZOF-3 ( $R^1=OMe/R^2=OCH_2C\equiv CH$ ) wurde von Pascal Roy beschrieben.<sup>[107,112,159]</sup> Auch am PIZOF-15 ( $R^1=R^2=OCH_2C\equiv CH$ ), welches zwei Alkin-Funktionen trägt, wurden Click-Reaktionen mit Azid-funktionalisierten <sup>1</sup>PEG<sub>3</sub>-Derivaten durchgeführt.<sup>[160]</sup>

## Nitriloxid-Click-Reaktion



**Schema 22:** Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktionen am Modell-Alkin **72** und an verschiedenen MOFs. (a) Die Darstellung der Oxime **73a-c** erfolgte durch Umsetzung der Aldehyde **70a-c** mit Hydroxylaminhydrochlorid; (b) Zunächst wurde das Modell-Alkin **72** mit den Oximen **71** unter Oxidation mit PIFA umgesetzt; Die in den Modell-Versuchen erfolgreichen Reaktionsbedingungen wurden auf das **UiO-48** (c), das PIZOF-19 (d) und das PIZOF-15 (e) übertragen. Bei der Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-15 entsteht als Nebenprodukt das einseitig geklickte Produkt **PIZOF-77** bei unvollständiger Reaktion. Das **PIZOF-78** stellt das Isoxazol-Isomer des **PIZOF-76** dar.

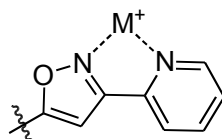
Die Kupfer-katalysierte Click-Reaktionen birgt das Problem, dass sich der Kupfer-Katalysator nach erfolgter Reaktion nicht vollständig entfernen lässt.<sup>[160]</sup> Daher erscheint die Kupfer-freie Click-Reaktion als attraktive Alternative. Um die passenden Bedingungen für eine Nitriloxid-Click-Reaktion zu finden, wurden Testreaktionen an einem einfachen Alkin durchgeführt. Die Wahl fiel auf 1-Methoxy-4-(prop-2-inoxy)benzol (**72**), da es sich dabei um ein Molekül mit einem leicht auszuwertenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und einer aliphatischen Alkin-Funktion handelt. Bei der Literaturrecherche wurden zunächst nur Artikel gefunden, in denen die Nitriloxid-Click-Reaktion mit aliphatischen Alkinen beschrieben sind. Die Propargyloxy-Funktion mit der Methoxy-Funktion in *para*-Position simuliert zusätzlich die mittlere aromatische Einheit der PIZOFs PIZOF-19 und PIZOF-15. Ersetzt man den Sauerstoff in den PIZOF-Linkern durch ein Stickstoffatom, so ähnelt das Modell-Alkin dem Strukturausschnitt des Linkers im **UiO-48**.

Das Modell-Alkin **72** wurde ausgehend von 4-Hydroxyanisol und Propargylbromid in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dargestellt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) der erhaltenen Substanz ist das Signal der Methylenprotonen bei 4.63 ppm zu sehen. Die chemische Verschiebung des Signals der Methylenprotonen dient im Folgenden als Indiz für eine erfolgreiche Click-Reaktion.

Die für die Reaktion eingesetzten Oxime, die *in-situ* in die entsprechenden Nitriloxide überführt wurden, sollten ein breites Spektrum an Funktionalitäten aufweisen, um die Vielfalt der Nitriloxid-Click-Reaktion aufzuzeigen und zusätzlich um sie an die späteren Anwendungen im MOF anpassen zu können. Als einfaches Modell-Oxim wurde 4-Methylbenzaldehydoxim (**71a**) gewählt. Erste Nitriloxid-Click-Reaktionen wurden mit dem Alkin **72** und dem durch Chloramin T ins Nitriloxid überführten Oxim **71a** durchgeführt (Schema 22, b). Hierfür wurde das Oxim **71a** in Ethanol und Wasser im Verhältnis 1:2 gelöst und Chloramin T-Trihydrat zugegeben.<sup>[143]</sup> Nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten wurde das Alkin **72** zugegeben. Es bildete sich wenig orange-farbener Feststoff, der nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse hauptsächlich aus dem Alkin **72** und Toluolsulfonsäureamid, welches aus dem Chloramin T entsteht, bestand. Zusätzlich waren Signale sichtbar, die dem Produkt **73a** zugeordnet wurden. Durch Extraktion des wässrigen Filtrats konnte kein Produkt isoliert werden. In einem weiteren Experiment wurde mit Ethanol und 4%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung im Verhältnis 1:2 als



Lösungsmittel gearbeitet. In dieser Mischung war das Alkin **72** praktisch unlöslich und es blieb als ölige Tropfen auf der Reaktionslösung zurück. Es wurde kein Produkt isoliert. Aufgrund des schlechten Umsatzes, der schlechten Löslichkeit des Alkins **72** und der unzureichenden Abtrennbarkeit des Abbauprodukts von Chloramin T, dem Toluolsulfonsäureamid, wurde nach Reaktionsbedingungen gesucht, unter denen das Alkin **72** sowie das Oxidationsmittel gut löslich sind. [Bis-(trifluoracetoxy)-iod]-benzol (PIFA = phenyl iodine bisfluoro acetate) in einer 5:1-Mischung von Methanol und Wasser erfüllt diese Bedingungen. Das Alkin **72** ist in dieser Mischung gut löslich und sowohl das Reagenz PIFA als auch dessen Abbauprodukte Iodbenzol und Trifluoressigsäure sollten sich ausreichend gut vom Click-Produkt trennen lassen. Zu der Lösung des Alkins **72** und des Oxims **71a** wurde PIFA zugegeben. Während der zweistündigen Reaktionszeit bildete sich eine farblose Suspension. Der Feststoff wurde abgesaugt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale der aromatischen Protonen des ehemaligen Oxim-Segments sind bei 7.68 und 7.25 ppm zu sehen. Die Signale des AA'XX'-Spinsystems des Anisol-Segments befinden sich bei 6.92 und 6.84 ppm. Das Singulett bei 6.59 ppm ist dem Proton des Isoxazol-Rings zuzuordnen und dient zusammen mit dem zu tieferem Feld verschobenen Singulett der Methylenprotonen bei 5.14 ppm als Indikator für die erfolgreiche Click-Reaktion. Die Signale der Methyl- und der Methoxy-Gruppe befinden sich bei 2.39 und 3.77 ppm. Somit konnte die Substanz als reines Click-Reaktionsprodukt **73a** identifiziert werden. Die Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum stimmen in ihrer Lage und Anzahl mit den Erwartungen überein. Die isolierte Ausbeute ist mit 38% noch steigerbar. Über Nacht fielen weitere 6% Produkt aus dem Filtrat aus, so dass eine Verlängerung der Reaktionszeit oder Extraktion der Mutterlauge die Ausbeute erhöhen könnte. Weitere Oxime, die verwendet werden sollten, waren die Oxime **71b-d**. Das Pentafluorobenzaldehydoxim (**71b**) kann innerhalb eines MOFs für eine unpolare Umgebung sorgen, im Gegensatz zum PEG-Benzaldehydoxim **71c**, welches durch seine Sauerstoffatome eine polare, hydrophile Umgebung schafft. Durch das Einbringen des 2-Pyridincarbaldehydoxims **71d** kann ein Chelat-Ligand erzeugt werden. Als Koordinationsstellen dienen die Stickstoffatome des Pyridin-Rings und des Isoxazols (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Durch Nitriloxid-Click-Reaktion mit einem Pyridin-funktionalisiertem Nitriloxid kann eine Koordinationsstelle für Metall-Kationen im MOF erzeugt werden.

Die Aldehyde **70a** und **70b** sind kommerziell erhältlich, im Gegensatz zum PEG-Aldehyd **70c**, welches durch Reaktion von 4-Hydroxybenzaldehyd mit dem Tosylat des Alkohols  $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$  ( $^1\text{PEG}_3\text{-OH}$ ) in einer Ausbeute von 76% erhalten wurde. Der PEG-Aldehyd **70c** enthält noch 2 mol%  $^1\text{PEG}_3\text{-Tosylat}$ , die durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt wurden. Die Aldehyde **70a-c** wurden mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in einer Mischung aus Methanol und Wasser zu den Oximen **71a-c** umgesetzt (Schema 22, a). Die erfolgreiche Umsetzung kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Signal des Protons an der C-N-Doppelbindung bei 8 - 8.3 ppm und das nicht mehr vorhandene Signal des aldehydischen Protons bei ca. 9 ppm festgemacht werden. Das Pyridin-funktionalisierte Oxim **71d** war kommerziell erhältlich. Bei der Nitriloxid-Click-Reaktion des Alkins **72** mit dem Nitriloxid des Oxims **71b** wurde die Reaktionszeit auf 20 Stunden erhöht, es wurde jedoch nur 10% des Produktes **73b** in Form eines Feststoffs gebildet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Reinheit der Substanz. Das Signal des Isoxazol-Rings ist bei 6.66 ppm und das der Methylenprotonen bei 5.15 ppm zu sehen. Weitere 10 mol% Produkt **73b** wurden NMR-spektroskopisch in der eingeeengten Reaktionsmischung nachgewiesen. Die Produkte **73c** und **73d** der Nitriloxid-Click-Reaktionen von den Oximen **71c** und **71d** mit dem Alkin **72** waren in der verwendeten Lösungsmittel-Mischung zu gut löslich und fielen nicht aus. Durch Extraktion konnten **73c** und **73d** als Mischung mit den Edukten erhalten werden. Die aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten Umsätze betragen 36% und 47%. Bei der Reaktion mit dem Pyridin-funktionalisierten Oxim **71d** wurde das PIFA in zwei Portionen im zeitlichen Abstand von zwei Stunden zugegeben. Die portionsweise Zugabe des Reagenzes soll zu einem erhöhten Umsatz führen.<sup>[152]</sup> Offenbar ist die Cycloaddition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und überschüssig gebildetes Nitriloxid kann nicht schnell genug abreagieren und dimerisiert. Wird das Oxidationsmittel in kleinen Portionen zugegeben, kann das gebildete Nitriloxid abreagieren, bevor neues gebildet wird und es kommt zu weniger Dimerisierung und einem höheren Umsatz. Der Umsatz dieser Reaktion war mit 47% um 10% höher als

der einer Reaktion mit dem PEG-Oxim **71c**, bei der das PIFA in einer Portion zugegeben wurde. Zusätzlich zu den Reaktionen am Modell-Alkin **72** konnte das aromatische Alkin 4-Ethynylanisol mit dem Oxim **71a** in einer Nitriloxid-Click-Reaktion mit PIFA zum Isoxazol-Produkt in einer isolierten Ausbeute von 25% umgesetzt werden. Auf eine chromatographische Aufreinigung der Mischungen wurde verzichtet, da der nächste Schritt die Anwendung der Nitriloxid-Click-Reaktion am MOF ist und so nicht abreagiertes Oxim bei der Isolation des Feststoffs durch Filtration abgetrennt werden kann. Die Reaktionsbedingungen mit PIFA in einem Methanol-Wasser-Gemisch 5:1 sind vorteilhafter als die Bedingungen mit Chloramin T in einem Ethanol-Wasser-Gemisch 1:2, da die Abbauprodukte des PIFAs, Iodbenzol und Trifluoressigsäure, in der Lösungsmittel-Mischung löslich sind und problemlos abfiltriert werden können. Das Toluolsulfonsäureamid, welches aus dem Chloramin T entsteht, ist in der verwendeten Lösungsmittel-Mischung schlecht löslich und würde zusammen mit dem MOF isoliert werden. Einen weiteren Vorteil bietet der höhere Anteil an organischem Lösungsmittel in der 5:1-Mischung von Methanol und Wasser, in dem auch die unpolaren Oxime, wie das perfluorierte Oxim **71b**, vermutlich besser löslich sind. Es wurde darauf verzichtet, die Ausbeute in die Höhe zu treiben, da nicht absehbar war, ob die Reaktion am MOF mit ähnlichen Ausbeuten abläuft. So sollte eine eventuelle Optimierung der Reaktionsbedingungen direkt bei der Reaktion am MOF erfolgen.

Da die Nitriloxid-Click-Reaktionen am Modell-Alkin **72** mit den vier verschiedenen Nitriloxiden **71a-d** erfolgreich waren, wurden die Reaktionsbedingungen auf PIZOF-19, PIZOF-15 und das UiO-66(Zr) mit Alkin-Funktion **UiO-48** übertragen (Schema 22, c, d, e).

Zunächst wurde die Reaktion am PIZOF-19 erprobt. Das PIZOF-19 wurde in einer Lösung des Oxims **71b** in Methanol und Wasser im Verhältnis 5:1 suspendiert und portionsweise PIFA zur Suspension gegeben. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde der Feststoff abfiltriert, mit der 5:1 Methanol-Wasser-Mischung gewaschen und durch eine Soxhlet-Extraktion mit THF gereinigt. Das PXRD-Spektrum des erhaltenen Materials zeigt eine hohe Kristallinität (Abbildung 25) und aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 26) des aufgelösten PIZOFs wurde ein Umsatz von 99% berechnet. Als Indikator für die erfolgreiche Click-Reaktion wird die Verschiebung des Signals der Methylenprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4.90 zu 5.52 ppm und das Vorhandensein

des Signals des Isoxazol-Protons bei 7.06 angesehen. Die Lage dieser Signale stimmt nicht vollständig mit der Lage der Signale der Modell-Verbindung **73b** überein, doch das wird auf das unterschiedliche Substitutionsmuster des Benzolrings zurückgeführt. Das **PIZOF-75b** ist noch mit 4 mol% des Oxims **71b** verunreinigt, welches sich vermutlich durch längere Soxhlet-Extraktion entfernen ließe. Auch die Nitriloxid-Click-Reaktion mit dem Pyridin-funktionalisierten Oxim **71d** war erfolgreich. Die Reaktion verlief quantitativ und das PXRD-Spektrum des **PIZOF-75d** zeigt, dass das Material kristallin ist (Abbildung 25).

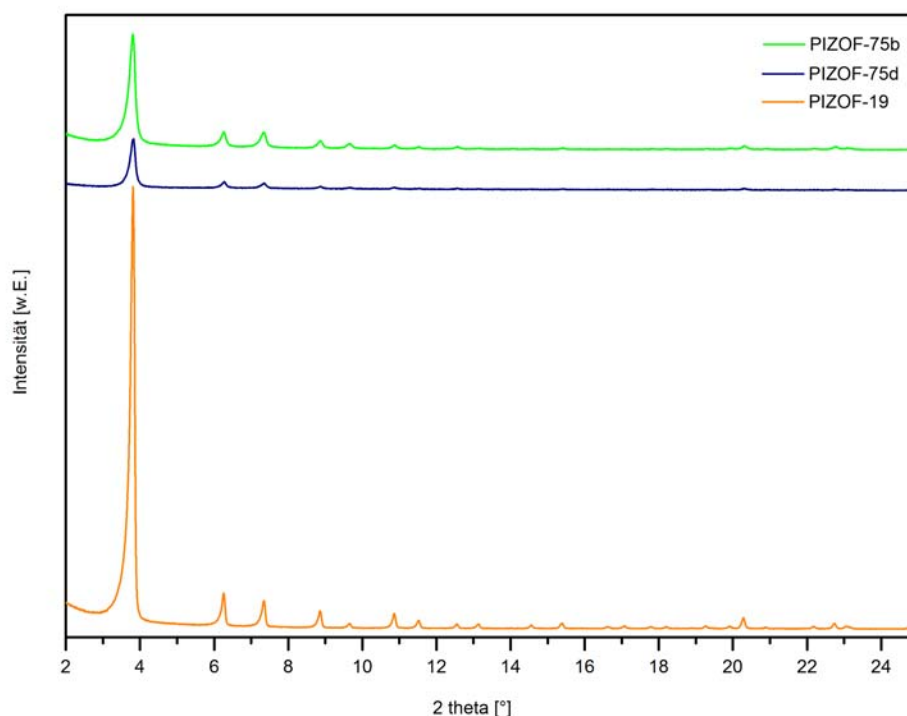
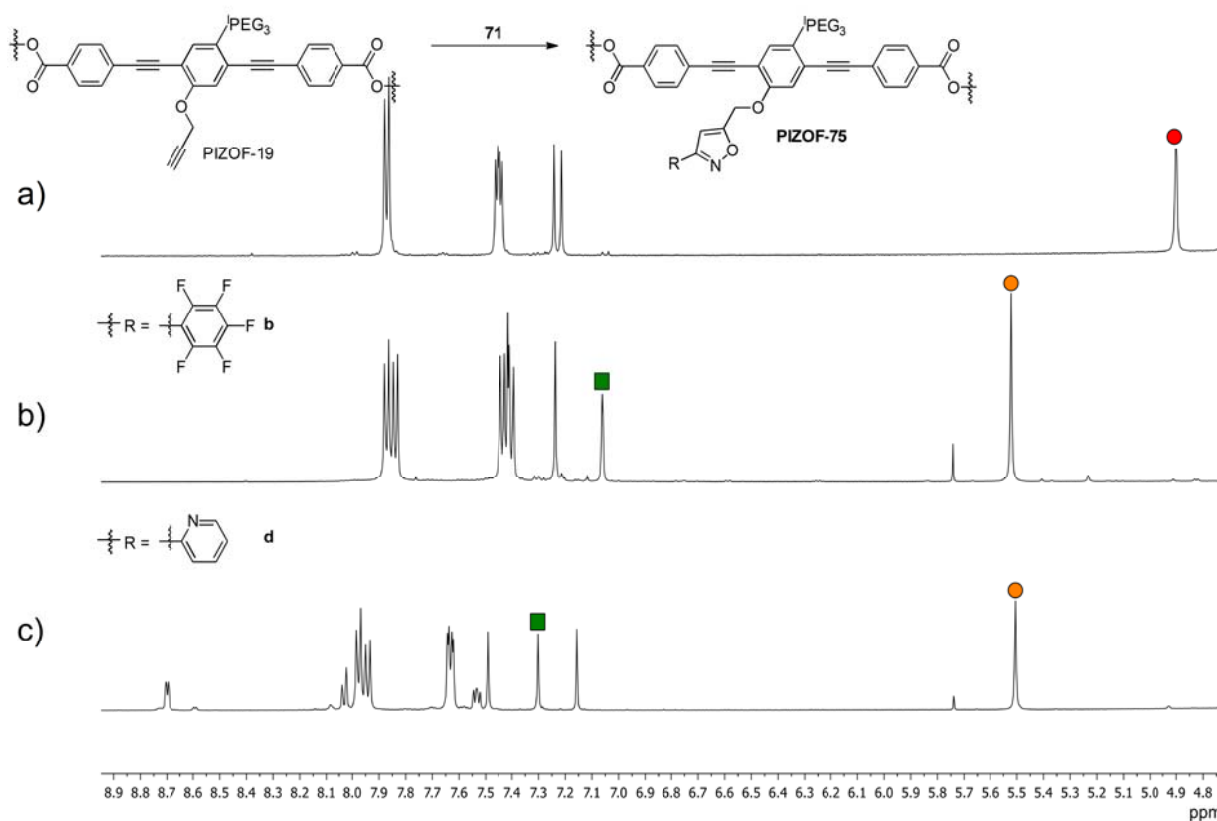


Abbildung 25: PXRD-Spektren des PIZOF-19 nach Nitriloxid-Click-Reaktionen. Das PIZOF-19 (orange) wurde mit dem Nitriloxid des fluorierten Oxims **71b** mit einem Umsatz von 99% zum geklickten Produkt **PIZOF-75b** (grün) umgesetzt. Auch die Reaktion mit dem Nitriloxid des Pyridin-funktionalisierten Oxim **71d** führte zu kristallinem Produkt **PIZOF-75d** (blau) mit einem Umsatz von 97%.

Experimente von T. von Zons haben gezeigt, dass auch die Nitriloxid-Click-Reaktion mit dem aus dem Toly-Oxim **71a** generierten Nitriloxid mit einem Umsatz von 86% gelang.

[161]



**Abbildung 26:** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, 25 °C) der aufgelösten PIZOFs, (a) PIZOF-19, (b) **PIZOF-75b** sowie (c) **PIZOF-75d**, welche durch Nitriloxid-Click-Reaktionen mit dem fluorierten Oxim **71b** und dem Pyridyl-Oxim **71d** entstanden. Die Signale der Methylenprotonen sind mit einem roten/orangen Punkt und die Signale der Isoxazol-Protonen durch ein grünes Quadrat gekennzeichnet.

Die Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-19 mit nur einer Alkin-funktionalisierten Seitenkette gelang. So wurde versucht, auch das PIZOF-15 mit zwei Alkin-funktionalisierten Seitenketten mit Nitriloxiden zur Reaktion zu bringen. Das PIZOF-15 wurde mit dem Oxim **71a** in Gegenwart von PIFA umgesetzt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials sind für die Methylenprotonen des PIZOF-15-Linkers ein Singulett bei 4.95 ppm zu sehen (Abbildung 28, c). Die Nitriloxid-Click-Reaktion war unvollständig und auch die Bildung von Nebenprodukten wurde festgestellt. Neben den Signalen des PIZOF-15-Linkers sind weitere Signal-Sätze im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu sehen. Das Singulett bei 5.47 ppm wird den Methylenprotonen des beidseitig geklickten Linkers **76a** zugeordnet. Des Weiteren sind in diesem Bereich des Spektrums zwei Singulett gleicher Intensität bei 5.25 und 5.45 ppm zu sehen, die den Methylenprotonen des einseitig geklickten Linkers **77a** zugeordnet werden (Schema 22). Bei 5.46 ppm ist

ebenfalls ein Singulett zu sehen, welches nicht zugeordnet werden kann. Die Zuordnung der aromatischen Signale ist nicht möglich. Ein PXRD-Spektrum zeigt die für PIZOF-15 typischen Signale.

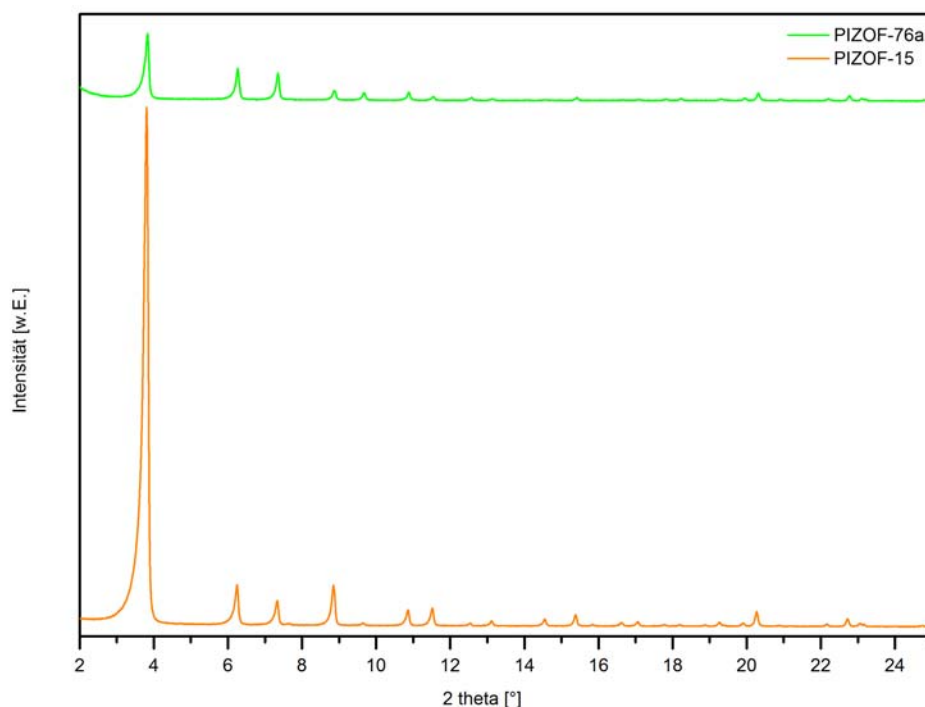


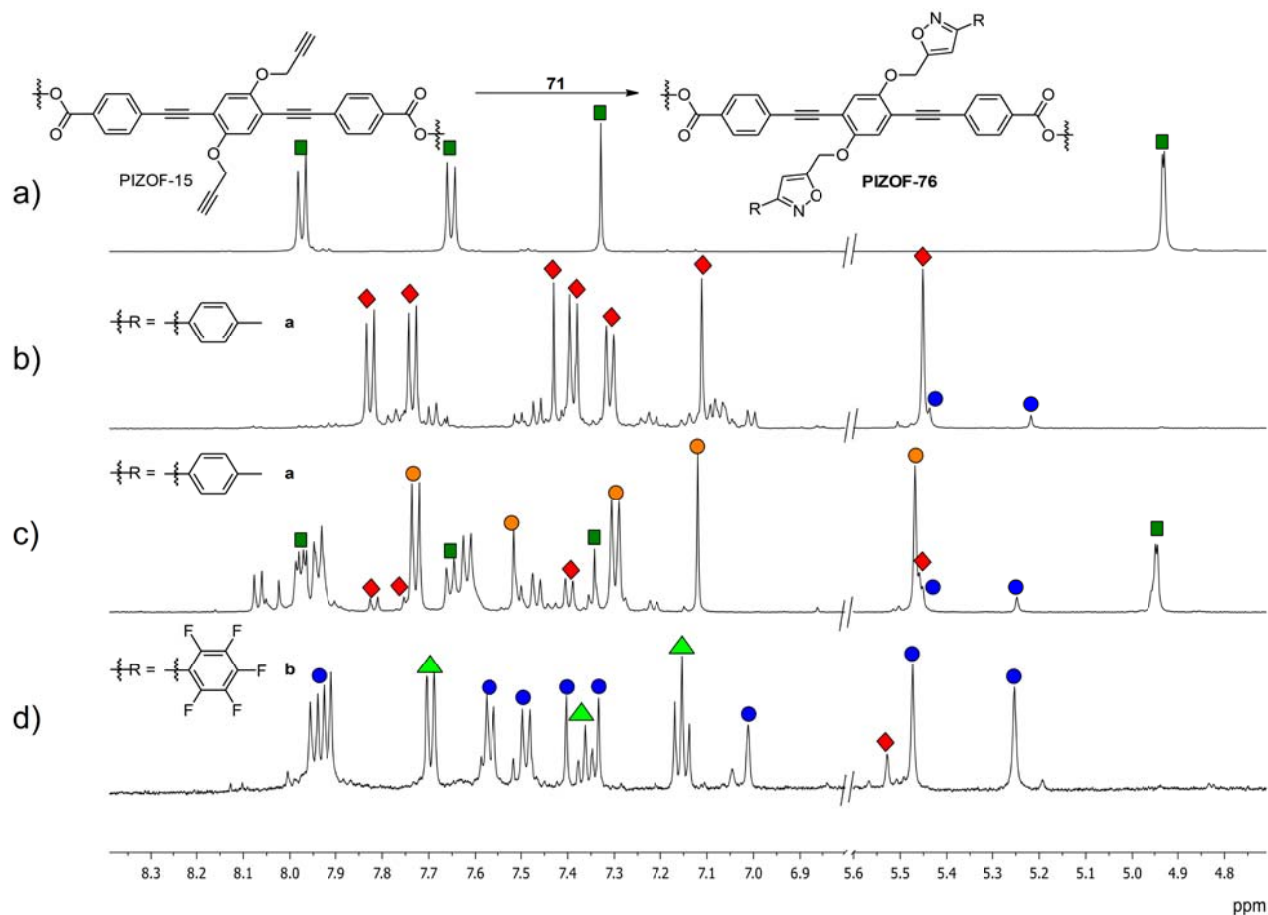
Abbildung 27: PXRD-Spektren des PIZOF-15 (orange) und des geklickten Produktes **PIZOF-76a** (grün) nach erfolgter Reaktion mit dem Nitriloxid des Tolyloxims **71a**.

Eine von T. Preuße<sup>[160]</sup> durchgeführte Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-15 mit Oxim **71a** und mit Chloramin T als Oxidationsmittel hatte zu einem Umsatz von 80% geführt. Daher wurde analog zu diesem Experiment das PIZOF-15 mit dem Oxim **71a** unter Verwendung von Chloramin T umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffs wurde dieser durch eine Soxhlet-Extraktion mit THF aufgereinigt, wodurch auch eventuell enthaltenes Toluolsulfonsäureamid entfernt wurde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials der Reaktion mit dem Toly-substituierten Oxim **71a** ist das Singulett der Methylenprotonen des PIZOF-15 bei 4.95 ppm nicht mehr zu sehen (Abbildung 28, b). Neben dem Signal der Methylenprotonen des **PIZOF-76a** bei 5.47 ppm sind Singuletts gleicher Intensität bei 5.25 und 5.45 ppm zu sehen, die den Methylenprotonen des einseitig geklickten Linkers **77a** zugeordnet werden, dessen weitere Signale aufgrund ihrer geringen Intensität und der Überlappung mit den

Signalen des Linkers **76a** nicht eindeutig zugeordnet werden können. Der Anteil des einseitig geklickten Linkers **77a** betrug 11 mol%. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind die Signale des Linkers **76a** als AA'XX'-Spinsystem bei 7.73 und 7.31 ppm zu sehen. Das Singulett bei 7.11 ppm wird den aromatischen Protonen der mittleren Phenylen-Einheit zugeordnet. Die Isoxazol-Einheit kann durch das Singulett bei 7.43 ppm identifiziert werden, das AA'XX'-Spinsystem des TolyI-Segments befindet sich bei 7.83 und 7.39 ppm. Die Zuordnung der Signale des TolyI-Segments erfolgte auf Basis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Modell-Verbindung **73a**. Das PXRD-Spektrum zeigt die Reflexe der Elementarzelle des PIZOFs (Abbildung 27). Es wurden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des aufgelösten Materials der Reaktion mit PIFA und mit Chloramin T miteinander verglichen. Zunächst fiel auf, dass im Spektrum des Materials, welches durch Reaktion mit PIFA entstand, ein zusätzliches Signal für eine Methylengruppe bei 5.46 ppm vorhanden ist. Des Weiteren stimmt im Spektrum des durch Reaktion mit PIFA erhaltenen Materials die Lage der Signale des Isoxazol-Protons und der aromatischen Protonen des TolyI-Segments nicht mit der Lage der gleichen Signale im Spektrum des mit Chloramin T erzeugten Materials überein. Es liegt die Vermutung nahe, dass es zur Bildung des regioisomeren disubstituierten 3,4-Isoxazols anstelle des disubstituierten 3,5-Isoxazols kommt, was im Spektrum hauptsächlich Einfluss auf die Lage der Signale nehmen sollte, die tatsächlich bei veränderter Verschiebung vorliegen. Möglicherweise erlaubt ein NOESY-Spektrum des mit Chloramin T erzeugten Materials eine Entscheidung, um welches Isoxazol es sich handelt.

Die Nitriloxid-Click-Reaktion mit dem fluorierten Oxim **71b** unter Oxidation mit PIFA war unvollständig. Das erhaltene Material bestand aus 21 mol% des Linkers des PIZOF-15, 70 mol% des einseitig geklickten Linkers **77b** und 9 mol% des gewünschten beidseitig geklickten Linkers **76b**. Um die Reaktion zum beidseitig geklickten Produkt **76b** zu vervollständigen, wurde das erhaltene Material erneut mit dem Oxim **71b** und PIFA umgesetzt. Nach weiteren drei Tagen Reaktionszeit war der Umsatz höher, jedoch bestand das Material noch immer aus 90 mol% des einseitig geklickten Linkers **77b** und nur 10 mol% des beidseitig geklickten Linkers **76b** (Abbildung 28, d), wobei neben den Linkern auch noch Iodbenzol, das Abbauprodukt des PIFAs, enthalten war, da das Material nicht ausreichte, um es durch Soxhlet-Extraktion aufzureinigen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aufgelösten Materials ist das Signal der Methylenprotonen des PIZOF-

15-Linkers nicht mehr vorhanden und stattdessen sind die beiden Singulets bei 5.47 und 5.25 ppm des Linkers **77b** zu sehen. Die Methylenprotonen des beidseitig geklickten Linkers **76b** verursachen ein Signal bei einer Verschiebung von 5.53 ppm.



**Abbildung 28:** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, 25 °C) des (a) aufgelösten zweifach Alkin-funktionalisierten PIZOF-15 und der aufgelösten Nitriloxid-geklickten (b) **PIZOF-76a** (durch Oxidation mit Chloramin T), (c) **PIZOF-76a** (durch Oxidation mit PIFA) und (d) **PIZOF-76b** (durch Oxidation mit PIFA). Die Signale, die mit einem grünen Quadrat gekennzeichnet sind, werden dem Alkin-funktionalisierten PIZOF-15-Linker zugeordnet. Die Signale, welche mit einer roten Raute gekennzeichnet sind, werden dem Linker **76a** zugeordnet. Die mit blauen Punkten markierten Signale werden der einseitig geklickten Verbindung **77** zugeordnet. Eine Zuordnung der Signale zu den aromatischen Protonen des Linkers war teilweise möglich. Das Signal, welches den Protonen des Produkts mit dem Isoxazol-Isomer **78** zugeordnet wird, ist mit orangenen Punkten gekennzeichnet. Im Spektrum d) sind die Signale des Iodbenzols, dem Abbauprodukt von Chloramin T, mit einem grünen Dreieck gekennzeichnet.

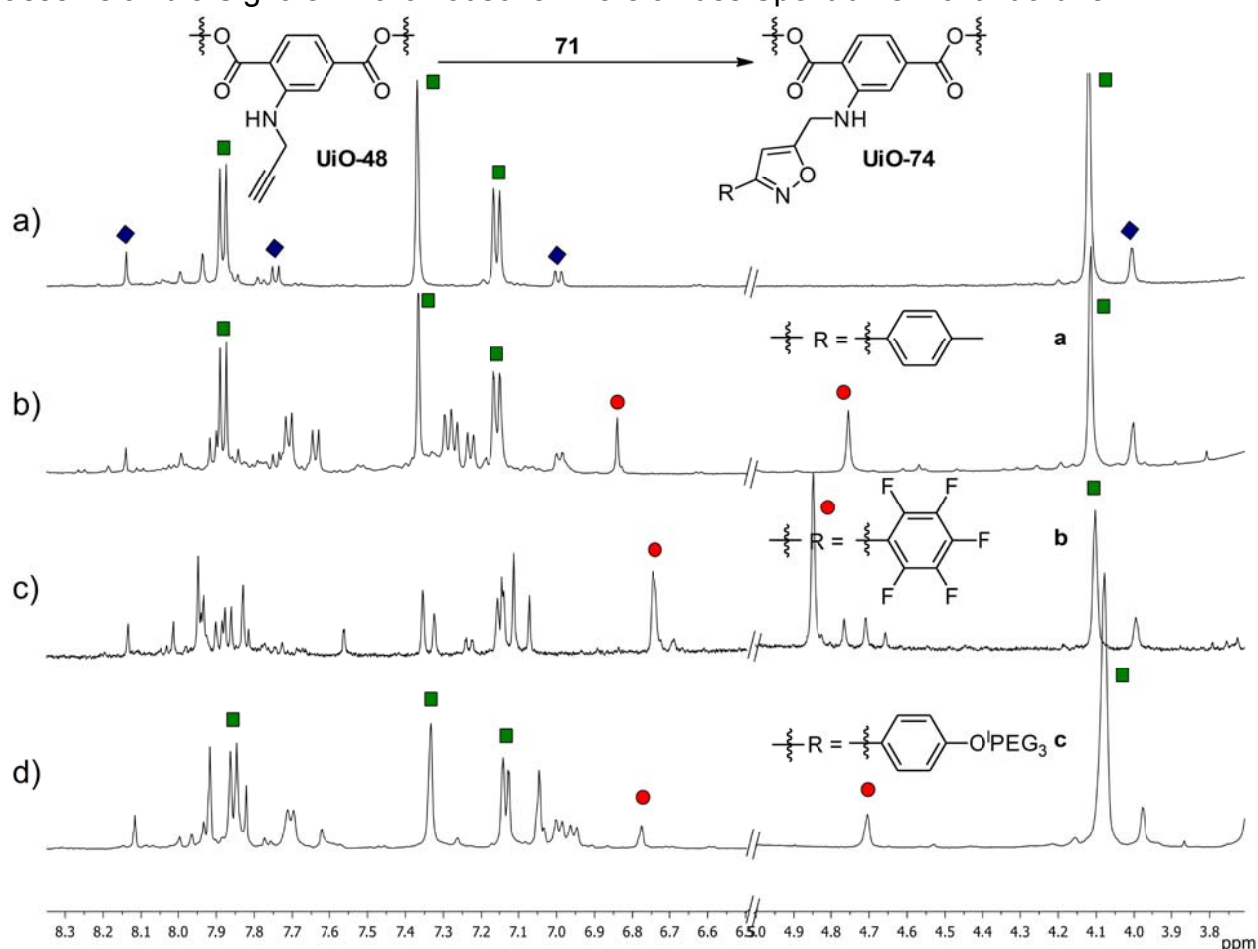
Warum es beim Einsatz des fluorierten Oxims **71b** hauptsächlich zur Bildung des einseitig geklickten Linkers **77b** kommt, ist fraglich. Dass bei der Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-19 mit dem fluorierten Oxims **71b** ein fast vollständiger Umsatz



erreicht wurde, ist möglicherweise auf die hydrophilen PEG-Seitenketten am Linker zurückzuführen, die zu einer polaren, hydrophilen Umgebung im MOF führen, die das Eindringen der polaren Nitriloxide, bzw. der Oxime und des PIFAs, vereinfachen dürfte. Ist die einseitige Nitriloxid-Click-Reaktion am **PIZOF-76** erst einmal erfolgt, so liegt das sehr hydrophobe **PIZOF-77b** vor, welches vermutlich zu hydrophob ist, dass weiteres PIFA in die Poren eindringen kann, um das ebenfalls recht unpolare in den Poren vorhandene fluoridierte Oxim **71b** zu oxidieren. Auch außerhalb des PIZOFs bereits entstandenes Nitriloxid dürfte zu polar sein, um durch die unpolare Umgebung in das Innere des PIZOFs vorzudringen.

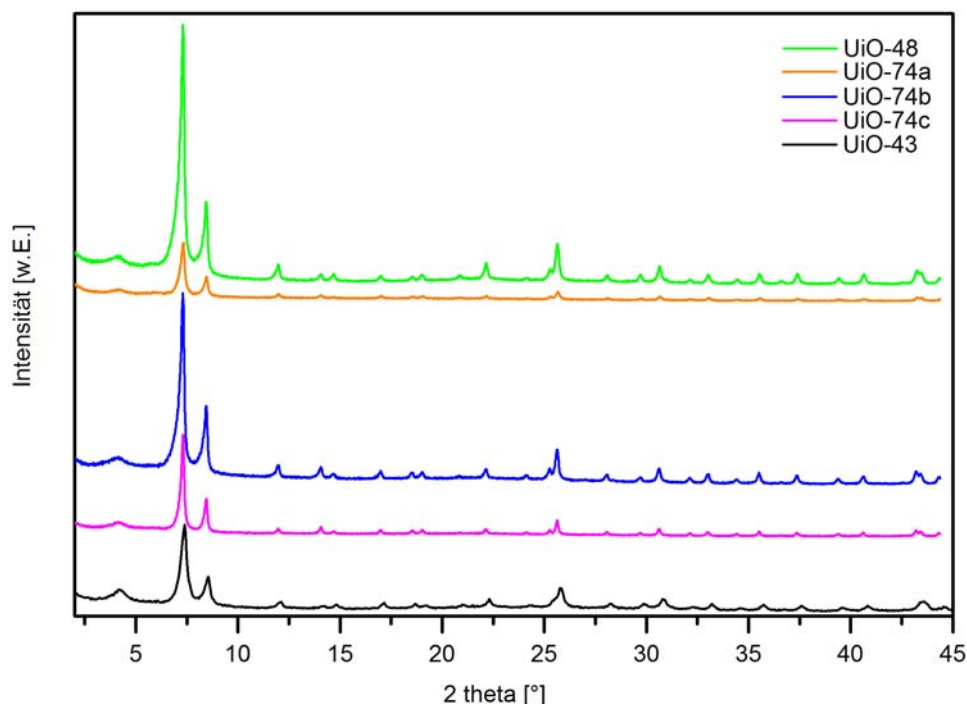
Zusätzlich zu den Nitriloxid-Click-Reaktionen am PIZOF wurde die Reaktion am **UiO-48** erprobt. Das **UiO-48** wurde in einer Lösung des Oxims **71a** suspendiert, zu der PIFA gegeben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden wurde der Feststoff durch Filtration isoliert und mit der eingesetzten Lösungsmittel-Mischung gewaschen, um restliches Oxim, Nitriloxid, Iodbenzol und PIFA zu entfernen. Das PXRD-Spektrum des Materials (Abbildung 30) zeigt, dass die Kristallinität des UiOs während der Reaktion erhalten blieb. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgelösten Materials sind Signale zu sehen, die dem Click-Produkt, **UiO-74a**, zugeordnet werden können (Abbildung 29, c). Das Singulett bei 6.84 ppm wird dem Proton des Isoxazol-Rings zugeordnet. Das Signal der Methylenprotonen ist bei 4.75 ppm zu sehen. Das AA'XX'-Spinsystem des Toly-Substituenten ist bei 7.71 und 7.27 ppm, die Methylprotonen bei 2.32 ppm und die Signale der aromatischen Protonen des Linkers bei 7.64, 7.30 und 7.23 ppm zu sehen. Da der Umsatz nur 22% betrug, sind zusätzlich die Signale des Edukts, des Alkin-funktionalisierten **UiO-48**, zu sehen. Es sind weitere Signale zu sehen, die vermutlich auf das Produkt der Click-Reaktion des zweifach alkylierten UiOs zurückzuführen sind. Ein Hinweis darauf gibt das Signal des Isoxazol-Rings, das eine kleine Schulter besitzt. Auch die Nitriloxid-Click-Reaktion des Alkin-funktionalisierten **UiO-48** mit dem fluoridierten Nitriloxid, ausgehend von **71b**, war mit einem Umsatz von 48% erfolgreich. Das Signal des Isoxazol-Protons im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 29, b) ist bei 6.73 ppm zu sehen. Es sind jedoch neben dem Singulett der Methylenprotonen bei 4.85 ppm drei weitere Singuletts bei 4.77, 4.71 und 4.66 ppm zu sehen, die vermutlich auf Isomerenbildung bei der Nitriloxid-Click-Reaktion und auf die Click-Reaktion an dem zweifach propargylierten Linker zurückzuführen sind. Aufgrund dieser Nebenprodukte

lassen sich die Signale im aromatischen Bereich des Spektrums nicht zuordnen.



**Abbildung 29:** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, rt) des aufgelösten Alkin-funktionalisierten **UiO-48** (a) und der Nitriloxid-gclickten **UiO-74b** (b), **UiO-74a** (c) und **UiO-74c** (d). Die Signale, die mit einem grünen Quadrat gekennzeichnet sind, gehören zum Alkin-funktionalisierten Linker **48**. Die zum Dialkylierungsprodukt gehörigen Signale sind mit blauen Rauten versehen. Die Signale, welche mit einem roten Punkt gekennzeichnet sind, werden dem Proton des Isoxazol-Rings (links) und den Methylenprotonen (rechts) des Linkers **74** zugeordnet. Eine Zuordnung der Signale der aromatischen Protonen des Linkers ist nur teilweise möglich.

Das PXRD-Spektrum des Materials zeigt eine hohe Kristallinität an (Abbildung 30). Die Nitriloxid-Click-Reaktion mit dem PEG-funktionalisierten Oxim **71c** führte zu kristallinem Material (Abbildung 30), jedoch mit einem Umsatz von nur 10% (Abbildung 29, d). Auffällig ist, dass die Nebenprodukt-Bildung hauptsächlich bei der Reaktion mit dem fluorierten Oxim **71b** auftritt. Eine Erklärung für dieses Phänomen gibt es nicht. Auch hier könnte der starke hydrophobe Charakter der fluorierten Verbindung für die unvollständige Reaktion und die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich gemacht werden.



**Abbildung 30:** PXR-D-Spektren der UiO-66-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) (schwarz) nach Funktionalisierung durch Alkylierung und Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktion. In grün dargestellt ist das PXR-D-Spektrum des Alkin-funktionalisierten **UiO-48**, welches in einer Nitriloxid-Click-Reaktion mit den Oximen **71a-c** zu den geklickten UiOs **UiO-74a** (orange), **UiO-74b** (blau) und **UiO-74c** (magenta) umgesetzt werden sollte. Die Umsätze der geklickten Linker **74a-c** im UiO variieren von 10-48%.

Es stellt sich die Frage, warum die Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-19 fast quantitativ ablief und beim Alkin-funktionalisierten **UiO-48** nur geringe Umsätze erreicht wurden. Zum einen kann die Größe der Fenster der MOF-Poren eine Rolle spielen. Die Fenstergröße des UiO-66 von 6 Å ist signifikant kleiner als die der PIZOFs mit 14-19 Å. Durch die Berechnung der Projektionsdurchmesser der Oxime kann abgeschätzt werden, welches der Oxime in das MOF eindringen kann (Tabelle 9). Die Berechnungen, die mit dem Programm *Marvin 6.1.0*, 2013, ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>) durchgeführt wurden, gehen von der molekularen Konformation mit der geringsten Energie aus, welche auf Basis der van der Waals-Radien der Atome bestimmt wurde.

**Tabelle 9:** Berechnete Projektionsdurchmesser der verwendeten Oxime **71a-d**. Zum Vergleich: das UiO-

66 besitzt eine Fenstergröße von 6 Å und das PIZOF eine von 14-19 Å.

Oxim	Projektionsdurchmesser [Å]
<b>71a</b>	6.6 - 11.4
<b>71b</b>	7.8 – 10.8
<b>71c</b>	7.4 – 17.4
<b>71d</b>	6.8 – 10.0

Bei Betrachtung der in Tabelle 9 dargestellten Projektionsdurchmesser fällt auf, dass die Fensteröffnungen der Poren des UiO-66 theoretisch zu klein für alle verwendeten Oxime **71a-d** sind. Lediglich das Toly-Oxim **71a** könnte aufgrund der konformativen Flexibilität eventuell in das Innere des UiO-66 eindringen. Bei den Reaktionen mit den anderen Oximen werden daher vermutlich die Oberflächen-nahen Bereiche bevorzugt funktionalisiert, da diese durch die Click-Reaktion mit den Nitriloxiden nach und nach ausgefüllt werden und so das weitere Eindringen der Reagenzien in das Innere des UiOs erschweren oder völlig verhindern. Das PIZOF kann mit seinen großen Fensteröffnungen jedes der Oxime **71a-d** aufnehmen. So dürfte die Größe der Fensteröffnungen hauptsächlich für die Unterschiede in den Umsätzen der Nitriloxid-Click-Reaktion am **UiO-48** und am PIZOF-75 verantwortlich sein.

Ein weiterer Unterschied ist jedoch, dass bei den PIZOF-Linkern die Propargyl-Gruppe über einen Sauerstoff an das aromatische System gebunden ist, beim UiO-66 hingegen über eine Amin-Funktion. Es besteht die Vermutung, dass die Amin-Funktion eine Reaktion mit dem Nitriloxid eingehen kann und es so zur Bildung von Nebenprodukten kommt, was jedoch noch nicht weiter untersucht wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Nitriloxid-Click-Reaktion der unterschiedlich funktionalisierten Nitriloxide **71a-d** mit dem Modell-Alkin **72** in allen Fällen erfolgreich war. Der mit einer <sup>1</sup>PEG<sub>3</sub>-Funktion und einer Alkin-Funktion funktionalisierte PIZOF-19 konnte mit den Oximen **71b** und **d** zu den PIZOFs **PIZOF-75b** und **d** unter Oxidation mit PIFA umgesetzt werden. Am PIZOF-15 war die Nitriloxid-Click-Reaktion mit den Nitriloxiden aus den Oximen **71a-c** unvollständig. Es wurde bei der Verwendung des fluorierten Oxims **71b** hauptsächlich das einseitig geklickte Produkt **PIZOF-77b** erhalten. Bei den Reaktionen mit dem Oxim **71a** unter Oxidation mit Chloramin T scheint ein anderes Isoxazol-Isomer zu entstehen, als bei der Oxidation mit PIFA. Die Nitriloxid-Click-Reaktion am **UiO-48** verläuft mit einem geringen Umsatz,

## Nitriloxid-Click-Reaktion

---

vermutlich da die Fensteröffnungen des UiO-66 vergleichsweise klein sind und die Oxime nicht vollständig in das MOF eindringen können, sondern hauptsächlich mit den Alkin-Funktionen in Oberflächennähe reagieren.

## 5. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren, um deren Fähigkeit zur Selbstorganisation in Lösung zu untersuchen. Dazu wurde eine der Alkin-Gruppen verschieden langer Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPPEs) in einer Kupfer-katalysierten Alkin-Azid-Click-Reaktion mit einem Azid-funktionalisierten Baustein umgesetzt, der eine Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) initiieren kann. Ausgehend von diesen stäbchenförmigen Initiatoren wurden Styrol und funktionalisierte Styrole polymerisiert und so Rod-Coil-Blockcopolymere dargestellt. Eine Auswahl dieser Rod-Coil-Blockcopolymere wurde zu Coil-Rod-Coil-Blockcopolymeren mit OPPE-Längen von 3.3 und 7.6 nm und Coil-Längen von 30 bis 110 Wiederholungseinheiten dimerisiert. Aufgrund der unvollständigen Dimerisierung mussten die Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere durch präparative Größenausschlusschromatographie isoliert werden. Neutronenstreu-Experimente zeigten, dass diese Moleküle keine selbstorganisierten Strukturen in Lösung ausbilden. Offensichtlich ist der Flexibilitätsunterschied der Rod- und Coil-Segmente alleine nicht ausreichend, um eine Selbstorganisation zu induzieren. Um zusätzlich einen Kontrast in der Polarität zu erzeugen, wurden zwei Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere basierend auf einem beidseitig mit Polyethylenglycol veresterten 2,5-disubstituierten 1,4-Di-(4-carboxyphenylethynyl)benzol synthetisiert, die jedoch in den verwendeten Lösungsmitteln auch keine Selbstorganisation zeigten.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit Reaktionen an metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs). MOFs sind sehr porös, besitzen aber keine filmbildenden Eigenschaften, die es ermöglichen würden, einen dünnen MOF-Film auf Oberflächen aufzubringen. So war das Ziel durch das Anbringen von Polymerisationsinitiatoren und anschließende Polymerisation haarige MOFs darzustellen, die unter Erhaltung ihrer hohen Porosität einen Film bilden können. Dazu wurden die Amino-funktionalisierten MOFs MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> und UiO-66-NH<sub>2</sub> mit Polymerisationsinitiatoren funktionalisiert. Für das Anbringen eines NMP-Initiators wurde die Amino-Gruppe beider MOFs zunächst mit Propargylbromid mit Umsätzen von 63% im MIL und 100% im UiO alkyliert. Nach der Alkylierung erfolgte eine Kupfer-katalysierte Click-Reaktion mit einem Azid-funktionalisierten NMP-Initiator. Der Umsatz der Click-Reaktion am Alkin-funktionalisierten MIL betrug 25%, der Umsatz am Alkin-funktionalisierten UiO,

## Zusammenfassung

---

vermutlich aufgrund dessen geringerer Porengröße, nur 10%. Beide MOFs waren grün gefärbt, was auf die Anwesenheit von Kupfer schließen lässt. Ausgehend von diesen Initiator-funktionalisierten MOFs wurde Styrol polymerisiert. Dabei fiel auf, dass der größte Teil des erhaltenen Polymers durch die Autopolymerisation von Styrol entstand. Ein sehr geringer Teil des Polymers liegt vermutlich kovalent an das MOF gebunden vor. Des Weiteren wurde eine S-Benzyl-N,N-diethylthiocarbamat-Gruppe als Photoiniferter an das MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> mit einem Umsatz von 25% angebracht. Ausgehend von diesem Iniferter-funktionalisierten MIL wurde Styrol polymerisiert. Auch wurde hiermit versucht Methylmethacrylat (MMA) zu polymerisieren, was jedoch nicht gelang. Es konnte aber gezeigt werden, dass MMA in Gegenwart des MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> ausgehend von Azoisobuttersäurenitril (AIBN) polymerisiert werden kann, was bedeutet, dass das MIL die Polymerisation nicht vollständig inhibiert.

Die Synthese eines Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)-Initiator-funktionalisierten Linkers eines Zirkonium-basierten interpenetrierten metallorganischen Netzwerks (PIZOFs) erfolgte ausgehend von einem Methoxy- und 3-Hydroxypropyloxy-funktionalisierten 1,4-Diiodbenzol, welches mit 4-Ethynylbenzoesäuremethylester umgesetzt wurde. Die Hydroxy-Gruppe des resultierenden Diesters wurde mit 2-Bromisobuttersäurebromid verestert und ausgehend von diesem ATRP-Initiator Styrol polymerisiert. Ein PIZOF wurde aus diesem Linker nicht synthetisiert.

Die Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Click-Reaktion im MOF wurde bereits zum Anbringen eines Initiators genutzt, bringt aber das Problem mit sich, dass die Kupfer-Salze nach der Reaktion nicht mehr vollständig entfernt werden können, so dass angestrebt wurde, eine Kupfer-freie Alternative zu etablieren. Die Kupfer-freie Nitriloxid-Click-Reaktion von Nitriloxiden und Alkinen wurde an 1-Methoxy-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol als Modell-Alkin mit vier unterschiedlich substituierten Nitriloxiden erprobt. Die Reaktionsbedingungen - PIFA in einem Methanol-Wasser-Gemisch im Verhältnis 5:1 - wurden auf einen PIZOF mit einer kurzen Polyethylenglycol- und einer Propargyloxy-Gruppe am Linker (PIZOF-19), einen PIZOF mit zwei Propargyloxy-Gruppen am Linker (PIZOF-15) und das propargylierte UiO-66-NH<sub>2</sub> übertragen. Die Reaktion am PIZOF-19 wurde mit Pentafluorbenzonitriloxid und 2-Pyridincarbonitriloxid mit Umsätzen von 99 und 97% durchgeführt. Bei der Nitriloxid-Click-Reaktion am PIZOF-15 war der Umsatz mit den Nitriloxiden der Oxime Pentafluorbenzaldoxim, 4-Methylbenzaldoxim und

Triethylenglycol-funktionalisiertem Benzaldoxim unvollständig und es kam zur Bildung von Nebenprodukten, bei denen es sich um den einseitig gedickten Linker und vermutlich um das disubstituierte 3,4-Isoxazol anstelle des disubstituierten 3,5-Isoxazols handelt. Auch die Reaktionen der Nitriloxide mit dem propargylierten UiO-66-NH<sub>2</sub> sind unvollständig, vermutlich weil die Reagenzien zu groß sind, um in die Poren eindringen zu können.

Neben der postsynthetischen Modifikation am MOF kann auch der Liganden-Austausch als Methode verwendet werden, um funktionalisierte MOFs darzustellen. Ein Ziel, welches durch Liganden-Austausch erreicht werden sollte, war die Synthese des unsubstituierten MIL-101(Al), welches aus Terephthalsäure und Aluminiumchlorid nicht synthetisiert werden kann. MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> wurde mit Terephthalsäure bei 50, 100 und 125 °C zur Reaktion gebracht, jedoch wurde kein kristallines Material erhalten. Der Liganden-Austausch mit 2-Acetamidoterephthalsäure bei 50 °C hingegen war mit einem Umsatz von 11% erfolgreich. Auch die Umsetzung des MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> mit 2-(2-Brom-2-methylpropanamido)terephthalsäure bei 50 °C führte zu einem MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> mit 11% 2-(2-Brom-2-methylpropanamido)terephthalsäure als Linker und bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C entstand ein MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> mit 25% Methacrylamidoterephthalsäure als Linker. So ist wahrscheinlich die Anwesenheit einer Amid-Funktion an der auszutauschenden Terephthalsäure für einen erfolgreichen Liganden-Austausch verantwortlich. Der Liganden-Austausch am MIL-101(Cr) mit 2-Aminoterephthalsäure sowie 2-Bromterephthalsäure erfolgte mit einem Umsatz von 15 bzw. 16%. Ob es beim Liganden-Austausch zur Bildung von Kern-Schale-MOFs kommt, konnte nicht geklärt werden.



### 6. Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Coil-Rod-Coil-Blockcopolymere zeigen keine Mikrophasenseparation. Möglicherweise gelänge es eine Selbstorganisation zu induzieren, indem der chemische Kontrast im Rod- und im Coil-Segment erhöht wird, was beispielsweise durch die Verwendung von fluorierten Seitenketten der Rod-Segmente oder den Einsatz von Coil-Segmenten aus Poly-*N*-Isopropylacrylamid erreicht werden kann. Des Weiteren wäre es für die Untersuchungen der Selbstorganisation in Lösung notwendig, verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittel-Mischungen unterschiedlicher Polarität zu testen, in denen die Rod- bzw. Coil-Segmente unterschiedlich gut solvatisiert sind. Wenn es gelingt, sich selbst organisierende Blockcopolymere zu erhalten, eröffnet sich die Möglichkeit, in den Coil-Segmenten beispielsweise elektrisch leitfähige Nanopartikel einzulagern und die Polymer-Nanopartikel-Komposite anschließend auf eine Oberfläche aufzubringen. Durch die selbstorganisierten Strukturen des Blockcopolymers sollten die Nanopartikel dann in einem definierten Muster auf der Oberfläche zu finden und für elektronische Anwendungen einsetzbar sein.

Auf dem Weg zu haarigen MOFs, die als Film auf eine poröse Oberfläche aufgebracht werden und anschließend auf ihre Fähigkeiten als Speicherort für Gase, als Katalysator oder Reaktionsreaktor hin untersucht werden sollen, wurden einige Hinweise darauf gefunden, dass es möglich ist, Polystyrol in einem grafting-from-Prozess ausgehend von den Linkern des MOFs zu synthetisieren. Des Weiteren war die radikalische Polymerisation von MMA ausgehend von AIBN in Anwesenheit eines MILs erfolgreich, so dass die kovalente Anbindung von AIBN an ein MOF und eine anschließende unkontrollierte radikalische Polymerisation die Synthese eines haarigen MOFs ermöglichen könnte. Problematisch bei der Verwendung der radikalischen Polymerisation ist, dass die MOFs offensichtlich retardierend auf den Polymerisationsprozess wirken. So sollten weitere Experimente durchgeführt werden, beispielsweise Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (EPR), die Aufschluss darüber geben, was mit den Radikalen bei der Iniferter-basierten Polymerisation oder bei der NMP im MOF geschieht. Möglicherweise gelänge es mit einer ringöffnenden Polymerisation, als Alternative zur radikalischen Polymerisation, haarige MOFs darzustellen. Zudem wäre es wünschenswert, wenn die Polymere nur auf der

Oberfläche von MOF-Einkristallen entstehen würden, da in diesem Fall die inneren Poren des MOFs für Reaktionen oder zur Speicherung von Gasen frei blieben.

Die Untersuchungen, ob beim Liganden-Austausch Kern-Schale-MOFs entstehen, konnten nicht durchgeführt werden, da es nicht gelang das MIL-101(Al), welches dafür neben MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> eingesetzt werden sollte, durch Liganden-Austausch zu synthetisieren. Statt des MIL-101(Al) könnte das MIL-101(Cr), von dem auch das Amino-funktionalisierte Derivat MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub> bekannt ist, für diese Untersuchungen eingesetzt werden. Am MIL-101(Cr) wurde der Liganden-Austausch mit 2-Aminoterephthalsäure und 2-Bromterephthalsäure durchgeführt, was hoffen lässt, dass auch weitere unterschiedlich funktionalisierte Linker für den Austausch eingesetzt werden können. So besteht die Möglichkeit, dass durch Liganden-Austausch mit Initiator-funktionalisierten Linkern ein Kern-Schale-MIL(Cr) mit Initiator-funktionalisierten Linkern in der Schale erzeugt wird, von dem ausgehend ein haariges MIL synthetisiert werden kann.

Die Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktion soll die an MOFs häufig angewendete Kupfer-katalysierte Alkin-Azid-Click-Reaktion ersetzen, da das dabei in den MOFs verbleibende Kupfer cytotoxisch ist und daher Kupfer enthaltende MOFs beispielsweise nicht für biologische Anwendungen eingesetzt werden können. Die durchgeführten Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktionen waren sowohl am Modell-Alkin als auch an PIZOF-19 sehr erfolgreich und so ist es erstrebenswert, daran weiter zu arbeiten. Unmittelbar zur Klärung anstehende Aspekte sind der Einfluss der Verwendung von PIFA und Chloramin T auf die Isomerenbildung bei der Reaktion am MOF sowie der Einflusses der Amino-Funktion, über welche die Alkin-Gruppe am UiO-Linker angebracht ist, auf die Reaktion. Dazu soll ähnlich dem Modell-Alkin mit Etherbindung ein Modell-Alkin mit Amin-Bindung synthetisiert werden und daran die Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktion mit den unterschiedlichen Nitriloxiden getestet werden. Denkbar wäre auch der Einsatz der Nitriloxid-Alkin-Click-Reaktion zur Synthese Initiator-funktionalisierter MOFs.

## 7. Experimenteller Teil / Experimental section

### 7.1 General

#### 7.1.1 General working methods

If not mentioned otherwise, the reactions were carried out under an argon atmosphere using the Schlenk technique. Argon (Linde, Qualitätsstufe 4.6) was dried with calcium chloride.

#### 7.1.2 Solvents and reagents

If not mentioned otherwise, the solvents and reagents were used as purchased.

THF and diethylether were dried with sodium/benzophenon, dichloromethane was dried with calcium hydride. For column chromatography and extractions, the technical solvents were distilled at the rotary evaporator at 40 °C and reduced pressure. Solvents were removed at 40 °C and reduced pressure using a rotary evaporator. Traces of solvents were removed using a rotary vane pump (pressure about 0.01 bar). For SEC THF (not stabilized) in HPLC quality was used (VWR).

Commercially available chemicals: Acetic anhydride (J. T. Baker, 97 %), acetone (VWR, p.A.), 2-aminoterephthalic acid (Acros Organics, 99%), basic aluminum oxide (Merchery Nagel), 2,2-bipyridyl (Acros, 99%), [Bis-(trifluoroacetoxy)-iodo]-benzene (Acros organics, 98%), 4-bromo styrene (Merck, for synthesis), 3-bromo-1-propanol (Fluka, <85%), 2-bromoterephthalic acid (Alfa Aesar, 97%), *n*-Bu<sub>4</sub>NF (Acros Organics, 1 M in THF), butanone (Sasol solvents), chloramine T·3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, >99%), chloroform (VWR, p.A.), copper bromide (Sigma-Aldrich, 98%), copper iodide (Aldrich, 98%), DMAP (Janssen, 99%), DMF (VWR, p.A.), DMSO (VWR, p.A.), 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid·HCl (Fluorochem), EtOH (VWR, p.A.), formic acid (Merck, 98-100%), hydroxylamine hydrochloride (Fluka, >99%), 4-hydroxybenzaldehyde (Alfa Aesar, 98%), 4-hydroxy-TEMPO (Acros), isopropanol (VWR Normapur), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Carl Roth, p.A.), MeOH (VWR, p.A.), methyl iodide (Merck), methanesulfonyl chloride (for synthesis), methyl 4-methylbenzoate (Acros, 99%), N-bromosuccinimide (Merck, for synthesis), pentafluorobenzaldehyde (Aldrich, 98%), piperidine (Alfa Aesar, 99 %,

distilled from CaH<sub>2</sub>), propynol (dest.), propargyl bromide (Acros, 80 wt% in toluene), 2-pyridincarbaldoxim (Alfa Aesar, 99%), sodium borohydride (Acros, 98%), sodium azide (Merck, for synthesis), sodium carbonate (Carl Roth, p.A.), sodium chloride (VWR, Normapur), sodium diethyldithiocarbamate trihydrat (AppliChem), sodium hydrogen carbonate (Carl Roth, p.A.), sodium hydroxide (Carl Roth, anhydrous, p.A.), sodium hydride (60% in mineral oil, Merck), sodium iodide (Acros, anhydrous 99%), sodium sulfate (Merck, p.A.), styrene (Sigma-Aldrich, 99%, dest from CaH<sub>2</sub>), TEMPO (Alfa Aesar, 98+%), TIPS-acetylene (ABCR, 97%), TMS-acetylene (ABCR, 98%), toluene (VWR, Normapur), triethylamine (VWR, p.A.), trifluoroacetic acid (Solvay Fluor), 4-vinylbenzyl chloride (Sigma-Aldrich, >90%, dest from CaH<sub>2</sub>).

### Synthesized chemicals:

1,4-Dihexyl-2,5-diiodobenzene (**2**), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub><sup>[51,162]</sup> were provided by Miriam Hülsmann. The OPPE building blocks monoiodide **3**, diyne **4**<sub>1</sub>, alkynes **5**<sub>1</sub>, **6**<sub>2</sub> and **5**<sub>5</sub>, diynes **4**<sub>2</sub> and **4**<sub>5</sub> were synthesized as described.<sup>[51,52]</sup> Mn(salen)Cl and OPPE **5**<sub>3</sub> were synthesized by Ingo Heesemann.<sup>[62]</sup> The NMP-initiators **16b** and **18b** were prepared as described by Bothe *et al.*<sup>[69]</sup> with modifications. The iniferters **50** and **59** were synthesized by Christian Wölke. 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzenesulfonate (<sup>l</sup>PEG<sub>3</sub>-OTs) was provided by Thomas Preuße.<sup>[160]</sup> MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**), UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) and MIL-101(Cr) (**Cr-MIL-63**) were provided by Erika Mühlbauer (Ludwig-Maximilian-Universität München), PIZOF-15 and PIZOF-19 were provided by Jann Lippke (Leibnitz Universität Hannover).

### 7.1.3 Analytical methods

Merck silica gel (40-63  $\mu$ m) was used for column chromatography. The size of the silica gel column is given in diameter x length. If not mentioned otherwise, the compound was dissolved in the eluent and brought onto the column. If a compound was brought onto the silica gel column as an adsorbate on silica gel, the compound has been dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, silica gel had been added to this solution and then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> had been removed (40 °C, reduced pressure). The resulting fine, freely flowing powder was transferred onto the top of a silica gel column. Mostly, a slight pressure was applied during chromatography. The compositions of solvent mixtures are given in volume ratios. Thin

layer chromatography was performed with silica gel coated aluminum foils (Merck, 60 F<sub>254</sub>). The spots were detected using a UV-lamp ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ).

The NMR-spectra were recorded at the instruments *DRX 500* and *AV 500* from Bruker with a frequency of 500 MHz using the solvent as an internal standard ( $\text{CDCl}_3$ : 7.25 ppm ( $^1\text{H}$ ) and 77.0 ppm ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{DMSO-d}_6$ : 2.49 ppm ( $^1\text{H}$ ) and 39.50 ppm ( $^{13}\text{C}$ ),  $\text{D}_2\text{O}$ : 4.79 ppm ( $^1\text{H}$ )). All specified impurities like solvents or side products were determined through  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy. Signals assigned to solvents are not listed with the NMR data. Spectra of nitroxides were measured after reduction with pentafluorophenyl hydrazine. Thereby, two to four equivalents of the reducing agent were added to the product dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and the solution tube was shaken for a few minutes.

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 and 6 kV in CI mode. ESI/APCI mass spectra were recorded using an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) 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. SEC spectra were recorded at Agilent Technologies 1200 Series with PSS SDV 5  $\mu$  precolumn, PSS SDV 5  $\mu$  10000 Å, PSS SDV 5  $\mu$  1000 Å and PSS SDV 5  $\mu$  100 Å columns in row and THF (not stabilized) in HPLC (VWR) quality was used as the mobile phase with a flow rate of 1 mL per minute at 30 °C.

Irradiation were carried out in a distance of 25 cm to a 400 Hg-UV-lamp of Helios Italquartz s. r. l..

The wide angle X-ray diffraction spectra were recorded on a *STOE Stadi MP* diffractometer with  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) and Ge(111) single crystal monochromator in transition mode. The diffractometer was equipped with a *DECTRIS* solid state strip detector *MYTHEN 1K*. X-ray diffraction patterns of the samples were collected with an omega-2-theta scan using a step size of  $4.71^\circ$  and a counting time of 60 s per step.

Nitrogen sorption measurements were carried out with a *Quantachrome NOVA 4000e* station or with a *Quantachrome AUTOSORB-1* instrument after outgasing the sample at

150 °C for at least 12 h.

The software suite *NovaWin*, Version 10.0 (*Quantachrome Instruments 2007*) was used for scientific evaluation of sorption data. BET surface areas for the MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> samples were calculated with 6 data points in range from  $p/p_0$  0.05 to 0.2. BET surface areas for UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> samples were calculated with 4 data points in range from  $p/p_0$  0.005 to 0.1 according to *Quantachrome* recommendations for microporous materials.<sup>[2]</sup> For all samples the correlation coefficient was higher than 0.999. Adsorption isotherms were used to calculate the pore size distribution by employing NLDFT (N<sub>2</sub> at 77 K on silica, cylindrical/spherical pore adsorption model). Total pore volume was calculated at  $p/p_0$  0.30 for MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> and at  $p/p_0$  0.20 for UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub> samples.

#### 7.1.4 General procedures

##### ATRP

ATRP was performed as described by Schmidt.<sup>[36]</sup>

Copper bromide and the ligand were suspended in degassed toluene, the suspension was stirred at room temperature, and the monomer and comonomer were added within 30 min. The initiator was dissolved in degassed toluene and this solution was added to the suspension of the catalyst and the monomer. The suspension was degassed immediately by at least three freeze-pump-thaw-cycles. The flask was placed in a preheated oil bath and the suspension was stirred for the given time. To the suspension, which was cooled to room temperature, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. The resulting solution was filtered through basic aluminum oxide (2 cmx4 cm) with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the solvent was removed. The colorless sticky residue was dissolved in a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and this solution was added dropwise to cold methanol. The precipitate was isolated by filtration, washed with methanol and dried at reduced pressure.

##### NMP

NMP was performed as described by Heesemann.<sup>[62]</sup>

Initiator, monomer and comonomer were dissolved in toluene. After degassing the solution with at least three freeze-pump-thaw-cycles, it was placed in a preheated oil bath and stirred for the given time. Then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added and the solution was added

dropwise to cold methanol. The precipitate was isolated by filtration, washed with methanol and dried at reduced pressure.

### **Alkynyl-aryl coupling**

Alkynyl-aryl coupling reactions were performed as described by Sahoo and Kukula.<sup>[51,52]</sup> The two coupling components were dissolved in dry THF and dry piperidine. This solution was degassed by at least 3 freeze-pump-thaw-cycles. To the still cold solution, the catalysts were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for the given time, a precipitate formed. Then diethylether and water were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with diethylether. The combined organic phases were subsequently washed with 2N HCl and brine and then dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed and the residue was fractionated by column chromatography.

### **Removal of the hydroxymethyl (HOM) group**

The removal of the HOM group was performed as described by Sahoo.<sup>[51]</sup>

The HOM protected alkyne was dissolved in dry diethylether and a mixture of KOH and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> was added portionwise. The black suspension was stirred at room temperature under protection from light. The reaction was monitored by TLC (*n*-pentane:Et<sub>2</sub>O 5:2). The reaction mixture was filtered through a short column of silica gel with diethylether and the solvent was removed.

### **Removal of the triisopropylsilyl (TIPS) group**

The removal of the TIPS group was performed as described by Sahoo.<sup>[51]</sup>

To the solution of the TIPS protected alkyne in dry THF a solution of tetrabutylammonium fluoride (1M in THF) was added. The solution was stirred at room temperature for ca. 2 h. To the reaction mixture water was added. The aqueous phase was extracted with diethylether, the combined organic phases were washed with water and brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed.

### 1,3-Dipolar cycloaddition (alkyne-azide-click-reaction)

To the degassed solution of the alkyne and the azide in a mixture of THF and DMF CuBr was added. The reaction mixture was heated to 60 °C for the given time. Upon the addition of water and Et<sub>2</sub>O a brown fluffy precipitate formed, which was removed through filtration. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O. The combined organic phases were washed with water (at least 5 x) and the solvent was removed.

### Nitrile oxide click-reaction

This reaction was performed without Schlenk technique. The oxime and the alkyne were dissolved in a 5:1 mixture of MeOH and water. [Bis(trifluoroacetoxy)-iodo]-benzene was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for the given time. The precipitated product was isolated by filtration.

### Oxidative alkyne-dimerization

Dimerization was performed as described by Heesemann.<sup>[62]</sup>

This reaction was performed without Schlenk technique. The alkyne, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, CuI and PPh<sub>3</sub> were dissolved in THF and piperidine and the suspension was stirred in a flask open to air for the given time. After the addition of water and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> the phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic phases were washed with 2N HCl and the solvent was removed. The resulting solid was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the solution was filtered through basic aluminum oxide (2x4 cm) with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the solvent was removed.

## 7.2 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers

### 7.2.1 Synthesis of OPPE building blocks

#### Trimer 7<sub>3</sub>

General procedure for alkynyl-aryl coupling. Dimer **5**<sub>2</sub> (1.28 g, 1.87 mmol), 1,4-dihexyl-2,5-diiodobenzene (**2**) (1.79 g, 3.59 mmol), THF (25 mL), piperidine (8 mL), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12 mg, 17 μmol), CuI (7 mg, 37 μmol). Reaction time: 18 h. Trimer **7**<sub>3</sub> was isolated as a pale yellow solid (40%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67 (s, 1H, ArH



ortho to C<sub>Ar-I</sub>), 7.34 (s, 2H, ArH), 7.30, 7.293 and 7.298 (s, 1H each, ArH), 2.82-2.73 (m, 10H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.66-2.63 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub> ortho to Ar-I), 1.70-1.53 (m, 12H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.43-1.27 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 0.91-0.85 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

### 7.2.2 Syntheses of initiators

#### 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (**14b**)

4-Hydroxy-TEMPO (300 mg, 1.74 mmol) was dissolved in dry THF (5 mL). To the orange solution sodium hydride (144 mg of 60% dispersion in mineral oil, 3.58 mmol) was added and the reaction mixture was heated to 70 °C for 35 minutes. After cooling to room temperature methyl iodide (163 µL, 2.61 mmol) was added and heating to 70 °C was continued for 34 h. To the orange suspension water (10 mL) and Et<sub>2</sub>O (5 mL, without stabilizer) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (4x with 7 mL). The combined organic phases were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and 4-methoxy-TEMPO was isolated as a red oil (366 mg, 112 %). *R<sub>F</sub>* = 0.60 (*n*-hexane/EtOAc 2:1).

#### 1-[1-(4-Bromophenyl)ethoxy]-4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**16b**)

4-Methoxy-TEMPO (**14a**) (1.74 mmol) was dissolved in isopropanol (2.2 mL). To the orange solution 4-bromostyrene (0.34 mL, 2.6 mmol), manganese (salen)chlorid (76 mg, 0.22 mmol) and NaBH<sub>4</sub> (116 mg, 3.13 mmol) were added and the suspension was stirred in a flask open to air for 20 h. To the brown suspension 2 N HCl (8 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL). The combined organic phases were washed with water (7 mL) and brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and filtered. The solvent was removed in vacuo. Through column chromatography (*n*-hexane/EtOAc 3:1, *R<sub>F</sub>* = 0.59) the initiator **16b** was isolated as a colorless oil (423 mg, 66%) containing ca. 2 mol% of regioisomeric product **17b**. Prior to the product, 1-bromo-4-vinylbenzene (27%, *R<sub>F</sub>* = 0.75) was isolated. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **16b** extracted from a NMR spectrum of a mixture of **16b** : **17b** in a ratio of 54 : 1: δ = 7.42 and 7.17 (AA'XX'-spinsystem, 2H each, ArH), 4.73 (q, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.40 (tt, <sup>3</sup>J = 11 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.87 (d, <sup>3</sup>J = 11 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.75 (d, <sup>3</sup>J = 11 Hz, 2H,

CH<sub>2</sub>), 1.44 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.30, 1.19, 1.05, and 0.66 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **16b**: δ = 144.5 (C<sub>Ar</sub>-Br), 131.1 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 120.6 (C<sub>Ar</sub>CH), 82.7 (C<sub>Ar</sub>CH), 71.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 60.1 and 59.7 (N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 55.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>3</sub>), 34.4 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CHCH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **17b** extracted from the spectrum of a mixture of **16b** : **17b** in a ratio of 1.3 : 1: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 and 7.10 (AA'XX'-spinsystem, 2H each, ArH), 3.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (m, 1H, CHOCH<sub>3</sub>) 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.75 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 1.25 (m, 2H, H<sub>a</sub>), 1.08 and 1.07 (s, 6H each, CH<sub>3</sub>).

MS (ESI) m/z = 370.1 [M+H]<sup>+</sup> calcd for [C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>BrNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 369.13, 188.0 [MeO-TEMPOH+H]<sup>+</sup>.

### 1-[1-(4-Chloromethylphenyl)ethoxy]-4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**18b**)

For the procedure see synthesis of **16b**. 4-Methoxy-TEMPO (3.2 g, max. 14.5 mmol, containing grease), isopropanol (20 mL), 4-vinylbenzyl chloride (2.10 mL, 21.6 mmol), manganese (salen)chloride (643 mg, 1.80 mmol) and NaBH<sub>4</sub> (875 mg, 23.6 mmol). Reaction time: 23 h. For isolation: 2 N HCl (70 mL), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1x80 mL, 1x30 mL), water (20 mL). Column chromatography (5 cm x 20 cm, *n*-hexane/EtOAc 5:1) gave a 100 : 70 : 3.5 – mixture of **18b**, **20b** and **19b** (0.691 g) and a 100 : 8.5 – mixture of **18b** and **19b** (1.81 g) as pale yellow oils. Prior to the fractions containing **18b**, 4-vinylbenzyl chloride (0.58 g, 17%, *R<sub>F</sub>* = 0.67), and other not identified compounds were eluted. Column chromatography (4.5 cm x 27 cm, *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:2) of the 100 : 8.5 – mixture gave the chloride **18b** as a pale yellow oil (1.19 g, 25%, *R<sub>F</sub>* = 0.45) and 6 : 1 (455 mg), 4.5 : 1 (224 mg) and 4 : 1 (60 mg) mixtures of **18b** and **19b** as colorless oils. Analytical data of **18b**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 and 7.29 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.77 (q, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 4.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.41 (apparent tt, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.88 and 1.75 (apparent dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 1H each, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.46 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.39 and 1.29 (apparent t, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, 1H each, H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.31, 1.20, 1.06 and 0.68 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.8 and 135.9 (C<sub>Ar</sub>), 128.4 and 128.3 (C<sub>Ar</sub>-H), 82.9 (C<sub>Ar</sub>CH), 71.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 60.0 and 59.9 (N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 55.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>Cl), 34.5 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>3</sub>), 23.4

(CHCH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>). Accurate mass (ESI):  $m/z = 362.18588$  [M+Na]<sup>+</sup>, calcd for [C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>ClNa]<sup>+</sup> = 362.18573.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **20b** extracted from the spectrum of a mixture **18b** : **20b** in a ratio of 4 : 1:  $\delta = 7.25$  and  $7.23$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.40 (tt, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.87 and 1.75 (dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.39-1.37 and 1.30-1.27 (m, 1H each, H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.08 and 1.09 (2 s, 6H each, CH<sub>3</sub>). MS (ESI):  $m/z = 306.2$  [M+H]<sup>+</sup> calcd for [C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = 306.243, 328.2 [M+Na]<sup>+</sup> calcd for [C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup> = 328.225.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **19b**:  $\delta = 7.19$  and  $7.10$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.47 (m, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.81 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 1.24 (m, 2H, H<sub>a</sub>), 1.09 (br s, 12H, CH<sub>3</sub>).

#### 1-[1-(4-Azidomethylphenyl)ethoxy]-4-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (**22b**)

This reaction was performed without Schlenk technique. **18b** (in a 4.5:1-mixture with **19b**) (165 mg, 397  $\mu$ mol) was dissolved in DMSO (10 mL) and NaN<sub>3</sub> (47.6 mg, 732  $\mu$ mol) was added. After stirring the reaction mixture for 16 h at room temperature, water (10 mL) and non stabilized Et<sub>2</sub>O (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (4 x 4 mL). The combined organic phases were washed with water (5 x 5 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and filtered. Removal of the solvent gave a colorless oil (165 mg) consisting of a 4.5:1-mixture of azide **22b** and azide **21b**, ( $R_F = 0.42$ ). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **22b** extracted from the NMR spectrum of a mixture of **22b** : **21b** in a ratio of 4.5 : 1:  $\delta = 7.32$  and  $7.25$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.78 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 4.31 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.40 (tt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.88 and 1.75 (dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 2H each, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.47 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.39 and 1.28 (t-like, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, 2H each, H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.32, 1.20, 1.06 and 0.64 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **22b** (from another batch with identical <sup>1</sup>H NMR spectra, without **21b**):  $\delta = 145.7$  and  $133.9$  (C<sub>Ar</sub>), 128.0 and 127.1 (C<sub>Ar</sub>-H), 82.9 (C<sub>Ar</sub>CH), 71.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 60.1 and 59.9 (N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 55.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 54.6 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>), 34.5 and 34.3 (CH<sub>3</sub>), 23.3

(CHCH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **21b** extracted from the NMR spectrum of a mixture of **22b** : **21b** in a ratio of 4.5 : 1:  $\delta$  = 7.24 and 7.22 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.39 (m, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.81 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (dd, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.24 (m, 2H, H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.08 and 1.07 (br s, 6H each, CH<sub>3</sub>).

MS (ESI):  $m/z$  = 347.2 [M+H]<sup>+</sup>, calcd for [C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] = 347.245. Accurate mass (ESI):  $m/z$  = 347.24412 [M+H]<sup>+</sup>, calcd for [C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> = 347.24415.

### Rod-initiator **24<sub>2</sub>**

General procedure for 1,3-dipolar cycloaddition. Alkyne **5<sub>3</sub>** (542 mg, 0.75 mmol), azide **22b** (295 mg, 0.85 mmol), DMF (10 mL), dry THF (15 mL), CuBr (356 mg, 2.48 mmol). Column chromatography (3 cm x 24 cm, *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:2) of the red oily crude product gave **24<sub>2</sub>** as a colorless oil (589 mg, 77%,  $R_F$  = 0.18). Prior to the product **24<sub>2</sub>**, grease with unidentified compounds (53 mg,  $R_F$  = 0.91), unidentified compounds mixed with alkyne **5<sub>2</sub>** (7 mg and 3 mg,  $R_F$  = 0.80 and 0.64), and azide **22b** (78 mg, 41%,  $R_F$  = 0.42) were isolated. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.51, 7.49 (2s, 2H each, ArH), 7.37 (s, 1H, ArH), 7.33 and 7.25 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.30 and 7.28 (2 s, 1H each, ArH), 5.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.78 (q, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.40 (apparent tt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.83-2.66 (m, 8H, ArCH<sub>2</sub>), 1.87 and 1.74 (apparent dt, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.71-1.59 and 1.56-1.53 (m, 8H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.52-1.21 (3 m, 26H, CH<sub>2</sub> + 2H H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.13 (s, 21H, TIPS), 1.20, 1.13, 1.05, and 0.65 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub> of TEMPO), 0.88-0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of Hex). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147.1 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 146.2 (C<sub>Ar</sub> of TEMPO-segment), 142.6, 142.2, 141.7, and 137.86 (C<sub>Ar</sub>-Hex), 133.6 (C<sub>Ar</sub> of TEMPO-segment), 133.2, 132.8, 132.3, and 129.7 (C<sub>Ar</sub>-H), 129.5 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 127.8 and 127.4 (C<sub>Ar</sub> of TEMPO-segment), 122.9 and 122.6 (C<sub>Ar</sub>-C≡C), 121.5 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 105.7 and 95.3 (C≡C-TIPS), 82.8 (C<sub>Ar</sub>CH), 71.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 60.1 and 59.9 (N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 55.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 54.0 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub> of TEMPO-segment), 34.5, 34.3, and 21.3 (CH<sub>3</sub> of TEMPO-segment), 34.43, 34.37, 34.2, 33.3, 31.81, 31.81, 31.6, 30.9, 30.8, 30.79, 30.70, 29.4, 29.34, 29.30, and 29.25 (CH<sub>2</sub>), 23.3 (CHCH<sub>3</sub>), 22.65 and 22.64 (CH<sub>2</sub>), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Accurate mass (ESI):  $m/z$  =

1087.81281 [M+Na]<sup>+</sup>, calcd for [C<sub>70</sub>H<sub>108</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SiNa]<sup>+</sup> = 1087.81338.

### Rod-initiator **24<sub>3</sub>**

General procedure for 1,3-dipolar cycloaddition. Alkyne **5<sub>3</sub>** (190 mg, 0.193 mmol), azide **22b** (4.5:1 mixture with regioisomer **19b**) (100 mg, 0.236 mmol of **22b**), DMF (10 mL), dry THF (3.2 mL), CuBr (91.4 mg, 0.64 mmol). Column chromatography (3.5 cm x 15 cm, n-pentane/EtO<sub>2</sub> 5:2, *R<sub>f</sub>* = 0.18) of the brown oily crude product gave a pale yellow oil (198 mg, 77%, *R<sub>F</sub>* = 0.18) consisting of the rod-initiator **24<sub>3</sub>** and its regioisomeric product resulting from **21b** in a ratio of 4.5:1. Prior to **24<sub>3</sub>**, grease with unidentified compounds (39 mg, *R<sub>F</sub>* = 0.98), unidentified compounds (2 mg, *R<sub>F</sub>* = 0.60) and azide **22b** (33 mg, 41%, *R<sub>F</sub>* = 0.46) were isolated. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **24<sub>3</sub>**: δ = 7.53, 7.50, 7.39, and 7.35 (4s, 1H each, ArH), 7.34 (s, 2H, ArH), 7.33, 7.31, 7.29, 7.26 (4s, 1H each, ArH), 5.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.78 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.41 (apparent tt, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.85-2.67 (m, 12H, ArCH<sub>2</sub>), 1.87 and 1.78 (apparent dt, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 4.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub> H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.75-1.59 (m, 12H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.51-1.21 (m, 36H, CH<sub>2</sub> + 2H H<sub>a</sub>, H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 1.20, 1.07, 1.05 and 0.65 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>) 0.88-0.84 (m, 18H, CH<sub>3</sub> of Hex).

### Rod-initiator **24<sub>5</sub>**

General procedure for 1,3-dipolar cycloaddition. **5<sub>5</sub>** (max. 0.122 mmol), **22b** (51 mg, 0.147 mmol), DMF (3 mL), dry THF (8 mL), CuBr (51 mg, 0.404 mmol). Column chromatography (3 cm x 12 cm, n-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:2) of the neon yellow crude product gave **24<sub>5</sub>** as a neon yellow solid (154 mg, 70%, *R<sub>F</sub>* = 0.17). Prior to the product, grease with alkyne (47 mg, *R<sub>F</sub>* = 0.90-0.91), impure alkyne (4 mg, 0.64), and azide **22b** (18 mg, 35%, *R<sub>F</sub>* = 0.49) were isolated. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.54 and 7.51 (2s, 2H, ArH), 7.40 (s, 1H, ArH), 7.37-7.35 (m, 7H, ArH), 7.33, 7.32, 7.30, 7.27, and 7.25 (5s, 1H each, ArH), 5.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.79 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 3.41 (apparent tt, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 4.0 Hz, 1H, CHOCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.86-2.68 (m, 20H, ArCH<sub>2</sub>), 1.88 and 1.75 (apparent dt, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 4.0 Hz, 2H, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub><sup>#</sup>), 1.76-1.62 (m, 20H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.55-1.30 (m, 60H, CH<sub>2</sub> + 2H H<sub>a</sub> H<sub>a</sub><sup>#</sup>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 1.29, 1.21, 1.06, and 0.65 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>), 0.89-0.85 (m,

30H, CH<sub>3</sub> of hexyl). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.1 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 146.3 (C<sub>Ar</sub>-H of TEMPO-segment), 142.6, 142.2, 141.89, 141.88, 141.8, and 137.9 (C<sub>Ar</sub>-Hex), 133.6 (C<sub>Ar</sub>-H of TEMPO-segment), 133.2, 132.9, 132.40, 132.35, and 129.7 (C<sub>Ar</sub>-H), 129.5 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 127.8 and 127.4 (C<sub>Ar</sub>-H of TEMPO-segment), 122.9, 122.8, 122.7, 122.63, and 122.58 (C<sub>Ar</sub>-C≡C), 121.5 (C<sub>Ar</sub>-C=CHN), 105.7 and 95.3 (C≡C-TIPS), 93.1, 93.03, 92.97, 92.87, 92.1 (C<sub>Ar</sub>-C≡C-C<sub>Ar</sub>), 82.8 (C<sub>Ar</sub>CH), 71.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 60.1 and 59.9 (N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 55.7 (CHOCH<sub>3</sub>), 54.0 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub> of TEMPO-segment), 34.5, 34.3 and 21.3 (CH<sub>3</sub> of TEMPO-segment), 34.43, 34.37, 34.2, 33.3, 31.82, 31.80, 31.8, 31.6, 30.9, 30.80, 30.79, 30.70, 29.37, 29.34, 29.30, and 29.25 (CH<sub>2</sub>), 23.3 (CHCH<sub>3</sub>), 22.7 and 22.6 (CH<sub>2</sub>), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Accurate mass (ESI): *m/z* = 1870.48754 [M+H]<sup>+</sup>, calcd for [C<sub>130</sub>H<sub>192</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SiH]<sup>+</sup> = 1870.48873.

#### Alcohol functionalized OPPE **27<sub>2a</sub>**<sup>[75]</sup>

General procedure for alkynyl-aryl-coupling. Alkyne **5<sub>2</sub>** (116 mg, 0.16 mmol), 4-iodo benzylalcohol (37 mg, 0.16 mmol), THF (3 mL), piperidine (1 mL), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.2 mg, 1.7 μmol), Cul (0.82 mg, 4.3 μmol). Reaction time: 20 h. Column chromatography (*n*-pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) gave **27<sub>2a</sub>** as colorless oil (96 mg, 72%, *R<sub>F</sub>* = 0.4). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.51 and 7.36 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.35, 7.34, 7.30, and 7.29 (AA'XX' spinsystem, 2H each, Ar-H), 4.72 (d, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.77 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>) 1.66 (m, 8H, ArCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.39 and 1.31 (2 overlapping multipletts, 24H, CH<sub>2</sub>) 1.14 (s, 21H, TIPS), 0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of Hex). Additional signals: δ = 1.50 (m).

#### Chloride functionalized OPPE **27<sub>2b</sub>**<sup>[75]</sup>

To the solution of **27<sub>2a</sub>** (96 mg, 0.12 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) and diisopropylethylamine (70 μL) was added thionyl chloride (50 μL, 0.69 mmol). The brown solution was stirred at room temperature for 42 h. All volatiles were removed and column chromatography (*n*-pentan/Et<sub>2</sub>O 10:1) gave **27<sub>2b</sub>** as a yellowish oil (89 mg, 91%, *R<sub>F</sub>* = 0.9). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.50 and 7.38 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.35, 7.34, 7.30, and 7.29 (AA'XX' spinsystem, 2H each, Ar-H), 4.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 2.77 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>) 1.67 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.39 and 1.31 (2 overlapping multipletts, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of Hexyl). Additional signals: δ = 1.24 (m), 0.06 (m, grease).

**Azide functionalized OPPE 27<sub>2</sub>c**<sup>[75]</sup>

Chloride **27<sub>2</sub>b** (89 mg, 0.11 mmol) was suspended in DMSO (2.5 mL) and THF (0.5 mL) was added. To the obtained solution NaN<sub>3</sub> (10.3 mg, 0.16 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 20 h. Water (10 mL) and *n*-pentane (10 mL) were added, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with *n*-pentane (3 x 10 mL). The combined organic phases were washed with water (2 x 10 mL) and a saturated solution of NaCl (10 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtered and the solvent was removed. Column chromatography of the yellow oil (*n*-pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1) gave a colorless oil (58 mg) consisting of **27<sub>2</sub>c** (65%, *R<sub>F</sub>* = 0.4) in a 200 : 1 mixture with the aldehyde **27<sub>2</sub>d**. 2D-TLC showed, that **27<sub>2</sub>c** is decomposing on silica gel. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): Signals assigned to **27<sub>2</sub>c**  $\delta$  = 7.53 and 7.31 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.36, 7.34, 7.30, and 7.29 (AA'XX' spinsystem, 2H each, Ar-H), 4.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 2.78 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>) 1.67 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.39 and 1.31 (2 overlapping multipletts, 24H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 0.87 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of Hexyl). Signals assigned to the aldehyde **27<sub>2</sub>d**:  $\delta$  = 10.02 (s, 1H, CHO), 7.87 and 7.66 (AA'XX'-spinsystem, 4H, ArH). Additional signals: 1.00 (m), 0.06 (m, grease). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): Signals assigned to **27<sub>2</sub>c**:  $\delta$  = 142.6, 142.3, 141.9, and 141.8 (C<sub>Ar</sub>-Hex), 135.4 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>) 132.9, 132.5, 132.4, 132.3, 131.9, and 128.2 (C<sub>Ar</sub>-H), 123.6, 122.9, 122.8, 122.7, and 122.2 (C-C≡C), 105.7 and 95.3 (TIPS-C≡C), 93.3, 93.1, 92.8, and 89.2 (Ar-C≡C-Ar), 54.5 (CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>), 34.4, 34.18, 34.16, and 34.16 (Ar-CH<sub>2</sub>), 31.82, 31.80, 31.75, 30.9, 30.8, 30.67, 30.65, 29.4, 29.33, 29.26, 22.67, 22.65, 22.64, and 22.63 (CH<sub>2</sub> of Hex), 18.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub> of Hex), 11.2 (TIPS).

**2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethoxy)piperidin-4-ol**<sup>[75]</sup>

General procedure for alkynyl-aryl-coupling. **16b** (85 mg, 0.24 mmol), TIPS-acetylene (59  $\mu$ L, 0.26 mmol), THF (2 mL), *n*-butylamine (1 mL), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (50 mg, 0.04 mmol), CuI (7.1 mg, 0.04 mmol). Reaction time: 15 h at 60 °C. Column chromatography of the yellow oil (Et<sub>2</sub>O/*n*-pentan 2:1) gave the initiator with TIPS-protected alkyne as a yellowish oil (39 mg, 30%, *R<sub>F</sub>*= 0.6). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 7.42 and 7.22 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.74 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, Ar-CH), 3.93 (dtt, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H, CH-OH), 1.82 and 1.70 (ddd, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz,

$^3J = 3.9$  Hz,  $^4J = 3.9$  Hz, 1H each,  $H_b$ ,  $H_b^\#$ ), 1.46 and 1.36 (dd,  $^2J = 12.0$  Hz,  $^3J = 12.0$  Hz, 1H each,  $H_a$ ,  $H_a^\#$ ), 1.44 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.31, 1.20, 1.06, and 0.67 (br s each, 3H each, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 21H, TIPS). Additional signals: 7.69 (m), 7.39 (s), 7.37 (s), 7.32 (m), 1.51 (m), 1.42 (s), 1.15 (s), 1.14 (s).

### 1-(1-(4-Ethynylphenyl)ethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol (**23a**)<sup>[75]</sup>

General procedure for the removal of the TIPS group. 2,2,6,6-tetramethyl-1-(1-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethoxy)piperidin-4-ol (39 mg, 0.072 mmol), (3 mL), tetrabutylammonium fluoride solution (1.6M in THF, 109  $\mu$ L, 0.11 mmol). Reaction time: 1 h. Column chromatography (Et<sub>2</sub>O) gave the initiator **23a** as a colorless oil (20 mg, 92%  $R_F = 0.6$ ). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta = 7.43$  and  $7.25$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.75 (q,  $^3J = 6.6$  Hz, 1H, Ar-CH), 3.93 (tt,  $^3J = 11.5$  Hz,  $^3J = 4.6$  Hz, 1H, CH-OH), 3.04 (s, 1H, C $\equiv$ C-H), 1.83 and 1.70 (ddd,  $^2J = 12.6$  Hz,  $^3J = 3.9$  Hz,  $^4J = 3.9$  Hz, 1H each,  $H_b$ ,  $H_b^\#$ ), 1.46 and 1.36 (dd,  $^2J = 12.0$  Hz,  $^3J = 12.0$  Hz, 1H each,  $H_a$ ,  $H_a^\#$ ), 1.45 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub> of Hex), 1.31, 1.20, 1.05, and 0.67 (3br s, 3H each, CH<sub>3</sub>). Additional signals: 1.58 and 1.56 (s), 1.42 (s), 1.24 (s), 1.04 (s), 1.00 (m), 0.14 (s), 0.10 (s), 0.07 (s) 0.06 (s).

### Initiator **25<sub>2</sub>**<sup>[75]</sup>

General procedure for 1,3-dipolar cycloaddition (Click-reaction). **27<sub>2c</sub>** (46 mg, 0.05 mmol), initiator functionalized alkyne **23a** (18 mg, 0.06 mmol), DMF (3 mL), THF (1.4 mL), CuBr (26 mg, 0.18 mmol). Reaction time: 66 h. Column chromatography (*n*-pentan/Et<sub>2</sub>O 1:2) gave **25<sub>2</sub>** as a pale yellow oil (47 mg, 75%,  $R_F = 0.5$ ). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta = 7.75$  and  $7.34$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH of TIPNO-segment), 7.66 (s, 1H, N-CH), 7.52 and 7.28 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH) 7.35, 7.34, 7.30, and 7.29 (2 AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 5.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Triazole), 4.77 (q,  $^3J = 6.6$  Hz, 1H, CH-CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 1H, CH-OH), 2.78 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.83 (ddd,  $^2J = 12.3$  Hz,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^4J = 3.9$  Hz, 1H,  $H_b$  or  $H_b^\#$ ), 1.67 (m, 9H, 1H,  $H_b$  or  $H_b^\#$  and 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.48 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3.8 H, CH-CH<sub>3</sub>), 1.39 and 1.31 (2 m, 30H, CH<sub>2</sub> of Hex and 2H of  $H_a$ ,  $H_a^\#$ ), 1.21, 1.06, and 0.65 (br s each, 3H each, N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (s, 21H, TIPS), 0.86 (m, 12H, CH<sub>3</sub> of Hex). Additional signals:  $\delta = 0.06$  (s). <sup>13</sup>C NMR (from another batch with identical <sup>1</sup>H NMR spectra) (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz):  $\delta = 148.4$  (N-N-C-C),



145.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH-O}$ ), 142.6, 142.3, 141.9 and 141.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Hex}$ ), 134.6 ( $\text{C-CH}_2\text{-N-N}$ ), 132.9, 132.5, 132.4, 132.3, 132.1, 128.0, 127.2, and 125.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ), 129.1 ( $\text{N-N-C}$ ), 119.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H-N-N}$ ), 124.2, 123.1, 122.8, 122.7, and 122.0 ( $\text{C-C}\equiv\text{C}$ ), 105.7 and 95.3 ( $\text{TIPS-C}\equiv\text{C}$ ), 93.1, 92.9, 92.7, and 89.6 ( $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$ ), 83.2 ( $\text{CH-O-N}$ ), 63.3 ( $\text{CH-OH}$ ), 60.2 and 59.9 ( $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 53.9 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 48.9 and 48.8 ( $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2$ ), 34.4, 34.17, and 34.15 ( $\text{Ar-CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{O-CH-CH}_3$ ) 31.81, 31.80, 31.79, 31.7, 30.9, 30.8, 30.7, 30.6, 29.4, 29.32, 29.25, 29.2, 22.66, 22.65, 22.6, and 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 23.3 and 21.2 ( $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$  of Hex), 11.37 (TIPS). Accurate mass (ESI):  $m/z = 1173.82956$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , calcd for  $[\text{C}_{77}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_2\text{SiNa}]^+ = 1173.82903$ .

### 7.2.3 Syntheses of rod-coil blockcopolymers

#### Polymer 25<sub>2a</sub> – NMP<sup>[75]</sup>

Initiator **25<sub>2</sub>** (18.4 mg, 16  $\mu\text{mol}$ ), styrene (183  $\mu\text{L}$ , 1.60 mmol), toluene (183  $\mu\text{L}$ , 1.73 mmol), anisole (5.3  $\mu\text{L}$ , 0.053 mmol). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Colorless powder (62 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 7886 (UV), 8337 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 9339 (UV), 9570 (RI);  $D = 1.18$  (UV), 1.14 (RI). Bimodal.

#### Polymer 28<sub>2a30</sub> – NMP

Initiator **24<sub>2</sub>** (74.8 mg, 70  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.807 mL, 7.12 mmol), toluene (0.8 mL). Reaction time: 10 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 70 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Colorless powder (212 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 3734 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 4102 (RI);  $D = 1.09$  (RI). Monomodal distribution.

#### Polymer 28<sub>2a70</sub> – NMP

Initiator **24<sub>2</sub>** (32 mg, 30  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.483 mL, 4.2 mmol), toluene (0.5 mL). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 70 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Pale yellow powder (224 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 8461 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 9533 (RI);  $D = 1.13$

(RI). Monomodal distribution.

#### **Polymer 28<sub>5a</sub><sub>46</sub> – NMP**

Initiator **24<sub>5</sub>** (40.7 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.250 mL, 2.2 mmol), toluene (250  $\mu\text{L}$ ). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Pale yellow powder (112 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 7945 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 9306 (RI);  $D = 1.17$  (RI). Bimodal distribution.

#### **Polymer 28<sub>5a</sub><sub>110</sub> – NMP**

Initiator **24<sub>5</sub>** (64 mg, 34  $\mu\text{mol}$ ), styrene (1.56 mL, 13.6 mmol), toluene (1.5 mL). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Pale yellow powder (901 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 29345 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 35625 (RI);  $D = 1.21$  (RI). Bimodal distribution.

#### **Polymer 28<sub>3a</sub><sub>150</sub> – NMP**

Initiator **24<sub>3</sub>** (26.6 mg, 19.9  $\mu\text{mol}$ ), styrene, toluene (250  $\mu\text{L}$ ). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Pale yellow powder (158 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 15873 (RI),  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 18329 (RI),  $D = 1.15$  (RI). Monomodal distribution.

#### **Polymer 28<sub>2b</sub><sub>40</sub> – NMP**

Initiator **24<sub>2</sub>** (1 mL of a 0.025M solution in toluene, 25  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.230 mL, 2 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**13b**) (48.4  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol), toluene (1 mL). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 70 mL). The precipitated material was isolated through filtration. This procedure was repeated. Colorless powder (64 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 5027 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 5545 (RI);  $D = 1.10$  (RI). Monomodal distribution.

### Polymer 28<sub>3</sub>b<sub>50</sub> – NMP

Initiator **24<sub>3</sub>** (28 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.193 mL, 1.68 mmol), 4-vinylbenzyl chloride (**13b**) (40.6  $\mu\text{L}$ , 0.42 mmol), toluene (250  $\mu\text{L}$ ). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Colorless powder (85 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 7447 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 8923 (RI);  $D = 1.20$  (RI). Bimodal distribution.

### Polymer 28<sub>3</sub>c<sub>20</sub> – NMP

Initiator **24<sub>3</sub>** (31 mg, 23  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.214 mL, 1.86 mmol), 4-vinylbenzyl alcohol (**13c**) (60 mg, 0.448 mmol), toluene (250  $\mu\text{L}$ ). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Colorless powder (42 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 4199 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 4686 (RI);  $D = 1.12$  (RI). Bimodal distribution (UV-detector).

### Polymer 28<sub>2</sub>d<sub>22</sub> - NMP

Initiator **24<sub>2</sub>** (1 mL of a 0.025M solution in toluene, 25  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.230 mL, 2 mmol), comonomer **13d** (116 mg, 0.5 mmol), toluene (1 mL). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 70 mL). The precipitated material was isolated through filtration. This procedure was repeated. Colorless powder (104 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 4287 (UV), 4595 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 4782 (UV), 5047 (RI);  $D = 1.12$  (UV), 1.09 (RI). Monomodal distribution.

### Polymer 28<sub>3</sub>d<sub>152</sub> – NMP

Initiator **24<sub>3</sub>** (28.3 mg, 21.2  $\mu\text{mol}$ ), styrene (0.202 mL, 1.76 mmol), comonomer **13d** (101.4 mg, 0.437 mmol), toluene (250  $\mu\text{L}$ ). Reaction time: 22 h, 130 °C. The solution was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and added dropwise to MeOH (ca. 80 mL). The precipitated material was isolated through filtration. Colorless powder (208 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 24487 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 29188 (RI);  $D = 1.19$  (RI). Monomodal distribution.

## 7.2.4 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers

### Coil-rod-coil blockcopolymer **29<sub>4</sub>a<sub>30</sub>**.

General procedures for the removal of the TIPS group and alkyne dimerization. **28<sub>2</sub>a<sub>30</sub>** (212 mg, 57  $\mu\text{mol}$ ), *n*-Bu<sub>4</sub>NF (1M in THF, 280  $\mu\text{L}$ , 280  $\mu\text{mol}$ ), THF (24 mL), piperidine (8 mL), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (26 mg, 29  $\mu\text{mol}$ ), CuI (11 mg, 56  $\mu\text{mol}$ ) PPh<sub>3</sub> (67 mg, 256  $\mu\text{mol}$ ). Reaction time: 3 d. Yield: 143 mg red film. SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 6362 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 8041 (RI);  $D = 1.22$  (RI). Bimodal distribution. Preparative SEC gave **29<sub>2</sub>a<sub>30</sub>** as a yellow solid (8 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 33533 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 42929 (RI);  $D = 1.28$  (RI).

### Coil-rod-coil blockcopolymer **29<sub>4</sub>a<sub>70</sub>**.

General procedures for the removal of the TIPS group and alkyne dimerization. **28<sub>2</sub>a<sub>70</sub>** (201 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ), *n*-Bu<sub>4</sub>NF (1M in THF, 260  $\mu\text{L}$ , 260  $\mu\text{mol}$ ), THF (15 mL), piperidine (5 mL), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (23 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ), CuI (9.8 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ) PPh<sub>3</sub> (53 mg, 201  $\mu\text{mol}$ ). Reaction time: 6 d. Yield: 104 mg yellow film. SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 569330 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 590770 (RI);  $D = 1.04$  (RI). Bimodal distribution. Preparative SEC gave **29<sub>2</sub>a<sub>770</sub>** as a yellow solid (16 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 21216 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 24160 (RI);  $D = 1.14$  (RI).

### Coil-rod-coil blockcopolymer **29<sub>10</sub>a<sub>46</sub>**.

General procedures for the removal of the TIPS group and alkyne dimerization. **28<sub>5</sub>a<sub>46</sub>** (94 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ), *n*-Bu<sub>4</sub>NF (1M in THF, 55  $\mu\text{L}$ , 55  $\mu\text{mol}$ ), THF (5 mL), piperidine (1.5 mL), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.2 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ), CuI (10 mg, 52  $\mu\text{mol}$ ) PPh<sub>3</sub> (17 mg, 65  $\mu\text{mol}$ ). Reaction time: 4 d. Yield: 73 mg yellow film. SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 12959 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 17921 (RI);  $D = 1.38$  (RI). Bimodal distribution. Preparative SEC gave **29<sub>5</sub>a<sub>46</sub>** as a yellow solid (9 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 21384 (RI);  $\langle M_w \rangle$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 22942 (RI);  $D = 1.07$  (RI).

### Coil-rod-coil blockcopolymer **29<sub>10</sub>a<sub>110</sub>**.

General procedures for the removal of the TIPS group and alkyne dimerization. **28<sub>5</sub>a<sub>110</sub>** (500.9 mg, 17.1  $\mu\text{mol}$ ), *n*-Bu<sub>4</sub>NF (1M in THF, 85  $\mu\text{L}$ , 85  $\mu\text{mol}$ ), THF (5 mL), piperidine

(1.5 mL), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (8.3 mg, 9 μmol), Cul (3.2 mg, 17 μmol) PPh<sub>3</sub> (19.3 mg, 73 μmol). Reaction time: 6 d. Yield: 575 mg yellow film. SEC:  $\langle M_n \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 24111 (RI);  $\langle M_w \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 47443 (RI);  $D = 1.97$  (RI). Bimodal distribution. Preparative SEC gave **29<sub>5a</sub>110** as a yellow solid (30 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 61711 (RI);  $\langle M_w \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 88678 (RI);  $D = 1.44$  (RI).

### 7.2.5 Syntheses of coil-rod-coil blockcopolymers – models

#### Hexyl-substituted coil-rod-coil **34a**

The suspension of dicarboxylic acid **33a** (198 mg, 0.371 mmol), 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (34 mg, 0.28 mmol) and Me(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (PEG<sub>3</sub>-OH) (147 μL, 0.94 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was cooled in an ice-bath. A suspension of 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC)·HCl (81 mg, 0.42 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. Dry THF (1 mL) was added to the suspension, which was stirred for 4 d at room temperature. The suspension was filtered and the resulting solid was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 5 mL). The filtrate was washed with 2 N HCl (2 x 5 mL), with saturated aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (1 x 5 mL) and with brine (1 x 5 mL). Due to bad phase separation, Et<sub>2</sub>O (ca 15 mL) was added. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent of the filtrate was removed. Column chromatography (3 cm x 25 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1) of the residue gave **34a** (69 mg, 25%,  $R_F = 0.54$ ) as colorless crystals. Prior to **34a** and after **34a** unidentified compounds (2 mg with  $R_F = 0.64$  and 7 mg with  $R_F = 0.40$ ) were eluted. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.04 and 7.56 (AA'XX' spinsystem, 4H each, ArH), 7.38 (s, 2H, Ar H), 4.48 (t-like, 4H, (C=O)OCH<sub>2</sub>), 3.84, 3.72, 3.66, and 3.53 (m, 20H, CH<sub>2</sub> of PEG), 3.36 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.80 (t, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of Hex), 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of Hex), 1.31 (m, 8H, CH<sub>2</sub> of Hex), 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub> of Hex) <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.9 (CO<sub>2</sub>PEG), 142.6 (C<sub>Ar</sub>Hex), 132.5 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to Hex), 129.7 and 129.5 (C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>PEG and C<sub>Ar</sub>-H ortho to C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>PEG), 128.1 (C<sub>Ar</sub> para to CO<sub>2</sub>PEG), 93.4 and 91.4 (C≡C), 71.9, 70.7, 70.66, 70.6 (CH<sub>2</sub> of PEG), 64.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.1, 31.7, 30.6, 29.2, and 22.6 (CH<sub>2</sub> of Hex), 1.41 (CH<sub>3</sub> of Hex).

**Methoxy-substituted coil-rod-coil 34b.**

To the suspension of **33b** (153 mg, 0.359 mmol), 4-(dimethylamino)pyridine (62 mg, 0.51 mmol) and Me(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (1<sup>o</sup>PEG<sub>3</sub>-OH) (140  $\mu$ L, 0.9 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL). 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC)·HCl (81 mg, 0.42 mmol) was added and the suspension was stirred at room temperature for 4 d. Water (5 mL) was added and the suspension was filtered. The organic phase was washed with 2 N HCl (2 x 5 mL) and it was added as much Et<sub>2</sub>O as necessary to rise the organic phase over the aqueous phase. The organic phase was washed with saturated aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (1 x 5 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed. Column chromatography (3 cm x 28 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 2:1) gave **34a** (167 mg, 74%,  $R_F$  = 0.34) as pale yellow crystals. Prior to **34b** and after **34b** unidentified compounds (5 mg,  $R_F$  = 0.50,  $R_F$  = 0.40 and  $R_F$  = 0.16) were eluted. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00 and 7.58 (AA'XX'-spinsystem, 4H each, Ar-H), 7.01 (s, 1H, Ar-H), 4.44 (t-like, 4H, (C=O)OCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, ArOCH<sub>3</sub>), 3.80, 3.68, 3.62, and 3.49 (m, 20H, CH<sub>2</sub> of PEG), 3.33 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.8 (CO<sub>2</sub>PEG), 153.9 (C<sub>Ar</sub>OMe), 131.4 (C<sub>Ar</sub> meta to CO<sub>2</sub>PEG), 129.5 (C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>PEG and C<sub>Ar</sub>-H ortho to C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>PEG), 127.8 (C<sub>Ar</sub> para to CO<sub>2</sub>PEG), 115.3 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to OMe), 113.2 (C<sub>Ar</sub>C $\equiv$ C ortho to OMe), 94.3, 88.5 (C $\equiv$ C), 71.8, 70.6, and 68.9 (CH<sub>2</sub>), 64.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 58.9 (ArOCH<sub>3</sub>), 56.3 (OCH<sub>3</sub>).

**7.3 Synthesis of precursors for hairy MOFs****7.3.1 Syntheses of initiator and polymer functionalized terphenyl****Initiator functionalized terphenyl 36**

To the ice-cold suspension of **35** (48 mg, 0.12 mmol) in dry THF (1 mL) and Et<sub>3</sub>N (53  $\mu$ L) 2-bromo-2-methylpropanoyl bromide (24  $\mu$ L, 0.19 mmol) was added. The pale yellow suspension was stirred at room temperature for 24.5 h. While the addition of water (2 mL) the precipitate was dissolved. Et<sub>2</sub>O (5 mL) was added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (5 mL) and the combined organic phases were successively washed with saturated aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-solution, 2 N HCl, saturated NaCl-solution and finally dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. Removal of the solvent gave a pale yellow solid consisting of terphenyl **36** (55%), THF (41%), Et<sub>2</sub>O (4%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.09 (two halves of a AA'XX' spinsystem, 2H

each, Ar-H), 7.64 and 7.53 (two halves of a AA'XX' spinsystem, 2H each, Ar-H), 7.16 (s, 1H, Ar H), 6.98 (s, 1H, Ar-H), 3.94 (2s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br). Additional signal: 1.99 (s).

### Polymer 37 – ATRP

Initiator **36** (14 mg, 26 μmol), styrene (299 μmol, 2.6 mmol), CuBr (3.6 mg, 25 μmol), 2,2-bipyridyl (12.5 mg, 0.078 mmol), toluene (0.34 mL). Reaction time: 22 h, 110 °C. Colorless powder (139 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 10078 (UV), 12123 (RI);  $\langle M_w \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 11049 (UV), 12821 (RI);  $D = 1.20$  (UV), 1.16 (RI). Monomodal distribution.

## 7.3.2 Synthesis of 3-hydroxypropyloxy linker

### Diiodo compound 39

To a solution of diiodo compound **38** (3.07 g, 8.15 mmol) and 3-bromo-1-propanol (0.77 mL, 8.78 mmol) in butanone (50 mL) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.84 g, 63.9 mmol) and NaI (300 mg, 2 mmol) were added. The yellow suspension was heated to 70 °C for 18.5 h. After cooling to room temperature, water (30 mL) and Et<sub>2</sub>O (10 mL) were added to the pale orange suspension. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x10 mL), the combined organic phases were successively washed with water and saturated NaCl-solution, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. The beige solid was recrystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:*n*-hexane 3:1 to give **39** as pale yellow crystals (2.62 g, 76%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.21 and 7.17 (s, 1H each, ArH), 4.10 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2 H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.91 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.07 (quint, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.94 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1H, OH).

### Diester 40a

General procedure for alkynyl-aryl coupling: **39** (2.28 g, 5.26 mmol), methyl 4-ethynylbenzoate (1.78 g, 11.1 mmol), THF (70 mL), piperidine (20 mL), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (37.1 mg, 0.053 mmol), CuI (21.6 mg, 0.11 mmol). After a reaction time of 18 h water (150 mL) was added to the reaction mixture under ice-bath-cooling. The yellow precipitate was filtered off, washed with 2 N HCl (15 mL) and water (15 mL) and was dried. Soxhlett extraction with MeOH (3x80 mL) followed by Soxhlett extraction with

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) gave a yellow solid consisting of **40a** and the dimer of methyl 4-ethynylbenzoate. The following column chromatography (4 cm x 28 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 4:1) gave **40a** as a yellow solid (1.77 g, 68%,  $R_F = 0.63$ ). Prior to **40a** an unidentified compound (45 mg,  $R_F = 0.88$ ) was isolated. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.03$  (two halves of two AA'XX' spinsystems, 4H each, ArH), 7.63 and 7.61 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 4H each, ArH), 7.06 (s, 1H, ArH), 7.04 (s, 1H, ArH), 4.24 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.94 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 3.92 (2s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.55 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1H, OH), 2.13 (quint, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.5$  (CO<sub>2</sub>Me), 154.3 and 153.1 (C<sub>Ar</sub>O), 131.6 and 131.5 (C<sub>Ar</sub> meta to CO<sub>2</sub>Me), 129.7 and 129.64 (C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>Me), 129.58 and 129.49 (C<sub>Ar</sub> ortho to C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>Me), 127.8 and 127.5 (C<sub>Ar</sub> para to CO<sub>2</sub>Me), 116.6 and 115.3 (C<sub>Ar</sub>H ortho to O), 113.7 and 113.4 (C<sub>Ar</sub>C≡C ortho to O), 94.9, 94.5, 88.4, 88.2 (C≡C), 68.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 61.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 56.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 52.2 (OCH<sub>3</sub>), 31.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH).  $F_p$ : 155-160 °C.

### Diacid **40b**

A solution of KOH (2.8 g, 50.1 mmol) in MeOH (11 mL) was added to a solution of **40a** (250 mg, 0.502 mmol) in THF (22 mL). While stirring at room temperature for overnight, a pale yellow solid precipitated. The precipitate was isolated by filtration and suspended in THF (13.5 mL). Trifluoroacetic acid (TFA) (3 mL) was added and the solid dissolved. Water (35 mL) was added giving a precipitate, which was isolated by filtration and washed with water giving diacid **40b** (155 mg, 66% containing 1.5 mol% of TFA ester **42**) as a yellow solid. From the filtrate a yellow solid (67 mg, 28%) precipitated and was isolated by filtration and washed with water. A part of the first precipitate (43 mg) was dissolved in THF (2 mL) and a solution of KOH (285 mg, 5.08 mmol) in MeOH (1 mL) was added. After 19 h of stirring at room temperature, the colorless precipitate formed was filtered and suspended in THF (2.3 mL). During the addition of 4 N aqueous HCl (4 mL) the solid dissolved and a yellow precipitate formed. Upon the addition of water (10 mL) more yellow precipitate formed. Filtration gave **40b** (35 mg) as a yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.97$  (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.65 and 7.63 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.25 and 7.23 (s, 1H each, ArH), 4.54 (s, 1H, OH), 4.13 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.86 (s,



## Experimenteller Teil

---

3H, OCH<sub>3</sub>), 3.63 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.90 (quint, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 166.7 (CO<sub>2</sub>H), 153.6 and 153.2 (C<sub>Ar</sub>-O), 131.5 and 131.3 (C<sub>Ar</sub>-H meta to CO<sub>2</sub>H), 129.7 and 129.6 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>H), 130.6 (C<sub>Ar</sub> para to CO<sub>2</sub>H), 126.73 and 126.65 (C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>H), 117.0 and 115.4 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to O), 113.1 and 112.5 (C<sub>Ar</sub>-C≡C ortho to O), 94.2, 94.1, 88.72, and 88.66 (C≡C), 66.1 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 57.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 31.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). F<sub>p</sub>: 268-271 °C

To **40b** (60 mg, 66% containing 1.5% of TFA ester **42**) was added TFA (20 drops). The next day, the volatile compounds were removed in high vacuum. NMR spectra shows complete conversion to TFA ester **42**. Analytical data of TFA ester **42**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.98 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.65 and 7.63 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.28 and 7.24 (2s, 1H each, ArH), 4.61 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 4.18 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.22 (quint, 2H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 166.7 (CO<sub>2</sub>H), 156.5 (q, <sup>2</sup>J (C-F) = 285 Hz, O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>), 153.9 and 152.7 (C<sub>Ar</sub>-O), 131.44 and 131.38 (C<sub>Ar</sub>-H meta to CO<sub>2</sub>H), 130.6 (C<sub>Ar</sub> para to CO<sub>2</sub>H), 129.60 and 129.57 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>H), 126.65 and 126.62 (C<sub>Ar</sub>CO<sub>2</sub>H), 117.3 and 115.4 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to O), 114.27 (q, <sup>2</sup>J (C-F) = 41 Hz, O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>), 113.2 and 112.5 (C<sub>Ar</sub>-C≡C ortho to O), 94.3, 94.1, 88.6, and 88.4 (C≡C), 65.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>), 65.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 27.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>).

### ATRP-initiator **41**

The solution of ester **40a** (19 mg, 29 μmol) in THF (1 mL) and Et<sub>3</sub>N (12 μL, 86 μmol) was cooled in an ice-bath. 2-Bromo-2-methylpropanoyl bromide (10 μL, 81 μmol) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 21 h. To the colorless suspension water (3 mL) was added, the colorless precipitate dissolved and a yellow precipitate formed. Filtration and subsequent column chromatography (2 cm x 10 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 4:1) of the residue gave a pale yellow solid (23 mg) consisting of the ATRP-initiator **40a** (87%; R<sub>F</sub> = 0.86) and the dimer of methyl 4-ethynylbenzoate (13%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Signals assigned to **40a** extracted from a 3:1 mixture with the dimer of methyl 4-ethynylbenzoate: δ = 8.03 and 8.01 (two

halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.62 and 7.59 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.06 and 7.02 (2s, 1H each, ArH), 4.46 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 4.17 (q,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 3.92 (s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.24 (quint, 2H,  $^3J = 5.7$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). Signals assigned to the dimer of methyl 4-ethynylbenzoate:  $\delta = 8.03$  and 8.01 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 7.61 and 7.59 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH), 3.92 (s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Polymerization at ATRP-initiator 40a

General procedure of ATRP. Initiator **40a** (20 mg, 25  $\mu$ mol), styrene (0.4 mL, 3.5 mmol), CuBr (5 mg, 34  $\mu$ mol), bipyridyl (13.5 mg, 86  $\mu$ mol), toluene (0.34 mL). Reaction time: 22 h, 110 °C. Pale yellow powder (165 mg). SEC:  $\langle M_n \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 11723 (UV), 12368 (RI);  $\langle M_w \rangle$  (g·mol<sup>-1</sup>) = 15281 (UV); 15683 (RI),  $D = 1.30$  (UV), 1.27 (RI). Monomodal distribution.

### 7.3.3 Syntheses of functionalized photoiniferters

#### Alcohol functionalized initiator 51

NaBH<sub>4</sub> (147 mg, 4 mmol) was added to a solution of the ketone **50** (500 mg, 1.78 mmol) in dry THF (20 mL). The suspension was heated to reflux for 21 h and then cooled in an ice-bath. After the addition of water (20 mL), 2 N HCl (6 mL) and diethylether (10 mL) the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethylether (3 x 10 mL), the combined organic phases were washed with brine (ca. 10 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and filtered. The solvent was removed at reduced pressure to give a yellow oil. Column chromatography (3 cm x 15 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 25:1) gave **51** as a pale yellow oil (435 mg, 88%;  $R_F = 0.29$ ). Prior to **51** starting material **50** (14 mg, 3%;  $R_F = 0.85$ ) was eluted. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.36$  and 7.31 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.87 (q,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 4.52 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.03 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.71 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.47 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>) 1.27 (2 t,  $^3J = 7.1$  Hz, each 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (data from another batch with identical <sup>1</sup>H NMR spectrum) (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 195.1$  (C=S), 145.0 (C<sub>Ar</sub> para to C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S), 135.2 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S), 129.5 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S), 125.6 (C<sub>Ar</sub>-H meta to C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S), 70.1

(CHCH<sub>3</sub>OH), 49.5 and 49.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.8 (CH<sub>2</sub>S), 25.1 (CHCH<sub>3</sub>OH), 12.5 and 11.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Bromide 66

This reaction was performed without Schlenk technique. The colorless suspension of **65** (1 g, 6.7 mmol) and NBS (1.2 g, 6.7 mmol) in water (30 mL) was stirred in 15 cm distance to a 400 W UV-lamp for 1 h. The reaction mixture consisting of a yellowish oil and a colorless solution was phase-separated. After cooling to room temperature the oil solidified to yellow crystals. The crystals (1.15 g) consist of the desired bromide **66** (12%), starting material **65** (75%) and methyl 3-bromo-4-methylbenzoate (11%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 and 7.44 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.48 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Thiocarbamate 68

This reaction was performed without Schlenk technique. The mixture of bromide **66**, **65** and methyl 3-bromo-4-methylbenzoate (75:14:11) (1.1 g) was dissolved in THF (15 mL). After the addition of NaS<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub> (1.6 g, 7.1 mmol) the resulting yellow suspension was stirred at room temperature for 23 h. Water (10 mL) and diethylether (unstab., 10 mL) were added and the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethylether (unstab., 3x 5 mL), the combined organic phases were washed with water (15 mL) and brine (15 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and filtered. Removal of the solvent gave a yellow oil. **65** was partially removed under reduced pressure. Column chromatography (3 cm x 21 cm, hexane/EtOAc 3:1) gave firstly bromide **66** (39 mg, 3.5%, *R<sub>F</sub>* = 0.7) as a yellow oil, secondly thiocarbamate **68** as a yellow oil (938 mg, 48% starting from **65**, *R<sub>F</sub>* = 0.50) and thirdly a not characterized substance (*R<sub>F</sub>* = 0.3). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96 and 7.45 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.60 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.03 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.72 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Acid 69

This reaction was performed without Schlenk technique. A solution of KOH (3.85 g, 68.6 mmol) in MeOH (12 mL) was added to a solution of thiocarbamate **68** (205 mg,

0.65 mmol) in THF (22 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 21 h. After removal of the solvent, the obtained yellow solid was dissolved in THF (7 mL) and TFA (6 mL) was added. To the yellow solution water (30 mL) was added and a colorless solid precipitated, which was isolated by filtration and washed with water (10 mL). The carboxylic acid **69** was isolated as a colorless solid (99 mg, 52%). While removing a part of the solvent from the mother liquor, a pale yellow solid precipitated, which was isolated by filtration. The solid obtained from the mother liquor (16 mg) is a 1.5:1 mixture of **69** and 4,4'-(ethane-1,2-diyl)dibenzoic acid.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): Signals assigned to **69**:  $\delta = 7.87$  and  $7.49$  (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH),  $4.59$  (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>),  $3.95$  (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $3.72$  (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $1.19$  (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $1.17$  (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## 7.4 Synthesis of hairy MOFs and postsynthetic modifications

### 7.4.1 General procedures

#### Alkylation with propargyl bromide

The MIL/UiO was suspended in DMF. Propargyl bromide and NaI were added and the suspension was heated to 100 °C with stirring for the given time. The solid was isolated by filtration and washed with THF and EtOH. Soxhlet extraction with THF (70 mL) gave the purified product.

#### 1,3-Dipolar cycloaddition (click-reaction) at MOFs

To the suspension of the alkyne functionalized MIL/UiO in THF the azide and  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$  were added. The suspension was stirred for the given time at room temperature. The solid was isolated by filtration and washed with THF and then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Photoiniferter induced polymerization of styrene and MMA

The mixture of the initiator, monomer (styrene or MMA) and if used the solvent, was degassed by at least four freeze-pump-thaw-cycles followed by irradiation with a 400 W UV-lamp in a distance of 25 cm for the given time. The reaction mixture was diluted with (ca. 1 mL)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and added dropwise to ice cold MeOH (for styrene) or *n*-pentane (for MMA). The material was isolated by filtration.

## 7.4.2 Disassembly of MOFs for NMR spectroscopy and SEC

### MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>

For disassembly the MIL (ca. 5 mg) was mixed with NaF (ca. 30 mg) and D<sub>2</sub>O (ca. 0.7 mL) was added. For complete disassembly the mixture was shaken and sonicated for ca. 5 min.

### UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>, PIZOF-15 and PIZOF-19

For disassembly the Zr-MOF (ca. 5 mg) was mixed with CsF (ca. 40 mg) and DMSO-d<sub>6</sub> (ca. 0.7 mL) and 35% DCI in D<sub>2</sub>O (2 drops) were added. The mixture was shaken, sonicated for 5 min and disassembly was completed overnight. Before measurement of the NMR spectra, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ca. 50 mg) was added for neutralizing the suspension.

### MIL-101(Cr)

For disassembly the MIL (10-15 mg) was suspended in aqueous 2 N NaOH (2 mL). After completed disassembly (ca. 2-4 h) a pale blue solution with some small particles was obtained. To this solution aqueous 2 N HCl (2.5 mL) was added and the resulting precipitate was filtered and dried in vacuo. The dried solid was dissolved in DMSO-d<sub>6</sub> for NMR-measurements.

## Disassembly of MOF-containing polymers for SEC

The MOF-containing polymer (ca. 30 mg) was suspended in THF (2 mL) and *n*-Bu<sub>4</sub>NF solution (1 M in THF; 0.5 mL) was added. After ca. 2 h the suspension became a solution, which was added dropwise in ice-cold MeOH (70 mL). The resulting solid was isolated by filtration.

## 7.4.3 Alkylation

### MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>: MIL-48

General procedure for alkylation of MOFs. MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) (50 mg), propargyl bromide (80 wt% in toluene, 95 mg, 0.64 mmol), NaI (75 mg, 0.51 mmol), DMF (1 mL). Reaction time: 23 h. The modified MIL was obtained as a slightly yellow powder

(30 mg). The organic part of the material consists of linker **48** (67 %) and linker **43** (33 mol%).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , NaF): Signals assigned to linker **48**:  $\delta = 7.76$  (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.37 (d,  $^3J = 1.4$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.22 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^3J = 1.4$  Hz 1H, ArH para to NH), 4.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). Signals assigned to linker **43**:  $\delta = 7.67$  (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH ortho to  $\text{NH}_2$ ), 7.24 (d,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH meta to  $\text{NH}_2$ ), 7.17 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz 1H, ArH para to  $\text{NH}_2$ ). Signals assigned to linker **47**:  $\delta = 7.73$  (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.57 (dd,  $^3J = 7.8$ ,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H, ArH para to NH), 7.50 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH para to NH), 4.01 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

### UiO-66-NH<sub>2</sub>: UiO-48

General procedure for alkylation of MOFs. UiO-66-NH<sub>2</sub> (**UiO-43**) (250 mg), propargyl bromide (80 wt% in toluene, 656 mg, 5.53 mmol), NaI (44 mg, 0.29 mmol), DMF (4.5 mL). Reaction time: 25 h. The modified **UiO-48** was obtained as a slightly yellow powder (225 mg). The organic part of the material consists of linker **48** (85 %) and dialkylated linker **47** (15 mol%), containing THF, DMF and H<sub>2</sub>O.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , DCl, CsF): Signals assigned to linker **48**:  $\delta = 7.88$  (d,  $^3J = 8.02$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.37 (s, 1H, ArH ortho to NH), 7.17 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H, ArH para to NH), 4.12 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). Signals assigned to linker **47**:  $\delta = 7.74$  (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH ortho to  $\text{NH}_2$ ), 7.94 (d,  $^3J = 1.2$  Hz, 1H, ArH meta to  $\text{NH}_2$ ), 6.99 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.2$  Hz 1H, ArH para to  $\text{NH}_2$ ), 4.01 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). Additional signals: 3.16 (s), 1.90 (s). Analytical data of **UiO-48**: BET surface:  $439.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; total pore volume:  $0.1801 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### Formylated MIL-44Z

To the ice-bath-cooled suspension of **MIL-43** (100 mg, ca. 0.4 mmol of  $\text{NH}_2$ ) in THF (1 mL) and toluene (1 mL) a mixture of  $\text{Ac}_2\text{O}$  (44  $\mu\text{L}$ , 0.47 mmol) and  $\text{HCO}_2\text{H}$  (25  $\mu\text{L}$ , 0.71 mmol) was added dropwise. The suspension was stirred at room temperature for 22 h. The solid was filtered and washed with water (10 mL) and EtOH (5 mL) to give **MIL-44Z** as pale yellow solid (66 mg). The organic part of the material consists of linker **44** (32 mol%), linker **61** (12 mol%) and linker **43** (56 mol%).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , NaF): Signals assigned to linker **44Z**:  $\delta = 8.78$  (s, 1H, CHO), 8.55 (d,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.78 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.61 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH para to NH). Signals assigned to linker **61**:  $\delta = 8.55$  (s, 1H, ArH ortho to

NH), 7.79 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.60 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz 1H, ArH para to NH), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). Signals assigned to linker **43**:  $\delta = 7.67$  (s,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.24 (d,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.17 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz 1H, ArH para to NH).

### Photoiniferter functionalized MIL-53

The solution of alcohol **51** (50 mg, 0.18 mmol) in Et<sub>3</sub>N (21  $\mu$ L, 0.21 mmol) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was cooled in an ice-bath. Methanesulfonyl chloride (17  $\mu$ L, 0.21 mmol) was added and the solution was stirred at 0 °C for 20 min and at room temperature for 10 min. The volatiles were removed in vacuo and the obtained colorless solid was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL). To this solution MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub> (**MIL-43**) (50 mg) was added and the suspension was stirred at room temperature for 1.5 h. The solid was isolated by filtration and washed with THF (20 mL) and then EtOH (20 mL). Soxhlet extraction with THF (70 mL) for 4 h gave the iniferter functionalized MIL **MIL-53** as a pale yellow solid (35 mg). The organic part of the material consists of linker **53** (19 mol %) and linker **43** (81 mol%), THF and H<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, NaF): Signals assigned to linker **53**:  $\delta = 7.72$  (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.31 and 7.27 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.09 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.03 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^3J = 1.3$  Hz 1H, ArH para to NH), 4.68 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>), 4.40 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.87 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.61 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.09 (q-like,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Signals assigned to linker **43**:  $\delta = 7.66$  (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH ortho to NH<sub>2</sub>), 7.23 (d,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH meta to NH<sub>2</sub>), 7.15 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz 1H, ArH para to NH<sub>2</sub>). Additional signals: 7.39 (s), 2.82 (s), 1.52 (d), 1.15 (m).

### 7.4.4 1,3-Dipolar cycloaddition

#### Click-reaction: MIL-49

See general procedure for 1,3-dipolar cycloaddition at MOFs. **MIL-48** (consisting of 34 mol% linker **43**, 59 mol% linker **48** and 7 mol% linker **47**) (64 mg), azide **22b** (51 mg, 0.147 mmol), Cu(MeCN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (39 mg, 0.105 mmol), THF (2 mL). Reaction time: 48 h. The green solid was washed with THF (24 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) to give a pale green

solid. Soxhlet extraction with EtOH (80 mL) gave **MIL-49** (33 mg) as a greenish solid. The organic part of the material consists of linker **49** (25 mol%), linker **48** (42 mol%) and linker **43** (33 mol%).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , NaF): Signals assigned to linker **49**:  $\delta$  = 7.76 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.37 (d,  $^3J$  = 1.4 Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.22 (dd,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $^3J$  = 1.4 Hz 1H, ArH para to NH), 4.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.70-3.60 (m, 1H,  $\text{CHOCH}_3$ ), 3.31 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.04 and 1.80 (m, 2H each,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_b^\#$ ), 1.47 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.41 and 1.30 (m, 2H each,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_a^\#$ ), 1.32, 1.21, 1.01 and 0.38 (br s each, 3H each,  $\text{CH}_3$ ). Signals assigned to linker **48**:  $\delta$  = 7.76 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.37 (d,  $^3J$  = 1.4 Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.22 (dd,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $^3J$  = 1.4 Hz 1H, ArH para to NH), 4.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). Signals assigned to linker **43**:  $\delta$  = 7.67 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1H, ArH ortho to  $\text{NH}_2$ ), 7.24 (d,  $^3J$  = 1.5 Hz, 1H, ArH meta to  $\text{NH}_2$ ), 7.17 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^3J$  = 1.5 Hz 1H, ArH para to  $\text{NH}_2$ ).

#### Click-reaction: UiO-49

See general procedure for 1,3-dipolar cycloaddition at MOFs. **UiO-48** (containing 15% dialkylated product) (60 mg), azide **22b** (107 mg, 0.31 mmol),  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$  (157 mg, 0.42 mmol), THF (2 mL). The green solid was washed with THF (20 mL) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) to give **UiO-49** as a pale green solid (85 mg). The organic part of the material consists of linker **49** (10 mol%), linker **48** (75 mol%) and linker **47** (15 mol%).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , DCl,  $\text{CsF}$ ):  $\delta$  = 8.03 (s, 1H, ArH triazole), 7.86 and 7.84 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 7.30 (s, 1H, ArH ortho to NH), 7.23 (d,  $^3J$  = 8.02 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.09 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H, ArH para to NH), 5.56 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.52 (b s, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (m, 1H,  $\text{CHOCH}_3$ ), 3.27 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.91 and 1.58 (br s, 2 H each,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_b'$ ), 1.52 (br s, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.35 and 1.25 (m, 2 H each,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_a'$ ), 1.32, 1.12, 1.01 and 0.84 (br s each, 3 H each,  $\text{CH}_3$ ). Signals assigned to dialkylated linker **47**:  $\delta$  = 7.99 (d,  $^3J$  = 1.2 Hz, 1H, ArH meta to  $\text{NH}_2$ ), 7.75 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1H, ArH ortho to  $\text{NH}_2$ ), 7.00 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^3J$  = 1.2 Hz 1H, ArH para to  $\text{NH}_2$ ), 4.00 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ). Signals assigned to linker **48**:  $\delta$  = 7.88 (d,  $^3J$  = 8.02 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.37 (s, 1H, ArH ortho to NH), 7.16 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1H, ArH para to NH), 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).



### 7.4.5 Polymerizations with initiator functionalized MOFs

#### Polymerizations of styrene starting from NMP-initiator functionalized MIL and UiO

Table 4: The initiator functionalized MOF or unfunctionalized MOF was suspended in styrene, the suspension was degassed by at least four freeze-pump-thaw-cycles and stirred in an oilbath at the given temperature for the given time. After cooling to room temperature, the suspension was diluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and added dropwise to ice cold MeOH. The precipitated material was isolated by filtration.

Entry	initiator [mg/mol% of functionalised linker]	styrene [mL]	toluene [mL]	T [°C]	t [h]	result
1	-	1	1	130	22	540 mg colorless solid
2	<b>MIL-49</b> (10 mg/25)	1	1	130	22	370 mg yellow solid
3	-	2	-	130	1	215 mg colorless solid
4	<b>UiO-49</b> (15 mg/10)	2	-	130	1	193 mg yellow solid
5	<b>MIL-49</b> (15 mg/25)	2	-	130	1	85 mg yellow solid
6	<b>MIL-43</b> (15 mg/0)	2	-	130	1	188 yellow solid
7	-	1	-	70	1	< 5 mg colorless solid
8	-	1	1	70	1	< 5 mg colorless solid
9	<b>55</b> (15 mg/6)	2	-	80	2	16 mg yellow solid
10	-	2	-	80	2	12 mg colorless solid
11	<b>55</b> (15 mg/6)	2	-	90	1.5	76 mg yellow solid
12	-	2	-	90	1.5	12 mg colorless solid

### Polymerizations of styrene starting from photoiniferters **50**, **59** and photoiniferter functionalized MIL

Table 5: General procedure for photoiniferter induced polymerization of styrene. The average molecular mass and the polydispersity were taken from SEC measurements using the UV detector. The MIL was digested for SEC as described. For reference, two polymerizations (R) were performed without initiator functionalized **MIL-53** but with **MIL-43**.

entry	initiator / amount [mg]	styrene [ $\mu$ L]	solvent / volume [mL]	time [h]	amount polymer [mg]	$\langle M_n \rangle$	PDI
1	-	430	Toluol / 1	2	-	-	-
2	-	430	DMF / 1	3	-	-	-
3	<b>50</b> / 9.7	430	Toluol / 1	2	26	1644	1.43
4	<b>59</b> / 8.2	430	Toluol / 1	3	29	2799	1.36
5	<b>59</b> / 8.5	430	DMF / 1	3	18	2233	1.18
6	<b>59</b> / 8.5	430	DMF / 1	5	43	2438	1.69
7	<b>59</b> / 8.5	860	DMF / 1.5	3	76	3150	1.69
8	<b>MIL-53</b> / 15	862	DMF / 1	3	25	7800	2.12
9	<b>MIL-53</b> / 15	862	DMF / 1.5	3	27	8550	4.82
10	<b>MIL-43</b> / 15	862	DMF / 1	3	13	81920	2.58

### Polymerizations of MMA starting from photoiniferter functionalized MOF-53, photoiniferter 59 or AIBN

Table 6: General procedure for photoiniferter induced polymerization of MMA. MMA (2 mL), initiator (given in table). Reaction time: 30 min. The radical polymerizations with AIBN were heated to 70 °C for 30 minutes.

entry	Initiator (amount [mg])	results
1	-	-
2	<b>59</b> (19)	440 mg colorless PMMA
3	AIBN (20)	510 mg colorless PMMA
4	<b>MIL-53</b> sox (17)	16 mg yellow solid
5	<b>MIL-53</b> (17)	16 mg yellow solid
6	<b>MIL-43</b> (15), <b>59</b> (19)	122 mg yellow voluminous solid
7	<b>UiO-43</b> (16), <b>59</b> (18)	140 mg yellow voluminous solid
8	<b>MIL-43</b> (15), AIBN (20)	404 mg yellow voluminous solid

## 7.5 Ligand exchange at MIL-101

### ATRP-linker 60

To a cooled suspension of 2-aminoterephthalic acid (500 mg, 2.76 mmol) were added Et<sub>3</sub>N (1.25 mL, 8.96 mmol) and 2-bromo-2-methylpropanoyl bromide (1.1 mL, 8.9 mmol) simultaneously. The water-bath was removed and the suspension was stirred for 26 h. To the yellow suspension water (10 mL) and saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub>-solution (30 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). To the aqueous phase 2 N HCl was added until pH=4 was achieved and a pale yellow precipitate formed. The precipitate was isolated by filtration and washed with water (10 mL). ATRP-linker **60** was isolated as a pale yellow solid (662 mg, 73%) with some impurities, containing 3 mol% of THF. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 11.97 (s, 1H, NH), 9.10 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH ortho to Ar-NHR), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH meta to Ar-NHR), 7.71 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH para to Ar-NHR), 2.01 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). Additional signals: δ = 8.25 (s), 8.13 (d), 8.08 (d), 2.12 (s), 1.84 (s), 1.61 (s), 1.49 (s).

**Acetyl functionalized linker 61**

To an ice-bath cooled suspension of 2-aminoterephthalate (**43**) (502 mg, 2.77 mmol) was added a mixture of THF (15 mL), Et<sub>3</sub>N (1.25 mL, 8.96 mmol), and acetyl chloride (0.63 mL, 8.1 mmol) simultaneously. The pale yellow suspension was stirred at room temperature for 17 h. The suspension was cooled in a water-bath (ca. 18 °C) and water (10 mL), saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (20 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) were added. The phases were separated and the aqueous phase was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). To the aqueous phase 2 N HCl was added until pH 4 was reached and a colorless solid precipitated. The solid was isolated by filtration and washed with water (10 mL). Acetyl-functionalized linker **61** was isolated as a mixture of the diacid and the dicarboxylate as colorless solid (537 mg, 87%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 1 drop DCl): δ = 11.97 (s, 1H, NH), 8.92 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH ortho to NHR), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH meta to NHR), 7.63 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, ArH para to Ar-NHR), 2.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Ligand exchange at MIL -101(AI)-NH<sub>2</sub> and MIL-101(Cr)MIL-101(AI)-NH<sub>2</sub>:

Table 7: The MIL and the derivative of the terephthalic acid (linker) were suspended in DMF and heated in a dry oven without stirring to the given temperature for the given time. After cooling to room temperature, the solid was isolated by filtration and washed with THF and EtOH. The conversion was calculated from <sup>1</sup>H-NMR spectra.

entry	T [°C]	t [h]	ratio MIL / linker / /solvent [mg/mg/mL]	exchanging linker	crystallinit y	ratio exchanged linker [%]
1	50	90	30/100/2	<b>63</b>	-	41
2	50	20	50/150/1	<b>63</b>	-	8
3	100	166	100/250/2.5	<b>63</b>	-	77
4	125	46	50/150/1.5	<b>63</b>	-	77
5	125	166	50/150/1.5	<b>63</b>	-	77
6	125	386	50/500/3	<b>63</b>	-	85
7	125	45	20/50/1	<b>60</b>	+	25 <b>62</b>
8	125	46	60/150/3	<b>60</b>	+	25 <b>62</b>
9	50	42	20/50/1	<b>60</b>	+	15
10	50	48	30/150/1.5	<b>60</b>	+	11
11	125	114	50/200/1.5	<b>64</b>	-	75
12	50	48	60/210/3	<b>61</b>	+	11

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, NaF):

Signals assigned to linker **62**:  $\delta$  = 8.70 (d, <sup>3</sup>J= 1.5 Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.89 (d, <sup>3</sup>J= 8.2 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J= 8.2 Hz, <sup>3</sup>J= 1.5 Hz, 1H, ArH para to NH), 5.95 and 5.59 (s, 1H each, C=CH), 2.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Signals assigned to linker **61**:  $\delta$  = 8.55 (s, 1H, ArH ortho to NH), 7.79 (d, <sup>3</sup>J= 8.2 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J= 8.2 Hz, <sup>3</sup>J= 1.5 Hz, 1H, ArH para to NH), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Signals assigned to linker **60**:  $\delta$  = 8.70 (s, <sup>3</sup>J= 1.5 Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.92 (d, <sup>3</sup>J= 8.1 Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J= 8.1 Hz, <sup>3</sup>J= 1.5 Hz, 1H, ArH para to NH), 2.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

Signals assigned to linker **43**:  $\delta = 7.67$  (s,  $^3J = 8.1$  Hz, 1H, ArH meta to NH), 7.24 (d,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH ortho to NH), 7.17 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH para to NH).

Signals assigned to linker **64**:  $\delta = 8.01$  (s,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH ortho to Br), 7.77 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz, 1H, ArH para to Br), 7.35 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, ArH meta to Br).

Signals assigned to linker **63**:  $\delta = 7.35$  (s, 4H, ArH).

All samples contained EtOH, DMF and/or THF.

**MIL-62**: BET surface:  $1390.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; total pore volume:  $0.5943 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### MIL-101(Cr) (Cr-MIL-63):

Table 8: The MIL and the derivative of the terephthalic acid (linker) were suspended in DMF and heated in a dry oven without stirring to the given temperature for the given time. After cooling to room temperature, the solid was isolated by filtration and washed with THF and EtOH. The conversion was calculated from  $^1\text{H-NMR}$  spectra. Numbers in brackets show ratio of exchanged linker before Soxhlet extraction.

entry	T [°C]	t [h]	ratio MIL / linker [mg]	exchanging linker	crystallinity	ratio exchanged linker [%]
1	100	45	50/50	<b>43</b>	+	8 (18)
2	125	336	50/150	<b>43</b>	+	15 (20)
3	125	212	30/100*	<b>43</b>	-	-
4	180	168	30/150	<b>43</b>	+	12 (25)
5	125	336	30/150	<b>64</b>	+	16 (22)

\* This reaction was performed in water with the addition of 2 equivalents of NaOH (referred to the dicarboxylic acid).<sup>[3]</sup>

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):

Signals assigned to linker **43**:  $\delta = 7.74$  (d, 1H, ArH para to  $\text{NH}_2$ ), 7.37 (s, 1H, ArH ortho to  $\text{NH}_2$ ), 7.00 (d, ArH meta to  $\text{NH}_2$ ).

Signals assigned to linker **63**:  $\delta = 8.02$  (s, 4H, ArH).

Signals assigned to linker **64**:  $\delta = 8.09$  (s, 1H, ArH ortho to Br), 7.77 (d,  $^3J = 3$  Hz, 1H, ArH para to Br), 7.35 (1H, ArH meta to Br).

## 7.6 Nitrile oxide click reaction

### 7.6.1 Synthesis of oximes

#### PEG-aldehyde 70c

The reaction was performed without Schlenk technique. The suspension of 4-hydroxybenzaldehyde (305 mg, 2.5 mmol),  $K_2CO_3$  (1.44 g, 10.4 mmol) and 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzenesulfonate (PEG<sub>3</sub>-OTs) (650 mg, 2.04 mmol) in butanone (30 mL) was heated to 80 °C for 19 h. Water (25 mL) and Et<sub>2</sub>O (30 mL) were added, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3 x 10 mL). The combined organic phases were washed with brine (15 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and filtered. Column chromatography (3 cm x 15 cm, hexane/EtOAc 1:1) gave the PEG-Aldehyde **71c** as a pale yellow oil (419 mg, 76%,  $R_F$  = 0.11) containing 2 mol% of PEG<sub>3</sub>-OTs and some unidentified impurities. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.87 (s, 1H, CHO), 7.82 and 7.01 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.20, 3.88, 3.74, 3.68, 3.64, and 3.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.36 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 190.8 (CHO), 163.8 (C<sub>Ar</sub>O), 131.9 (C<sub>Ar</sub>-H ortho C<sub>Ar</sub>O), 130.0 (C<sub>Ar</sub>CHO), 114.9 (C<sub>Ar</sub>-H ortho CHO), 71.9, 70.9, 70.7, 70.6, 69.5, and 67.7 (CH<sub>2</sub>), 59.0 (CH<sub>3</sub>).

#### PEG-oxime 71c

This reaction was performed without Schlenk technique. The PEG-aldehyde **70c** (412 mg, 1.54 mmol) and H<sub>2</sub>NOH·HCl (123 mg, 1.77 mmol) were dissolved in a 1:1 mixture of MeOH and H<sub>2</sub>O (3 mL). To this pale yellow solution a solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (82 mg, 0.77 mmol) in H<sub>2</sub>O (0.9 mL) was added. A colorless solid precipitated which dissolved during stirring at room temperature for 21 h. Water (15 mL) and Et<sub>2</sub>O (15 mL) were added to the colorless solution. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (2 x 7 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 7 mL) and the combined organic phases were washed with brine (10 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and filtered. Removal of the solvent gave the PEG-Oxime **71c** slightly impure as a yellow-orange oil (394 mg, 90%) containing 3 mol% Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.09 (s, 1H, CHN), 7.48 and 6.90 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.14, 3.86, 3.73, 3.67, 3.65, and 3.54 (m, 2H each, CH<sub>2</sub> of PEG), 3.37 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). Additional signals: 7.89 and 7.93 (AA'XX' spinsystem), 7.27 (s), 5.28 (s), 4.21 and 4.16 (t), 1.47 (s).

### Fluorinated oxime **71b**

This reaction was performed without Schlenk technique. Pentafluorobenzaldehyde (**70b**) (299 mg, 1.52 mmol) was dissolved in a 1:1 mixture of MeOH and H<sub>2</sub>O (3 mL). H<sub>2</sub>NOH·HCl (116 mg, 1.67 mmol) was added and a colorless solid precipitated. A solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (79 mg, 0.75 mmol) in H<sub>2</sub>O (0.9 mL) was added and the suspension was stirred at room temperature for 23 h. Water (10 mL), Et<sub>2</sub>O (10 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) were added to the colorless suspension. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x 5 mL) and Et<sub>2</sub>O (2x 5 mL) and the combined organic phases were washed with brine (10 mL), dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and filtered. Removal of the solvent gave the oxime **71b** as colorless crystals (306 mg, 96%) containing 1 mol% MeOH and traces of impurities. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.81 (s, 1H, OH), 8.23 (s, 1H, CHN). Additional signals: 8.50 (s), 7.48 (s), 5.29 (s), 1.62 (s). <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -140.3 (m, 2F, Ar-F), -151.2 (tt, J = 20.9 Hz, J = 2.7 Hz, 1F, Ar-F), -161.2 (td, J = 19.5 Hz, J = 6.3 Hz, 2F, Ar-F).

### Oxime **71a**

The reaction was performed without Schlenk technique. 4-Methylbenzaldehyde (**70a**) (1.18 mL, 10.0 mmol) was dissolved in a 1:1 mixture of MeOH and H<sub>2</sub>O (14 mL) and H<sub>2</sub>NOH·HCl (790 mg, 11.4 mmol) was added giving a colorless suspension. A solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (530 mg, 5.0 mmol) in H<sub>2</sub>O (6 mL) was added and the suspension was stirred at room temperature for 2 h. Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added to the colorless suspension. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 5 mL) and the combined organic phases were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtered and the solvent was removed. Oxime **71a** was isolated as colorless crystals (1.33 g, 98%) containing slight amounts of impurities and 1 mol% Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.13 (s, 1H, CHN), 7.47 and 7.19 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 3.37 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). Additional signals: 8.04 and 7.76 (AA'XX' spinsystem), 7.86 and 7.24 (AA'XX' spinsystem), 2.44 and 2.43 (2s), 2.39 (s), 2.92 (d), 1.54 (s).

### Synthesis of alkyne **72**

The suspension of 4-hydroxyanisole (507 mg, 4.08 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20 mmol) and propargyl bromide (80 wt% in toluene, 700 mg, 5.04 mmol) in dry acetone (40 mL) was



stirred at 60 °C for 88 h. To the colorless suspension, water (20 mL) and Et<sub>2</sub>O (25 mL) were added. The phases were separated, the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 5 mL) and the organic phases were washed with brine, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtered and the solvent was removed. Alkyne **72** was isolated as a pale yellow liquid (688 mg, >100%) with slight amounts of impurities. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.92 and 6.84 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 4.63, (d, <sup>3</sup>J= 2.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.49 (t, <sup>3</sup>J= 2.4 Hz, 1H, C≡CH). Additional signals: 2.62 (s), 2.17 (s), 1.54 (s), 1.25 (s).

### 7.6.2 Nitrile oxide click reactions with alkyne **72**

#### 5-((4-Methoxyphenoxy)methyl)-3-(perfluorophenyl)isoxazole (**73b**)

General procedure for nitrile oxide click-reaction. Fluorinated oxime **71b** (30 mg, 0.14 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (1.5 mL), PIFA (68 mg, 0.16 mmol), alkyne **72** (19 mg, 0.12 mmol). After stirring for 20 h at room temperature a colorless suspension was obtained. Filtration gave product **73b** as a colorless solid (5 mg, 10 %). <sup>1</sup>H NMR of **73b** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.92 and 6.85 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH), 6.66 (s, 1H, isoxazole-H), 5.15, (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.4 (C=N), 154.8 (C<sub>Ar</sub>-OMe), 151.7 (C<sub>Ar</sub> para to OMe), 151.6 (C=C-O), 145.8, 143.8, 140.9, 139.0, and 137.0 (C<sub>Ar</sub>-F), 116.1 (C<sub>Ar</sub>-H meta to OMe), 114.8 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to OMe), 104.3 (C=C-O), 62.1 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (OCH<sub>3</sub>).

#### 5-((4-Methoxyphenoxy)methyl)-3-(p-tolyl)isoxazole (**73a**)

General procedure for nitrile oxide click-reaction. Oxime **71a** (50 mg, 0.37 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (3 mL), PIFA (164 mg, 0.38 mmol), alkyne **72** (50 mg, 0.31 mmol). After stirring for 2 h at room temperature a colorless suspension was obtained. Filtration gave **73a** as a colorless solid (33 mg, 38 %). Overnight more product (6 mg, 7%) precipitated and was isolated by filtration. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.68 and 7.25 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH ortho and meta to Me, respectively), 6.92 and 6.84 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH ortho and meta to OMe, respectively), 6.59 (s, 1H, isoxazole-H), 5.14, (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.6 (C=N), 162.4 (C=C-O), 154.6 (C<sub>Ar</sub>-OMe), 151.9 (C<sub>Ar</sub> para to OMe), 140.2 (C<sub>Ar</sub> para to Me), 129.6 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to Me), 126.7 (C<sub>Ar</sub>-H meta to Me),

125.9 (C<sub>Ar</sub>-Me), 116.0 (C<sub>Ar</sub>-H meta to OMe), 114.8 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to OMe), 101.2 (C=C-O), 62.3 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>).

### 5-(4-Methoxyphenyl)-3-(p-tolyl)isoxazole

General procedure for nitrile oxide click-reaction. **71a** (30 mg, 0.23 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (2 mL), PIFA (100 mg, 0.23 mmol), ethynylanisole (23 mg, 0.17 mmol). Stirring for 21 h at room temperature gave a colorless suspension. Filtration gave 5-(4-methoxyphenyl)-3-(p-tolyl)isoxazole as a colorless solid (12 mg, 25 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.74 and 7.27 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH ortho and meta to Me, respectively), 7.76 and 6.99 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH ortho and meta to OMe, respectively), 6.67 (s, 1H, isoxazole-H), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.2 (C=N), 162.9 (C=C-O), 161.1 (C<sub>Ar</sub>-OMe), 140.0 (C<sub>Ar</sub> para to Me), 129.6 (C<sub>Ar</sub>-H ortho Me), 127.4 (C<sub>Ar</sub>-H meta to Me), 126.7 (C<sub>Ar</sub>-H meta OMe), 126.4 (C<sub>Ar</sub>-Me), 120.4 (C<sub>Ar</sub> para to OMe), 114.4 (C<sub>Ar</sub>-H ortho to OMe), 96.1 (C=C-O), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>).

## 7.6.3 Nitrile oxide click reaction at MOFs

### PIZOF-76a

To a suspension of PIZOF-15 (30 mg, 0.103 mmol alkyne) and oxime **71a** (35 mg, 0.26 mmol) in EtOH:H<sub>2</sub>O 2:1 (4.5 mL) chloramine T·3 H<sub>2</sub>O (180 mg, 0.64 mmol) was added. The suspension was stirred at room temperature for 75 h. The obtained yellow solid was isolated by filtration and washed with EtOH:H<sub>2</sub>O 2:1 (10 mL). Soxhlet extraction with THF (70 mL) gave a yellow solid (25 mg). The organic part of the material consists of linker **76a** (89 mol%) and mono-clicked PIZOF-15 linker (11 mol%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Signals assigned to **76a**: δ = 7.83 and 7.39 (AA'XX' spinsystem, 4H, ArH of TolyI), 7.73 and 7.31 (two halves of a AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.43 (s, 2H, isoxazole-H), 7.11 (s, 2H, ArH), 5.45 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### PIZOF-76b

General procedure for nitriloxide click reaction. PIZOF-15 (50 mg, 0.17 mmol alkyne), oxime **71b** (55 mg, 0.26 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (0.75 mL), PIFA (120 mg, 0.28 mmol) was added in 3 portions over a period of 4 h. Reaction time after the addition of the last portion of PIFA: 48 h. A part of the isolated material (37 mg) was again treated with oxime **71b** (54 mg, 0.26 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (0.5 mL) PIFA (115 mg, 0.27 mmol) in MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (0.5 mL). PIFA solution was added in 8 portions (0.071 mL) over a period of 7 h. Reaction time after the addition of the last portion of PIFA: 116 h. Soxhlet extraction with THF (70 mL) gave a yellow solid. The organic part of the material consists of linker **76b** (6 mol%), linker **77b** (38 mol%) and iodo benzene (56 mol%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Signals assigned to **76b**:  $\delta$  = 7.95 and 7.49 (AA'XX' spinsystem, 4H, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.35 (s, 2H, isoxazole-H), 7.04 (s, 2H, ArH). Signals assigned to **77b**:  $\delta$  = 7.95 and 7.92 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.57 and 7.49 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.40 (s, 1H, ArH), 7.33 (s, 1H, ArH), 7.04 (s, 1H, ArH).

### PIZOF-75b

General procedure for nitriloxide click reaction. PIZOF-19 (30 mg, 43  $\mu$ mol alkyne), oxime **71b** (20 mg, 93  $\mu$ mol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (0.5 mL), PIFA (53 mg, 0.31 mmol). PIFA was added in 4 portions over a period of 5 h and an additional portion after 19 h. Reaction time after the addition of the last portion of PIFA: 27 h. Soxhlet extraction with THF (70 mL) gave a yellow solid. The organic part of the material consists of linker **73b** (99 mol%) and PIZOF-19 linker (1 mol%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Signals assigned to **73b**:  $\delta$  = 7.87 and 7.84 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.43 and 7.40 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively) 7.42 (s, 1H, ArH ortho to OCH<sub>2</sub>), 7.24 (s, 1H, ArH ortho to PEG), 7.06 (s, 1H, isoxazole-H), 5.52 (s, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 4.91, 3.80, 3.67, 3.50, 3.40, and 3.36 (t-like, 2H each, CH<sub>2</sub>), 3.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). Additional signals: 9.43 (s, **71b**), 5.74 (s).

**PIZOF-75d**

General procedure for nitriloxide click reaction. PIZOF-19 (120 mg, 174  $\mu$ mol alkyne), oxime **71d** (44 mg, 36 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (8 mL), PIFA (153 mg, 0.356 mmol). PIFA was added in 6 portions over a period of 5 h. Reaction time after the addition of the last portion of PIFA: 115 h. Soxhlet extraction with THF (70 mL) gave a yellow solid. The organic part of the material consists of the linker **73d** (97 mol%) and PIZOF-19 linker (3 mol%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Signals assigned to **73d**:  $\delta$  = 8.78 (d, 1H, ArH of pyridine), 8.24 (m, 2H, ArH of pyridine), 7.98 and 7.94 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.43 and 7.40 (two halves of two AA'XX' spinsystems, 2H each, ArH ortho and meta to CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectively), 7.76 (t, 1H, ArH of pyridine), 7.47 (s, 1H, ArH ortho to OCH<sub>2</sub>), 7.36 (s, 1H, ArH ortho to PEG), 7.27 (s, 1H, isoxazole-H), 5.51 (s, 2H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 4.17, 3.76, 3.63, 3.46, 3.42, and 3.30 (t-like, 2H each, CH<sub>2</sub>), 3.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). Additional signals: 1.97 (s), 1.90 (s).

**UiO-74a**

General procedure for nitriloxide click reaction. **UiO-48** (30 mg, 0.091 mmol alkyne), oxime **71a** (26 mg, 0.19 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (1.5 mL), PIFA (84 mg, 0.19 mmol). Reaction time after the addition of PIFA: 19 h. The organic part of the material consists of linker **48** (68 mol%) and linker **74a** (18 mol%), dialkylated linker **47** (15 mol%), and some unidentified components. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): Signals assigned to linker **74a**:  $\delta$  = 7.71 and 7.27 (AA'XX' spinsystem, 2H each, ArH of Toly), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH), 7.30 (s, 1H, ArH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, ArH), 6.84 (s, 1H, isoxazol H), 4.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**UiO-74b**

General procedure for nitriloxide click reaction. **UiO-48** (40 mg, 0.12 mmol alkyne), oxime **71b** (30 mg, 0.14 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (1.5 mL), PIFA (79 mg, 0.18 mmol). Reaction time after the addition of PIFA: 20 h. The organic part of the material consists of linker **48** (42 mol%), linker **74b** (48 mol%) and dialkylated linker **47** (9 mol%). NMR data assigned to **74b**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.74 (s, 1H, isoxazole-H), 4.85

(s, 2H, CH<sub>2</sub>). The other signals of the spectrum could not be assigned clearly.

### UiO-74d

General procedure for nitriloxide click reaction. **UiO-48** (42 mg, 0.12 mmol alkyne), oxime **71d** (42 mg, 0.15 mmol), MeOH:H<sub>2</sub>O 5:1 (1.5 mL), PIFA (64 mg, 0.15 mmol). Reaction time after the addition of PIFA: 25 h. The organic part of the material consists of linker **48** (89 mol%), dialkylated linker **47** (1 mol%) and linker **74d** (10 mol%), and unknown impurities. Signals assigned to **74d**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6.78 (s, 1H, isoxazole-H), 4.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). The other signals of the spectrum could not be assigned clearly.

## 8. Literatur

- [1] Chatgililoglu, C.; Studer, A., *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Wiley, **2012**.
- [2] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuykan, G., *Polymere – Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2014**.
- [3] Wang, J-S.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules.*, **1995**, *28*, 7901-7910.
- [4] Wang, J-S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614-5615.
- [5] Rizzardo, E.; Solomon, D.H., *Polym. Bull.*, **1979**, *1*, 529-534.
- [6] Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661-3688.
- [7] Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffrey, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H., *Macromolecules.*, **1998**, *31*, 5559-5562.
- [8] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1133-1142.
- [9] De Cuendias, A.; Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Vignau, L.; Cramail, H., *Polym. Int.*, **2010**, *59*, 1452-1476.
- [10] McKinlay, A.C.; Morris, R.E.; Horcajada, P.; Férey, G.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6260-6266.
- [11] Seo, Y.-K.; Yoon, J.W.; Lee, J.S.; Hwang, Y.K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S.; Wuttke, S.; Bazin, P.; Vimont, A.; Daturi, M.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P.L.; Horcajada, P.; Serre, C.; Férey, G., *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 806-810.
- [12] Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R.A.; Wöll, C., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1081-1106.
- [13] Kim, M.; Cohen, S.M., *CrysEngComm.*, **2012**, *14*, 4096-4104.
- [14] Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., *Science*, **2013**, *341*, 1230444.
- [15] Tenneti, K.K.; Li, C.Y.; Tu, Y.; Wan, X.; Zhou, Q.-F.; Sics, I.; Hsiao, B.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15481-15490.
- [16] Olsen, B.D.; Li, X.; Wang, J.; Segalman, R.A., *Soft Matter.*, **2009**, *5*, 182-192.
- [17] Olsen, B.D.; Segalman, R.A., *Macromolecules.*, **2006**, *39*, 7078-7083.
- [18] Olsen, B.D.; Li, X.; Wang, J.; Segalman, R.A., *Macromolecules.*, **2007**, *40*, 3287-3295.

- [19] Sary, N.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Mezzeng, R., *Eur. Phys. J. E*, **2007**, *24*, 379-384.
- [20] Darling, S.B., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 1152-1204.
- [21] Guan, Y.; Chen, X.; Ma, H.; Shen, Z.; Wan, X., *Soft Matter*, **2010**, *6*, 922-927.
- [22] Ryu, J-H.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Lee, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3551-3558.
- [23] Hu, J.; Zhang, G.; Geng, Y.; Liu, S., *Macromolecules.*, **2011**, *44*, 8207-8214.
- [24] Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3869-3892.
- [25] Tao, Y.; Ma, B.; Segalman, R.A., *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 7152-7159.
- [26] Sánchez-Ferrer, A.; Mezzenga, R., *Macromolecules.*, **2010**, *43*, 1093-1100.
- [27] Schmalz, H.; Schmelz, J.; Drechsler, M.; Yuan, J.; Walther, A.; Schweimer, K.; Mihut, A.M., *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 3235-3242.
- [28] Bannerjee, R.; Dhara, P., *Langmuir*, **2014**, *30*, 4137-4146.
- [29] Adelsberger, J.; Grillo, I.; Kulkarni, A.; Sharp, M.; Bivigou-Komba, A.M.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C.M., *Soft Matter*, **2013**, *9*, 1685.
- [30] Hosono, N.; Gillissen, M.A.J.; Li, Y.; Sheiko, S.S.; Palmans, A.P.A.; Meijer, E.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 501-510.
- [31] Reynhoztn I.C.; Cornelissenm J.J.L.M.; Nolte, R.J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2327-2332.
- [32] Tsitsilianis, C.; Voyiatzis, G.A.; Kallitsis, J.K., *Macromolecules. Rapid. Commun.*, **2000**, *21*, 1130-1135.
- [33] Lin, C.-H.; Tung, Y.-C.; Ruololainen, J.; Mezzenga, R.; Chen, W.-C., *Macromolecules.*, **2008**, *41*, 8759-8769.
- [34] Li, Y; Lin, S.; He, X.; Jiang, T., *J. Chem. Phys*, **2011**, *135*, 014102-2.
- [35] Li, K.; Guo, L.; Lliang, Z.; Thiyagarajan, P.; Wang, Q., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 6007-6019.
- [36] Schmidt, C., *PS-b-OPPE-b-PS Coil-Rod-Coil-Triblockcopolymer*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2010**.
- [37] Godt, A.; Franzen, C.; Veit, S.; Enkelmann, V.; Pannier, M.; Jeschke, G., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7575-7582.
- [38] Lyatskaya, Yu. V.; Birshtein, T. M., *Polymer*, **1995**, *36*, 975-980.

- [39] Li, K.; Guo, L.; Liang, Z.; Thiyagarajan, P.; Wang, Q., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 6007-6019.
- [40] Schmücker, S.; Kuckling, D., *Macromolecules. Chem. Phys.*, **2012**, *213*, 1725-1734.
- [41] Bu, L.; Qu, Y.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F., *Macromolecules.*, **2009**, *42*, 1580-1588.
- [42] Islam, M.R.; Sundararajan, P.R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 21058-21069.
- [43] Zhu, J.; Zhong, K.; Liang, Y.; Wang, Z.; Chen, T.; Lin, Y., *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 1230-1235.
- [44] Wang, M.; Timachova, K., *Macromolecules.*, **2013**, *46*, 1651-1658.
- [45] Wang, M.; Timachova, K., *Macromolecules.*, **2013**, *46*, 5694-5701.
- [46] Fujita, H.; Michinobu, T.; Tokita, M.; Ueda, M.; Higashihara, T., *Macromolecules.*, **2012**, *45*, 9643-9656.
- [47] Moon, H.C.; Anthonysamy, A.; Lee, Y.; Kim, J.K., *Macromolecules.*, **2010**, *43*, 1580- 1588.
- [48] Gou, B.; Finne-Wilstrand, A.; Albertsson, A.-C., *Chem. Mater.*, **2011**, *9*, 4045-4055.
- [49] Kukula, H.; Ziener, U.; Schöps, M.; Godt, A., *Macromolecules.*, **1998**, *31*, 5160-5163.
- [50] Tsolakis, P.K.; Kallitsis, J.K., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 936-943.
- [51] Sahoo, D.; Thiele, S.; Schulte, M.; Ramezani, N.; Godt, A., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, *6*, No. 57 (DOI: doi:10.3762/bjoc.6.57).
- [52] Kukula, H.; Veit, S.; Godt, A., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 277-286.
- [53] Bumagin, N.A.; Ponomaryov, A.B.; Beletskaya, I.P., *Synthesis*, **1984**, 728-729.
- [54] Wuts, P.G.M.; Greene, T.W., *Greene's protective groups in organic synthesis*, Wiley-Interscience, **2007**.
- [55] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Macromolecules.*, **1996**, *28*, 1721-1723.
- [56] Odian, G.G., *Principles of Polymerisation*, Wiley-Interscience, **2004**.
- [57] Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Kramer, G., *Macromolecules.*, **1993**, *26*, 2987-2988.



- [58] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3904-3920.
- [59] Matyjaszewski, K.; Davis, T.P., *Handbook of radical polymerization*, **2002**.
- [60] Tietz, M., *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld, **2013**.
- [61] Moad, G.; Rizzardo, E., *Macromolecules.*, **1995**, *28*, 8722-8728.
- [62] Heesemann, I., *Kontrollierte Aggregation von Gold-Nanopartikeln*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2013**.
- [63] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661-3688.
- [64] Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P; Fischer, H., *Macromolecules.*, **2000**, *33* , 4403- 4410.
- [65] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *121*, 3904-3920.
- [66] Lolb, H.C.; Finn, M.G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2056-2075.
- [67] Bothe, M., *Synthese von Nitroxiden und Alkoxyaminen und deren Einsatz in der kontrollierten radikalischen Polymerisation*, Dissertation, TU Clausthal, **2003**.
- [68] Jayaraj, N.; Porel, M.; Ottaviani, M.F.; Maddipatla, M. V. S. N.; Modelli, A.; Da Silva, J. P.; Bhogala, B.R.; Captain, B.; Jockusch, S.; Turro, N. J.; Ramamurthy, V., *Langmuir*, **2009**, *25*, 13820-13832.
- [69] Bothe, M.; Schmidt-Naake, G., *Macromolecules- Rapid. Commun.*, **2003**, *29*, 609-613.
- [70] Günther, H., *NMR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Thieme, **1973**.
- [71] Dao, J.; Benoit, D.; Hawker, C.J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 2161-2167.
- [72] Godt, A.; Ziener, U., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 6137-6143.
- [73] Qi, M., *Synthese wasserlöslicher OPPEs*, Masterarbeit, Universität Bielefeld **2012**.
- [74] Roy, P., *Funktionalisierte Linker für Metallorganische Gerüstverbindungen, deren postsynthetische Modifikation und polar markierte Schutzgruppen für terminale Alkine*, Universität Bielefeld, **2012**.
- [75] Wiesemann, M., *Bericht zum Forschungspraktikum*, Universität Bielefeld, **2012**.
- [76] Kukula, H., *Darstellung monodisperser Oligo(p-phenylenethinylene) und deren Verwendung zum Aufbau von Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren*, **1998**.

- [77] Kondo, S.; Ohtsuka, T.; Ogura, K.; Tsuda, K., *J. Macromolecules. Sci. Chem.*, **1979**, *13*, 767.
- [78] Speight, J.G., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw Hill, **2005**.
- [79] Young, R.; Lovell, P., *Introduction to polymers*, CRC Press, **1991**.
- [80] Höger, S.; Bonrad, B., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2243-2245.
- [81] Li, Y.; Lin, S.; He, X.; Lin, J.; Jiang, T., *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 014102.
- [82] Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Mascou, R.; Pierotti, R.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603-619.
- [83] Férey, G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191-214.
- [84] Farha, O.K.; Eryazici, I.; Jeong, N.C.; Hauser, B.G.; Wilmer, C.E.; Sarjeant, A.A.; Snurr, R.Q.; Njuyen, S.T.; Yazaydin, A.Ö.; Hupp, T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15016-15021.
- [85] Davis, M.G., *Nature*, **2002**, 813-821.
- [86] Tomic, E.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, *9*, 3745-3752.
- [87] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keffee, M.; Yaghi, O.M., *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- [88] Cheetham, A.K.; Rao, C.N.R.; Feller, R.K., *Chem. Commun.*, **2006**, *2*, 4780-4795.
- [89] Trauchemontagne, D.J.; MendozaCortés, J.L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1257-1283.
- [90] Eddaoudi, M.; Moler, D.B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319-330.
- [91] Grünker, R.; Senkovska, I.; Biedermann, R.; Klein, N.; Klausch, A.; Baburin, I.A.; Mueller, U.; Kaskel, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *24*, 3835-3841.
- [92] Farha, O.K.; Hupp, J.T., *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1166-1175.
- [93] Cohen, S.M., *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 32-36.
- [94] Li, W.-J.; Gao, S.-Y.; Liu, T.-F.; Han, L.-W.; Lin, Z.-J.; Cao, R., *Langmuir*, **2013**, *29*, 8657-8664.
- [95] Balakrishnan, S.; Downard, A.J.; Telfer, S.G., *J. Chem. Mater.*, **2011**, *21*, 19207-19209.
- [96] Uemura, T.; Uchida, N.; Higuchi, M.; Kitagawa, S., *Macromolecules.*, **2011**, *44*, 2693- 2697.
- [97] Uemura, T.; Ono, Y.; Hijikata, Y.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*,

4917-4924.

- [98] Uemura, T.; Hiramatsu, D.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4987-4990.
- [99] Uemura, T.; Kitagawa, K.; Horike, S.; Kawamura, K.; Kitagawa, S.; Mizuno, M.; Endo, K., *Chem. Commun.*, **2005**, 5968-5970.
- [100] Uemura, T.; Kaseda, T.; Kitagawa, S., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3772-3776.
- [101] Uemura, T.; Horike, S.; Kitagawa, S., *Chem. Asian. J.*, **2006**, *1-2*, 36-44.
- [102] Hintz, H., *Postsynthetic modification of amino-functionalized metal-organic frameworks*, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2014**.
- [103] Servalli, M.; Ranocchiari, M.; Van Bokhoven, J.A., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1904-1906.
- [104] Garibay, G.S.; Cohen, S.M., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7700-7702.
- [105] Kraus, M.A., *Communications*, **1973**, 361-362.
- [106] Mühlbauer, E., *Mündliche Mitteilung*, Ludwig-Maximilian-Universität München, **2014**.
- [107] Schaate, A.; Roy, P.; Preusse, T.; Lohmeier, S.J.; Godt, A.; Behrens, P., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9320-9325.
- [108] Godt, A.; Ö. Ünsal, Roos, M., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2837-2842.
- [109] Brosent, B., *Unveröffentlichte Arbeiten*, Universität Bielefeld, **2013**.
- [110] Rommelmann, P., *Synthese organischer Linker für Metallorganische Gerüstverbindungen*, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, **2011**.
- [111] Chen, C.; Allen, C.A.; Cohen, S.M., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10534-10536.
- [112] Roy, P., *Funktionalisierte Linker für Metallorganische Gerüstverbindungen, deren postsynthetische Modifikation und polar markierte Schutzgruppen für terminale Alkine*, Dissertation, Universität Bielefeld, **2011**.
- [113] Morris, W.; Briley, W.E.; Auyeung, E.; Cabezas, M.D.; Mirkin, D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 7261-7264.
- [114] Bernt, S.; Guillerm, V.; Serre, C.; Stock, N., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2838-2840.
- [115] Savonnet, M.; Kockrick, E.; Camarata, A.; Bazer-Bachi, D.; Bats, N.; Lecocq, V.; Pinela, C.; Farrusseng, D., *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1892-1897.
- [116] Serra-Crespo, P.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, *Freek, Chem.*

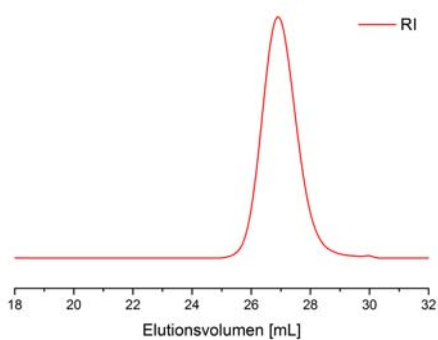
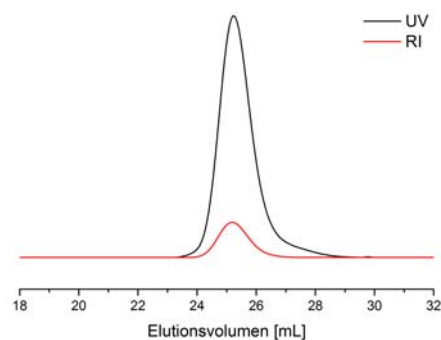
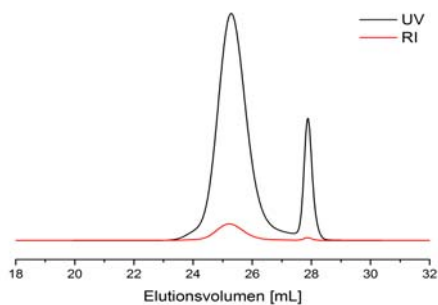
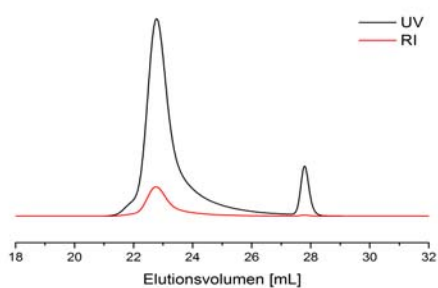
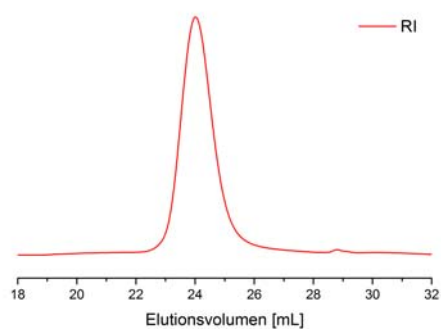
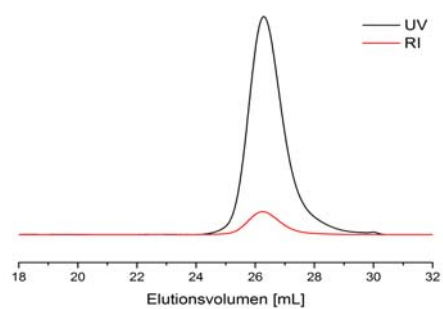
- Mater.*, **2011**, 23, 2565-2572.
- [117] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds - Tables of Spectral Data*, Springer, **2009**.
- [118] Hinterholzinger, F.M.; Wuttke, S.; Roy, P.; Preusse, T.; Schaate, A.; Behrens, P.; Godt, A.; Bein, T., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3899.
- [119] Roy, P.; Schaate, A.; Behrens, P.; Godt, A., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 6975-6985.
- [120] Schaate, A.; Roy, P.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Godt, A.; Behrens, P., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6641-6643.
- [121] Otsu, T.; Matsunaga, T.; Dio, T.; Matsumoto, A., *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31, 67-78.
- [122] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1982**, 3, 133-140.
- [123] Wölke, C., , **2013**.
- [124] Khuong, K.S.; Jones, W.H.; Pryor, W.A.; Houk, K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1265-1277.
- [125] Wölke, C., *Synthese von coil-rod-coil-Blockcopolymeren auf Basis von Oligo(para-phenylenethinylen) und Poly(N-isopropyl)acrylamid durch NMP und ATRP*, Universität Bielefeld, **2013**.
- [126] Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75, 1350-1356.
- [127] Kim, M.; Cahill, J.,F.; Fei, H.; Prather, K., A.; Cohen, S., M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18082-18088.
- [128] Kim, M.; Cahill, J.,F.; Su, Y.; Prather, K.,A.; Cohen; S.,M., *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 126-130.
- [129] Kandiah, M.; Nilsen, M.H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E.A.; Bonino, F.; Lillerud, K.P., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 6632-6640.
- [130] Podgorsek, A.; Stavber, S.; Zupan, M.; Iskra, J., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4429-4439.
- [131] Kim, M.; Cahill, J.,F.; Fei, H.; Prather, K., A.; Cohen, S., M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18082-18088.
- [132] Plane, R.A.; Hunt, J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3343-3346.
- [133] Burrows, H. D.; Costa, D.; Ramos, M. L.; Miguel, M. D.;Teixeira, M. H.; Pais, A. A.

- C. C.; Valente, A. J. M.; Bastos, M.; Bai, G.Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 7950-7953.
- [134] Jiang, D.; L.,L. Keenan; A., D. Burrows; K., J. Edler, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 12053-12055.
- [135] Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I., *Science*, **2005**, *309*, 2040.
- [136] Lin, Y.; Kong, C.; Chen, L., *RSC Advances*, **2012**, *2*, 6417-6419.
- [137] Gutmiedl, K.; Tazio, D.; Carell, T., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6877-6883.
- [138] Singh, I.; Zarafshani, Z.; Heany, F.; Lutz, J.-F., *Polym. Sci.*, **2011**, *2*, 372-375.
- [139] Sletten, E.M.; Bertozzi, C.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6974-6998.
- [140] Jewett, J.C.; Bertozzi, C.R., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1272-1279.
- [141] Liu, C.; Li, T.; Rosi, N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18886-18888.
- [142] Matsumura, T.; Fumikata, I.; Koyama, Y.; Takata, T., *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3828-3831.
- [143] Freeman, C.; Cheallaigh, A.N.; Heany, F., *Tetrahedron*, **2011**, 7860-7865.
- [144] Algay, V.; Singh, I.; Heany, F., *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 391-397.
- [145] Zlatopolskiy, B.D.; Kandler, R.; Kobus, D.; Mottaghy, F.M.; Neumaier, B., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7134-7136.
- [146] Singh, I.; Vayle, J. S.; Heany, F., *Chem. Commun.*, **2009**, 3276-3278.
- [147] Singh, I.; Heany, F., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2706-2708.
- [148] Iguchi, H.; Uchida, S.; Koyama, Y.; Takata, T., *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 527-530.
- [149] Lee, Y.-G.; Koyama, Y.; Yonekawa, M.; Takata, T., *Macromolecules.*, **2009**, *42*, 7709-7717.
- [150] Singh, I.; Zarafshani, Z.; Lutz, J.-F.; Heany, F., *Macromolecules.*, **2009**, *42*, 5411-5413.
- [151] Gutmiedl, K.; Wirges, C.T.; Ehmke, V.; Carell, T., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2405-2408.
- [152] Jawalekar, A.M.; Reubsæet, E.; Rutjes, R.P.J.T.; van Delt, F.L., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3198-3200.
- [153] Tuci, G.-, Rossin, A.; Xu, X.; Ranocciari, M.; van Bokhoven, J.A.; Luconi, L.; Manet, I.; Melucci, M.; Giambastiani, G., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 2297-2308.
- [154] Savonnet, M.; Bazer-Bachi, D.; Bat, N.; Perez-Pellitero, J.; Jeanneau, E.; Lecoq,

- V.; Pinel, C.; Farrusseng, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4518-4519.
- [155] Goto, Y.; Sato, H.; Shinkai, S.; Sada, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14354-14355.
- [156] Gadzikwa, T.; Farha, O.K.; Malliakas, C.D.; Kamatzidis, M.G.; Hupp, J.T.; Nguyen, S.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13613-14354.
- [157] Gadzikwa, T.; Lu, G.; Stern, C.L.; Wilson, S.R.; Hupp, J.T.; Nguyen, S.T., *Chem. Commun.*, **2008**, 5493-5495.
- [158] Kawamichi, T.; Inokuma, Y.; Kawano, M.; Fujita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2375-2377.
- [159] Roy, P.; Schaate, A.; Behrens, P.; Godt, A., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 6979-6985.
- [160] Preusse, T., *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld, **2014**.
- [161] von Zons, T., *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld, **2014**.
- [162] Fatiadi, A.J., *Synthesis*, **1976**, *8*, 65-104.
- [163] Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Loiseau, T.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Férey, G.; Stock, N., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3057-3064.

## 9. Anhang

### 9.1 GPC-Elugramme: Rod-Coil-Blockcopolymer

Abbildung 31: GPC-Elugramm  $28_2a_{30}$ .Abbildung 32: GPC-Elugramm  $28_2a_{70}$ .Abbildung 34: GPC-Elugramm  $28_5a_{46}$ .Abbildung 33: GPC-Elugramm  $28_5a_{110}$ .Abbildung 35: GPC-Elugramm  $28_3a$ .Abbildung 36: GPC-Elugramm  $28_2b$ .

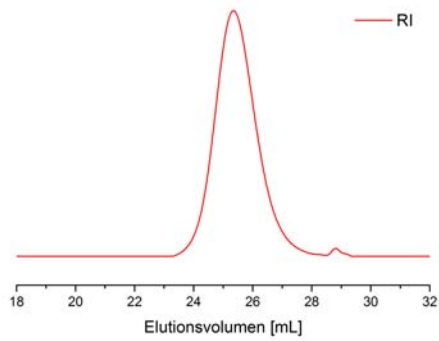


Abbildung 37: GPC-Elugramm **28<sub>3b</sub>**.

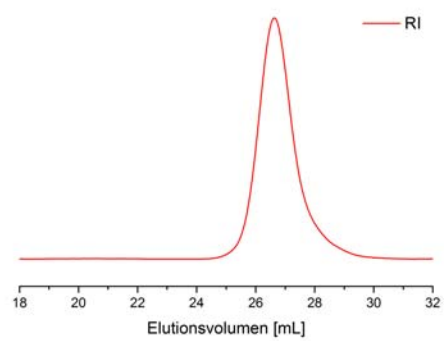


Abbildung 38: GPC-Elugramm **28<sub>3c</sub>**.

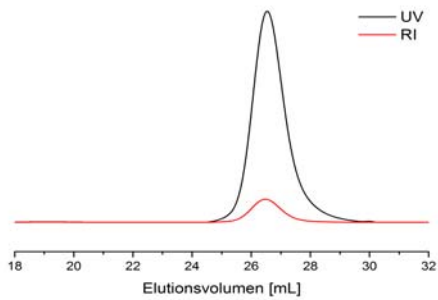


Abbildung 40: GPC-Elugramm **28<sub>3d</sub>**.

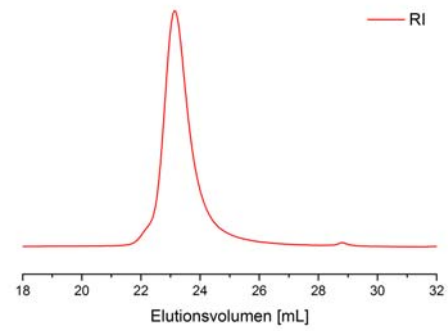


Abbildung 39: GPC-Elugramm **28<sub>3d</sub>**.

### Coil-Rod-Coil-Blockcopolymer

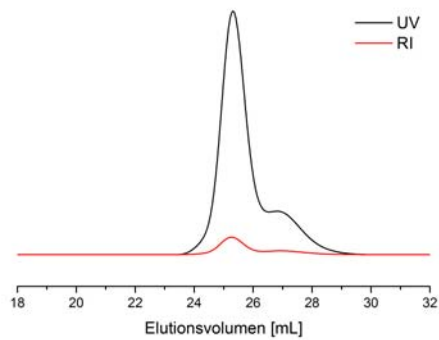


Abbildung 41: GPC-Elugramm **29<sub>2a30</sub>** vor präparativer GPC.

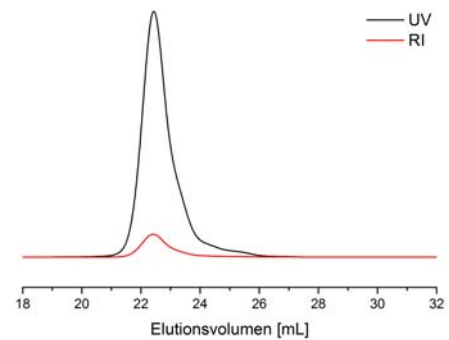


Abbildung 42: GPC-Elugramm **29<sub>2a30</sub>** nach präparativer GPC.



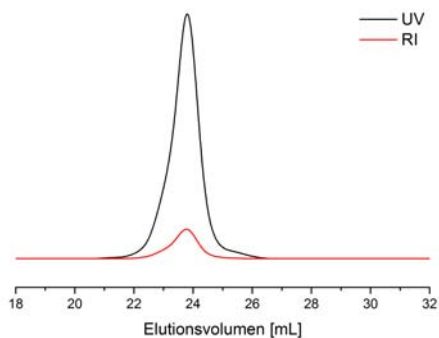


Abbildung 44: GPC-Elugramm **29<sub>2a</sub>70** nach präparativer GPC.

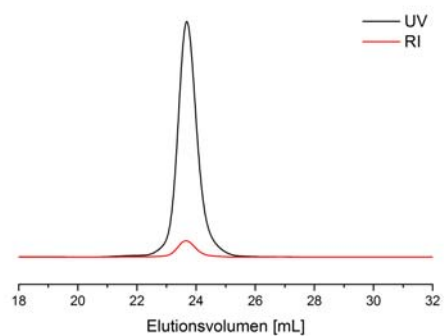


Abbildung 43: GPC-Elugramm **29<sub>5a</sub>46** nach präparativer GPC.

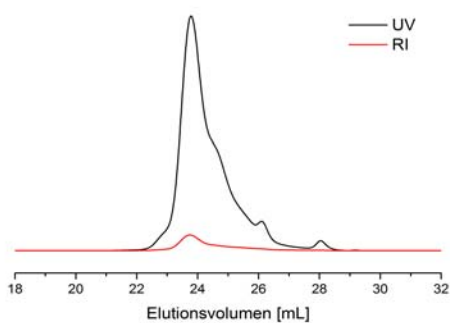


Abbildung 46: GPC-Elugramm **29<sub>5a</sub>46** vor präparativer GPC.

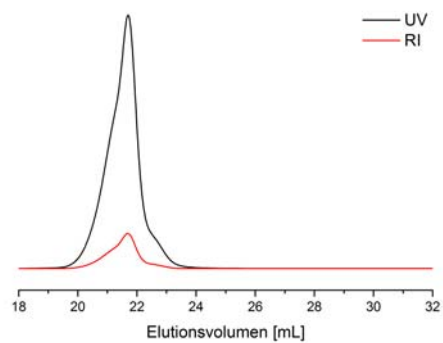


Abbildung 45: GPC-Elugramm **29<sub>5a</sub>110** nach präparativer GPC.

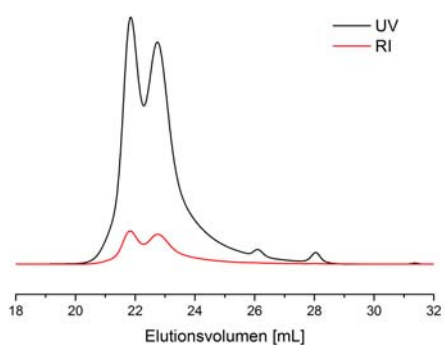


Abbildung 47: GPC-Elugramm **29<sub>5a</sub>110** vor präparativer GPC.