

# **Smarte Triblockcopolymere mit kettensteifen Segmenten und deren Aggregationsverhalten**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von

**Simon Schmücker, M.Sc.**

geboren am 06. April 1984 in Marsberg

Gutachter: Prof. Dr. Dirk Kuckling  
Prof. Dr. René Wilhelm

eingereicht am: 10.09.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis September 2012 an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn am Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling angefertigt.



# Erklärungen

## **Anerkennung der Promotionsordnung**

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 10. Dezember 2004 an. Erlassen von der Universität Paderborn aufgrund des § 2 Abs. 4 und des § 97 Abs. 4 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 14. März 2000 (GV NRW S. 190), zuletzt geändert durch ein Gesetz vom 16. Dezember 2003 (GV. NRW. S. 772).

Simon Schmücker

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommene Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Simon Schmücker

# Abstract

In the present work the synthesis and characterization of stimuli-responsive block copolymers with a rigid segment is described. Due to their amphiphilic character these polymers form micellar structures in aqueous solutions, which undergo a drastic change of their morphology triggered by an external stimulus. Analogues to structural proteins in nature these smart block copolymers should act as model systems to contribute to a better understanding of aggregation processes like blood clotting.

The preparation of the block copolymers was achieved by a combination of the SUZUKI polycondensation (SPC) and nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP). First, the rigid poly(*para*-phenylene) (PPP) macroinitiators were synthesized via microwave-assisted SPC in the presence of an alkoxyamine termination reagent. According to the applied catalyst system preferably mono- or bis-alkoxyamine-functionalized PPPs were obtained. Afterwards these macroinitiators were converted to temperature- or pH-responsive block copolymers by the controlled radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 2-vinylpyridine (2VP), respectively.

In order to investigate the block copolymer morphology in aqueous media experiments via atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were carried out. In addition structural analysis was performed using static and dynamic light scattering (SLS, DLS).

# Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stimuli-sensitive Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten synthetisiert und charakterisiert. Infolge des amphiphilen Charakters, bilden diese in wässrigen Lösungen mizellare Überstrukturen, deren Morphologie sich mit dem Überschreiten eines kritischen Parameters drastisch ändert. In Anlehnung an Strukturproteine in der belebten Natur sollen diese Polymere als Modellsysteme dienen, die zu einem besseren Verständnis der oftmals hochkomplexen Aggregationsvorgänge, wie der Blutgerinnung, beitragen.

Die Synthese der Blockcopolymere erfolgte durch die Kombination der SUZUKI-Polykondensation (SPC) und der Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP). Hierzu wurden zunächst Alkoxyamin-funktionalisierte Poly(*para*-phenylene) (PPP) mittels der Mikrowellen-unterstützten SPC dargestellt. In Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysatorsystem konnte hierbei die bevorzugte Bildung mono- bzw. bis-Alkoxyamin-terminierter PPPs nachgewiesen werden. Nachfolgend wurden diese kettensteifen Makroinitiatoren, durch die kontrollierte radikalische Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) bzw. 2-Vinylpyridin (2VP), gezielt zu den Temperatur- bzw. pH-sensitiven Blockcopolymeren umgesetzt.

Um die Polymere schließlich hinsichtlich der in wässrigen Lösungen bildenden Strukturen zu charakterisieren, wurden Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Zudem erfolgte eine Strukturanalyse mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS, DLS).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation.....	1
1.2	Zielstellung .....	3
1.3	Aufgabenstellung .....	3
<b>2</b>	<b>Theoretische Aspekte .....</b>	<b>4</b>
2.1	Die radikalische Polymerisation sowie deren Kontrolle .....	4
2.1.1	Grundlagen der radikalischen Polymerisation.....	4
2.1.2	Grundsätze und Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation ..	7
2.1.3	Atom Transfer Radical Polymerization .....	11
2.1.4	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization .....	13
2.1.5	Nitroxide-Mediated Radical Polymerization .....	15
2.2	Blockcopolymere .....	20
2.2.1	Synthese von Blockcopolymeren .....	20
2.2.2	Selbstorganisation und Bildung von Überstrukturen .....	22
2.2.3	Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere .....	27
2.3	Grundlagen der SUZUKI-Polykondensation.....	30
2.3.1	Entwicklung .....	30
2.3.2	Allgemeine Betrachtungen .....	32
2.3.3	Reaktionsparameter .....	33
2.3.4	Aktuelle Anwendungen und Trends .....	35
2.4	Smarte Polymere.....	37
2.4.1	Temperatur-sensitive Polymere .....	39
2.4.2	pH-sensitive Polymere.....	41

<b>2.5</b>	<b>Mikrowellen-unterstützte Synthese.....</b>	<b>43</b>
2.5.1	Historie .....	43
2.5.2	Prinzip der Mikrowellen-unterstützten Erwärmung .....	44
2.5.3	Mikrowellen in der Polymersynthese .....	46
<b>2.6</b>	<b>Blutgerinnung und Fibrinbildung .....</b>	<b>48</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1</b>	<b>Charakterisierungsmethoden und verwendete Geräte .....</b>	<b>50</b>
3.1.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	50
3.1.2	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	50
3.1.3	Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation Flugzeit- Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS) .....	51
3.1.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	52
3.1.5	Dynamische und statische Lichtstreuung (DLS, SLS) .....	52
3.1.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	52
3.1.7	Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	53
3.1.8	Mikrowellensystem .....	53
3.1.9	Elementaranalyse .....	53
3.1.10	Schmelzpunktbestimmung .....	53
3.1.11	Titrationen .....	54
3.1.12	Trübungsmessungen .....	54
3.1.13	UV/Vis-Spektroskopie .....	54
<b>3.2</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>55</b>
3.2.1	Feinchemikalien .....	55
3.2.2	Lösungsmittel .....	57
<b>3.3</b>	<b>Darstellung des Alkoxyamins 2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i>-brom)phenyl- ethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>pBrStTIPNO</i>) .....</b>	<b>59</b>
3.3.1	<i>N</i> -tert-Butyl- $\alpha$ -isopropylnitron (1) .....	59

3.3.2	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (2) .....	60
3.3.3	1-( <i>p</i> -Bromphenyl)ethanol (3) .....	61
3.3.4	1-( <i>p</i> -Bromphenyl)ethylbromid (4).....	62
3.3.5	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-( <i>p</i> -brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan ( <i>pBrStTIPNO</i> ) (5) .....	64
<b>3.4</b>	<b>Synthese der Monomere für die SUZUKI-Polykondensation .....</b>	<b>65</b>
3.4.1	2,5-Dibromhydrochinon (6) .....	65
3.4.2	1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (7).....	66
3.4.3	1,4-Benzoldiboronsäure-bis(pinacol)ester (8).....	68
3.4.4	4,4'-Biphenyldiboronsäure-bis(pinacol)ester (9) .....	69
<b>3.5</b>	<b>Mikrowellen-beschleunigte SUZUKI-Polykondensation zur Darstellung der Alkoxyamin-funktionalisierten Poly(<i>para</i>-phenylen)e.....</b>	<b>70</b>
<b>3.6</b>	<b>NMRP von <i>N</i>-Isopropylacrylamid (NIPAAm).....</b>	<b>72</b>
<b>3.7</b>	<b>NMRP von 2-Vinylpyridin (2VP) .....</b>	<b>73</b>
<b>3.8</b>	<b>Synthese der Stimuli-sensitiven Blockcopolymere mittels NMRP .....</b>	<b>74</b>
3.8.1	Temperatur-sensitive Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere .....	74
3.8.2	pH-sensitive Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere.....	75
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>77</b>
<b>4.1</b>	<b>Syntheseroute .....</b>	<b>77</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthese der niedermolekularen Verbindungen .....</b>	<b>78</b>
4.2.1	Darstellung des Abbruchreagenzes .....	78
4.2.2	Synthese der Monomere für die SPC .....	81
<b>4.3</b>	<b>Darstellung der Poly(<i>para</i>-phenylen)-Makroinitiatoren .....</b>	<b>84</b>
4.3.1	Ansätze mit Palladium(II)acetat und Tri- <i>o</i> -tolylphosphin .....	89
4.3.2	Ansätze mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) .....	91
4.3.3	Endgruppenanalyse mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie .....	97
<b>4.4</b>	<b>Smarte Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten .....</b>	<b>102</b>
4.4.1	NMRP von <i>N</i> -Isopropylacrylamid.....	102

---

4.4.2	NMRP von 2-Vinylpyridin.....	105
4.4.3	Thermosensitive Blockcopolymere .....	107
4.4.4	pH-sensitive Blockcopolymere .....	123
<b>4.5</b>	<b>Untersuchungen zum Aggregationsverhalten .....</b>	<b>131</b>
4.5.1	Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten.....	132
4.5.2	Blockcopolymere mit P2VP-Segmenten .....	141
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>144</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>147</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>152</b>
7.1	Makroinitiatoren.....	152
7.2	Blockcopolymere .....	155
7.2.1	Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten.....	155
7.2.2	Blockcopolymere mit P2VP-Segmenten .....	156
7.3	Abkürzungsverzeichnis .....	157
7.4	Physikalische und chemische Größen .....	160
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>162</b>

# 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Die Fähigkeit, Strukturen in Größenordnungen von wenigen Nanometern erhalten, manipulieren sowie modifizieren zu können, bildet die Grundlage bei der Entwicklung neuer Materialien. Während im mikrotechnologischen Bereich Strukturierungen in erster Linie mit Hilfe der Photolithographie erreicht werden, stellen sich für weitere Miniaturisierungen Strategien, deren Ausgangspunkt die molekulare Ebene darstellt, als deutlich attraktiver heraus. Gemäß dem Vorbild der Natur bedienen sich Wissenschaftler verschiedener Disziplinen hierzu der Selbstorganisation von Molekülen zur Bildung (multi-)funktionaler Systeme.<sup>1</sup> Der Begriff der Selbstorganisation beschreibt dabei die spontane Assoziation von Komponenten eines Systems zu einer wohldefinierten Struktur, die auf nichtkovalenten Wechselwirkungen beruht.<sup>2</sup>

Ein ideales Instrument zur Nanostrukturierung repräsentieren Polymere, die sowohl die erforderlichen Dimensionen aufweisen als auch mittels geeigneter Techniken gezielt synthetisiert werden können. Als besonders vielversprechend erweisen sich amphiphile Blockcopolymere, deren Unverträglichkeit der einzelnen Blöcke die Triebkraft der Selbstorganisation bildet und zu zahlreichen Überstrukturen sowohl in Lösung als auch in Substanz führt.<sup>3</sup> Eine Kontrolle über die Morphologie sowie den umfassenden Längenskalenbereich gelingt durch Variationen der chemischen Natur der einzelnen Blöcke sowie deren Volumenanteile.<sup>4</sup>

Neben klassischen Blockcopolymeren, die ausschließlich aus knäuelartigen Segmenten aufgebaut sind, rücken solche mit einem kettensteifen stäbchenförmigen Block immer mehr in den Fokus aktueller Forschungsarbeiten. Diese ebnen den Zugang zu hochinteressanten Materialien, die aufgrund des stäbchenförmigen Segments neben neuartigen Strukturen zusätzlich physikalische, biologische oder mechanische Eigenschaften implementieren können. Die möglichen Anwendungsgebiete erstrecken sich von optoelektronischen Bauteilen, wie PLEDs (*Polymer Light Emitting Diode*) und Photovoltaikzellen, über Wirkstofftransportsysteme bis hin zu Verbesserungen der mechanischen und chemischen Stabilität technischer Kunststoffe.<sup>5</sup>

Auch auf dem Selbstorganisationsprozess selbst liegt das Augenmerk einer Vielzahl an Studien. So ist beispielsweise die Entstehung faserförmiger Strukturen gerade im biomedizinischen Bereich aufgrund der in der Natur weitverbreiteten Proteinfasern von besonderem Interesse.<sup>6</sup> Alleine im menschlichen Körper sind eine Reihe stäbchenförmiger, fibrillärer Strukturproteine bekannt. Zu diesen, in der Regel wasserunlöslichen, Proteinen zählen beispielsweise Elastin, Keratin und Kollagen.<sup>7</sup> Einen weiteren Vertreter stellt das im Zuge der Blutgerinnung gebildete Fibrin dar. Da ein Ungleichgewicht dieses komplexen Systems die Wundheilung maßgeblich beeinflussen kann, ist ein grundlegendes Verständnis des Aggregationsprozesses von enormer Bedeutung für die Entwicklung neuer Ansatzpunkte in der Therapie von Gerinnungsstörungen sowie damit assoziierten Erkrankungen.<sup>8</sup> Für Untersuchungen zur Bildung fibrillärer Strukturen bieten sich daher amphiphile Blockcopolymere als einfache Modellsubstanzen an, da diese, im Gegensatz zu biologischen Systemen, weniger von Umgebungsparametern abhängig sind.

Besonders elegant können derartige Änderungen der Morphologie mit Hilfe von smarten Blockcopolymeren erzielt werden, die eine reversible Aggregatbildung ermöglichen. Ein externer Reiz bewirkt hierbei einen abrupten Wandel der Löslichkeit des sensitiven Blocks und führt somit zu einer Aggregation. Enthalten die Blockcopolymere zudem einen kettensteifen  $\pi$ -konjugierten Block, sollte eine faserartige Struktur, infolge der Wechselwirkungen zwischen den kettensteifen Segmenten, erwartet werden.<sup>9</sup>

## 1.2 Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung smarter Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten, die hinsichtlich ihres Aggregationsverhaltens in wässrigen Lösungen untersucht werden sollen. Aufgrund deren amphiphilen Eigenschaften wird die Bildung mizellarer Überstrukturen erwartet, deren Morphologie sich infolge eines externen Stimulus drastisch ändern sollte. In Analogie zu Strukturproteinen in der belebten Natur sollen diese Polymere als Modellsysteme dienen und zu einem besseren Verständnis der oftmals hochkomplexen Aggregationsvorgänge beitragen.

## 1.3 Aufgabenstellung

Um die gewünschten Blockcopolymere, die neben einem stäbchenförmigen auch knäuelartige Stimuli-sensitive Blöcke aufweisen, zu erhalten, sind zwei Polymerisationstechniken zu kombinieren. Zunächst sollen mit Hilfe der SUZUKI-Polykondensation (SPC) kettensteife Makroinitiatoren, auf Basis von Poly(*para*-phenylen)en (PPP), hergestellt werden, die zur Initiierung der Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP) befähigt sind. Diesbezüglich ist der Zusatz eines Alkoxyamin-basierten Terminierungsreagenzes in der SPC essentiell, wodurch die gezielte Endgruppenmodifizierung ermöglicht wird.

Zudem soll durch die Variation verschiedener Reaktionsparameter Einfluss auf die Bildung der Produkte, bezüglich des Molekulargewichts sowie der Endgruppenfunktionalisierung, genommen werden.

Im sich anschließenden Schritt werden die Makroinitiatoren zur NMRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) oder 2-Vinylpyridin (2VP), zur gezielten Einführung der thermo- bzw. pH-sensitiven Knäuel-Blöcke, eingesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen amphiphilen Blockcopolymere sollen abschließend hinsichtlich ihres Aggregationsverhaltens sowie der sich bildenden Morphologie in verdünnten wässrigen Lösungen mittels Rasterkraft- (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS, DLS) untersucht werden.

Zudem ist eine eingehende Charakterisierung sämtlicher Polymere, zur Ermittlung deren Zusammensetzung, Molekulargewichte sowie Molekulargewichtsverteilungen, mit Hilfe spektroskopischer und chromatographischer Methoden, erforderlich.

# 2

## Theoretische Aspekte

### 2.1 Die radikalische Polymerisation sowie deren Kontrolle

#### 2.1.1 Grundlagen der radikalischen Polymerisation

Synthetische Polymere sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig und werden im Megatonnen-Maßstab hergestellt. Das Produktionsvolumen lag alleine im Jahr 2011 bei 265 Millionen Tonnen und stieg somit um 6 % im Vergleich zum Vorjahr.<sup>10</sup> Trotz der enormen Anzahl, der in der Literatur beschriebenen Polymere, werden nur eine Handvoll dieser industriell produziert. Zu den Bedeutendsten zählen die sogenannten „*big five*“: Poly(propylen) (PP), Poly(ethylen) (HDPE, LDPE, LLDPE), Poly(vinylchlorid) (PVC), Poly(styrol) (PS) sowie Poly(ethylenterephthalat) (PET). Diese werden großtechnisch mit Hilfe des ZIEGLER-NATTER-Verfahrens, mit radikalischen oder ionischen Polymerisationsmethoden sowie durch Polykondensationen hergestellt.<sup>11</sup> Als wichtigstes Verfahren ist die radikalische Polymerisation hervorzuheben, dessen immense Bedeutung sich anhand des Anteils, der mittels dieser Methode industriell produzierten Polymere, ablesen lässt. Dieser macht mit ca. 40 - 45 %<sup>12</sup> nahezu die Hälfte der Gesamtproduktion aus und lässt sich in der vielfältigen Anwendbarkeit der Methode, wie zum Beispiel in Masse, in Lösung oder auch im wässrigen Medium (Suspensions-, Emulsionspolymerisation), begründen. Des Weiteren sind das Erreichen relativ großer Molekulargewichte bei bereits geringen Umsätzen, die Möglichkeit zur Synthese von Copolymeren, die Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen sowie den kostengünstigen kommerziell erhältlichen Initiatoren zu nennen. Neben den zuvor erwähnten Poly(ethylen), Poly(vinylchlorid) und Poly(styrol) lassen sich

zudem Poly(vinylacetat) (PVAc), Poly(acrylate), Poly(methacrylate), Poly(acrylamide) sowie fluorhaltige Polymere, wie beispielsweise Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) oder Poly(vinylidenfluorid) (PVDF), mittels der radikalischen Polymerisation darstellen.<sup>13</sup>

Mechanistisch erfolgt eine Einteilung der radikalischen Polymerisation in die Teilschritte Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch sowie Übertragungsreaktionen. Zum Start der Kettenreaktion sind Radikale notwendig. Diese können auf unterschiedlichen Wegen, beispielsweise thermisch, photo- oder elektrochemisch, generiert werden. Üblicherweise werden Peroxo- oder Azoverbindungen, die sich in ihren Halbwertstemperaturen unterscheiden, als thermische Initiatoren eingesetzt. Die wichtigsten Vertreter sind Dibenzoylperoxid (BPO) und  $\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitril) (AIBN).

Nachdem der Initiator, durch eine homolytische Bindungsspaltung zerfallen ist, reagieren die Radikale mit dem Monomer unter Bildung eines Monomerradikals. Hierbei gilt für die Zerfallsgeschwindigkeit  $v_z$  bzw. für die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale:

$$v_z = \frac{d[R \cdot]}{dt} = 2fk_z[I_2] \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet  $[R \cdot]$  die Radikalkonzentration,  $f$  den Radikalausbeutefaktor,  $k_z$  die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls und  $[I_2]$  die Initiatorkonzentration. Im folgenden Kettenwachstum lagert sich regioselektiv Monomer um Monomer an das aktive Kettenende an, so dass das Makromolekül gebildet wird. Es ist hierbei zu beachten, dass in diesem Schritt, neben des thermodynamisch begünstigten Angriffs der  $\beta$ -Stellung der Vinylgruppe, auch die  $\alpha$ -Stellung angegriffen werden kann und so Kopf-Kopf-Verknüpfungen entstehen können. Über das Ausmaß der Kontrolle entscheiden sowohl die sterischen als auch elektronischen Verhältnisse im Monomer. Kinetische Betrachtungen der radikalischen Polymerisation zeigten, dass, unter Annahme des stationären Zustandes (konstante Konzentration an Radikalen), die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$  direkt proportional zum Produkt aus Polymerradikalkonzentration  $[P \cdot]$  und Monomerkonzentration  $[M]$  ist:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P \cdot][M] \quad (2.2)$$

Zur Konzentration an Initiator  $[I_2]$  besteht eine Wurzelabhängigkeit, jedoch gilt dies nur idealisiert (*Gleichung 2.3* mit  $a = 1/2$ ;  $b = 1$ ). Im Fall einer nichtidealen Kinetik müssen verschiedene Faktoren, wie beispielsweise die Viskosität, berücksichtigt werden, so dass die *Gleichung 2.3* durch die Exponenten  $a$  und  $b$  korrigiert werden muss.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[I_2]^a[M]^b \quad (2.3)$$

Im gesamten Verlauf der Polymerisation kann es zu Abbruchreaktionen kommen. Bevorzugt finden diese zwischen zwei Polymerradikalen statt, da diese, besonders mit fortschreitender Reaktion, die anteilmäßig dominierende Spezies darstellen. Hierbei wird zwischen den beiden Abbruchmechanismen Kombination (ideal:  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$ ) und Disproportionierung (SCHULZ-FLORY-Verteilung mit  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ ) unterschieden. Die Geschwindigkeit des Abbruchs  $v_t$  ist hierbei proportional zum Quadrat der Polymerradikalkonzentration  $[P\cdot]$  lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$v_t = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_t[P\cdot]^2 \quad (2.4)$$

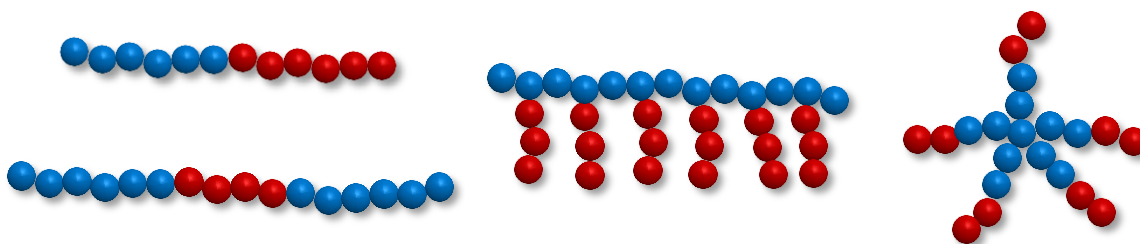
Zudem kann ein Kettenabbruch, durch die Übertragung eines Elektrons von einem Radikal auf Monomer-, Polymer-, Lösungsmittel- oder Initiatormoleküle, erfolgen. Im Gegensatz zu Kombination und Disproportionierung wird in einer Übertragungsreaktion ein neues Radikal gebildet, das einen Kettenstart initiieren kann. Für den Fall, dass eine Übertragung auf ein Polymer stattfindet, kann dies zu Verzweigungen im Polymer führen.

Als unvorteilhaft erweist sich jedoch, dass Polymere, die mittels der radikalischen Polymerisation synthetisiert wurden, infolge von unkontrollierten Kettenabbrüchen und Übertragungsreaktionen, breite Molekulargewichtsverteilungen ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \gg 1,5$ ) aufweisen. Zudem sind maßgeschneiderter Blockcopolymere sowie Polymerarchitekturen, z.B. über die gezielte Einführung von Endgruppen, mit definierten Molekulargewichten nicht zugänglich. Als Lösung für diese Problematik bietet sich die lebende ionische Polymerisation an, da diese im Idealfall keine Abbruchreaktionen aufweist. Allerdings ist auch diese Polymerisationsmethode in diversen Punkten limitiert. Beispielsweise rufen bereits geringe Verunreinigungen Kettenabbrüche hervor, so dass sich, durch den notwendigen Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, ein hoher präparativer Aufwand ergibt. Zudem lassen sich nur bestimmte Monomere polymerisieren.

Eine ideale Polymerisationstechnik würde daher die Robustheit und Vielfältigkeit der polymerisierbaren Monomere der radikalischen Polymerisation mit den Möglichkeiten zum maßgeschneiderten Aufbau von Polymeren einer lebenden ionischen Polymerisation vereinen. Dieses Ziel wird seit Mitte der 1990er Jahren, in unterschiedlichen Ansätzen unter dem Begriff der kontrollierten radikalischen Polymerisation (*controlled radical polymerization*, CRP), verfolgt.

### 2.1.2 Grundsätze und Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation

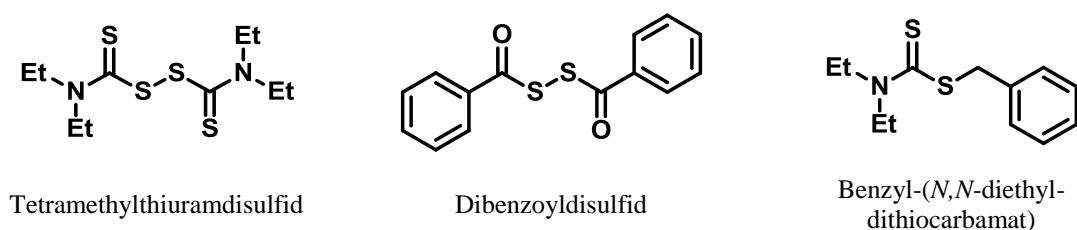
Der Ursprung der modernen gezielten Synthese von Polymeren mit unterschiedlichen Architekturen beruht auf der Entwicklung der lebenden anionischen Polymerisation, die bereits 1956 von SZWARC beschrieben wurde.<sup>14</sup> Durch eine schnelle Initiierung und die Unterdrückung von Kettenabbrüchen ist es möglich, Blocklängen gezielt einzustellen. Hierzu werden beispielsweise Alkylolithium-Verbindungen mit unpolaren Monomeren, unter Bildung einer carbanionischen aktiven Spezies, umgesetzt. In Abwesenheit von Verunreinigungen, Wasser oder Sauerstoff wachsen die Ketten bis zum vollständigen Verbrauch des Monomers. Da hierbei das aktive Kettenende erhalten bleibt und eine weitere Zugabe an Monomer das Wachstum fortsetzt, ohne dass es zu Abbruchreaktionen kommt, wurde der Begriff der lebenden Polymerisation eingeführt. Neben der anionischen Polymerisation wurden auch weitere Polymerisationsmethoden zur lebenden bzw. kontrollierten Polymerisation entwickelt und untersucht. An dieser Stelle seien beispielsweise die kationische Polymerisation,<sup>15</sup> die Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP)<sup>16</sup> und die Gruppen-Transfer Polymerisation (GTP)<sup>17</sup> zu nennen. Mit Hilfe dieser Techniken ist es außerdem möglich Blockcopolymere zu synthetisieren. Dies gelingt indem, nach der Umsetzung des ersten Monomers, ein zweites Monomer zugegeben wird. Alternativ lassen sich gezielt funktionelle Endgruppen einführen. Des Weiteren wird der Zugang zu komplexen Architekturen, wie Stern-, Pfropf-, Kamm- und hochverzweigten Polymeren ermöglicht (Schema 2.1).<sup>18,19</sup>



Schema 2.1: Darstellung diverser Polymerarchitekturen (AB-Diblockcopolymere, ABA-Triblockcopolymere, Kammpolymere und Sternblockcopolymere).

Die bereits erwähnten Schwächen der lebenden Polymerisationen, wie deren hohe Empfindlichkeit, führten zu den ersten Versuchen die radikalische Polymerisation zu kontrollieren. OTSU beschrieb erstmals 1982 das Konzept der Iniferter,<sup>20,21</sup> das durch die Entdeckung stabiler Radikale von GOMBERG<sup>22</sup> und deren Fähigkeit zur Addition von Vinylverbindungen<sup>23</sup> inspiriert wurde. Iniferter wurde von OTSU als Kurzwort für *initiator-transfer agent-terminator* vorgeschlagen und beschreibt Verbindungen, mit denen die

Kontrolle über die radikalischen Polymerisation erlangt werden sollte. Beispielsweise wurden Sulfide, Amine, Alkoxyamine, Halogenide, Thiole oder Phenylazo-Verbindungen als Iniferter eingesetzt (Schema 2.2), die je nach Art entweder thermisch oder photochemisch aktiviert werden können.<sup>24</sup> Jedoch ließ sich, infolge von langsamen Initiierungs- und Austauschreaktionen, die Polymerisation nicht ausreichend kontrollieren, so dass sich breite Molekulargewichtsverteilungen ergaben. Dies wurde zudem, durch thermische Zersetzungen und direkten Reaktionen von Iniferter-Gegenradikalen mit dem Monomer, verstärkt.<sup>25</sup>

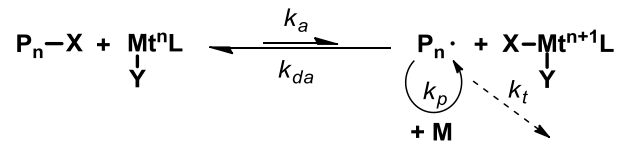


Schema 2.2: Strukturen der von OTSU eingesetzten Iniferter.

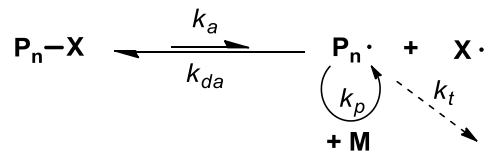
Mitte der 1990er Jahre begann die Entwicklung neuer Methoden, die die Kontrolle über die radikalische Polymerisation erlangen sollten. Ihnen allen ist ein reversibles Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer sogenannten schlafenden Spezies gemein, wodurch eine Verminderung der Radikalkonzentration erzielt wird. Infolgedessen nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs, durch Kombination oder Disproportionierung, ab. Dies ergibt sich ebenfalls bei Betrachtung von Gleichung 2.2 ( $v_p \propto [P\cdot]$ ) und Gleichung 2.3 ( $v_t \propto [P\cdot]^2$ ). So nimmt die Kettenwachstumsgeschwindigkeit linear mit sinkender Polymerradikalkonzentration ab, während die Geschwindigkeit des Abbruchs quadratisch mit der Polymerradikalkonzentration abfällt. Auf diese Weise lässt sich die Lebensdauer der wachsenden Radikalketten von etwa einer Sekunde auf mehrere Stunden verlängern.<sup>25</sup> Da folglich Kettenabbruchreaktionen nicht völlig aufgeschlossen werden können, wird bei diesen Methoden nicht der Begriff der „lebenden“, sondern der kontrolliert radikalischen Polymerisation verwendet. In einer Sonderausgabe des *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* findet sich unter dem Titel „Living or Controlled?“ mehr zu dieser Thematik.<sup>26</sup> Von der IUPAC wird die Bezeichnung „reversible-deactivation radical polymerization“ empfohlen.<sup>27</sup>

Eine Überführung der aktiven wachsenden Radikalkette in eine schlafende Spezies, innerhalb eines dynamischen Gleichgewichts, kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. So können die aktiven Radikale reversibel durch:

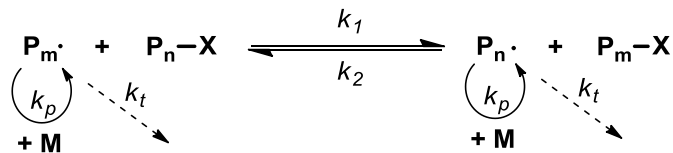
- einen Atom-Transfer Mechanismus mit Hilfe eines Übergangsmetallkomplexes:



- den Zusatz von stabilen Radikalen, wie beispielsweise Nitroxiden:



- einen degenerativen Kettentransfer-Prozess:



in eine inaktive Spezies umgewandelt werden. Die Einstellung des Gleichgewichts beruht in den beiden erstgenannten Methoden auf dem sogenannten *Persistent Radical Effect* (PRE). Dieser beschreibt die Anreicherung eines Übergangsmetallkomplexes ( $Y-Mt^{n+1}L$ ) bzw. eines persistenten Radikals ( $X\cdot$ ), durch Abbruchreaktionen der aktiven Radikalketten zu Beginn des Polymerisationsprozesses. Durch die gleichzeitige Abnahme der Konzentration der aktiven Spezies tritt ein Rückgang an Abbruchreaktionen sowie eine Selbstregulation, unter Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der schlafenden Spezies, ein.<sup>28</sup> Im Gegensatz hierzu basiert die dritte Methode des degenerativen Transfers nicht auf dem PRE. In diesem Fall wird ein Transferreagenz im Überschuss, in Bezug zum Initiator und somit zur Radikalkonzentration, zugesetzt. Durch die Übertragung des Radikals auf das Transferreagenz wird es reversibel deaktiviert und so die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs minimiert.

Um mit Hilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden Polymere mit definiertem Molekulargewicht sowie enger Molekulargewichtsverteilung zu erhalten sind sowohl eine vollständige Initiierung als auch die schnelle Einstellung des Gleichgewichts notwendig. Sind diese Voraussetzung erfüllt können die CRP-Techniken, unter Annahme der Abwesenheit von Abbruchreaktionen, durch die folgenden Charakteristika einer lebenden Polymerisation,<sup>13,29</sup> beschrieben werden:

- Infolge einer schnellen und vollständigen Initiierung lässt sich, durch das Verhältnis aus der eingesetzten Menge an Monomer ( $m(M)$ ) und Initiator ( $n(Ini)$ ), unter Berücksichtigung des Monomerumsatzes ( $U_A$ ), das Molekulargewicht ( $M_n$ ) einstellen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht steigt linear mit dem Umsatz:

$$\bar{M}_n = \frac{m(M)}{n(Ini)} \cdot U_A \quad (2.5)$$

- Die Polymerisation gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Durch Integration von *Gleichung 2.2* wird folgende Beziehung erhalten (mit  $k = k_p[P \cdot]$ ):

$$\ln \left( \frac{[M_0]}{[M]} \right) = k \cdot t \quad (2.6)$$

- Mit steigendem Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) nimmt die Polydispersität ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) ab. Die Molekulargewichtsverteilung entspricht einer POISSON-Verteilung:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{P}_n} - \left( \frac{1}{\bar{P}_n} \right)^2 \quad (2.7)$$

- Da die Ketten bis zum Verbrauch des Monomers aktiv bleiben, ist der Aufbau von Blockcopolymeren und Polymerarchitekturen möglich.

Im Folgenden soll nun auf die wichtigsten Methoden, deren Hauptunterschied in der Art der reversiblen Deaktivierung liegt, eingegangen werden. Zu diesen zählen die *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), die *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization* (RAFT) und die *Stable Free Radical Polymerization* (SFRP) bzw. im Speziellen die *Nitroxide-Mediated Radical Polymerization* (NMRP). Die enorme Bedeutung dieser neuartigen Polymerisationstechniken lässt sich anhand der in diesem Zusammenhang erschienenen Publikationen ablesen, die je nach Polymerisationsmethode bis zu 1000 Artikel pro Jahr umfasst (*Abbildung 2.1*).

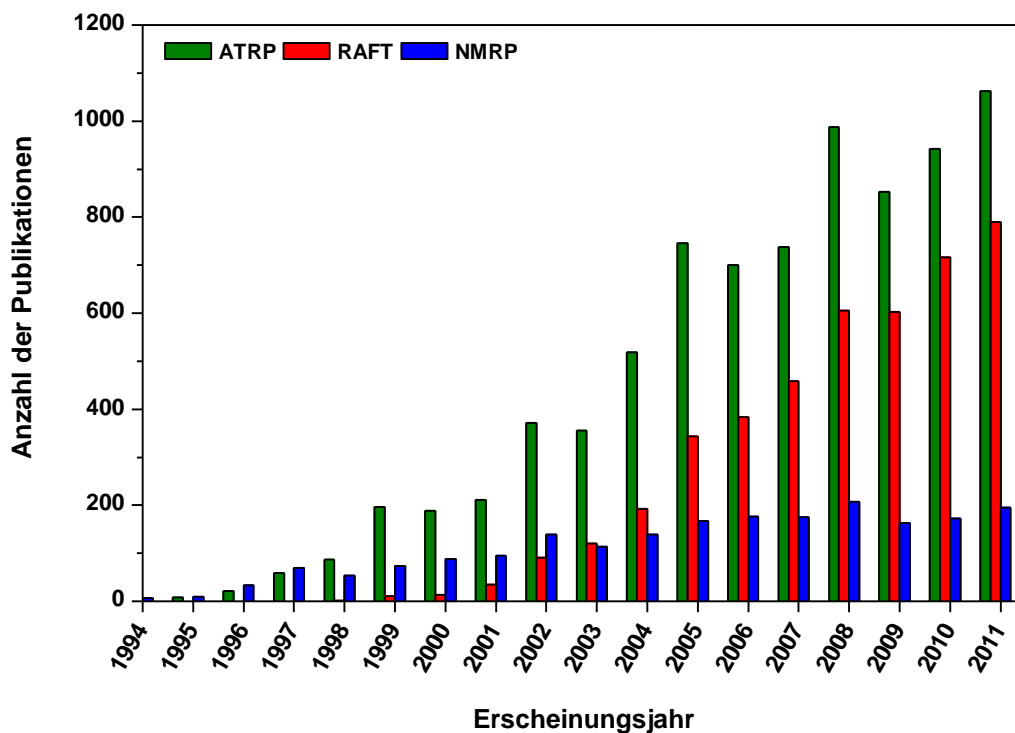


Abbildung 2.1: Entwicklung der Anzahl an Publikationen im Bereich der drei wichtigsten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP, RAFT und NMRP) seit 1994. (SciFinder-Recherche, April 2012)

### 2.1.3 Atom Transfer Radical Polymerization

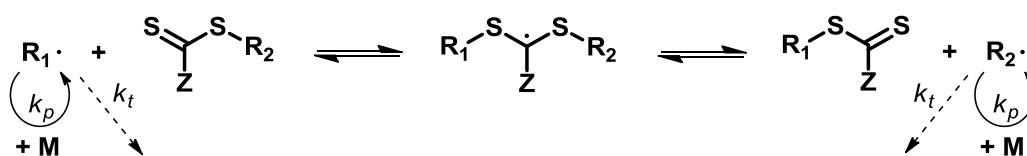
Erstmalig wurde im Jahr 1995, unabhängig voneinander, sowohl von MITSUO SAWAMATO<sup>30</sup> als auch von KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI,<sup>31</sup> eine Methode zur kontrollierten radikalischen Polymerisation, basierend auf der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen, beschrieben. Die Grundidee dieser Polymerisationstechnik beruht auf der sogenannten *Atom Transfer Radical Addition* (ATRA), mit deren Hilfe, ebenfalls Übergangsmetall-katalysiert, Additionsreaktionen von Radikalen an olefinische Doppelbindungen durchgeführt werden.<sup>32,33</sup> Das Gleichgewicht zwischen der aktiven Spezies und dem schlafenden Zustand wird, bei der als *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) bezeichneten Methode, mit Hilfe eines Katalysatorsystems erzielt. Durch den namensgebenden Atomtransfer eines (Pseudo-)Halogenatoms ( $X$ ) von der schlafenden Spezies ( $R-X$ ) auf den Übergangsmetallkomplex ( $Y-M^nL$ ) wird dieser oxidiert und so die polymerisationsfähige Spezies ( $R\cdot$ ) gebildet (Schema 2.3). Aufgrund des bereits in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen *Persistent Radical Effects* findet zu Beginn der Polymerisation eine Akkumulation des Übergangsmetallkomplexes statt, wodurch die Radikalkonzentration reduziert und somit eine Verschiebung des Gleichgewichts eintritt.



Als Initiatoren eignen sich eine Reihe an halogenierten Verbindungen, wie etwa Alkyl- und Arylhalogenide sowie  $\alpha$ -Haloester. Die kontrolliert polymerisierbaren Monomere sind zahlreich und reichen von Styrol und dessen Derivaten über Diene, (Meth)Acrylaten und (Meth)Acrylamiden bis hin zu Acrylnitril.<sup>43</sup> Die vielfältigen Variationsmöglichkeiten und die damit verbundene Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Systeme macht die ATRP zur meistgenutzten Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisationen (*Abbildung 2.1*). Jedoch ist hiermit oft eine umfangreiche und zeitintensive Systemfindung sowie -optimierung verbunden. Darüber hinaus erweisen sich die obligatorische Einführung von Schutzgruppen bei der Verwendung acider Monomere sowie die zusätzlichen Aufreinigungsschritte, durch den Einsatz von Übergangsmetall-Katalysatoren, als nachteilig aus.

### 2.1.4 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization

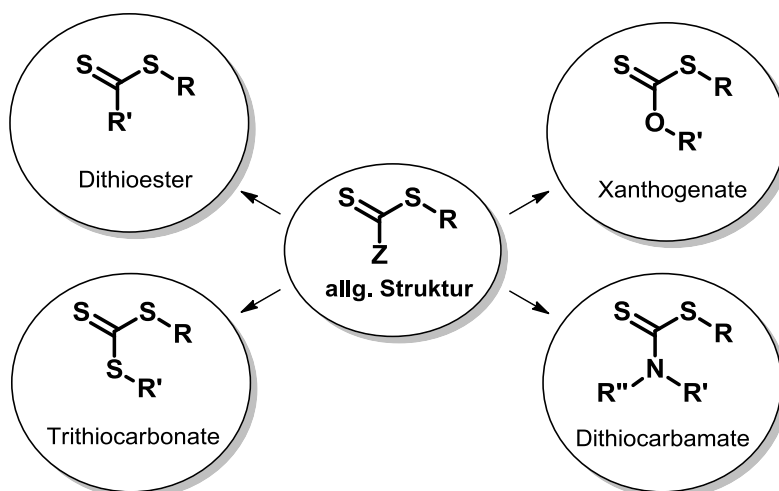
Im Gegensatz zur ATRP und NMRP basiert die Minimierung der Radikalkonzentration bei der *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization* (RAFT) nicht auf dem *Persistent Radical Effect*, sondern auf einem degenerativen Kettentransfer. Hierzu ist der Einsatz verschiedener organischer Schwefelverbindungen, die als Kettenübertragungsreagenzien (*chain transfer agents*, CTA) dienen, nötig. Die durch konventionelle Initiatoren, wie AIBN oder BPO, gestartete Polymerkette ( $R_1\cdot$ ) addiert sich rasch an die Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung des Übertragungsreagenzes ( $S=C(Z)-S-R_2$ ) und wird, durch die Bildung eines Radikalintermediates ( $R_1-S-C\cdot(Z)-S-R_2$ ), deaktiviert. Infolge der Fragmentierung, dieser schlafenden Spezies, wird erneut eine aktive Spezies ( $R_2\cdot$  bzw.  $R_1\cdot$ ) gebildet, die eine neue Polymerisation initiiert oder fortsetzt. Neben dem Kettenwachstum unterliegen die aktiven Spezies auch Abbruchreaktionen (*Schema 2.5*).<sup>45,46</sup>



*Schema 2.5: Mechanismus der RAFT Polymerisation.*

Ihren Ursprung hat der RAFT Prozess, als jüngste der drei vorgestellten Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation, in Arbeiten der australischen Forschergruppe um RIZZARDO aus dem Jahr 1998.<sup>47</sup> Um mit dieser Technik kontrolliert Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und definierten Molekulargewichten zu erhalten, ist

die Einstellung eines schnellen Austauschgleichgewichts zwischen aktiver und schlafender Spezies essentiell. Demzufolge ergibt sich, durch eine gleich große Wachstumswahrscheinlichkeit aller Ketten, eine enge Molekulargewichtsverteilung.<sup>45,46</sup> Hierzu ist die Wahl eines geeigneten RAFT-Reagenzes für das jeweilige Monomer unabdingbar. Typische Kettenübertragungsreagenzien leiten sich von der in *Schema 2.6* gezeigten allgemeinen Struktur ab und zählen zu Verbindungsklassen wie Dithioestern, Dithiocarbonaten, Trithiocarbonaten oder Xanthogenaten.<sup>45</sup>



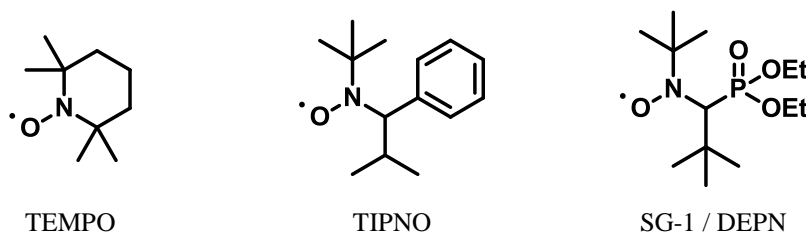
*Schema 2.6: Allgemeine Struktur der RAFT-Übertragungsreagenzien.*

Innerhalb dieser Kettenübertragungsreagenzien sorgt die Z-Gruppe für die Stabilität des Radikalintermediates und bestimmt somit die Reaktivität der C=S-Bindung. Auf der anderen Seite soll die R-Gruppe als eine gute Abgangsgruppe die Polymerisation effizient re-initiieren. Zudem trägt auch die R-Gruppe, wenn auch im untergeordneten Maße, zur Stabilisierung der schlafenden Spezies bei. Weitere ausführlichere Betrachtungen zur Struktur und Anpassung des Übertragungsreagenzes finden sich in diversen Übersichtsartikeln.<sup>34,45,46,48</sup>

Die Vielseitigkeit bei dem Design des RAFT-Reagenzes ermöglicht die kontrollierte Polymerisation diverser Monomere, zu denen unter anderem Styrol(derivate), (Meth)Acrylate, (Meth)Acrylamide und Vinylacetat(derivate) zählen. Des Weiteren ist, durch den Verbleib der Thiocarbonyl-Endgruppe im Polymer, die Möglichkeit zum Aufbau von Polymerarchitekturen gegeben. So wurde, neben der Synthese von Block- und Gradientcopolymeren, auch von zyklischen, verzweigten sowie Sternpolymeren berichtet.<sup>45,46</sup>

### 2.1.5 Nitroxide-Mediated Radical Polymerization

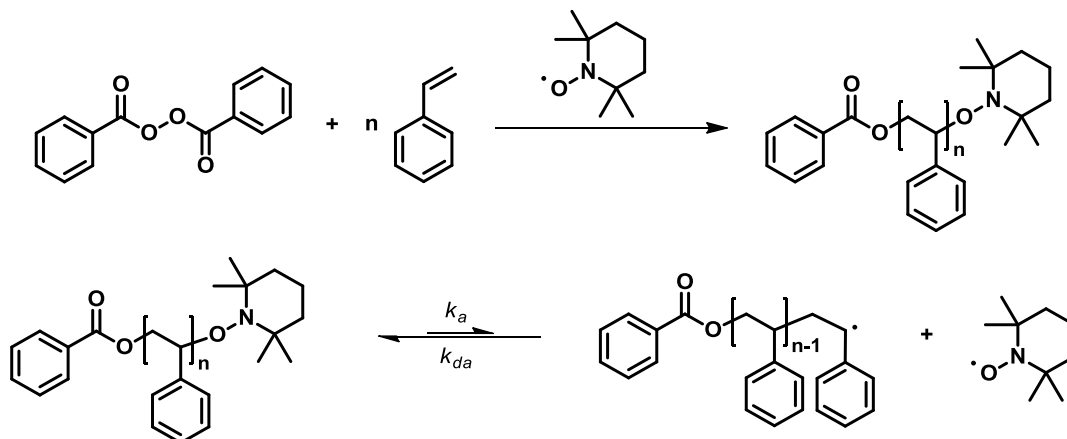
Um mit Hilfe der *Nitroxide-Mediated Radical Polymerization* (NMRP) kontrolliert Polymere aufzubauen, werden stabile Radikale eingesetzt, so dass auch die Bezeichnung *Stable Free Radical Polymerization* (SFRP) Verwendung findet. Bei den stabilen (persistenten) Radikalen handelt es sich um Nitroxide (auch Aminoxyl- oder *N*-Oxyl-Radikale), die reversibel mit einem wachsenden Radikalkettenende kombinieren können. Wie auch bei den beiden zuvor beschriebenen Methoden lässt sich auf diese Weise die Radikalkonzentration absenken und somit die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs minimieren. Die hohe Stabilität dieser paramagnetischen Verbindungen lässt sich unter anderem durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die N-O-Bindung, in Analogie zum Stickstoffmonoxid, erklären. Infolge dieser Stabilisierung erweisen sich Kombinationsreaktionen zwischen zwei Nitroxiden als energetisch ungünstig und werden nicht beobachtet. Daher kann eine Vielzahl, dieser persistenten Radikale, als lagerstabile Verbindungen isoliert werden.<sup>49</sup> Zu den prominentesten Vertretern zählen die mittlerweile alle kommerziell erhältlichen Nitroxide 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO), 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) und 2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl (SG-1 bzw. DEPN) (Schema 2.7). Neben diesen wurden auch Pyridin-Nitroxide<sup>50</sup> sowie komplexere, besonders sterisch anspruchsvolle, Strukturen auf Basis von sechsgliedrigen zyklischen Nitroxiden verwirklicht, um so effizientere Regulatoren zu erhalten.<sup>51</sup>



Schema 2.7: In der NMRP eingesetzte Nitroxide.

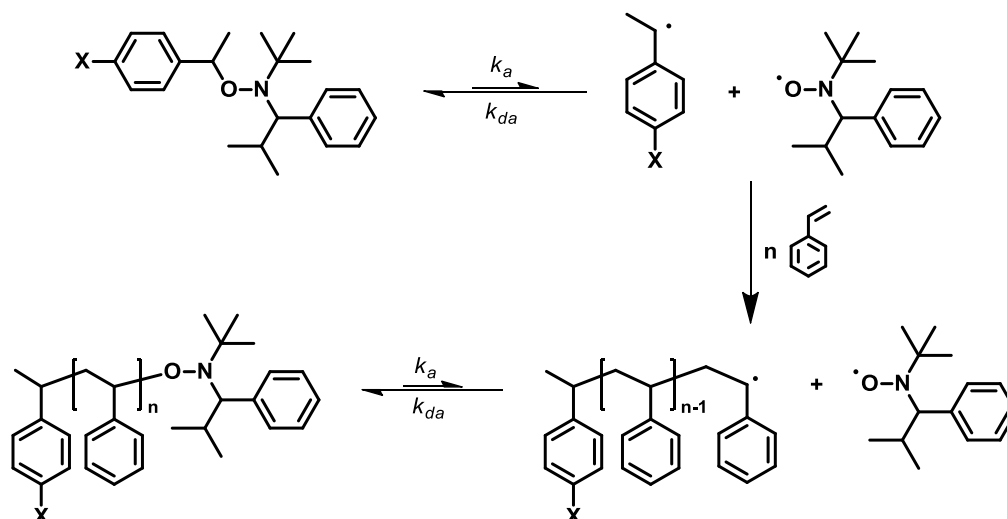
Erstmalig beschrieb MICHAEL GEORGES 1993 den Einsatz von Nitroxiden zur Darstellung von Polymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen.<sup>52</sup> Der kanadischen Forschergruppe gelang die kontrollierte Synthese von Polystyrol mit Polydispersitäten kleiner 1,3, indem sie zu der mit BPO initiierten Polymerisation TEMPO zusetzten. Dieses Nitroxid bildet, durch Kombination mit dem wachsenden aktiven Kettenenden, die schlafende Spezies. Die Freisetzung des transienten Radikals, und somit der Fortschritt der Polymerisation, erfolgt bei Temperaturen größer 80 °C, infolge des homolytischen

Bindungsbruchs der entstanden C-ON-Bindung. Nach der Anlagerung einer bestimmten Anzahl an Monomeren kombiniert die wachsende Kette erneut mit dem Nitroxid und wird somit deaktiviert. Infolge des bereits beschriebenen *Persistent Radical Effect* reichern sich zu Beginn der Reaktion die Nitroxid-Radikale an, so dass eine Verschiebung des Gleichgewichts auf Seiten der schlafenden Spezies erfolgt.<sup>53</sup>



Schema 2.8: Mechanismus der bimolekularen NMRP von Styrol initiiert durch BPO unter Verwendung von TEMPO als persistentes Radikal.

Bei den ersten durchgeführten Ansätzen zur NMRP, so auch bei GEORGES, handelte es sich um ein bimolekulares System, das auf den Einsatz klassischer Initiatoren, wie AIBN oder BPO, unter Zusatz von Nitroxiden, zurückgreift (Schema 2.8). Zwar lassen sich hierdurch Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen darstellen, jedoch ist ohne Kenntnis des Radikalausbeutefaktors die tatsächliche Konzentration an initiiierenden Ketten unbekannt, wodurch der Zugang zu definierten Polymeren verwehrt wird. In Anbetracht dieser Problematik wurde bereits 1994 von CRAIG HAWKER das erste unimolekulare System zur NMRP beschrieben.<sup>54</sup> Im Gegensatz zu bimolekularen Systemen verzichten diese auf konventionelle Initiatoren. Stattdessen werden Alkoxyamine, die aus einem Nitroxid und einem zur Initiierung fähigen Molekül aufgebaut sind, eingesetzt (Schema 2.9). Hierdurch kann, aufgrund der 1:1-Stöchiometrie zwischen transienten und persistenten Radikal, aus dem Verhältnis von Alkoxyamin zu Monomer, direkt das gewünschte Molekulargewicht, unter Annahme vollständigen Umsatzes, eingestellt werden (Gleichung 2.5). Weiterhin bietet sich die Möglichkeit zum Aufbau diverser Polymerarchitekturen.<sup>53</sup>

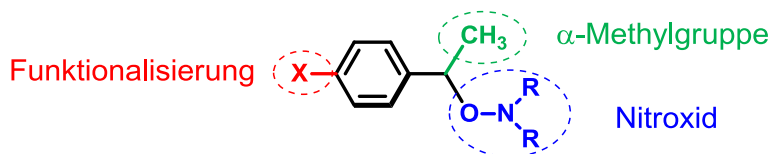


Schema 2.9: Schematische Darstellung des unimolekularen Initiierungsmechanismus der NMRP. Infolge des thermisch induzierten C-ON-Bindungsbruch des eingesetzten Alkoxyamins bilden sich ein initiierungsfähiges transientes Radikal sowie das korrespondierende Nitroxid.

Zunächst war die NMRP jedoch, aufgrund des verwendeten TEMPOs, auf Styrol und dessen Derivate limitiert. Damit gingen zudem lange Reaktionszeiten von bis zu 72 h und hohe Reaktionstemperaturen ( $> 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) einher.<sup>53</sup> Um diese Nachteile zu überwinden, lag eine Weiterentwicklung des persistenten Radikals nahe, da dieses, im Vergleich zum initiierenden Radikal, nicht nur zu Beginn der Polymerisation, sondern in unzähligen reversiblen Terminierungsschritten involviert ist. Als besonders geeignet zeigten sich azyklische Nitroxide, die am  $\alpha$ -Kohlenstoff ein Wasserstoffatom trugen, wie beispielsweise das von HAWKER vorgestellte TIPNO<sup>55</sup> oder DEPN von TORDO und GNANOU,<sup>56</sup> das auch als SG-1 bezeichnet wird. Diese neue Generation an Nitroxiden weist eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf und ermöglicht es, neben Styrol auch Acrylate, Acrylamide, Acrylnitril und 1,3-Diene kontrolliert zu polymerisieren.<sup>55-57</sup>

Abgesehen vom persistenten Radikal bietet, bei der Entwicklung von Alkoxyaminen, die Struktur des transienten Radikals vielseitige Variationsmöglichkeiten. So lassen sich durch Funktionalisierung des initiierenden Radikals diverse nieder- als auch hochmolekulare NMRP-Initiatoren synthetisieren, die nachfolgend zur Herstellung von Blockcopolymeren eingesetzt werden können. Beispielsweise wurde, durch ein funktionalisiertes Alkoxyamin, kontrolliert Polystyrol mit einer Propargyl-Endgruppe dargestellt, das anschließend mittels „click“-Chemie zu einem PVDF-*b*-PS Blockcopolymer umgesetzt wurde.<sup>58</sup> Neben linearen Blockcopolymeren konnten, durch den Einsatz funktionalisierter Alkoxyamine, zudem auch Stern- und Kammpolymere<sup>59,60</sup> erhalten sowie die Oberflächen-initiierte NMRP auf Silica-Partikeln<sup>61</sup> durchgeführt werden. Weitere modifizierte Alkoxyamine mit

Azid- oder Chlorid-,<sup>62</sup> Phosphonat-,<sup>63</sup> Ester-,<sup>64</sup> Hydroxy- oder Amino-,<sup>65</sup> Thiol- und Sulfid-Gruppen<sup>66</sup> sind in der Literatur beschrieben. Ein nicht unwesentlicher Punkt, der Struktur initiiierender Radikalen auf Basis von benzyllischen Derivaten, ist das Vorhandensein einer  $\alpha$ -Methylgruppe, die für einen kontrollierten Verlauf der NMRP essentiell ist. Es wird angenommen, dass die Stabilität des initiiierenden Radikals einen drastischen Effekt auf den gesamten Polymerisationsverlauf zeigt.<sup>67</sup> In *Schema 2.10* ist die allgemeine Struktur eines unimolekularen Initiators für die NMRP abgebildet.

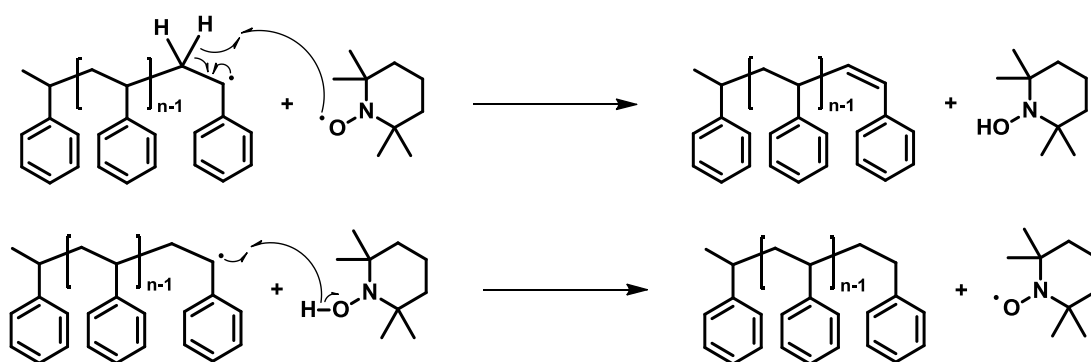


*Schema 2.10: Allgemeine Struktur von benzyllischen Alkoxyaminen.*

Aufgrund der in der NMRP notwendigen hohen Reaktionstemperaturen, verbunden mit langen Reaktionszeiten, insbesondere bei der Verwendung von TEMPO-basierten Systemen, ist eine selbstinitiierte Polymerisation bestimmter Monomere nicht zu unterbinden. Um auch für dieses Problem eine Lösung zu finden, wurden diverse Additive, in Bezug auf eine Verkürzung der Polymerisationszeiten, untersucht. Es stellte sich hierbei heraus, dass ein Zusatz von Aktivestern oder Anhydriden, bei der Polymerisation von Styrol als auch Acrylnitril, eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirkt. Da sich Acetanhydrid als die preislich günstigste sowie eine kommerziell erhältliche Verbindung mit einem beschleunigenden Effekt herausstellte, wurde diese zum Standard-Additiv für die NMRP. Als Erklärung, für die beschleunigende Wirkung dieser Additive, wurde die Polarisierung der N-O-Bindung, durch eine reversible Acylierung des Alkoxyamin-Stickstoffs, wodurch eine Schwächung der C-NO-Bindung eintritt, postuliert.<sup>68</sup> Alternativ hierzu wurde die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit in einer Abnahme der Konzentration des persistenten Radikals, infolge der Reaktion des Acetanhydrid mit freiem Nitroxid, begründet.<sup>69</sup>

Da bei der NMRP die Nitroxid-Endgruppe nach Beendigung der Polymerisation am Kettenende erhalten bleibt, lassen sich Blockcopolymere aufbauen. Um den Verbleib des Nitroxids sowie den des initiiierenden Radikals an den Kettenenden nachzuweisen wurden von HAWKER Alkoxyamine mit Chromophoren funktionalisiert und die synthetisierten Polymere mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektion analysiert. Der Einbau des initiiierenden Fragments war, sowohl bei der Polymerisation von Styrol als auch von *tert*-Butylacrylat, mit 97 % nahezu quantitativ. Auch die Alkoxyamin-Endgruppe

konnte ebenfalls, sowohl bei dem dargestellten Poly(styrol) als auch bei Poly(*tert*-butylacrylat) bei Molekulargewichten bis  $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mit über 95 % nachgewiesen werden. Bei höheren Molekulargewichten ließ sich der Verlust der Alkoxyamin-Endgruppe beobachten.<sup>70</sup> Die folglich unkontrollierten Polymerisationen äußern sich in verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen und sind dem vermehrten Auftreten von Nebenreaktionen, wie irreversiblen Wasserstoffübertragungsreaktionen, geschuldet. Durch den H-Transfer von einer wachsenden Polymerkette auf ein Nitroxid wird dieses zum Hydroxylamin reduziert sowie gleichzeitig eine „tote“ ungesättigte Polymerkette gebildet. In einem weiteren Schritt kann das Hydroxylamin, durch eine weitere H-Übertragung auf ein wachsendes Polymerradikal, zurück ins Nitroxid überführt werden, wobei eine zweite „tote“ Polymerkette entsteht. In Untersuchungen zu diesen Nebenreaktionen wurde festgestellt, dass das Ausmaß dieser Übertragungsreaktionen mit steigenden Reaktionstemperaturen und Polymerisationszeiten zunimmt. Infolge der Weiterentwicklung der Alkoxyamine sowie des zusätzlichen Einsatzes von Additiven ließen sich die Reaktionszeiten wesentlich verkürzen und folglich auch die H-Übertragungsreaktionen erfolgreich zurückdrängen.<sup>53</sup>



Schema 2.11: Postulierter Mechanismus der Wasserstoffübertragungsreaktion in der NMRP.

Zwar zeigt sich eine leicht rückläufige Zahl an publizierten Arbeiten auf dem Gebiet der NMRP (Abbildung 2.1), jedoch weist diese Methode noch immer klare Vorzüge gegenüber anderen auf. So ist der präparative Aufwand geringer und die Aufreinigung der Polymere weniger aufwändig. Zudem lassen sich Diene und eine Vielzahl an Monomeren mit funktionellen Gruppen polymerisieren. Angesichts potentieller Anwendungen im medizinischen oder elektronischen Bereich ist der Verzicht von (Schwer-)Metallen ebenfalls vorteilhaft. Nicht Zuletzt ist der Attraktivitätsgewinn der NMRP für den Einsatz zur kontrollierten Polymerisation, infolge der kommerziellen Verfügbarkeit von diversen Nitroxiden als auch Alkoxyaminen und der damit verbundenen Vereinfachung bzw. dem Wegfall der Initiatorsynthese, zu erwähnen.<sup>71</sup>

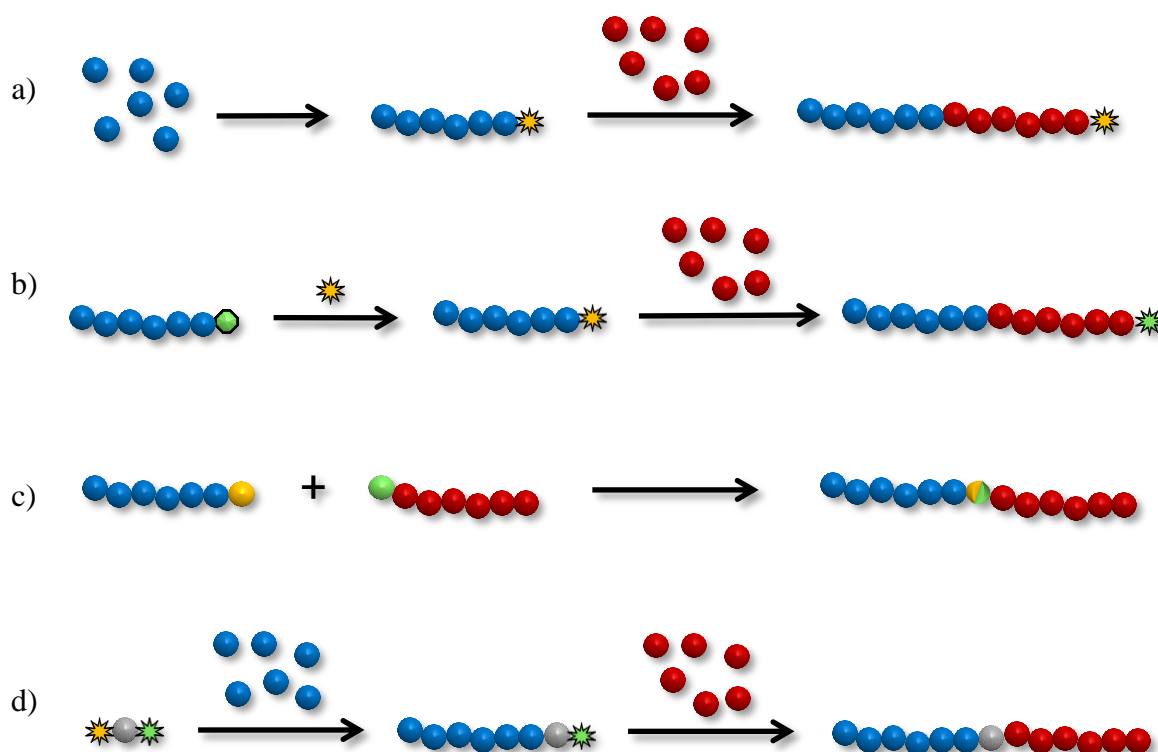
## 2.2 Blockcopolymere

Blockcopolymere stellen eine besondere Klasse von Makromolekülen dar, die aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen, kovalent verbundenen Homopolymeren aufgebaut sind. Neben einer linearen Struktur, die den einfachsten Fall repräsentiert, sind auch komplexere Architekturen, wie Stern- oder Pfropfblockcopolymere, bekannt. Das außerordentliche Interesse an Blockcopolymeren resultiert aus der Möglichkeit die Eigenschaften der eingebrachten Polymere zu verbinden. So lassen sich beispielsweise hydrophile und hydrophobe Blöcke in einem Makromolekül zusammenbringen. Derartige amphiphile Blockcopolymere bilden Überstrukturen im Nano- bis Mikrometermaßstab, sowohl in Substanz als auch in Lösung, aus. Hierdurch erklärt sich die enorme Bedeutung von Blockcopolymeren in der Forschung und Entwicklung neuer Materialien.<sup>1,2</sup>

### 2.2.1 Synthese von Blockcopolymeren

Neben der Entwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken wurde auch die Synthese von Blockcopolymeren maßgeblich durch die Entdeckung der lebenden Polymerisation Mitte der 1950er Jahre beeinflusst. So stellte SZWARC fest, dass nach dem Verbrauch des ersten Monomers, durch die Zugabe eines weiteren Monomers, Diblockcopolymere aufgebaut werden können.<sup>14</sup> Heutzutage wird die sequentielle Monomerzugabe, außer bei der anionischen Polymerisation, bei einer Vielzahl von lebenden und kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken, wie der kationischen Polymerisation, GTP, ROMP, ATRP, RAFT und NMRP zum Aufbau von Blockcopolymeren eingesetzt.<sup>72</sup> Eine weitere Methode beruht auf der Verwendung von Makroinitiatoren. Dieses Konzept wurde bereits 1954 von WOODWARD und SMETS vorgestellt, die ausgehend von Makroperoxy-Initiatoren AB-Diblockcopolymere synthetisierten.<sup>73,74</sup> Auch die von SZWARC beschriebenen lebenden Polymere können als Makroinitiatoren aufgefasst werden. Im Unterschied hierzu lassen sich jedoch die, durch kontrollierte radikalische Polymerisationen hergestellten Makroinitiatoren, isolieren. Der Vorteil besteht darin, dass, ohne weitere Umsetzungen, die inaktive Spezies lagerstabil erhalten wird, die zu einem späteren Zeitpunkt zur Umsetzung mit einem weiteren Monomer verwendet werden kann. Beispielsweise wurde die NMRP zur Darstellung eines Poly(2-vinylpyridin)-Makroinitiators genutzt, der im Anschluss zur Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) eingesetzt wurde. Auf diese Weise konnten multi-sensitive Blockcopolymere hergestellt werden.<sup>75</sup> Ebenso finden sich Beispiele für den Einsatz der ATRP, wie bei der

Synthese von Temperatur-sensitiven Poly(glycidol)-*b*-Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Blockcopolymeren ausgehend von 2-Chlorpropionyl-terminierten Poly(glycidol).<sup>76</sup> Durch die Umwandlung von aktiven Kettenenden ist auch eine Isolierung von Makroinitiatoren, die mittels lebender Polymerisationen hergestellt werden, möglich. Zudem lassen sich auf diese Weise verschiedene Polymerisationstechniken miteinander verbinden.<sup>72</sup> Unter anderem wurden, durch die anionische Polymerisation und die sich daran anschließende Modifizierung, ATRP-<sup>77</sup> und NMRP-Makroinitiatoren<sup>78</sup> dargestellt. Der Zugang zu Blockcopolymeren ist auch, durch die Verknüpfung von zwei Endgruppen-modifizierten Homopolymeren, gegeben. In diesem Kontext wird sich häufig der von SHARPLESS begründeten „click“-Chemie bedient.<sup>79</sup> So wurden beispielsweise Alkin-Azid-,<sup>58</sup> Thiol-En-<sup>80</sup> und Diels-Alder-Reaktionen<sup>81</sup> verwendet, um die zuvor mittels NMRP, ATRP oder RAFT kontrolliert synthetisierten Polymere zu verbinden. Mehr über die Verwendung der „click“-Chemie in der makromolekularen Chemie ist in diversen Übersichtsartikeln erschienen.<sup>82-85</sup>



Schema 2.12: Verschiedene Routen zur Darstellung von linearen Blockcopolymeren: a) sequentielle Monomerzugabe bzw. Verwendung eines Makroinitiators, b) Funktionalisierung von Endgruppen zur Kombination verschiedener Polymerisationstechniken, c) Verknüpfung zweier Homopolymere, d) Verwendung eines doppelköpfigen Initiators.

Zusätzlich kann sich auch eines doppelköpfigen Initiators bedient werden, um Blockcopolymere zu erhalten. BRASLAU verfolgte diese Strategie zur Darstellung von PMMA-*b*-PS Blockcopolymeren, die durch die Verwendung eines 2-Brom-2-methylpropionyl-modifizierten Alkoxyamins gelang, das sowohl zur ATRP als auch zur NMRP eingesetzt wurde.<sup>86</sup> Eine schematische Übersicht der unterschiedlichen Ansatzpunkte ist in *Schema 2.12* dargestellt. Weitere Beispiele zum gezielten Aufbau von Blockcopolymeren, sei es durch die Synthese von Makroinitiatoren, einer Kombination verschiedener Polymerisationsarten oder mit Hilfe anderer Methoden, finden sich in der Literatur.<sup>72,87,88</sup>

### 2.2.2 Selbstorganisation und Bildung von Überstrukturen

Im Allgemeinen sind chemisch unterschiedliche Polymere nur in sehr geringem Maße miteinander mischbar. Infolgedessen kommt es zu einer Phasenseparation, die bei Polymerblends im makroskopischen Bereich beobachtet wird. Blockcopolymere hingegen, deren Segmente, durch kovalente Bindungen, miteinander verknüpft sind, können nicht entmischen. Stattdessen führen die abstoßenden Kräfte zwischen den Blöcken zu einer Mikrophasenseparation, bei der die Makromoleküle die energetisch günstigste Konformation einnehmen. Dieser Selbstorganisationsprozess führt zur Bildung von Überstrukturen mit Dimensionen von mehreren Mikrometern bis hin zu wenigen Nanometern, die sich somit in den Größenordnungen aktueller Materialentwicklungen bewegen. Gerade zur Strukturierung im mesoskopischen Bereich bieten daher Blockcopolymere und deren Fähigkeit zur Selbstorganisation eine vielversprechende Alternative zu den sogenannten *Top-Down*-Ansätzen. Die hierunter fallenden Lithographie und Ätztechniken stoßen, je nach Art, früher oder später, bei der Forderung nach immer kleineren Strukturen, an ihre Grenzen.<sup>2,89</sup> Durch Weiterentwicklungen dieser Methoden, wie die Nanolithographie mit Hilfe eines Elektronenstrahls (*electron beam lithography*, EBL), gelingen zwar Strukturierungen in Bereichen kleiner 20 nm, jedoch ist dies sehr aufwändig und zudem kostenintensiv.<sup>90</sup> Des Weiteren ist die schwierige Kontrolle der gebildeten Morphologie ein Hauptschwachpunkt der *Top-Down*-Techniken. Hier zeigen sich klar die Vorzüge von Blockcopolymeren, die, je nach Anforderung, durch gezielte Synthesen hinsichtlich ihrer Architektur maßgeschneidert und zusätzlich mit unterschiedlichen Funktionalitäten ausgestattet werden können.<sup>1</sup>

Die Parameter, die über die gebildete Struktur entscheiden, sind der Gesamtpolymerisationsgrad  $N$  sowie das Blocklängenverhältnis, das durch die Volumenanteile der

jeweiligen Blöcke  $f$  quantifiziert wird. Zudem beschreibt der FLORY-HUGGINS-Parameter  $\chi$  die Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Blöcken. Durch Auftragung des Produkts  $N\chi$  gegen  $f$  ergibt sich das Phasendiagramm des jeweiligen Systems. Typische Selbstorganisationsstrukturen in Substanz sind verschieden gepackte Kugeln (bcc, fcc), Lamellen (einfach, moduliert und perforiert), hexagonal gepackte Zylinder sowie kompliziertere Minimalflächen (Gyroid, P- und D-Flächen). In verdünnten Lösungen bilden sich demgegenüber kugelförmige und zylindrische Mizellen sowie Vesikel (Abbildung 2.2).<sup>2</sup>

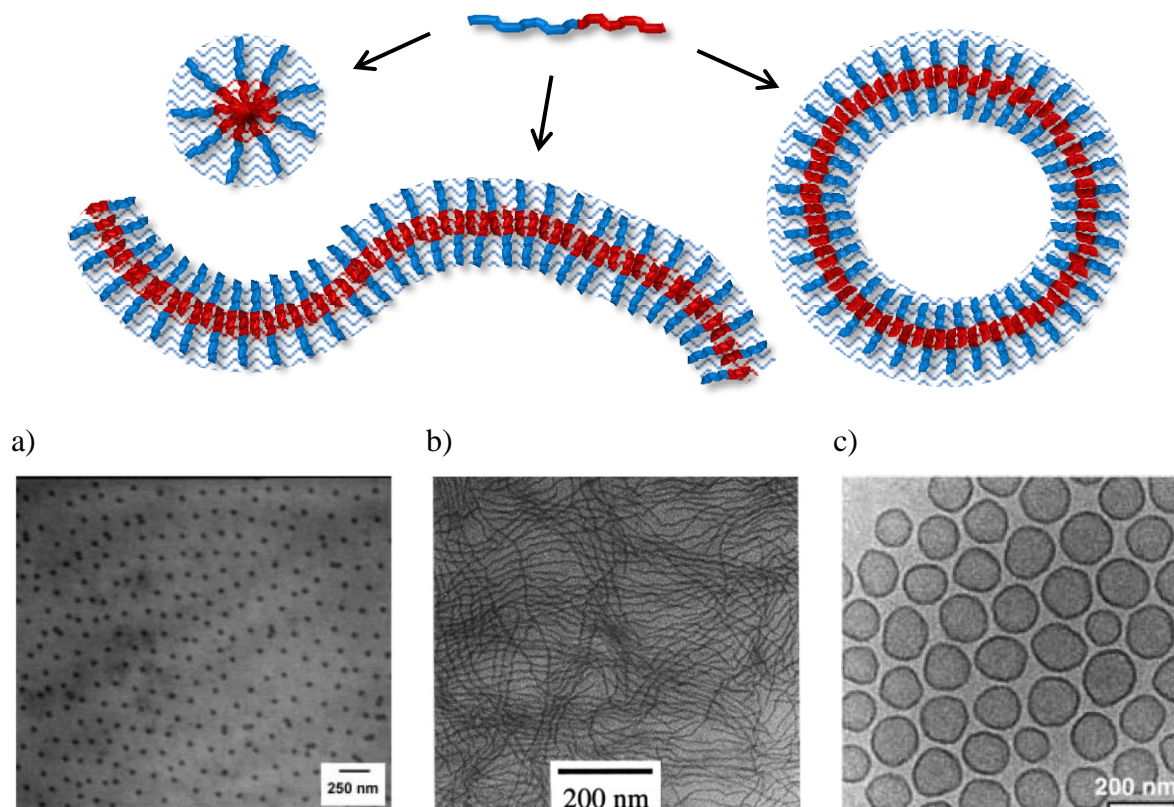


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung (oben) sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Strukturen (unten): a) Kugelmizellen (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) (Reprinted from<sup>91</sup>, with permission from John Wiley and Sons), b) zylinderförmige Mizellen (PPV-*b*-PEG) (Reprinted with permission from<sup>92</sup>. Copyright 2000 American Chemical Society.), c) Vesikel (P2VP-*b*-PEG) (Reprinted from<sup>93</sup>, with permission from John Wiley and Sons).

Die Ausbildung mizellarer Strukturen in Lösung ist bereits seit Längerem von Tensiden, die als niedermolekulare Verwandte amphiphiler Blockcopolymere betrachtet werden können, bekannt. Im direkten Vergleich überwiegen klar die Vorteile hochmolekularer Amphiphile gegenüber denen von niedermolekularen. So können amphiphile Blockcopolymere viele Stabilisierungsprobleme in heterogenen Systemen, bei denen Tenside

scheitern, lösen. Zum Beispiel bei Emulsionspolymerisationen, der Stabilisierungen von Pigmenten oder Formulierungen im medizinischen sowie kosmetischen Bereich. Zudem lässt sich die kritische Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration, CMC) einstellen, so dass nur sehr geringe Konzentrationen an polymeren Additiven nötig sind. Ebenso spielt die kinetische Stabilität der Mizellen, gerade bei industriellen Anwendungen, eine wichtige Rolle. So kann die Lebensdauer der Mizellen, durch Variation der eingesetzten Blöcke und deren Länge, reguliert werden. Diese Vielzahl an Einstellmöglichkeiten erklärt vermutlich zudem das ausschließliche Vorhandensein hochmolekularer Amphiphile (Proteine, Polysaccharide) in der Natur.<sup>94</sup>

Charakterisiert wird die Bildung von Mizellen, in einem, für einen Block selektiven, Lösungsmittel, durch den sogenannten Prozess der geschlossenen Assoziation, dessen Hauptmerkmal die CMC darstellt. Unterhalb dieser Konzentration liegen die Polymere molekular gelöst als Unimere vor. Ab dem Erreichen der CMC kommt es zur Bildung von Mizellen, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Unimeren stehen. Ein mizellares System lässt sich, neben der CMC, durch die weiteren folgenden Punkte, beschreiben:<sup>95</sup>

- kritische Mizellbildungstemperatur (*critical micelle temperature*, CMT)
- Gleichgewichtskonstante des Austauschs zwischen Unimeren und Mizellen
- Aggregationszahl  $Z$ , die sich aus der Anzahl der in einer Mizelle, mit dem Molekulargewicht  $M_m$ , enthaltenen Unimere, des Molekulargewichts  $M_U$ , zusammensetzt:

$$Z = \frac{M_m}{M_U} \quad (2.8)$$

- Mizelldimensionen (Gyrationsradius  $R_g$ , hydrodynamischer Radius  $R_h$ , Radius des Mizellkerns  $R_c$ , Breite der Mizellschale  $L$  (Korona))
- Morphologie (kugelförmig, zylindrisch etc.)
- $\rho$ -Wert, der strukturelle Informationen enthält und aus dem Verhältnis Gyrationsradius  $R_g$  zu hydrodynamischen Radius  $R_h$  ermittelt wird:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (2.9)$$

Zur Bestimmung dieser Eigenschaften lassen sich verschiedene Charakterisierungstechniken, wie dynamische und statische Lichtstreuung (SLS, DLS), Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), mikroskopische (AFM, TEM), Fluoreszenz- und weitere

Methoden, nutzen.<sup>96-98</sup> In dem Übersichtsartikel von RIESS<sup>95</sup> und den Literaturstellen darin finden sich weitere Beispiele hierzu.

Neben experimentellen Ansätzen zur Bestimmung der Charakteristika einer Mizelle (Dimensionen, Morphologie, CMC) in Abhängigkeit von den Eigenschaften der eingesetzten Blockcopolymeren (Molekulargewicht, Zusammensetzung) wurden zudem theoretische Modelle (*scaling theories, mean-field theories*) entwickelt sowie Computersimulationen durchgeführt. Gemeinsam ist diesen Methoden die thermodynamische Grundlage, die wie folgt beschrieben wird: Die Freie GIBBS Energie der Mizellbildung  $\Delta G_m^0$  setzt sich aus einem Enthalpie- ( $\Delta H_m^0$ ) und einem Entropieanteil ( $\Delta S_m^0$ ) zusammen (Gleichung 2.10). Für den Fall, dass ein organisches Lösungsmittel eingesetzt wird, ist der Enthalpieterm der dominierende Faktor der Mizellierung. Der exotherme Energiegewinn erklärt sich im Wesentlichen durch die Bildung des Mizellkerns, da Wechselwirkungen, zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekülen, durch Polymer-Polymer- und Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen, ersetzt werden. Dementgegen wirkt sich der entropische Anteil  $\Delta S^0$  nachteilig auf die Mizellbildung aus. Dies resultiert daraus, dass die Polymerketten, die sich innerhalb einer Mizelle befinden, weniger gequollen sind, als einzeln gelöste Unimere.

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0 \quad (2.10)$$

Im wässrigen Medium hingegen zeigt sich eine andere Situation. Hier wird die Mizellbildung, bei amphiphilen Blockcopolymeren und Tensiden, vom Entropieanteil kontrolliert. Der nötige Energiegewinn ergibt sich dadurch, dass die um den hydrophoben Block befindliche Ordnung der Wassermoleküle, infolge der Mizellierung, aufbricht.<sup>95</sup>

Eine weitere wichtige Rolle, bei der Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung, spielen kinetische Aspekte. So kann der Austausch zwischen Unimeren und Mizellen, aufgrund unterschiedlicher Effekte, verhindert werden. Befindet sich beispielsweise das Mizellkern-bildende Polymersegment im glasartigen Zustand oder ist dies zu schlecht im selektiven Lösungsmittel löslich, kommt es zum Einfrieren der Mizellen. In diesem Zusammenhang ist die Vorbereitung der Blockcopolymer-Lösungen, als essentieller Punkt, hervorzuheben.<sup>6</sup> GIACOMELLI und BORSALI untersuchten PEO-*b*-PCL Blockcopolymeren in wässrigen Lösungen und stellten fest, dass die gebildete Morphologie, von der Probenvorbereitung, beeinflusst werden konnte. Wurden die Polymere vor der Zugabe von Wasser in DMF oder THF gelöst wurden kugelförmige Mizellen erhalten, während die Verwendung von Aceton zur Bildung wurmartiger Strukturen führte.<sup>99</sup>

Die drei Haupteinflussgrößen, auf die sich bildende Morphologie von Mizellen, sind jedoch die Ausdehnung der Polymerketten im Mizellkern, die Grenzflächenenergie zwischen Kern und Korona sowie die Abstoßung zwischen den Ketten in der Mizellschale. Diese Faktoren sind direkt mit der Freien GIBBS Energie verknüpft und entscheiden über die thermodynamische Stabilität der jeweiligen Struktur.<sup>100</sup> Eine Manipulation der Morphologie kann daher, durch die gezielte Variation der Blocklängenverhältnisse, erreicht werden. Bei Betrachtung der beiden Extreme von AB-Diblockcopolymeren zeigt sich, dass lange lösliche Segmente, zur Bildung der Korona, sowie kurze Ketten im Mizellkern ( $R_c \ll L$ ) zu einer starken Krümmung führen und folglich bevorzugt kugelförmige Strukturen erhalten werden. Wird die Mizellschale hingegen aus kurzen Blöcken gebildet, so dass der Mizellkern wesentlich größer als die Korona ist ( $R_c \gg L$ ), bilden sich sogenannte „crew-cut“-Mizellen, deren Morphologie vielfältig sein kann.<sup>6</sup> EISENBERG untersuchte derartige Mizellen, die aus verschiedenen PS-*b*-PAA Blockcopolymeren, mit konstantem PS-Segment, gebildet wurden. Hierbei bemerkte er, dass bereits feinste Änderungen der Länge des PAA-Blocks Auswirkungen auf die Mizellstruktur hatten.<sup>101</sup> Infolge dieser grundlegenden Arbeiten wuchs das Interesse an der Bildung nicht-kugelförmiger Mizellen sowie der Untersuchung dieser Strukturen. Besonders wurmartige Mizellen rückten, durch potentielle Anwendungen im Wirkstofftransport,<sup>102</sup> zur Verbesserung der Schlagzähigkeit,<sup>103</sup> als Template für die Abscheidung von metallischen Nanopartikeln<sup>104</sup> oder als Precursoren zur Fertigung von Keramiken im Nanometermaßstab,<sup>105</sup> in den Fokus. Zudem sind faser-förmige Mizellen aus Blockcopolymeren für den biomedizinischen Bereich sehr attraktiv. So können Untersuchungen zum Bildungsprozess derartiger Strukturen das Verständnis, des oftmals hochkomplexen Wachstum von Proteinfasern, verbessern. Im Speziellen sind hier, die im Zuge der Blutgerinnungskaskade gebildeten, Fibrinfasern sowie Amyloid-Fibrillen, die bei einer Vielzahl neurodegenerativer Erkrankungen, eine entscheidende Rolle spielen, zu nennen.<sup>6</sup>

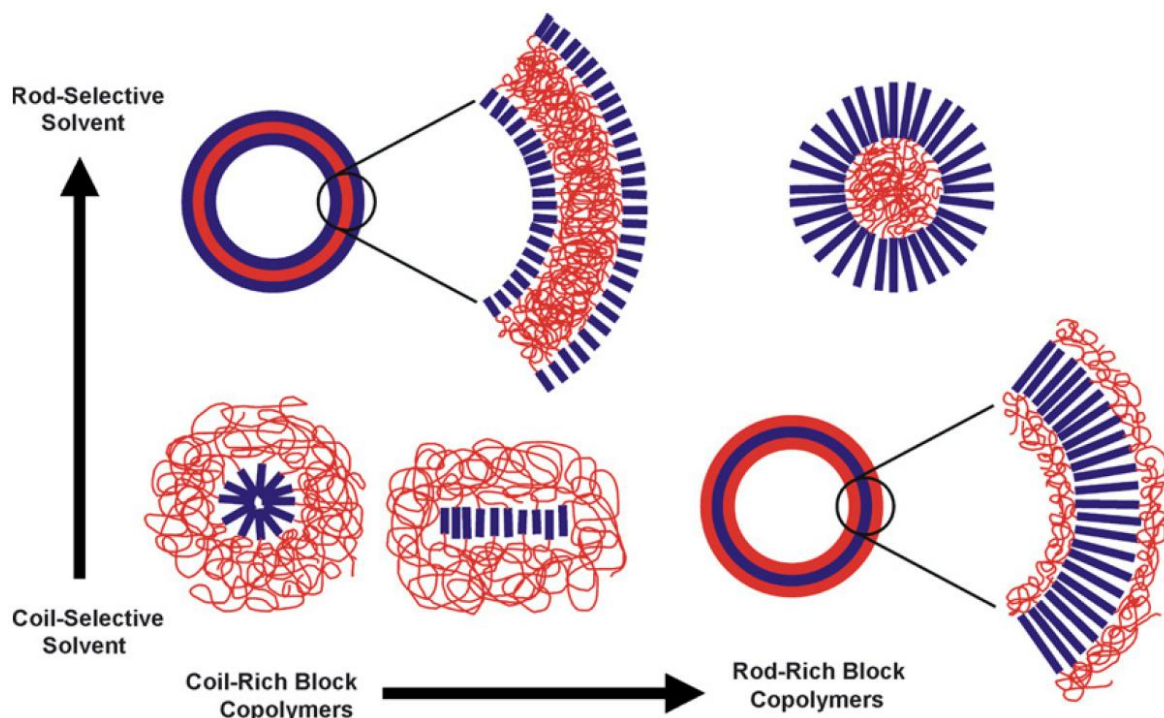
Häufig handelt es sich, bei den zur Selbstorganisation untersuchten Systemen, um Blockcopolymere, die ausschließlich aus flexiblen Segmenten aufgebaut sind. Da jedoch die Bildung des Mizellkerns wesentlich zur Struktur beiträgt, erweisen sich Blockcopolymere, die, neben einem flexiblen Block, ein kettensteifes Segment aufweisen, als nicht weniger interessant.<sup>6</sup> Zudem lassen sich, durch derartige Blöcke, zusätzliche Eigenschaften in das Blockcopolymer implementieren. Im folgenden Abschnitt sollen daher die sogenannten Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere näher betrachtet werden.

### 2.2.3 Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere

Aufgrund ihrer definierten Geometrie neigen stäbchenförmige Makromoleküle ebenfalls zur Ausbildung von Überstrukturen. So lassen sich in der Schmelze, infolge der parallelen Anordnung der Moleküle, flüssigkristalline Phasen (nematisch, smektisch) beobachten. Verknüpft man nun kettensteife Polymere über eine kovalente Bindung mit einem flexiblen Segment werden Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere erhalten. Diese bieten den Zugang zu einer neuartigen Klasse von Selbstorganisationsstrukturen, die sich durch die Charakteristika beider Elemente auszeichnen.

Der grundlegende Unterschied zwischen der Art der Blöcke beeinflusst die thermodynamische Stabilität und folglich den Aufbau der Überstrukturen. So tendieren klassische Blockcopolymere, in selektiven Lösungsmitteln, häufig zur Ausbildung gekrümmter Strukturen, um so die Grenzflächenkontakte zwischen Lösungsmittelmolekülen und den unlöslichen Blöcken zu minimieren. Bei Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren hingegen führen Krümmungen der Grenzflächen zu Defekten in der flüssigkristallinen Phase. Die hierbei auftretenden Defektenergien wirken sich zusätzlich auf den Selbstorganisationsprozess und somit auf die gebildete Überstruktur aus. So ist in Knäuel-selektiven Lösungsmitteln diese Defektenergie, im Zentrum einer kugel- oder zylinderförmigen Mizelle, sehr groß, solange sich die kettensteifen Segmente nicht scheiben- oder stäbchenförmig ausrichten können. Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere, mit einem langen unflexiblen Block, neigen daher zur Bildung von Vesikeln, um die Beugungsenergie gering zu halten, während kurze stäbchenförmige Segmente eher wurmartige oder kugelförmige Mizellen formen. Im Gegensatz hierzu zeigt sich, in einem Lösungsmittel, das für den Stäbchenblock selektiv ist, die umgekehrte Situation (*Schema 2.13*).<sup>5</sup> Die entscheidende Rolle der Selektivität des Lösungsmittels stellte sich zudem bei Computersimulationen heraus, die zur spontanen Mizellierung von Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Triblockcopolymeren von LI und LIANG durchgeführt wurden. Hierbei zeigte sich, dass im Vergleich zu ausschließlich flexiblen Blockcopolymeren weitere Strukturen (ringförmig, gebündelt, gestreckt) gebildet werden können.<sup>106</sup>

Zusätzlich bewirkt die Ungleichheit, zwischen den beiden Segmenten, dass eine Mikrophasenseparation, bei Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren, bereits bei sehr kleinen Molekulargewichten eintritt. Infolgedessen können Strukturen mit Dimensionen von wenigen Nanometern erzielt werden, die von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren, mit ausschließlich flexiblen Segmenten, für gewöhnlich nicht bekannt sind.<sup>107</sup>



Schema 2.13: Allgemeine Trends bei der Selbstorganisation von Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren in Lösung. In Abhängigkeit des selektiven Lösungsmittels sowie der Blocklängenverhältnisse bilden sich kugelförmige oder wurmartige Mizellen sowie Vesikel (Reprinted from <sup>5</sup>, Copyright 2008, with permission from Elsevier).

Durch die Einführung, von stäbchenförmigen Segmenten in Blockcopolymere, lassen sich diese unter anderen mit optoelektronischen oder photophysikalischen Funktionalitäten ausstatten. Auf diese Weise können supramolekulare Materialien beispielsweise für PLEDs (*polymer light emitting diode*)<sup>108</sup> oder Photovoltaik-Bauteile<sup>109</sup> erhalten werden. Notwendige Voraussetzung hierfür ist, dass es sich um einen  $\pi$ -konjugierten Block, wie beispielsweise Poly(*para*-phenylen) (PPP), Poly(fluoren) (PF), Poly(*para*-phenylen-vinyl) (PPV), oder Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), handelt.<sup>110</sup> Die Verwendung anderer kettensteifer Segmente, wie Peptide oder Proteine, ermöglichen zudem Anwendungen im biotechnologischen Bereich. MEZZENGA *et al.* untersuchten etwa die reversible Aggregation von photosensitiven Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren, die ein Polypeptid-Segment enthielten. Als potentielle Einsatzgebiete dieses Systems führten sie photoinduzierte biomedizinische Anwendungen, wie eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung, auf.<sup>111</sup> Auch die Verbesserung, sowohl der mechanischen als auch der thermischen Eigenschaften, von Kompositwerkstoffen, durch den Einsatz von Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren mit Poly(amid)- und Poly(imid)-Segmenten, ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten und unter anderem in dem Übersichtsartikel von SEGALMAN zusammengefasst.<sup>5</sup>

Synthetisch ist der Zugang zu Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren durch die bereits in *Abschnitt 2.2.1* vorgestellten Strategien gegeben. So wurden beispielsweise verschiedene stäbchenförmige Makroinitiatoren dargestellt und nachfolgend für die kontrollierte radikalische Polymerisation eingesetzt. Mittels eines NMRP-Makroinitiators auf Basis von P3HT stellten BROCHON und HADZIIOANNOU Elektronen-Donor-Akzeptor Blockcopolymere her, die in Photovoltaik-Bauteilen Anwendungen finden können.<sup>112</sup> Auch Poly(fluoren)-Makroinitiatoren mit 2-Brom-2-methylpropionyl-Endgruppen zur Initiierung der Polymerisation von NIPAAm mittels der ATRP wurden verwendet.<sup>113,114</sup> BROCHON *et al.* synthetisierten zudem PPV-*b*-PS Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere, um so lamellare halbleitende Materialien zu erhalten. Dies gelang, indem die Aldehyd-Endgruppe des zuerst dargestellten PPVs in eine Halogentragende umgewandelt wurde. Der auf diese Weise erhaltene ATRP-Makroinitiator wurde anschließend mit Styrol zu den gewünschten PPV-*b*-PS Blockcopolymeren umgesetzt. Durch TEM-Aufnahmen konnte die Ausbildung lamellarer Strukturen gezeigt werden.<sup>115</sup> Ebenso wurde, in einer Eintopf-Synthese, ein zweiköpfiger Initiator, zur Darstellung von Polypeptid-haltigen Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren, verwendet. Hierzu wurde ein Alkoxyamin synthetisiert, das, neben dem zur NMRP nötigen Nitroxid, eine primäre Amino-Gruppe zur *N*-Carboxyanhydrid-Polymerisation enthielt.<sup>116</sup> Außerdem wurde sich der *Grafting-onto*-Methode via „click“-Chemie bedient und so beispielsweise PPV- und PMMA-Blöcke miteinander verknüpft.<sup>117</sup> Abgesehen von linearen wurden auch kammartige Blockcopolymere mit einem kettensteifen Rückgrat von YAGCI vorgestellt.<sup>118,119</sup>

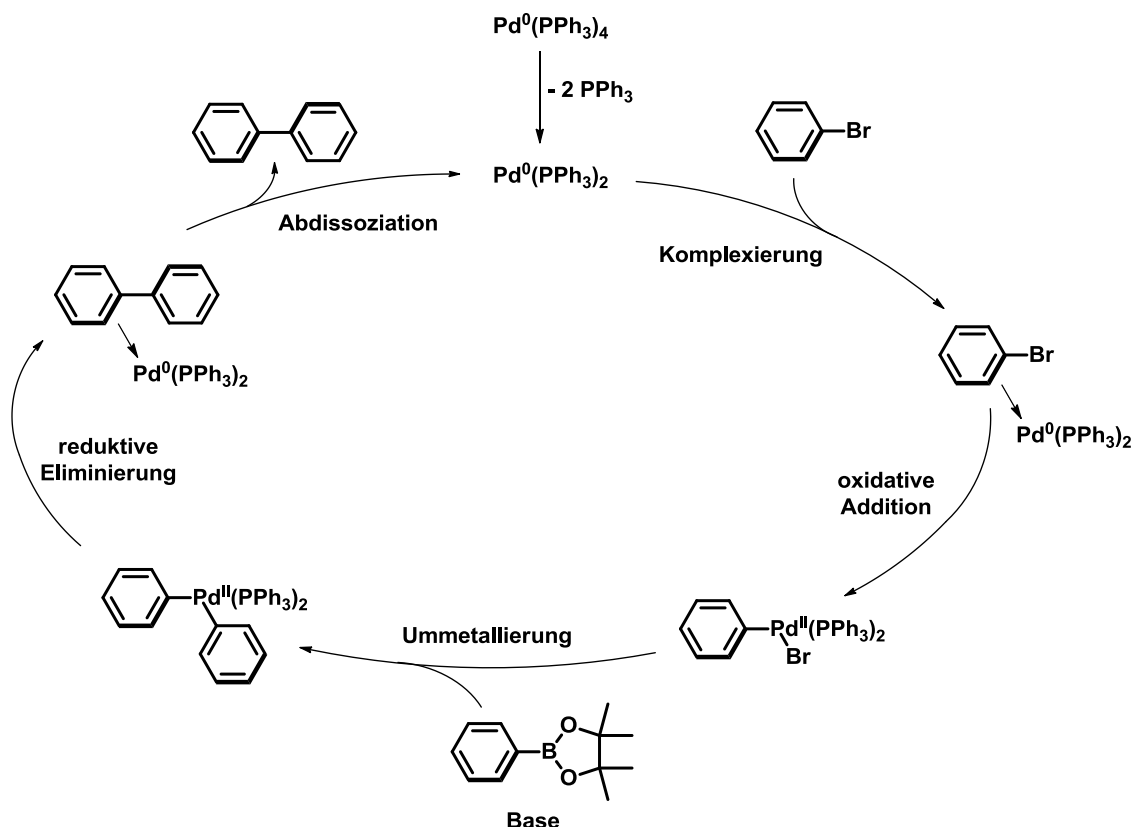
In der Regel sind zwei Polymerisationsarten nötig, um Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere zu erhalten, da die Blöcke aus unterschiedlichen Arten von Monomeren gebildet werden. Während in den meisten Fällen der flexible Block mittels radikalischer Polymerisationstechniken, aus vinylischen Monomeren (Styrol(derivate), (Meth-)Acrylate, Acrylamide etc.), dargestellt wird, werden zum Aufbau des kettensteifen Teils vorwiegend, auf einem Kondensationsmechanismus beruhende, Methoden eingesetzt. Hierzu zählen unter anderem die Grignard-Metathese Polymerisation (GRIM), SIEGRIST-Polykondensation, HAGIHARA-Methode, HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Kondensation sowie die in dieser Arbeit verwendete SUZUKI-Polykondensation.<sup>120</sup>

## 2.3 Grundlagen der SUZUKI-Polykondensation

### 2.3.1 Entwicklung

In der niedermolekularen organischen Chemie erweisen sich Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen als mächtige Methoden des präparativ arbeitenden Chemikers. Vorteile, wie die milden Reaktionsbedingungen, der Toleranz gegenüber Wasser und einer Vielzahl funktioneller Gruppen sowie der Bildung nicht-toxischer Nebenprodukte, erklären die hohe Attraktivität dieser Reaktionen für Anwendungen in Forschungslaboratorien als auch in der chemischen Industrie. Entwickelt wurden die mitunter wichtigsten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen von RICHARD F. HECK, EI-ICHI NEGISHI und AKIRA SUZUKI, die im Jahre 2010 für ihre Leistungen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden. So lassen sich mit Hilfe dieser Reaktionen Alkenylierungen und Arylierungen von Olefinen (HECK-Reaktion), Zinkorganylen (NEGISHI-Kupplung) sowie Bororganylen (SUZUKI-Kreuzkupplung, SCC) realisieren.<sup>121</sup>

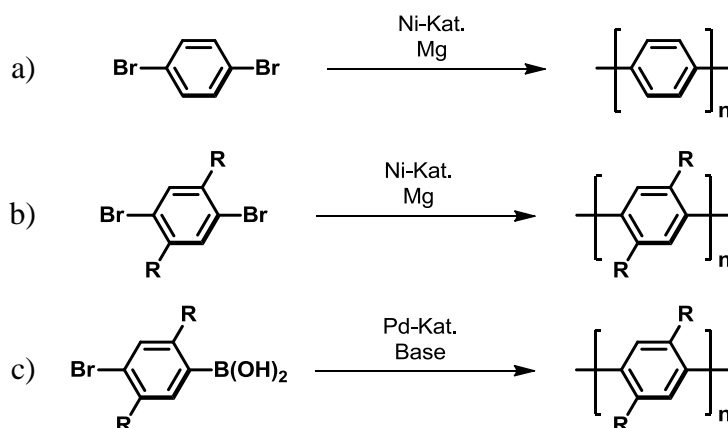
Erstmalig publiziert wurde die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Organoboran-Verbindungen mit Aryl- oder Alkenylhalogeniden von MIYAURA und SUZUKI im Jahre 1979.<sup>122,123</sup> Der Mechanismus der Reaktion wird, wie bei anderen Kreuzkupplungen auch, als Katalysezyklus, bestehend aus den aufeinanderfolgenden Teilschritten der oxidativen Addition, Ummetallierung und reduktiven Eliminierung, angenommen. Beschreiben lässt sich dieser wie folgt: Nachdem der eingesetzte Palladium-Komplex, durch die Dissoziation von einem oder zwei Liganden, in die aktive Elektronen-defizite  $\text{Pd}^0$ -Spezies überführt wurde, bildet dieser einen  $\pi$ -Komplex mit der Halogenverbindung. Die folgende, oftmals geschwindigkeitsbestimmende, oxidative Addition tritt durch die Insertion des Palladiums in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung ein, wobei die Oxidationsstufe des Pd von 0 auf +2 erhöht wird. In der sich anschließenden Ummetallierung, die auch als Ligandenaustausch am Pd aufgefasst werden kann, wird das Bororganyl in eine Pd-Organyl-Verbindung umgewandelt. Der nächste Schritt ist die reduktive Eliminierung, bei der das Kupplungsprodukt gebildet und gleichzeitig das  $\text{Pd}^{\text{II}}$  zum  $\text{Pd}^0$  reduziert wird. Schließlich wird durch die Abdissoziation des Metalls vom  $\pi$ -Komplex sowohl das Produkt als auch die aktive  $\text{Pd}^0$ -Spezies freigesetzt, die in einen weiteren Katalysezyklus eintreten kann (Schema 2.14).<sup>124</sup>



Schema 2.14: Katalysezyklus der SUZUKI-Reaktion. Hier am Beispiel der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung zwischen Brombenzol und Phenylboronsäurepinacolester.

Etwa 10 Jahre nach der Vorstellung der SCC durch MIYAUURA und SUZUKI wurde diese erstmals in der makromolekularen Chemie von REHAHN, SCHLÜTER, WEGNER und FEAST zum Aufbau löslicher Poly(*p*-phenylen)e (PPP) eingesetzt.<sup>125</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt war die Synthese wohldefinierter und gleichzeitig hochmolekularer PPPs nicht möglich. Dies war im Wesentlichen zwei Ursachen geschuldet: So waren einerseits die Umsätze, der bis dahin angewandten Methoden, unzureichend und andererseits war die sehr geringe Löslichkeit unsubstituierter PPPs ein Problem. Zwar gelang YAMAMOTO bereits 1978 die Synthese definierter PPPs, durch die Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol mit Magnesium in Gegenwart eines Nickelkatalysators, jedoch wurden nur Oligomere mit 5 bis 15 Wiederholungseinheiten gebildet.<sup>126</sup> Daher vermuteten REHAHN, SCHLÜTER und FEAST, dass eine verbesserte Löslichkeit, zu höheren Polymerisationsgraden führen würde. So stellten sie, mit Hilfe einer Modifizierung der YAMAMOTO-Route, durch die Einführung von Alkylseitenketten in das Dibrommonomer, lösliche PPPs her.<sup>127</sup> Dennoch scheiterte auch diese Methode zur Synthese hochmolekularen Materials. Erst durch den Wechsel von den in der YAMAMOTO-Methode verwendeten GRIGNARD-Verbindungen zu den besser handhabbaren Arylboronsäuren, und somit zur SUZUKI-Reaktion, gelang der Durchbruch.<sup>125</sup> So konnte

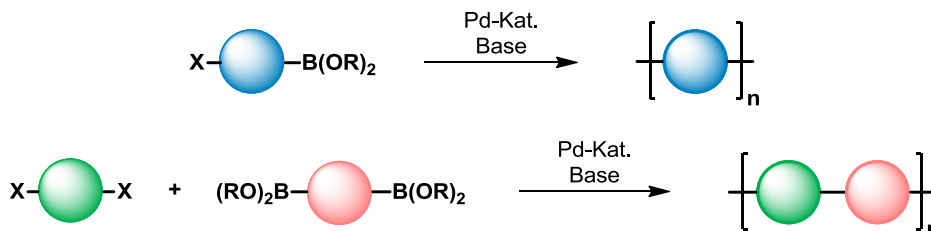
mit einem dialkylierten Derivat der 4-Bromphenylboronsäure ein Polymerisationsgrad von etwa 30 erreicht werden (Schema 2.15).<sup>128</sup> Diese Entdeckung gilt als Geburtsstunde der SUZUKI-Polykondensation (SPC), die nunmehr seit beinahe 25 Jahren die wichtigste Synthesemethode zum gezielten Aufbau von hochmolekularen Poly(arylen)en darstellt.



Schema 2.15: Darstellung von PPPs mittels der a) von YAMAMOTO vorgestellten Methode ( $P_n = 5-15$ ), b) modifizierten YAMAMOTO-Route mit Alkylseitenketten ( $P_n = 10-15$ ) und c) der SUZUKI-Polykondensation ( $P_n \approx 30$ ).

### 2.3.2 Allgemeine Betrachtungen

Bei der Reaktion von Bororganylen mit Arylhalogeniden, zum Aufbau von Poly(arylen)en, lassen sich zwei unterschiedliche Arten von Ansätzen formulieren. Zum einen befinden sich, bei dem sogenannten AB-Ansatz, sowohl die Boronsäure(ester)- als auch die Halogen-Funktionalität in einem Monomer. Demgegenüber werden bei AA/BB-Ansätzen zwei unterschiedliche Monomertypen eingesetzt. Dies sind zum einen aromatische Diboronsäuren bzw. Diboronsäureester und zum anderen Dihalogenaryle (Schema 2.16).



Schema 2.16: Vergleich der beiden Ansatzarten der SPC (obere Zeile: AB-Ansatz, untere Zeile: AA/BB-Ansatz). Die Kugeln stellen aromatische Einheiten dar, während X ist ein Halogen oder Triflat ist. Der Rest R ist entweder ein Wasserstoff (Boronsäure) oder ein Alkylrest (zyklischer Boronsäureester).

*Schema 2.16* veranschaulicht die Vorzüge des AA/BB-Ansatzes: Während die Wiederholungseinheit beim AB-Ansatz nur aus einer Arylart besteht, können durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Monomere alternierende strukturelle Variationen in das Polymer eingeführt werden. Zudem gestaltet sich die Synthese von Monomeren mit zwei gleichen funktionellen Gruppen als weitaus bequemer als die von unsymmetrischen AB-Monomeren. So sind eine Reihe an Diboronsäuren und Diboronsäureester kommerziell erhältlich oder mittels einfacher Umsetzungen zugänglich, während oftmals mehrstufige Reaktionen zur Darstellung unsymmetrisch funktionalisierter Monomere nötig sind. Es ergibt sich jedoch durch die Art des AA/BB-Ansatzes ein nicht unwesentlicher Nachteil: Im Allgemeinen wird für den Mechanismus der SPC ein Stufenwachstum angenommen, so dass alle Reaktionspartner, von Monomeren über Dimere und Oligomere bis hin zu Polymeren, zu jedem Zeitpunkt vorhanden sind und miteinander reagieren können. Um folglich hohe Molekulargewichte zu erreichen sind nach CAROTHERS (*Gleichung 2.11*) sowohl große Umsätze als auch ein exaktes 1:1-Stoffmengenverhältnis zwischen den eingesetzten Monomeren zwingend erforderlich. Der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  kann, für einen nichtstöchiometrischen Ansatz, mit dem Anfangsverhältnis der Monomer-Stoffmengen  $r_0$  bei einem Umsatz  $U_A$ , wie folgt berechnet werden:<sup>13</sup>

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r_0}{1 + r_0 - 2 \cdot r_0 \cdot U_A} \quad (2.11)$$

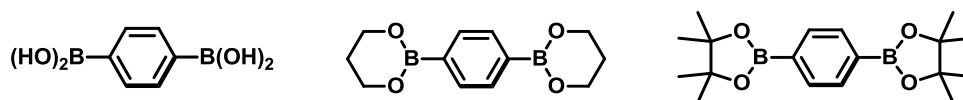
Trotz dieses Nachteils, beruhen, aufgrund der erstgenannten Vorteile, über 90 % der durchgeführten SPC-Reaktionen auf der AA/BB-Variante. Hierbei gilt es jedoch, um hohe Molekulargewichte zu erhalten, diverse Punkte zu beachten, die eine exakte Stöchiometrie gewährleisten. Angefangen bei der Reinheit der Monomere, über deren Lagerung, bis hin zur Einwaage sowie der Überführung in das Reaktionsgefäß, spielt auch die Durchmischung während der Reaktion eine Rolle. Des Weiteren ist generell bei allen SPC-Reaktionen Sauerstoff zu vermeiden, da ansonsten die Reaktivität des Katalysators herabgesetzt werden kann.<sup>129</sup> Weitere Parameter, die Einfluss auf die SPC haben, sollen im folgenden Abschnitt genauer betrachtet werden.

### 2.3.3 Reaktionsparameter

Die bereits erwähnte Monomerreinheit ist eine der entscheidenden Einflussgrößen der SPC und sollte daher weit mehr als 99 % betragen. Ansonsten können, infolge der verfälschten Stöchiometrie, keine hochmolekularen Poly(arylen)e erhalten werden. Ist die Reinheit

nicht bekannt oder kann nicht bestimmt werden, ist die Durchführung systematischer Testansätze mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen, zur Ermittlung der optimalen Ansatzgröße, notwendig. Auch die Art des Monomers kann sich auf die Reaktion auswirken. Generell ist von der SCC bekannt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit, des Teilschritts der oxidativen Addition, durch geeignete Wahl der Reaktionspartner, anpassen lässt. Elektronenziehende Gruppen am Arylhalogenid bewirken demnach, infolge der höheren Reaktivität, eine Beschleunigung der Reaktion. Ebenso beeinflusst die Abgangsgruppe, in der Reihenfolge:  $I \gg Br > OTf \gg Cl$ , die Geschwindigkeit.<sup>130</sup> In diesem Kontext untersuchte SCHLÜTER die SPC mit Dibrom- und Diiod-Monomeren, wobei sich herausstellte, dass unter Verwendung des Diiod-Monomers größere Molekulargewichte erzielt werden konnten.<sup>131</sup> Jedoch wurde dieser Effekt von anderen Forschungsgruppen nicht beobachtet<sup>132</sup> und hängt vermutlich vom jeweilig untersuchten Monomersystem ab.

Ein industrielles Interesse besteht an Chlor-haltigen Monomeren, da diese sowohl günstiger als auch besser zugänglich, als ihre analogen Brom- oder Iod-Verbindungen, sind. Allerdings erweisen sich diese, aufgrund der hohen C-Cl-Bindungsenergie, als anspruchsvollere Edukte für Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen. So wurden erstmalig im Jahr 2008 Dichlor-Monomere zur Synthese von Poly(*para-meta*-phenylen)en mittels der SPC eingesetzt. Hierbei ist der Zusatz eines BUCHWALD-Liganden (Biaryl-basiertes Phosphin) essentiell.<sup>133</sup> Neben der Halogenverbindung hat auch das Bororganyl einen Einfluss auf die SPC. In puncto Reaktivität übertreffen die freien Boronsäuren, infolge der geringeren sterischen Abschirmung, ihre veresterten Derivate. Erstere können jedoch hydrolytisch deboronifizieren<sup>134</sup> und zeigen außerdem eine schlechtere Löslichkeit in organischen Medien, so dass hauptsächlich 1,3-Propandiol- sowie Pinacolester verwendet werden (Schema 2.17).<sup>129</sup>



Schema 2.17: In der SPC häufig eingesetzte Diboronsäure(ester)-Monomere.

GOODSON *et al.* zeigten in umfangreichen Untersuchungen den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die SPC und optimierten demnach die Reaktionsbedingungen des vorgestellten Systems.<sup>132</sup> So wurden diverse Lösungsmittel, wie Dichlormethan, THF, Dioxan, DME, Toluol und DMF verglichen. Abgesehen von DMF, in dem das Polymer unmittelbar ausfiel, wurden bei allen Lösungsmitteln hohe Molekulargewichte erreicht. Eine Betrachtung verschiedener Basen und deren Konzentrationen ließ erkennen, dass bis zu

einem bestimmten Punkt die Molekulargewichte mit der Basenstärke sowie deren Konzentration zunehmen. Dies erklärt sich dadurch, dass sowohl Kreuzkupplungsreaktion als auch Deboronifizierung durch stärkere Basen begünstigt werden. Ab einer gewissen Basenstärke bzw. -konzentration überwiegt jedoch die Deboronifizierungsreaktion und unterdrückt somit die favorisierte Aryl-Aryl-Kupplung. Da die SPC fast ausschließlich zweiphasig, in einem System aus wässriger Base und organischen Lösungsmittel, durchgeführt wird, wurden auch Phasentransferkatalysatoren, vor allem Tetraalkylammoniumsalze, zur Optimierung der Reaktion eingesetzt. Eine Erhöhung des Molekulargewichts konnte allerdings nicht nachgewiesen werden bzw. war diese nur marginal.

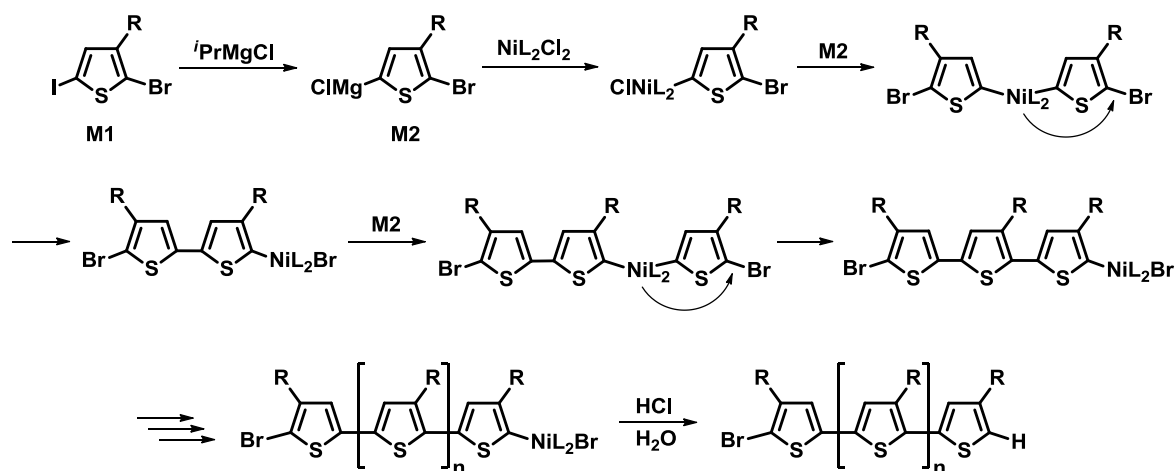
Ein größerer Einfluss wurde durch Variationen des Katalysatorsystems erwartet, da hierdurch bereits bei der SCC enorme Fortschritte in Bezug auf höhere Effizienz, mildere Reaktionsbedingungen sowie Umsetzungen reaktionsträger Edukte gemacht werden konnten. Es stellte sich jedoch in den bisherigen Untersuchungen heraus, dass keiner der neuartigen Katalysatoren zu einer Verbesserung hinsichtlich höherer Molekulargewichte führte. Daher ist davon auszugehen, dass eine Übertragung der Erkenntnisse aus niedermolekularen Kupplungsreaktionen mittels der SCC nicht ohne weiteres auf die SPC gemacht werden kann.<sup>129,132</sup>

### 2.3.4 Aktuelle Anwendungen und Trends

Die einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die damit verbundenen Anwendungen in der Materialentwicklung, erklären das stetig zunehmende Interesse an  $\pi$ -konjugierten Polymeren (*Abschnitt 2.2.3*). Jedoch können die zur Synthese hochmolekularer Poly(arylen)e notwendigen Alkylseitenketten die Polymereigenschaften verändern.<sup>135</sup> In Anbetracht dieser Problematik entwickelte SAKAMOTO ein Konzept zur post-synthetischen Entfernung dieser löslichkeitsverbessernden Seitenketten. Hierzu wurde die SPC mit einem Dibrommonomer durchgeführt, das zuvor mit Dimethylpropylsilyl-Resten ausgestattet wurde. Durch die anschließende Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure, konnten diese entfernt werden und so „reine“ Poly(phenylen)e erhalten werden.<sup>136</sup> Ebenso wurde dieser Ansatz von BUNDGAARD bei Poly(thiophen)en angewandt.<sup>137</sup>

Des Weiteren wurden Methoden, die einen Aufbau von Poly(arylen)en nach einem Kettenwachstumsmechanismus erlauben, vorgestellt. Ziel ist es, kontrolliert Polymere zu synthetisieren, die enge Molekulargewichtsverteilungen sowie definierte Endgruppen

aufweisen. YOKOZAWA leistete diesbezüglich Pionierarbeiten und stellte 2004 die Kettenwachstumskondensation zur Synthese von P3HT mit definierten Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung vor. Hierbei wurde ein alkyliertes Bromiodthiophen (**M1**) in eine GRIGNARD-Spezies (**M2**) umgewandelt und anschließend durch Zugabe eines Nickel-Katalysators polymerisiert.<sup>138</sup> Anhand von Untersuchungen mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie wurde ein Mechanismus, für die als Katalysator-Transfer Polykondensation (*catalyst-transfer polycondensation*, CTP) bezeichnete Methode, postuliert: Durch Reaktion des Katalysators mit dem GRIGNARD-artigen Monomer (**M2**) wird die aktive Spezies gebildet. Das hierdurch initiierte Kettenwachstum erfolgt durch die wiederholte Kombination aus Monomeranlagerung und den sich anschließenden Transfer des Katalysators an das Kettenende. Nach dem Verbrauch des Monomers kann die aktive Kette durch Zugabe wässriger HCl abgebrochen werden (Schema 2.18).<sup>139</sup>

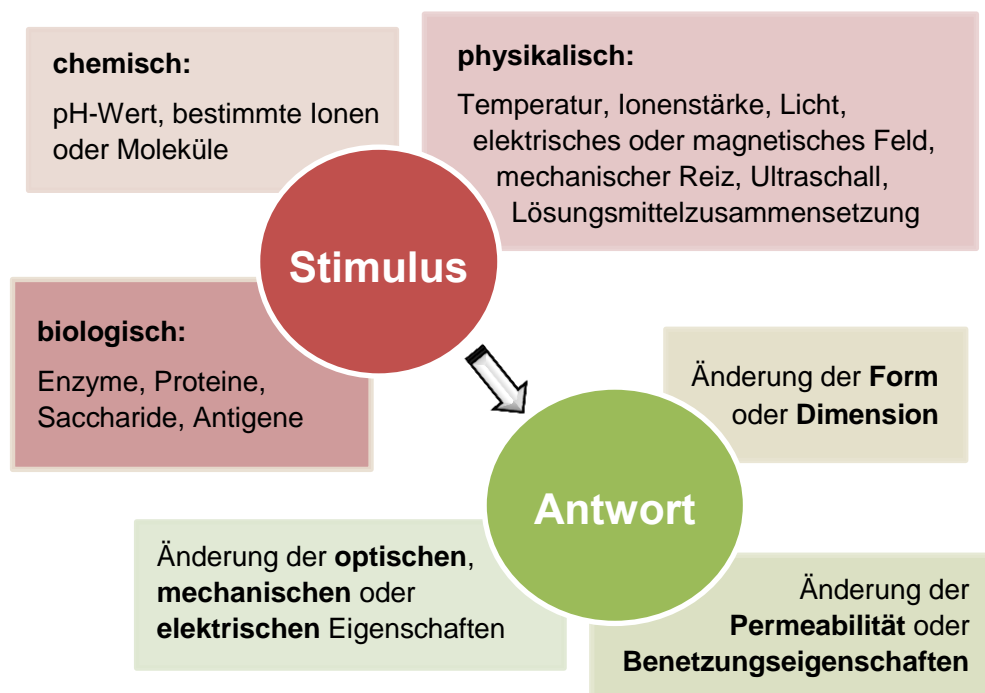


Schema 2.18: Vorgeschlagener Mechanismus der Katalysator-Transfer Polykondensation (CTP) ausgehend von einem alkylierten Bromiodthiophen **M1**, das zuerst in ein GRIGNARD-Reagenz **M2** umgewandelt wird.

Neben Poly(thiophen)en gelang auf diese Weise auch die Darstellung definierter Poly(*para*-phenylene) mit Polydispersitäten kleiner 1,18.<sup>140</sup> Diese sowie Poly(fluoren)e konnten kurze Zeit später zudem, durch eine CTP mit einem Palladiumkatalysator, ausgehend von AB-artigen SPC-Monomeren, hergestellt werden.<sup>141,142</sup> Generell sind jedoch die erhaltenen Molekulargewichte mit Polymerisationsgraden von etwa 20, im Vergleich zur SPC relativ klein, so dass in diesem Bereich weitere Untersuchungen nötig sind.<sup>129</sup> Mehr über Kettenwachstumskondensationen ist unter anderem in Übersichtartikeln von YOKOZAWA beschrieben.<sup>139,143</sup>

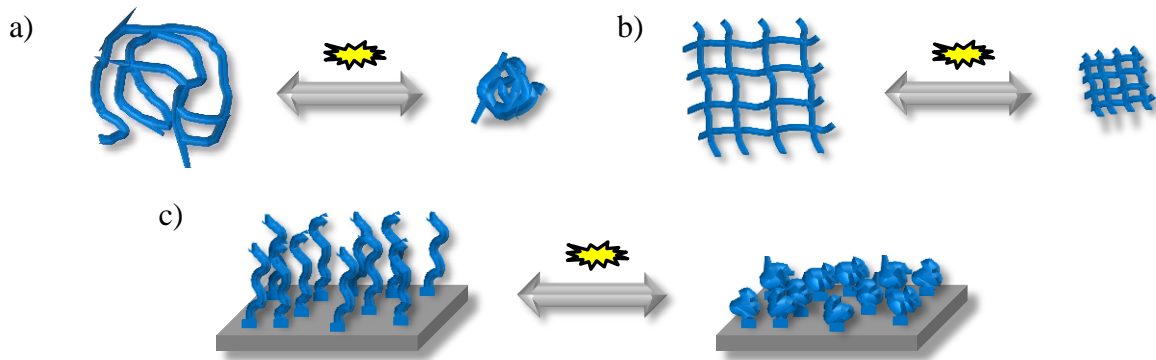
## 2.4 Smarte Polymere

Smarte Polymere besitzen, im Gegensatz zu „gewöhnlichen“ Polymeren, die Fähigkeit auf Einflüsse ihrer Umwelt zu reagieren. Ein solcher externer Reiz oder Stimulus kann verschieden geartet sein und wird im Allgemeinen in physikalisch, chemisch oder biologisch unterteilt. Bemerkenswert hierbei ist, dass bereits eine geringe Variation eines Umgebungsparameters eine außerordentliche Änderung des Systems hervorrufen kann. Dies kann sich auf unterschiedliche Weise äußern. So können sowohl Änderungen der Form, Dimension und Permeabilität, aber auch der optischen, mechanischen, elektrischen oder Benetzungseigenschaften beobachtet werden (Schema 2.19).<sup>144,145</sup>



Schema 2.19: Überblick über die verschiedenen Arten an Stimuli sowie die daraus resultierenden Antwortmöglichkeiten smarter Polymersysteme.

Infolge dieser Vielseitigkeit der Stimuli und deren Antwortverhalten sowie der Art der Systeme, die von Polymerlösungen, über Ober- und Grenzflächen bis hin zu Gelen und Feststoffen reichen, ergeben sich in diversen Forschungsgebieten unterschiedlichste Anwendungen.<sup>146</sup> Zu diesen zählen unter anderem Wirkstofftransport,<sup>147-149</sup> biotechnologische Systeme,<sup>150</sup> Mikroventile,<sup>151,152</sup> schaltbare Oberflächen,<sup>153,154</sup> Sensoren und Aktuatoren,<sup>155,156</sup> stationäre Phasen für die Chromatographie<sup>157</sup> und viele weitere. Schema 2.20 zeigt beispielhaft drei Arten von Stimuli-sensitiv Systemen, vor und nach dem Schalten.



Schema 2.20: Beispiele für Stimuli-sensitive Systeme: a) Polymerkette in Lösung, b) vernetztes Polymergel, c) oberflächengebundene Polymere.

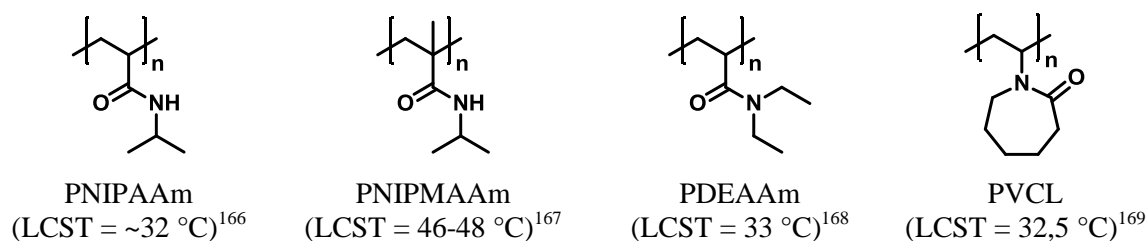
Besonderes Interesse geht von Blockcopolymeren aus, von denen mindestens ein Segment Stimuli-sensitiv ist. So können, durch die Kombination eines hydrophilen Blocks z.B. mit PNIPAAm, wasserlösliche Polymere erhalten werden, die Temperatur-induziert Mizellen oder Vesikel bilden können.<sup>158</sup> LIU nutzte derartige doppelt-hydrophile Blockcopolymere, um schaltbare katalytisch aktive Mizellen zu erhalten.<sup>159</sup> Auch die Verknüpfung eines thermosensitiven mit einem pH-sensitiven Block wurde durchgeführt. Über Variationen der Temperatur und des pH-Werts ließen sich die Mizellen invertieren, so dass entweder das thermo- oder pH-sensitive Segment den Mizellkern bildete, während das andere die Korona formte („schizophrenes“ Verhalten).<sup>75,160</sup> Außerdem wurden Stimuli-sensitive Segmente mit kettensteifen hydrophoben Blöcken verbunden. PARK berichtete von Redox-sensitiven Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymeren, die elektrisch zwischen Vesikeln und Mizellen geschaltet werden konnten.<sup>161</sup> Ebenso konnten von KAKUCHI und CHEN morphologische Umwandlungen, von thermosensitiven Stäbchen-Knäuel-Knäuel-Triblockcopolymeren, durch Variation der Temperatur, mittels AFM, DLS und TEM nachgewiesen werden.<sup>9</sup> Zuvor wurde bereits ein ähnliches System, als potentieller multifunktionaler Sensor, untersucht. Hierzu wurde über eine „click“-Reaktion ein alkylierter Poly(fluoren)-Block mit einem Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylat]-Segment (PDMAEMA), das sowohl thermo- als auch pH-sensitives Verhalten zeigt, verbunden.<sup>162</sup>

Der Großteil der verwendeten und untersuchten Systeme basiert auf Temperatur- oder pH-sensitiven Polymeren, die, gerade im biomedizinischen und –technologischen Bereich, im wässrigen Medium eingesetzt werden. Ebenso sind auch Kombinationen thermo- und pH-sensitiver Systeme miteinander oder mit Polymeren, die auf andere Reize reagieren, bekannt. Aufgrund der herausragenden Bedeutung der beiden erstgenannten Systeme sollen diese in den folgenden Abschnitten näher betrachtet werden.

### 2.4.1 Temperatur-sensitive Polymere

Die enorme Bedeutung Temperatur-sensitiver Polymere erklärt sich anhand deren guter Anwendbarkeit sowie der einfachen Temperaturkontrolle. So können beispielsweise im biomedizinischen Bereich durch körpereigene (z.B. Fieber) oder auch externe Temperaturänderungen Wirkstoffe gezielt freigesetzt werden.<sup>163</sup> Im Allgemeinen werden Polymere als Temperatur-sensitiv bezeichnet, wenn diese eine kritische Temperatur aufweisen, die mit einer abrupten Eigenschaftsänderung verbunden ist. In Lösung werden hierbei die zwei folgenden Fälle unterschieden: Liegt eine Polymerlösung unterhalb der kritischen Temperatur einphasig vor und phasensepariert mit deren Erreichen, wird von einer unteren kritischen Lösungstemperatur gesprochen (*lower critical solution temperature*, LCST). Kommt es hingegen erst mit dem Überschreiten der kritischen Temperatur zu einer Homogenisierung liegt eine obere kritische Lösungstemperatur (*upper critical solution temperature*, UCST) vor. Die LCST bzw. UCST sind hierbei als das Maximum bzw. Minimum des jeweiligen Phasendiagramms definiert, während alle anderen Punkte auf der Mischungskurve kritische Temperaturen ( $T_c$ ) darstellen.

Abgesehen von wenigen Ausnahmen beruhen fast alle thermosensitiven Systeme auf Polymeren mit einem LCST-Verhalten.<sup>164</sup> Eine Auswahl dieser ist in *Schema 2.21* gezeigt. Für einen umfassenden Überblick über eine Vielzahl an Temperatur-sensitiven Homopolymeren im wässrigen Milieu und deren Eigenschaften wird auf einen Beitrag von ASEYEV, TENHU und WINNIK verwiesen.<sup>165</sup>



*Schema 2.21: Ausgewählte Beispiele von Polymeren mit einem LCST-Verhalten.*

Die Temperatur-Sensitivität derartiger Polymere lässt sich folgendermaßen erklären: Triebkraft, für das Lösen der Makromoleküle unterhalb der kritischen Temperatur, ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Gruppen des Polymers (z.B. Amid) und den umgebenden Wassermolekülen. Die Freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  ist hierbei, aufgrund des exothermen Enthalpieterms  $\Delta H_{mix}$ , negativ. Wird die Temperatur erhöht, überwiegen jedoch die sogenannten hydrophoben Wechselwirkungen, wodurch die gebundenen Wassermoleküle freigesetzt werden. Damit nimmt

der Entropieterm  $\Delta S_{mix}$  zu und dominiert gegenüber dem Enthalpieanteil. Als Resultat, der somit positiven Freien Mischungsenergie, gemäß *Gleichung 2.12*, tritt eine Phasenseparation ein. Diese äußert sich bei einer Polymerkette in einem Übergang von einer knäuelartigen in eine globuläre Struktur.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.12)$$

Alle in *Schema 2.21* abgebildeten Polymere sind potentielle Kandidaten für biomedizinische Anwendungen, da diese einen kritischen Phasenübergang im physiologisch relevanten Bereich aufweisen. Der prominenteste und zugleich auch meist verwendete Vertreter hierunter ist Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm), dessen Temperatursensitives Verhalten in Wasser bereits Ende der 1960er Jahre beschrieben wurde.<sup>170,171</sup>

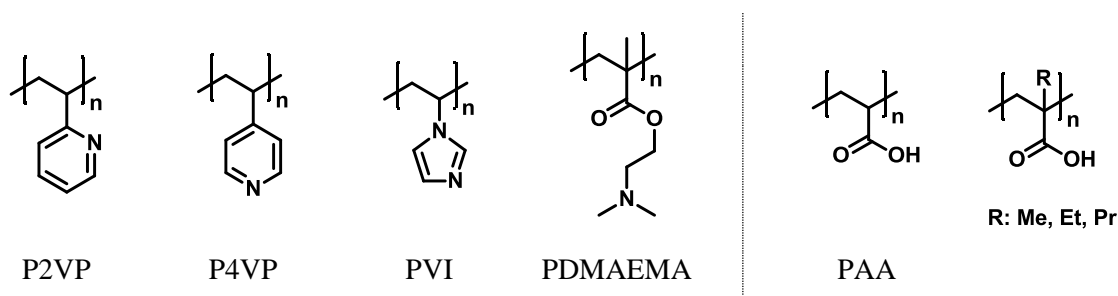
Eine Feinanpassung des Phasenübergangs für die jeweilige Anwendung kann durch eine Copolymerisation erzielt werden. So bewirken hydrophile Comonomere, wie beispielsweise Acrylamid, eine Erhöhung der LCST, während durch hydrophobere Comonomere diese erniedrigt wird (z.B. *N*-Butylacrylamid). Werden die Anteile jedoch zu groß, kann dies auch zu einem Verlust des sensitiven Verhaltens führen.<sup>172</sup> Hauptsächlich geht der Einfluss hierbei vom Kettenende aus, da dieses, aufgrund der hohen Mobilität, vermutlich den Phasenübergang initiiert.<sup>173</sup> Ebenso kann der Zusatz von Salzen, Tensiden oder Lösungsmitteln die Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen stören und folglich eine Verschiebung der Übergangstemperatur bewirken.<sup>145</sup> Intensiv wurde auch der Einfluss von zugesetzten Wirkstoff-Modellsubstanzen auf die LCST untersucht. Beispielsweise führten Benzaldehyd-Derivate allesamt zu einer Erniedrigung sowie Verbreiterung des Phasenübergangs, die jedoch nicht mit deren Polarität oder Löslichkeit korrelierte. Als mögliche Erklärung hierfür wurden, neben einer Änderung der Lösungsmittelqualität, auch direkte Wechselwirkungen zwischen Polymer und Additiv angeführt.<sup>174</sup>

Im Unterschied zu den zuvor diskutierten LCST-Polymeren, sind nur wenige Beispiele an Polymeren, die ein UCST-Verhalten zeigen, bekannt. Die hierbei auftretenden Phasenübergänge beruhen entweder auf COLOUMB-Wechselwirkungen oder auf der reversiblen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Für erstere wirkt sich jedoch die Gegenwart von Salzen drastisch auf die Übergangstemperatur aus, so dass diese für die meisten Anwendungen ungeeignet sind. Daher erweisen sich die weniger empfindlichen nicht-ionischen Systeme, deren UCST auf der Bildung von H-Brücken zurückzuführen ist, als vielversprechender und sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.<sup>175,176</sup>

### 2.4.2 pH-sensitive Polymere

Polymere, deren Konformation, Löslichkeit und Volumen reversibel durch eine Variation des pH-Wertes manipuliert werden kann, werden gemeinhin als pH-sensitiv bezeichnet. Neben den in der belebten Natur weit verbreiteten Biopolymeren, sind auch synthetische Polymere mit einem solchen Verhalten bekannt. Merkmal dieser ist das Vorhandensein einer Vielzahl schwach ionisierbarer Gruppen, die abhängig vom pH-Wert protoniert oder deprotoniert vorliegen. Die Änderung des Ionisierungsgrads erfolgt hierbei schlagartig mit dem Erreichen eines bestimmten pH-Wertes und äußert sich beispielsweise in einer Phasenseparation oder dem Entquellen eines Hydrogels. Ursache hierfür ist die Zunahme der hydrophoben Bereiche im Polymer, die mit dem Verschwinden der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen einhergehen.<sup>164</sup>

Im Allgemeinen erfolgt eine Unterteilung pH-sensitiver Polymere in Polybasen, die üblicherweise ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten, und Polysäuren, die meistens über Carboxylgruppen verfügen (Schema 2.22). Während Polybasen, bei einem niedrigen pH-Wert, ionisiert vorliegen und im Basischen neutral sind, zeichnen sich Polysäuren durch ein umgekehrtes Verhalten aus. So sind diese im Sauren ungeladen und werden, infolge einer Erhöhung des pH-Wertes, ionisiert.



Schema 2.22: Beispiele für pH-sensitive Polymere. Polybasen (links): Poly(2-vinylpyridin) (P2VP), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP), Poly(vinylimidazol) (PVI), Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylat] (PDMAEMA) und Polysäuren (rechts): Poly(acrylsäure) (PAA) sowie deren Derivate.

Ebenso wie bei thermosensitiven Polymeren, kann der Übergangsbereich pH-sensitiver Polymere, mittels einer Modifikation der Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Anteilen, angepasst werden. PHILIPPOVA *et al.* verglichen das Quellverhalten von PAA-Hydrogelen, die durch Copolymerisation mit unterschiedlichen *n*-Alkylacrylaten synthetisiert wurden. Hierbei zeigte sich eine systematische Erhöhung des kritischen pH-Werts mit einer Zunahme der Alkylkettenlänge. So führte die Steigerung der hydrophoben Wechselwirkungen zu einer Stabilisierung des kollabierten Zustandes.<sup>177</sup>

Ein ähnlicher Trend zeigt sich bei der Einführung von Alkylketten in das Polymerrückgrat. So bewirkt die zusätzliche Methylgruppe von Poly(methacrylsäure) (PMAA), im Vergleich zu Poly(acrylsäure) (PAA), durch den erhöhten hydrophoben Anteil, eine kompaktere kollabierte Konformation und somit einen schärferen Phasenübergang.<sup>164</sup> Eine weitere Verstärkung der hydrophoben Wechselwirkungen der ungeladenen Polysäuren, mit einer simultanen Erhöhung des kritischen pH-Werts, lässt sich durch eine Verlängerung der Alkylketten erzielen.<sup>178</sup> Polybasen verhalten sich, bezüglich einer Erweiterung der hydrophoben Bereiche, in analoger Weise.

Potentielle Anwendungen pH-sensitiver Polymer finden sich häufig im biomedizinischen Bereich. Dies ist in Anbetracht, der alleine im menschlichen Gastrointestinaltrakt auftretenden pH-Wertbereiche, die von 1,0 (Magen) bis 8,2 (Duodenum) reichen, nicht verwunderlich. Außerdem wurden bei bestimmten Tumorarten veränderte pH-Werte festgestellt, die mit Hilfe von pH-sensitiven Systemen gezielt für eine Wirkstofffreisetzung adressiert werden können.<sup>145</sup>

Ferner wurde sich pH-sensitiven Triblockcopolymeren, die als Nanoreaktoren fungierten, zur Präparation von Goldnanopartikeln bedient.<sup>179</sup> Auch über die Verwendung in smarten Membranen wurde berichtet.<sup>180</sup> Eine effiziente Methode zur Durchführung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen mit einer anschließenden Rückgewinnung des Katalysators auf Basis eines thermo- und pH-sensitiven Hydrogels wurde von ZHANG vorgestellt.<sup>181</sup> Darüber hinaus befassen sich aktuelle Arbeiten mit der Untersuchung des Aggregationsverhaltens derartiger Systeme. So analysierten LIU und DAVIS die Mizellbildung von pH-sensitiven Poly(dimethylaminoethylmethacrylat)-*block*-Poly(pentafluorystyrol)-Blockcopolymeren im wässrigen Medium mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie, TEM, SLS und DLS.<sup>182</sup> Ebenso wurde das Aggregationsverhalten von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(acrylsäure)-Blockcopolymeren betrachtet. Hierbei wurde zusätzlich die Zytotoxizität in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration ermittelt, um Rückschlüsse für etwaige biomedizinische Anwendungen zu ziehen.<sup>183</sup> Komplexere Systeme, basierend auf nicht-linearen multisensitiven Blockcopolymeren, wurden von ZHU *et al.* synthetisiert. Diese offenbarten die Existenz von drei unterschiedlichen Mizellarten, zwischen denen sowie den Unimeren, durch Variation des pH-Wertes und der Temperatur, geschaltet werden konnte.<sup>184</sup>

## 2.5 Mikrowellen-unterstützte Synthese

### 2.5.1 Historie

Seit der Erfindung des Bunsenbrenners von ROBERT BUNSEN vor gut 150 Jahren wurde zwar die offene Flamme durch Heizpilze, Ölbäder oder Aluminiumaufsätze für Heizplatten ersetzt, jedoch blieb das Prinzip des Erhitzens von außen unverändert. Erst die Einführung von Mikrowellen (MW) in der Synthesechemie begründete eine neue Art der Energieübertragung. Das Potential von MW-Strahlung, zum Erwärmen von Speisen, wurde bereits in den 1940er Jahren von PERCY SPENCER erkannt.<sup>185</sup> Jedoch vergingen weitere 40 Jahre bis GEDYE, SMITH und WESTAWAY erstmals MW in organischen Reaktionen einsetzten. Dabei stellten sie, für alle durchgeführten Reaktionen, eine Beschleunigung fest.<sup>186</sup> Ebenso wurde diese Beobachtung kurze Zeit später von GIUGERE und MAJETICH beschrieben, die unter anderem DIELS-ALDER-Reaktionen untersuchten.<sup>187</sup>

Üblicherweise wurden diese ersten Pionierarbeiten mit konventionellen Haushaltsmikrowellenöfen in geschlossenen Teflon- oder Glasgefäßen durchgeführt. Die fehlenden Möglichkeiten sowohl zur Temperatur- als auch zur Druckmessung führten häufig zu unkontrollierten Reaktionen, die Explosionen der Reaktionsgefäße zufolge hatten. Auch die infolgedessen entwickelten Synthesen, die auf Lösungsmittel verzichteten, waren aufgrund von inhomogenen Erwärmungen sowie Mischungsproblemen unvorteilhaft. Ein weiterer Ansatz, zur Erhöhung der Sicherheit von MW-Synthesen, beruhte auf der Verwendung hochsiedender Lösungsmittel in offenen Systemen.<sup>188</sup> Jedoch ergaben sich hierdurch zusätzliche Schwierigkeiten bei der Produktisolierung. Eine Lösung bieten moderne Mikrowellenreaktoren, die speziell für den Einsatz im Labor entwickelt wurden und somit zu einer deutlichen Sicherheitsverbesserung beitrugen. Baulich wird zwischen Multi-Mode-Geräten, die die MW durch Reflexion von den Geräteinnenwänden im Reaktionsraum verteilen, und Mono-Mode-Geräten, in denen die MW-Strahlung direkt durch einen Wellenleiter auf das Reaktionsgefäß gerichtet wird, unterschieden. Erstere besitzen größere Reaktionsräume verbunden mit der Möglichkeit zur parallelen Synthese. Jedoch ist die Reproduzierbarkeit, infolge der uneinheitlicheren Verteilung der MW-Intensität, vergleichsweise gering. Hier zeichnen sich klar die Vorteile von Mono-Mode-Geräten ab, die selbstregulierend Leistung, Temperatur und Druck kontrollieren sowie eine direkte Erfassung dieser Parameter im Reaktionsgefäß zulassen.<sup>189,190</sup>

### 2.5.2 Prinzip der Mikrowellen-unterstützten Erwärmung

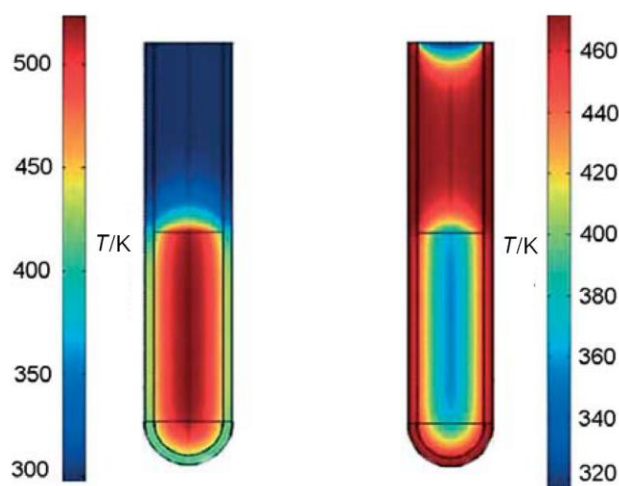
Mikrowellenstrahlung, die einen Frequenzbereich von 0,3 bis 300 GHz umfasst, nimmt im elektromagnetischen Spektrum ihren Platz zwischen Infrarotstrahlung und Radiowellen ein. Im Wesentlichen werden MW, deren korrespondierende Wellenlänge zwischen 0,1 und 1 m liegt, für Telekommunikationszwecke eingesetzt. Um hierbei Störungen, durch MW-Öfen und –Reaktoren, zu vermeiden, werden diese ausschließlich bei einer Frequenz von 2,45 GHz ( $\lambda = 12,2$  cm) betrieben.

Ein Vergleich der Energie des Mikrowellenphotons, die bei dieser Wellenlänge 0,0016 eV beträgt, mit typischen Bindungsenergien verdeutlicht, dass diese um mehrere Zehnerpotenzen zu gering ist, um chemische Reaktionen auszulösen zu können. Vielmehr beruht die beschleunigende Wirkung auf der Fähigkeit bestimmter Stoffe MW zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Dieses Phänomen der effizienten Energieübertragung wird als „dielektrisches Erhitzen mittels Mikrowellenstrahlung“ bezeichnet. Hauptsächlich basiert die Erwärmung auf dipolarer Polarisierung oder Ionenleitung, deren Mechanismen auf die Wechselwirkung zwischen der elektrischen Komponente, des elektromagnetischen Feldes, und der Materie zurückzuführen sind. Notwendige Voraussetzung hierfür ist, dass der Stoff ein Dipolmoment aufweist oder es sich um geladene Teilchen, wie Ionen, handelt. Diese versuchen sich mit dem oszillierenden Feld auszurichten, wobei durch Reibung und Dielektrizitätsverlust Wärmeenergie freigesetzt wird. Das Ausmaß der Erwärmung ist direkt mit der Fähigkeit eines Stoffes sich mit dem angelegten Feld zu orientieren verknüpft. So verhindert eine zu langsame oder zu schnelle Ausrichtungen der Dipole, infolge zu niedriger oder hoher Frequenzen, eine Erhitzung. Bei der Frequenz von 2,45 GHz in gängigen Mikrowellengeräten, folgen die Moleküle dem elektrischen Feld, können sich aber nicht exakt ausrichten.

Wie effizient ein bestimmter Stoff MW-Strahlung in Wärme überführen kann, wird durch den Dielektrizitätsverlust  $\epsilon''$  beschrieben. Division durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$ , die die Polarisierbarkeit der Moleküle angibt, liefert den stoffspezifischen Verlustfaktor  $\tan\delta$ . Weist dieser in einem Reaktionsmedium einen großen Wert auf, erfolgt, aufgrund der effizienten Absorption, ein rasches Aufheizen. Beispiele für hoch-absorbierende Lösungsmittel ( $\tan\delta > 0,5$ ) sind Ethanol, DMSO oder Ameisensäure. Zu den mäßig-absorbierenden ( $\tan\delta = 0,1 - 0,5$ ) zählt neben DMF und Essigsäure auch Wasser. Nur noch schwach absorbieren ( $\tan\delta < 0,1$ ) u.a. Ethylacetat, Aceton, THF, Toluol und Hexan. Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment besitzen (z.B. Benzol, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff),

sind MW-transparent und zeigen folglich keine Erwärmung. Dies schließt eine Verwendung in der MW-unterstützten Synthese jedoch nicht *a priori* aus, da polare Reagenzien oder Zusätze die Absorptionsfähigkeit erhöhen können.

Die klaren Vorzüge, des Erwärmens von Reaktionsmischungen mittels MW-Strahlung, gegenüber konventionellen Methoden (Ölbad, Heizpilz etc.) erklären sich durch die im Vorhinein beschriebenen Aufheizmechanismen. So erfolgt die Erhitzung von innen, da die Mikrowellen, durch die transparente Gefäßwandung, direkt mit dem Lösungsmittel und Reagenzien wechselwirken. Demgegenüber zeigt sich bei dem Aufheizen mit externen Heizquellen ein inverses Temperaturprofil (*Abbildung 2.3*). Hiermit verbunden können, aufgrund der heißeren Gefäßwände, sogenannte Wandeffekte auftreten, die beispielsweise Katalysatordesaktivierungen nach sich ziehen.<sup>185,191,192</sup>



*Abbildung 2.3: Vergleich der Temperaturprofile zwischen dem Erhitzen mittels Mikrowellenstrahlung (links) und mittels Ölbad (rechts) (Reprinted from <sup>191</sup>, with permission from John Wiley and Sons).*

Werden derartige Phänomene, durch eine Nutzung von MW, vermindert wird von speziellen Mikrowelleneffekten gesprochen. Gerade verringerte Reaktionszeiten wurden häufig auf spezielle oder nicht-thermische Mikrowelleneffekte zurückgeführt. Jedoch konnten kritische Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen dies widerlegen.<sup>193-195</sup> Vielmehr liegt die Ursache in den höheren Reaktionstemperaturen, die in geschlossenen Systemen erreicht und von den Mikrowellengeräten nicht stets korrekt angegeben werden können. Dennoch sprechen die homogenere Erhitzung der Reaktionsmischungen, die Beschleunigung, durch die thermischen Effekte, sowie der einfachere Zugang zur Durchführung von Reaktionen unter Druck für die Mikrowellen-unterstützte Synthese.

### 2.5.3 Mikrowellen in der Polymersynthese

Der Einzug von Mikrowellengeräten in die Laboratorien des Polymerchemikers wurde durch deren Weiterentwicklung enorm vorangetrieben. Mit den hiermit verbundenen Möglichkeiten der direkten Kontrolle der Leistung als auch zur Temperaturregelung durch automatische Kühlprogramme wurden die zuvor kritisch betrachteten, oftmals exothermen, Polymerisationen mittels Mikrowellenerwärmung vielfach durchgeführt.<sup>196</sup>

Infolge des großen Potentials der kontrollierten radikalischen Polymerisationen wurde in diesem Bereich mit besonderem Interesse der Einfluss des Erhitzens durch MW-Strahlung überprüft. So gelang die NMRP von Methylacrylat und *tert*-Butylacrylat unter Einsatz eines Mono-Mode-Mikrowellensystems. Hierbei wurden eine gute Kontrolle mit engen Molekulargewichtsverteilungen sowie höhere Reproduzierbarkeiten, im Vergleich zum Erhitzen mit dem Ölbad, beobachtet. Jedoch war eine Beschleunigung nicht festzustellen.<sup>197</sup> Hingegen konnte Acrylamid beschleunigt mittels MW-unterstützter NMRP, ohne Verlust der Kontrolle, polymerisiert werden.<sup>198</sup> Für die Miniemulsionspolymerisation von Styrol wurde ebenfalls die NMRP in Kombination mit MW-Strahlung eingesetzt. Abgesehen von erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten konnten hierbei auch engere Molekulargewichtsverteilungen erzielt werden.<sup>199</sup> Auch die ATRP wurde MW-unterstützt durchgeführt. Während von ZHU bei der ATRP von MMA eine um 1,5 bis 2,3-fach erhöhte Geschwindigkeit beschrieben wurde,<sup>200</sup> konnten Untersuchungen von SCHUBERT dies nicht bestätigen.<sup>201</sup> Einen Eisen-basierten Katalysator für die ATRP von Acrylnitril testeten HOU und Mitarbeiter, in Bezug auf den Einfluss des Erhitzens. Im Unterschied zum konventionellen Heizen, beschrieben sie eine Verkürzung der Reaktionszeiten, durch die Verwendung eines Haushaltsmikrowellenofens.<sup>202</sup>

Die meisten Arbeiten zu MW-unterstützten kontrollierten radikalischen Polymerisationen beruhen jedoch auf dem RAFT-Prozess. RANNARD und PERRIER zeigten eine Verkürzung der Reaktionszeiten von Stunden auf Minuten bei verschiedenen RAFT-Polymerisationen sowohl von polaren als auch von unpolaren Monomeren.<sup>203</sup> Ebenso wurden, durch den Einsatz der MW-unterstützten RAFT-Polymerisation, von SUMERLIN *et al.* definierte Blockcopolymere ausgehend von PNIPAAm-, PDMAAm-Makroinitiatoren mit engen Molekulargewichtsverteilungen ( $PD \approx 1,2$ ) hergestellt. Neben einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeiten konnte eine hohe Endgruppenbeständigkeit nachgewiesen werden.<sup>204</sup> Kurze Zeit später gelang es, zudem ähnliche Ergebnisse bei der Synthese von Homo- und Blockcopolymere auf Basis verschiedener Vinylester zu erzielen.<sup>205</sup>

Aufgrund der außerordentlichen wirtschaftlichen Bedeutung von Polyestern, Polyamiden, Polyimiden und deren Derivaten sowie konjugierten Polymeren stellen Stufenwachstumsreaktionen eines der meist untersuchten Gebiete der MW-unterstützten Polymersynthesen dar. Dies resultiert aus den nötigen hohen Umsätzen derartiger Reaktionen, die unter konventionellen Heizbedingungen für gewöhnlich nur durch lange Reaktionszeiten unter hohen Temperaturen erreicht werden können.<sup>206</sup> Beispielsweise wurden Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen, inspiriert durch die Erfolge in der niedermolekularen Chemie,<sup>207-209</sup> durchgeführt. So wurden verschiedene Poly(arylamine), durch die Palladium-katalysierte Aminierung von Arylaminen mit Aryldibromiden, synthetisiert. Die Reaktionszeiten konnten hierbei, im Vergleich zum konventionellen Heizen, auf wenige Minuten verkürzt werden.<sup>210</sup> FARRELL und SCHERF nutzen die MW-unterstützte SPC für die Synthese von Naphthylen-Poly(keton)-Precursoren, die anschließend zu Leiterpolymeren umgesetzt wurden. Bezüglich der Molekulargewichte und Ausbeuten ließen sich keine Verbesserungen beobachten, jedoch gelang, ausschließlich durch den Einsatz von MW-Strahlung, die Umsetzung eines sterisch anspruchsvollen Monomers.<sup>211</sup> Für eine schnelle und reproduzierbare Synthese von konjugierten Donor-Akzeptor-Polymeren, die ihren Einsatz in Solarzellen finden, stellten BAZAN *et al.* eine effiziente MW-unterstützte Methode vor. In kürzester Zeit ließen sich so die exakten stöchiometrischen Verhältnisse ermitteln und folglich hochmolekulare optoelektronische Materialien erhalten, die unter anderem zum Studium von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verwendet werden können.<sup>212</sup> Kürzlich beschrieben HECHT und YASHIMA die Darstellung von optisch aktiven Poly(*meta*-phenylenethynylen)en mit L- oder D-Alanin-basierten Oligo(ethylenoxid)-Seitenketten durch eine MW-unterstützte Polykondensation. Diese bildeten in Substanz stabile helikale Strukturen, die unter anderem mittels AFM nachgewiesen wurden.<sup>213</sup> Auch leitende Nanostäbchen, auf Basis von selbstorganisierenden Poly(anilin-*co*-*para*-phenylen-diamin) Copolymeren, konnten erfolgreich, durch die Verwendung von MW, hergestellt werden.<sup>214</sup>

Einen Überblick über MW-unterstützte Stufenwachstumspolymerisationen gibt ein Artikel von MALLAKPOUR.<sup>215</sup> Weitere Methoden und Informationen zum Einsatz von MW in der Polymersynthese sind unter anderem in Übersichtsartikeln von WIESBROCK, HOOGENBOOM und SCHUBERT<sup>196,206,216,217</sup> sowie von BOGDAL<sup>218</sup> zusammengefasst.

## 2.6 Blutgerinnung und Fibrinbildung

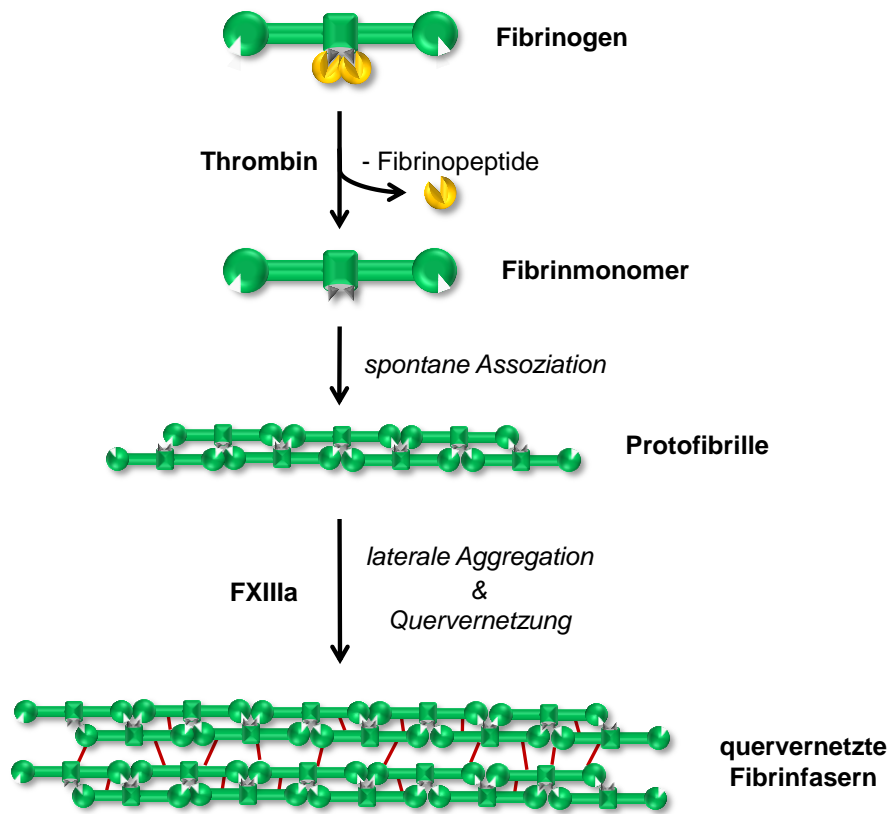
Blut erfüllt eine Reihe essentieller Aufgaben im menschlichen Körper. Neben der Transportfunktion sorgt es außerdem dafür, den Blutverlust infolge der Verletzung eines Blutgefäßes möglichst gering zu halten. Hierzu tragen im Wesentlichen drei Mechanismen bei: (1) die Konstriktion der Arteriolen, (2) die Thrombozyten-Aggregation sowie (3) die durch Plasmaproteine induzierte Blutgerinnung.

Die bei einem Wundverschluss auftretende Kaskadenreaktion lässt sich wie folgt beschreiben: Infolge der Blutgefäßverletzung werden extrazelluläre Proteine freigelegt, die den Auslöser der Reaktion darstellen. An diese binden die Thrombozyten mit ihren spezifischen Rezeptoren und sorgen für einen ersten Verschluss der Wunde, indem sie einen Thrombus bilden. Neben den extrazellulären Proteinen, bindet zudem das Glykoprotein Fibrinogen an die spezifischen Fibrinogen-Rezeptoren der Thrombozyten. Diese Besetzung der Rezeptoren führt wiederum zu einer Ausschüttung vasokonstriktorischer Stoffe.

Um eine permanente Abdichtung des Gefäßes zu gewährleisten, ist die nachfolgende Stabilisierung des Thrombus nötig. Dies gelingt durch die Blutgerinnung, dessen wesentlicher Schritt die Bildung des Strukturproteins Fibrin ausgehend von Fibrinogen ist. Dieser komplexe Vorgang beinhaltet die Aktivierung einer Vielzahl an Proteinen, die als Gerinnungsfaktoren bezeichnet werden. Hierzu zählt auch das Prothrombin, das im Zuge dieser Aktivierungskaskade in Thrombin überführt wird. Als hochspezifische Protease spaltet dieses ausschließlich die Arg-Gly-Bindung einer bestimmten Sequenz von Fibrinogen sowie die des Gerinnungsfaktors FXIII. Bei Ersterem führt dies zur Abspaltung von Fibrinopeptiden, wodurch es zur Freilegung von Bindungsstellen kommt. Die erhaltenen Fibrinmonomere polymerisieren über diese spezifischen Stellen („*knobs*“) mit den komplementären Bindungsstellen an den Fibrinogenenden („*holes*“), so dass zunächst Protofibrillen entstehen. Durch deren laterale Aggregation kommt es schließlich zur Bildung der Fibrinfasern. Zusätzlich wird das Fibringerüst durch Quervernetzung zwischen einzelnen Fibrinmonomeren verstärkt. Auslöser hierfür ist der, ebenfalls durch Thrombin aktivierte, Gerinnungsfaktor FXIII (*Schema 2.23*).

Nach Abschluss der Wundheilung wird das Blutgerinnsel wieder aufgelöst, um die volle Durchgängigkeit der Blutgefäße sicherzustellen. Dies geschieht in dem als Fibrinolyse bezeichneten Prozess, dessen Auslöser der Gewebe-Plasminogen-Aktivator ist. In einer proteolytischen Reaktion setzt dieser, das bereits an das Fibrin gebundene Plasmaprotein,

Plasminogen in das aktive Plasmin um, welches für die Zersetzung des Fibrins in lösliche Spaltprodukte verantwortlich ist.<sup>219,220</sup>



Schema 2.23: Darstellung der Bildung quervernetzter Fibrinfasern ausgehend von Fibrinogen. Durch die Thrombin-induzierte Abspaltung von Fibrinopeptiden kommt es zur spontanen Assoziation der Fibrinmonomere zu Protofibrillen. Deren laterale Aggregation führt zur Bildung der Fibrinfasern, die mit Hilfe des aktivierten Gerinnungsfaktor FXIIIa durch Isopeptidbindungen quervernetzt werden.

Aufgrund der hohen Komplexität des Blutgerinnungsprozesses und den durch mögliche Störungen dieses Systems auftretenden Krankheiten, wurde eine Vielzahl an Arbeiten, die zu einer Verbesserung des Verständnisses der ablaufenden Vorgänge beitragen sollen, veröffentlicht.<sup>221-223</sup> Zudem gibt ein Artikel von WEISEL einen umfassenden Überblick über die Struktur von Fibrinogen, dessen Umsetzung in Fibrin sowie der Fibrinolyse.<sup>220</sup>

# 3

## Experimenteller Teil

### 3.1 Charakterisierungsmethoden und verwendete Geräte

#### 3.1.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren wurde mit Hilfe eines „Avance 500“ Spektrometers der Fa. BRUKER ( $^1\text{H}$ : 500,13 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 125,77 MHz) bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Zur Kalibrierung der Spektren wurde die chemische Verschiebung des jeweiligen Lösungsmittels verwendet ( $\text{CDCl}_3$ : 7,26 ppm bzw. 77,0 ppm;  $\text{DMSO-}d_6$ : 2,50 ppm bzw. 40,0 ppm). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software „Topspin 2.0“ der Fa. BRUKER. Die Nummerierung der H- bzw. C-Atome erfolgte willkürlich und somit nicht IUPAC-konform.

#### 3.1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie wurden zwei Anlagen eingesetzt, deren Aufbau sich wie folgt zusammensetzt: Für die PPP-Makroinitiatoren sowie die Blockcopolymere mit einem P2VP-Block diente Tetrahydrofuran (THF) als Eluent. Die Anlage bestand aus einer „L-6200“ Pumpe von MERCK HITACHI (Fluss:  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), drei Trennsäulen (Partikelgröße: 5  $\mu\text{m}$ ; PSS-SDV guard, PSS-SDV  $10^5 \text{ \AA}$ , PSS-SDV  $10^3 \text{ \AA}$ ) von POLYMER STANDARD SERVICE (PSS), einem „AS-2000A“ Autosampler der Fa. MERCK HITACHI zur

Probeninjektion sowie dem Brechungsindex-Detektor „Smartline RI Detector 2300“ von KNAUER und einem MERCK HITACHI „L-4200“ UV/Vis-Detektor.

Zur Charakterisierung der Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten wurde *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc), das mit Lithiumbromid ( $0,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt wurde, verwendet. Der Aufbau der Anlage bestand aus einer „655A-11“ Pumpe der Fa. MERCK HITACHI (Fluss:  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), einem KNAUER Handventil mit einem Injektionsvolumen von  $V_i = 100 \text{ } \mu\text{l}$  und einem SHIMAZU Säulenofen. Die Separation erfolgte mittels drei Säulen (Partikelgröße:  $10 \text{ } \mu\text{m}$ ; PSS-GRAM guard, PSS-GRAM  $10^2 \text{ } \text{\AA}$ , PSS-GRAM  $10^3 \text{ } \text{\AA}$ ) der Fa. POLYMER STANDARD SERVICE (PSS) bei einer Temperatur von  $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Als Detektoren dienten ein Brechungsindex-Detektor von KNAUER („Smartline RI Detector 2300“) sowie ein Photodiodenarray-Detektor von MERCK HITACHI („L-3000 Photo Diode Array Detector“).

Eine Entgasung der Lösungsmittel erfolgte mit dem „Smartline Manager 5000“ Degasser von KNAUER. Die Probelösungen wurden im Falle der PPP-Makroinitiatoren mit einer Konzentration von  $c = 3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  ansonsten mit  $c = 6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  vorbereitet. Als interner Standard diente 2,6-Di-*tert*-butylhydroxytoluol (BHT), während zur Kalibrierung engverteilte Poly(styrol)- bzw. Poly(methylmethacrylat)-Standards verwendet wurden. Die Aufnahme sowie die Auswertung der Elugramme erfolgte mit Hilfe der Software „WinGPC“ (Built 5403) von POLYMER STANDARD SERVICE (PSS).

### 3.1.3 Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS)

MALDI-ToF-Massenspektren wurden mit einem WATERS „MALDI SYNAPT™-G2 HDMS“ Massenspektrometer (Nd:YAG-Laser,  $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) aufgenommen. Hierzu wurden die in THF gelösten Polymerproben ( $c = 10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit der Matrix-Lösung aus *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril (DCTB;  $c = 10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in THF im Verhältnis 1:10 (v/v) gemischt. Von der erhaltenen Lösung wurde  $1 \text{ } \mu\text{l}$  auf das Target aufgebracht und dieses zur Analyse in das Massenspektrometer eingeschleust. Zur Auswertung der MALDI-ToF-Massenspektren wurde die Software „Polymerix“ (Version 2.0) der Fa. SIERRA ANALYTICS verwendet.

### 3.1.4 Dynamische und statische Lichtstreuung (DLS, SLS)

Die Strukturanalyse der Blockcopolymere erfolgte mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung in der Physikalischen Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. KLAUS HUBER. Hierzu wurde ein „ALV 5000E Compact Goniometer System“ der ALV-LASERVERTRIEBS-GESELLSCHAFT mit einem HeNe-Laser ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) verwendet. Die Streuintensitäten wurden bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  bei 14 unterschiedlichen Winkeln zwischen  $25^\circ$  und  $150^\circ$  in  $5^\circ$ - bzw.  $10^\circ$ -Schritten gemessen. Hierzu wurden die Probelösungen in staubfreien zylindrischen Quarzglas-Küvetten mit einem Außendurchmesser von 20 mm der Fa. HELMA wie folgt präpariert: Unter starkem Rühren wurden die in wenig THF gelösten Blockcopolymere mit Hilfe einer Spritzenpumpe der Fa. FISHER BIOBLOCK SCIENTIFIC in reinst  $\text{H}_2\text{O}$  getropft (etwa  $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Aus den erhaltenen Stammlösungen wurden Verdünnungsreihen hergestellt, die vor der Messung mit PET-Spritzenvorsatzfiltern von MACHEREY-NAGEL (Porendurchmesser:  $1,2 \mu\text{m}$ ) filtriert wurden.

### 3.1.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden in der Technischen und Makromolekularen Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr.-ing. GUIDO GRUNDMEIER im Tapping Mode (AC Mode) durchgeführt. Hierzu wurde das Rasterkraftmikroskop „JPK Nanowizard® II“ der Fa. JPK INSTRUMENTS mit einem „NSC 15“ Cantilever von MIKROMASH (Resonanzfrequenz:  $320 \text{ kHz}$ , Kraftkonstante:  $40 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) eingesetzt. Zur Vorbereitung der Probenlösungen wurden die Blockcopolymere erst in wenig THF gelöst und anschließend langsam unter Rühren in Wasser getropft. Die so erhaltenen Probenlösungen ( $c = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wurden auf Hi-Grade Mica (25 mm x 25 mm, TED PELLA, INC.) aufgetropft, das zuvor mit Hilfe eines Skalpell frisch gespalten wurde. Alternativ dienten Si-Wafer als Substrat. Die Trocknung erfolgte in einer mit perforiertem Parafilm abgedeckten Kristallisierschale, in der sich neben den Proben eine kleine mit Wasser gefüllte Kristallisierschale befand, um eine möglichst langsame und gleichmäßige Verdampfung zu erreichen.

### 3.1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden in der Technischen Chemie (*Coating Materials & Polymers*) im Arbeitskreis von Prof. Dr. WOLFGANG BREMSER durchgeführt. Hierzu wurde ein Tropfen der wässrigen Probelösung (Präparation: analog

AFM) auf einen Si-Wafer (5 mm x 5 mm) aufgebracht und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mit Hilfe des „Neon 40 ESB CrossBeam® FIB-SEM“ der Fa. ZEISS untersucht.

### 3.1.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  wurde im Temperaturbereich zwischen 50 °C bis 250 °C mit dem PERKIN ELMER „Pyris 1 DSC“ bei einer Heizrate von 20 °C·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Hierzu wurden zwischen 7 und 15 mg der zu untersuchenden Probe in Aluminiumpfännchen eingewogen und analysiert. Anschließend wurden die Thermogramme mit der Software „Pyris 1 DSC“ ausgewertet.

### 3.1.8 Mikrowellensystem

Zur Mikrowellen-unterstützten Synthese wurde ein CEM „Fokussierte Mikrowellen™ Synthese System“ des Typs „Discover“ verwendet. In der Mono-Mode Mikrowellenkammer wird die Reaktionsmischung kontinuierlich mit Mikrowellen aus einem Mikrowellenerzeuger (max. Ausgangsleistung: 300 W) mit einer Energie von bis zu 700 W·l<sup>-1</sup> bestrahlt. Als Reaktionsgefäße wurden 10 ml- bzw. 80 ml-Druckbehälter verwendet. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem IR-Sensor am Boden des Gerätes.

### 3.1.9 Elementaranalyse

Elementaranalysen zur Bestimmung von C, H und N wurden mit Hilfe des „vario MICRO cube“ der Fa. ELEMENTAR durchgeführt.

### 3.1.10 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in einseitig geschlossenen Kapillarröhrchen (80 mm x 1,3 mm, MARIENFELD) in einer Dreifachbestimmung mittels des BÜCHI Schmelzpunktgeräts „Melting Point B-545“. Eine Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit dem „Melting Point Standard Set“ von FLUKA (Kalibriersubstanzen: Vanilin, Phenacetin und Koffein).

### 3.1.11 Titrationen

Die Aufnahme der Titrationskurven erfolgte durch die Titration der in 0,02 M HCl (15 ml) gelösten Polymerproben (50 mg) mit 0,1 M NaOH. Nach der Zugabe von jeweils 100 µl Natronlauge wurde der pH-Wert mit dem „pH 100“ pH-Meter der Fa. VWR bestimmt.

### 3.1.12 Trübungsmessungen

Um die kritische Übergangstemperatur der Temperatur-sensitiven Polymere zu bestimmen wurden Trübungsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden wässrige Lösungen der Polymerproben (1 Gew.-%) vorbereitet und mit Hilfe eines PERKIN ELMER „Lambda 45“ UV/Vis-Spektrophotometers die Transmission temperaturabhängig aufgenommen. Zur Temperierung der Küvette wurde ein „F12-ED“ Kälte-Umwälzthermostat (Temperaturkonstanz:  $\pm 0,03$  °C) der Fa. JULABO verwendet. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem BECKMANN+EGLE „MD3040“ Temperatur-Messgerät, dessen Temperaturfühler in der Polymerlösung eingetaucht wurde.

### 3.1.13 UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Absorptionsspektren der PPP Makroinitiatoren ( $c = 0,01 - 0,05$  g·l<sup>-1</sup>) sowie der Blockcopolymere ( $c = 0,05 - 0,40$  g·l<sup>-1</sup>) erfolgte in Chloroform mit Hilfe des PERKIN ELMER „Lambda 45“ UV/Vis-Spektrophotometers.

## 3.2 Verwendete Chemikalien

Die kommerziell bezogenen Feinchemikalien und Lösungsmittel sind in den nachfolgenden Tabellen unter Angabe des Herstellers und der Reinheit aufgeführt. Zudem sind etwaige Bemerkungen zur genaueren Klassifizierung bzw. weiteren Reinigungsschritten angegeben.

### 3.2.1 Feinchemikalien

Tabelle 3.1: Auflistung der verwendeten Feinchemikalien.

Reagenz	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Acetanhydrid	MERCK	> 98 %	dest.
Aliquat ® 336 (Tricaprylmethylammoniumchlorid)	ALFA AESAR		
Aluminiumoxid (neutral)	MERCHERY-NAGEL		Aktivitätsstufe I
Ammoniumchlorid		techn.	
Ammoniumhydroxid	ACROS		28 – 30 Gew.-% in H <sub>2</sub> O, zur Analyse
1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocendichlorpalladium(II) [PdCl <sub>2</sub> (dppf)]	ALFA AESAR		Komplex mit CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1), Pd 13 %, Lagerung unter Argon
Bis(pinacolato)diboron	ALFA AESAR	98+%	
Brom	FLUKA	≥ 99 %	
<i>p</i> -Bromacetophenon	ACROS	98 %	
<i>p</i> -Bromstyrol	ACROS	96 %	im Grobvakuum über CaH <sub>2</sub> in Gegenwart von Hydrochinon dest., Lagerung unter Argon bei -22 °C
Calciumchlorid	GRÜSSING		wasserfrei, gekörnt

Calciumhydrid	MERCK	~ 95 %	
1,4-Dibrombenzol	ALDRICH	98 %	
4,4'-Dibrombiphenyl	ALFA AESAR	98+%	
<i>N,N</i> -Dimethylamin	ACROS		40 Gew.-% in H <sub>2</sub> O
2,6-Di- <i>tert</i> -butylhydroxytoluol (BHT)	FLUKA	> 99 %	interner Standard (GPC)
<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril (DCTB)	ALDRICH	≥ 98 %	Matrix für MALDI-ToF-MS
2-Ethylhexylbromid	ACROS	95 %	
Hydrochinon	MERCK	≥ 99 %	zur Synthese, aus Aceton umkristallisiert
Isobutyraldehyd	MERCK	≥ 98 %	
<i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm)	TCI	> 98 %	aus <i>n</i> -Hexan umkristallisiert, Lagerung bei -22 °C
Kaliumacetat	GRÜSSING	99 %	
Kaliumcarbonat	GRÜSSING	99,5 %	für analyt. Zwecke
<i>tri</i> -Kaliumphosphat	GRÜSSING	95 %	für analyt. Zwecke
Kieselgel 60	MERCK		fein, 0,063-0,040 mm
Kupfer(II)acetat-Monohydrat	GRÜSSING	99 %	reinst
Kupfer(I)bromid	ALDRICH	99,999 %	unter Argon gelagert
Kupfer(II)sulfat	GRÜSSING	99 %	reinst, wasserfrei
Lithiumaluminiumhydrid	FLUKA		
Lithiumbromid	FLUKA	> 98 %	purum, p.a.
Magnesiumsulfat	GRÜSSING	99 %	reinst
2-Methyl-2-nitropropan	ALDRICH	99 %	

Natriumchlorid		techn.	
Natriumhydrogencarbonat	GRÜSSING	99,5 %	für analyt. Zwecke
Natriumhydrogensulfat		techn.	
Palladium(II)acetat	FLUKA		Pd 47 %
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)	ACROS	≥ 99 %	
Phenylmagnesiumchlorid	ALDRICH		2,0 M in THF
Phosphortribromid	MERCK	> 98 %	dest.
Pyridin	FLUKA	≥ 99 %	
Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	ALDRICH	99 %	Lagerung bei 4 °C
Tri- <i>o</i> -tolylphosphin [P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> ]	ACROS	99 %	unter Argon gelagert
2-Vinylpyridin (2VP)	ACROS	≥ 98 %	im Feinvakuum über CaH <sub>2</sub> in Gegenwart von Hydrochinon dest. (26 °C / 0,40 mbar), Lagerung bei -22 °C unter Argon
Zink	ALDRICH	≥ 98 %	Staub, < 10 µm

### 3.2.2 Lösungsmittel

Tabelle 3.2: Verwendete Lösungsmittel.

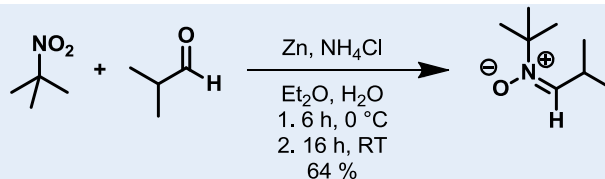
Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Chloroform	ACROS	techn. ≥ 99 %	für die Spektroskopie
Chloroform- <i>d</i> <sub>1</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	DEUTERO	99,8 Atom% D	
Dichlormethan	STOCKMEIER	techn.	

Diethylether	HANKE+SEIDEL	techn.	über CaCl <sub>2</sub> gerührt
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	ACROS	99,5 %	extra pure
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	GRÜSSING	99,5 %	p.a., dest., unter Argon gelagert
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> <sub>6</sub> (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	CARL ROTH	99,8 Atom% D	
1,4-Dioxan	RIEDEL-DE HAËN	≥ 99,5 %	max. 0,005 % H <sub>2</sub> O
Essigsäure	MERCK	100 %	p.a.
Ethanol	GRÜSSING	≥ 99,5 %	vergällt mit MEK
Ethylacetat		techn.	
<i>n</i> -Hexan	DHC SOLVENT CHEMIE	techn.	
Methanol	STOCKMEIER	techn.	
Salzsäure	MERCK	25 %	p.a.
Tetrahydrofuran	GRÜSSING	99,5 %	p.a., entgast, unter Argon gelagert
	ALFA AESAR	≥ 99,7 %	UV, HPLC Grade
Toluol	GRÜSSING	99,5 %	für analyt. Zwecke, unter Argon gelagert
Wasser	<i>Ultraclear TWF</i> System	Leitfähigkeit bei 25 °C: 0,055 µS·cm <sup>-1</sup>	entgast, unter Argon gelagert
Xylol	GRÜSSING	99,5 %	für analyt. Zwecke, unter Argon gelagert

### 3.3 Darstellung des Alkoxyamins 2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-brom)-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*)

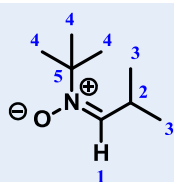
#### 3.3.1 *N*-*tert*-Butyl- $\alpha$ -isopropylnitron (1)

Die Darstellung des Nitrons erfolgte durch die von HAWKER beschriebene Methode ausgehend von 2-Methyl-2-nitropropan und Isobutyraldehyd in Gegenwart von Zink.<sup>55</sup>



In einem 1 l-Zweihalskolben mit Magnetrührkern und Innenthermometer wurden VE-Wasser (360 ml) und Diethylether (200 ml) vorgelegt und mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt. Es erfolgte die Zugabe von in Diethylether (40 ml) gelöstem 2-Methyl-2-nitropropan (0,24 mol; 25,0 g), Isobutyraldehyd (0,24 mol; 17,48 g; 22,1 ml), sowie Ammoniumchlorid (0,27 mol; 14,31 g). Über einen Zeitraum von 1 h wurde anschließend Zinkstaub (0,98 mol; 63,9 g), der zuvor, unter Zugabe einer Spatelspitze Kupfer(II)sulfat zur Aktivierung, in einem Mörser mit einem Pistill fein verrieben wurde, portionsweise der Reaktionsmischung zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wurde das Eisbad entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Über eine Glasfilternutsche (Por. 4) wurde der Feststoff abfiltriert und anschließend die organische von der wässrigen Phase getrennt. Der Filterkuchen wurde danach dreimal mit Methanol (je 150 ml) gewaschen und das Filtrat mit der wässrigen Phase vereint, bevor diese viermal mit Dichlormethan (je 150 ml) extrahiert wurde. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurden diese mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (400 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das Produkt wird in Form eines leichtgelblichen Öls (0,15 mol; 21,88 g) erhalten, das unterhalb der Raumtemperatur zu kristallisieren beginnt. (Lagerung bei -22 °C unter Argon)

Ausbeute:  $\eta = 64 \%$



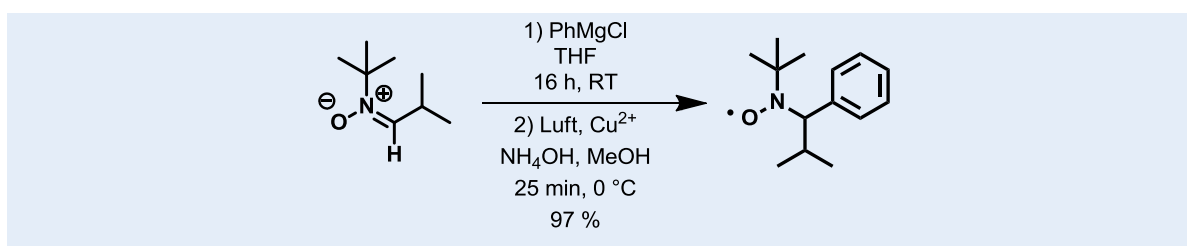
Produktdaten:  
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$   
 $M = 143,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6,67 (d,  $1\text{H}^1$ ,  $^3J = 6,8$  Hz); 3,20 (m,  $1\text{H}^2$ ); 1,48 (s,  $9\text{H}^4$ ); 1,11 (d,  $6\text{H}^3$ ,  $^3J = 6,8$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 139,8 ( $\text{CH}^1$ ); 68,8 ( $\text{C}^5$ ); 28,0 ( $\text{CH}_3^4$ ); 26,3 ( $\text{CH}^2$ ); 19,0 ( $\text{CH}_3^3$ ).

### 3.3.2 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azaheptan-3-oxyl (TIPNO) (2)

Zur Synthese des persistenten Radikals TIPNO wurde eine leicht geänderte Variante der ebenfalls von HAWKER vorgestellten Vorschrift herangezogen.<sup>55</sup>

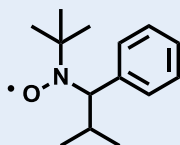


*N*-tert-Butyl- $\alpha$ -isopropylnitron (125,7 mmol; 18,00 g), das zuvor in trockenem THF (65 ml) gelöst wurde, wurde in einen 1 l-Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter, Septum, Magnetrührer und Argon-Polster mittels Kanüle überführt. Unter Rühren wurde die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 35 min Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (2,0 M in THF; 277,8 mmol; 139 ml) hinzuge tropft. Anschließend rührte die Reaktionsmischung 1 h im Eisbad und über Nacht bei Raumtemperatur. Unter erneuter Eisbadkühlung wurde vorsichtig gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (185 ml) hinzuge tropft, wobei sich das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachten ließ. Dieser wurde, durch Zugabe von VE-Wasser (500 ml), unter kräftigem Rühren wieder gelöst. Die wässrige Phase wurde von der organischen getrennt und dreimal mit Diethylether (je 150 ml) extrahiert. Anschließend wurden die organischen Phasen vereint und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (270 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende, orangefarbene, ölige Rückstand in Methanol (500 ml) aufgenommen. Unter Zuhilfenahme eines Eisbades folgten die Abkühlung des Ansatzes sowie die Zugabe von konz. Ammoniumhydroxid-Lösung (28 - 30 Gew.-%; 56 ml) und Kupfer(II)acetat-Monohydrat (10,8 mmol; 2,16 g). Über einen Zeitraum von 25 min wurde durch Anlegen eines schwachen Vakuums mittels eines Gaseinleitungsrohres Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet, wobei ein Farbwechsel von gelb-orange über rot nach dunkelgrün beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der

dunkelbraune ölige Rückstand mit Chloroform (500 ml), VE-Wasser (500 ml) sowie gesättigter Natriumhydrogensulfat-Lösung (170 ml) versetzt. Nachdem die beiden Phasen voneinander getrennt wurden, wurde die wässrige Phase dreimal mit Chloroform (je 150 ml) extrahiert. Es folgten das zweimalige Waschen der vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (170 ml) sowie das Trocknen über Magnesiumsulfat. Nachdem die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt wurden, wurde das dunkelbraune ölige Rohprodukt zügig über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule ( $\varnothing \approx 7$  cm) mit *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 20:1 (v/v) eluiert. Die gelb-orange gefärbte Fraktion wurde gesammelt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und so das Produkt in Form eines dunkelroten Öls (122,2 mmol; 26,94 g) erhalten, welches bei Temperaturen unterhalb 4 °C erstarrte. (Lagerung bei -22 °C unter Argon)

Ausbeute:  $\eta = 97 \%$

*Anmerkung:* Da es sich bei dem freien Nitroxid um eine paramagnetische Verbindung handelt ist die Interpretation des NMR-Spektrums durch eine starke Verbreiterung sowie Verschiebung der Signale nicht eindeutig möglich.



Produktdaten:

$C_{14}H_{22}NO$

$M = 220,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

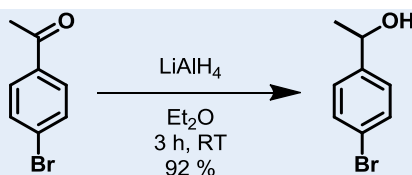
Elementaranalyse:

ber.: C 76,32 % H 10,06 % N 6,36 %

gef.: C 76,19 % H 9,58 % N 5,63 %

### 3.3.3 1-(*p*-Bromphenyl)ethanol (3)

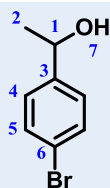
Die Reduktion des Acetophenonderivats mit Lithiumaluminiumhydrid wurde nach einer Vorschrift von HADZIIOANNOU durchgeführt.<sup>224</sup>



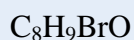
Unter Argonatmosphäre wurde Lithiumaluminiumhydrid (26,4 mmol; 1,0 g) in trockenem Diethylether (200 ml) suspendiert. Es folgte die Zugabe von in trockenem Diethylether

(40 ml) gelöstem *p*-Bromacetophenon (75,4 mmol; 15,0 g). Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde langsam VE-Wasser (30 ml) und anschließend 1 N Salzsäure (10 ml) zugegeben. Die entstandenen Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 30 ml) extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinten organischen Phasen dreimal mit VE-Wasser (je 5 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde das Produkt als farbloses Öl (69,4 mol; 13,95 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 92 \%$



Produktdaten:



$$M = 201,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

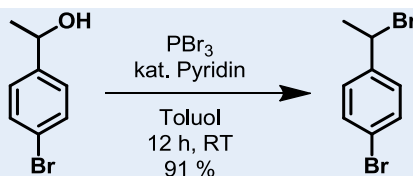
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,43 (d,  $2\text{H}^5$ ,  $^3J = 8,3 \text{ Hz}$ ); 7,19 (d,  $2\text{H}^4$ ,  $^3J = 8,3 \text{ Hz}$ ); 4,79 (q,  $1\text{H}^1$ ;  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ); 2,43 (s,  $1\text{H}^7$ ); 1,42 (d,  $3\text{H}^2$ ,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 144,8 (arom.  $\text{C}^3$ ); 131,5 (arom.  $\text{C}^5$ ); 127,2 (arom.  $\text{CH}^4$ ); 121,1 (arom.  $\text{C}^6\text{-Br}$ ); 69,7 ( $\text{CH}^1$ ); 25,2 ( $\text{CH}_3^2$ ).

### 3.3.4 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (4)

Zwei Syntheserouten wurden zur Darstellung des 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromids verfolgt: Nach HADZIOANNOU wurde bei der Bromierung mit Phosphortribromid von dem Ethanol-derivat (3)<sup>224</sup> ausgegangen, während nach DE MATTOS *p*-Bromstyrol<sup>225</sup> eingesetzt wurde.

#### 3.3.4.1 Variante A: Ausgehend von 1-(*p*-Bromphenyl)ethanol

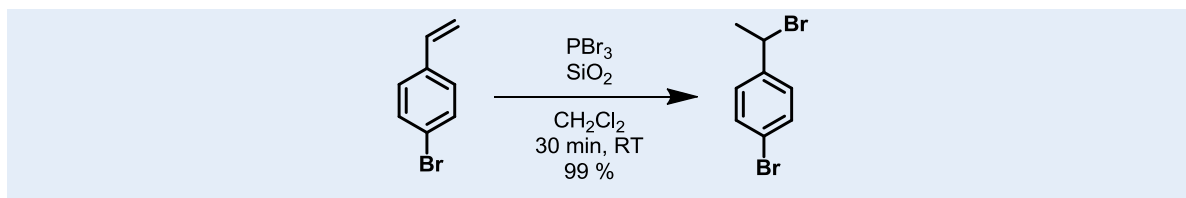


1-(*p*-Bromphenyl)ethanol (25 mmol; 5,0 g) wurde in trockenen Toluol (50 ml) gelöst und mit trockenen Pyridin (0,2 ml) sowie Phosphortribromid (11 mmol; 3,0 g) versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz in VE-Wasser (50 ml) getropft. Die organische Phase wurde von der wässrigen getrennt und dreimal mit VE-Wasser (je 30 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene ölige Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel

gereinigt (Elutionsmittel: *n*-Hexan). Das Produkt wurde als farbloses Öl (22,8 mmol; 6,0 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

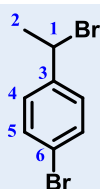
Ausbeute:  $\eta = 91 \%$

### 3.3.4.2 Variante B: Ausgehend von *p*-Bromstyrol



Zu einer Suspension aus Kieselgel (6,0 g) und *p*-Bromstyrol (12 mmol; 2,20 g; 1,6 ml) in Dichlormethan (30 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min eine Lösung aus Phosphortribromid (4,8 mmol; 1,30 g; 0,45 ml) in Dichlormethan (12 ml) hinzuge tropft. Nach weiteren 20 min Reaktionszeit wurde das Kieselgel über eine G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit Dichlormethan (30 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 Gew.-%; 50 ml) und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (je 50 ml) gewaschen. Im Anschluss wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt als farbloses Öl (11,9 mmol; 3,14 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 99 \%$



Produktdaten:



$$M = 263,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

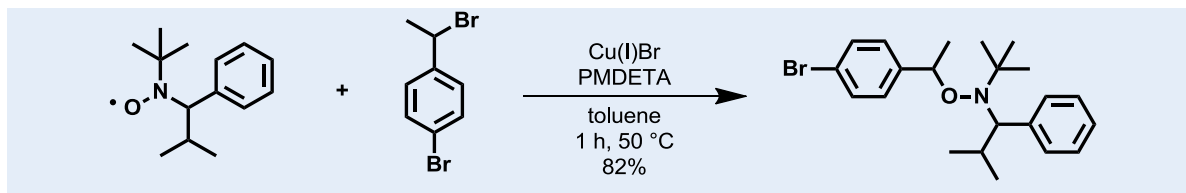
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,50 (d,  $2\text{H}^5$ ,  $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ ); 7,34 (d,  $2\text{H}^4$ ,  $^3J = 8,5 \text{ Hz}$ ); 5,18 (q,  $1\text{H}^1$ ,  $^3J = 6,9 \text{ Hz}$ ); 2,05 (d,  $3\text{H}^2$ ,  $^3J = 6,9 \text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 142,3 (arom.  $\text{C}^3\text{-R}$ ); 131,8 (arom.  $\text{CH}^5$ ); 128,5 (arom.  $\text{CH}^4$ ); 122,2 (arom.  $\text{C}^6\text{-Br}$ ); 48,2 ( $\text{CH}^1$ ), 26,7 ( $\text{CH}_3^2$ ).

DC ( $\text{SiO}_2$ ):  $R_f = 0,22$  (*n*-Hexan)

### 3.3.5 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*) (5)

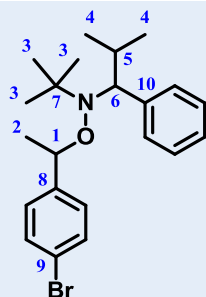
Der unimolekulare NMRP-Initiator *pBrStTIPNO* wurde nach einer leicht veränderten Vorschrift von SENKOVSKYY und KIRIY, durch die Umsetzung von TIPNO mit 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (4), hergestellt.<sup>226</sup>



1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (10 mmol; 2,640 g) und 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (14 mmol; 3,085 g) wurden in Toluol (jeweils 10 ml) gelöst und mit Argon gespült. Mittels Kanüle und Spritze wurden die Lösungen in einen i. Vak. ausgeheizten 50 ml-Schlenkkolben mit Septum und Magnetrührkern überführt. Hierzu wurde langsam die zuvor in einem i. Vak. ausgeheizten 25 ml-Schlenkkolben präparierte Kupferkomplex-Lösung, aus Kupfer(I)bromid (10 mmol; 1,435 g) und *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (10 mmol; 2,1 ml) gelöst in Toluol (10 ml), gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei 50 °C wurde zur Entfernung des Kupferkomplexes der entstandene Niederschlag über eine mit Aluminiumoxid gefüllte G4-Fritte abgetrennt und mit Toluol gewaschen. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde erst mit 0,3 M HCl (200 ml) und anschließend mit VE-Wasser (200 ml) gewaschen. Nachdem die organische Phase von der wässrigen abgetrennt wurde, wurde diese über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 100:1 (v/v) als Elutionsmittel gereinigt und das Produkt als farbloses zähflüssiges Öl (10,1 mmol; 4,08 g) erhalten, das bei Temperaturen unterhalb 0 °C kristallisierte. (Lagerung bei -22 °C unter Argon)

Ausbeute:  $\eta = 84 \%$

*Anmerkung:* Aufgrund der im Molekül enthaltenen Stereozentren (C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup>) liegen insgesamt vier Stereoisomere des Initiators vor. Die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare konnten mittels Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden und ließen sich zudem im NMR-Spektrum unterscheiden (ein willkürlich gewähltes diastereomeres Enantiomerenpaar wurde mit <sup>b</sup> gekennzeichnet).



Produktdaten:

$C_{22}H_{30}BrNO$

$M = 404,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,6-7,1 (m, 18H, arom. H); 4,90 (quint., 2H<sup>1,1b</sup>); 3,43 (d, 1H<sup>6</sup>,  $^3J = 10,6 \text{ Hz}$ ); 3,33 (d, 1H<sup>6b</sup>,  $^3J = 10,6 \text{ Hz}$ ); 2,31 (m, 1H<sup>5</sup>); 1,60 (d, 3H<sup>2</sup>,  $^3J = 6,7 \text{ Hz}$ ); 1,52 (d, 3H<sup>2b</sup>,  $^3J = 6,5 \text{ Hz}$ ); 1,46 (m, 1H<sup>5b</sup>); 1,29 (d, 3H<sup>4</sup>,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ); 1,05 (s, 9H<sup>3b</sup>); 0,95 (d, 3H<sup>4b</sup>,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ); 0,78 (s, 9H<sup>3</sup>); 0,55 (d, 3H<sup>4</sup>,  $^3J = 6,6 \text{ Hz}$ ); 0,26 (d, 3H<sup>4b</sup>,  $^3J = 6,6 \text{ Hz}$ ).

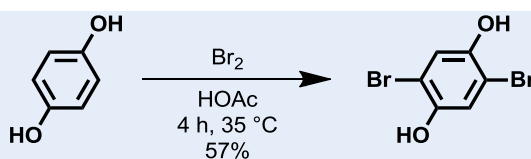
$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 144,8 (arom. C<sup>8b</sup>); 144,0 (arom. C<sup>8</sup>); 142,2 (arom. C<sup>10b</sup>); 142,0 (arom. C<sup>10</sup>); 131,2 (arom. CH); 130,9 (arom. CH<sup>b</sup>); 130,8 (arom. CH); 128,7 (arom. CH<sup>b</sup>); 128,6 (arom. CH); 127,9 (arom. CH<sup>b</sup>); 127,4 (arom. CH<sup>b</sup>); 127,3 (arom. CH); 126,4 (arom. CH<sup>b</sup>); 126,3 (arom. CH); 121,0 (arom. C<sup>9</sup>-Br); 120,4 (arom. C<sup>9b</sup>-Br); 83,0 (CH<sup>1b</sup>); 82,0 (CH<sup>1</sup>); 72,3 (CH<sup>6</sup>); 72,2 (CH<sup>6b</sup>); 60,6 (C<sup>7</sup>); 60,5 (C<sup>7b</sup>); 32,0 (CH<sup>5b</sup>); 31,8 (CH<sup>5</sup>); 28,4 (CH<sub>3</sub><sup>3</sup>); 28,2 (CH<sub>3</sub><sup>3b</sup>); 24,6 (CH<sub>3</sub><sup>2b</sup>); 23,2 (CH<sub>3</sub><sup>2</sup>); 22,0 (CH<sub>3</sub><sup>4</sup>); 21,9 (CH<sub>3</sub><sup>4b</sup>); 21,1 (CH<sub>3</sub><sup>4b</sup>); 21,0 (CH<sub>3</sub><sup>4</sup>).

DC (SiO<sub>2</sub>):  $R_f = 0,17^b / 0,20$  (*n*-Hexan)

### 3.4 Synthese der Monomere für die SUZUKI-Polykondensation

#### 3.4.1 2,5-Dibromhydrochinon (6)

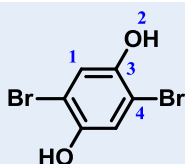
Die Bromierung des Hydrochinons wurde in Analogie zur Vorschrift von TIETZE und EICHER durchgeführt.<sup>227</sup>



In einem 100 ml-Zweihalskolben, bestückt mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Magnetrührer, wurde Hydrochinon (45,5 mmol; 5,0 g) in Eisessig (45 ml) gelöst und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Die Zugabe von Brom (90,8 mmol; 4,6 ml) in Eisessig

(10 ml) erfolgte tropfenweise, bevor die Reaktionsmischung 4 h auf 35 °C erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Feststoff abfiltriert und mit wenig gekühltem Eisessig gewaschen. Zur weiteren Produktgewinnung wurde das Filtrat i. Vak. eingengt, 12 h aufbewahrt und das auskristallisierte Rohprodukt wie beschrieben isoliert und gereinigt. Die Prozedur wurde ein weiteres Mal wiederholt und das gesammelte Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form eines farblosen bis leicht elfenbeinfarbenen Feststoffes (25,8 mmol; 6,89 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 57 \%$



Produktdaten:



$$M = 267,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

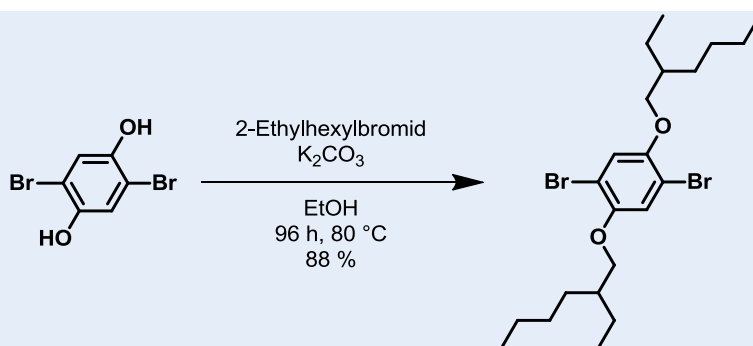
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,81 (s,  $2\text{H}^2$ ); 7,05 (s,  $2\text{H}^1$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 147,8 (arom.  $\text{C}^3\text{-OH}$ ); 120,0 (arom.  $\text{CH}^1$ ); 108,7 (arom.  $\text{C}^4\text{-Br}$ ).

Schmelzpunkt:  $m_p = 189\text{-}191 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.4.2 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (7)

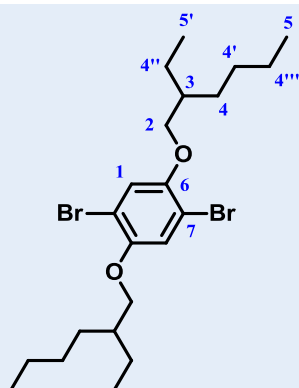
Nach der Vorschrift von BRITZE *et al.* erfolgte die Umsetzung des 2,5-Dibromhydrochinons mit 2-Ethylhexylbromid zum Dibrommonomer für die SPC.<sup>228</sup>



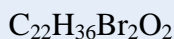
Unter Argonatmosphäre wurde in einen 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Argon-Polster und Septum 2,5-Dibromhydrochinon (17,2 mmol; 4,60 g) und Kaliumcarbonat (70,1 mmol; 9,68 g) in abs. Ethanol (230 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und mittels Spritze und Kanüle 2-Ethylhexylbromid (46,0 mmol; 8,6 ml) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 96 h auf

80 °C erhitzt. Es folgte die Zugabe von gesättigter Natriumchlorid-Lösung (120 ml) sowie die fünffache Extraktion mit *n*-Hexan (je 120 ml). Nach Vereinigung wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Um überschüssiges 2-Ethylhexylbromid zu entfernen wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Ethanol und VE-Wasser (65 ml) im Verhältnis 5:1 (v/v) aufgenommen und nach Zugabe von Natriumcarbonat (55,0 mmol; 5,85 g) sowie wässriger *N,N*-Dimethylamin-Lösung (40 Gew.-%; 92,4 mmol; 11,7 ml) über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend fünfmal mit *n*-Hexan (je 60 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Hierzu wurde zunächst reines *n*-Hexan (200 ml) und anschließend eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 100:1 (v/v) als Elutionsmittel verwendet. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls (15,2 mmol; 6,37 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 88 \%$



Produktdaten:



$$M = 492,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

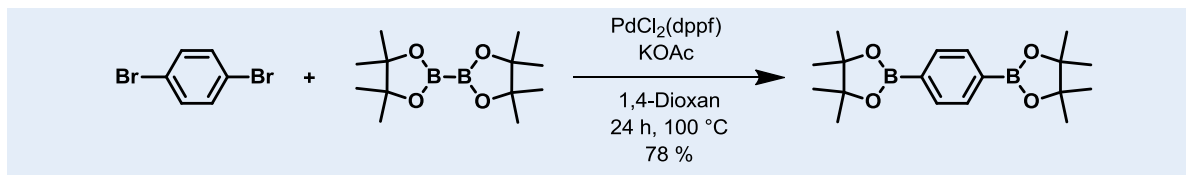
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,09 (s,  $2\text{H}^1$ ); 3,84 (d,  $4\text{H}^2$ ); 1,75 (sept.,  $2\text{H}^3$ ); 1,59-1,40 (m,  $8\text{H}^4$ ); 1,36-1,30 (m,  $8\text{H}^4$ ); 0,97-0,90 (m,  $12\text{H}^5$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 150,2 (arom.  $\text{C}^6$ ); 118,3 (arom.  $\text{CH}^1$ ); 111,1 (arom.  $\text{C}^7\text{-Br}$ ); 72,6 ( $\text{CH}_2^2$ ); 39,5 ( $\text{CH}^3$ ); 30,5 ( $\text{CH}_2^4$ ); 29,1 ( $\text{CH}_2^{4'}$ ); 23,9 ( $\text{CH}_2^{4''}$ ); 23,1 ( $\text{CH}_2^{4'''}$ ); 14,0 ( $\text{CH}_3^5$ ); 11,1 ( $\text{CH}_3^{5'}$ ).

DC ( $\text{SiO}_2$ ):  $R_f = 0,20$  (*n*-Hexan)

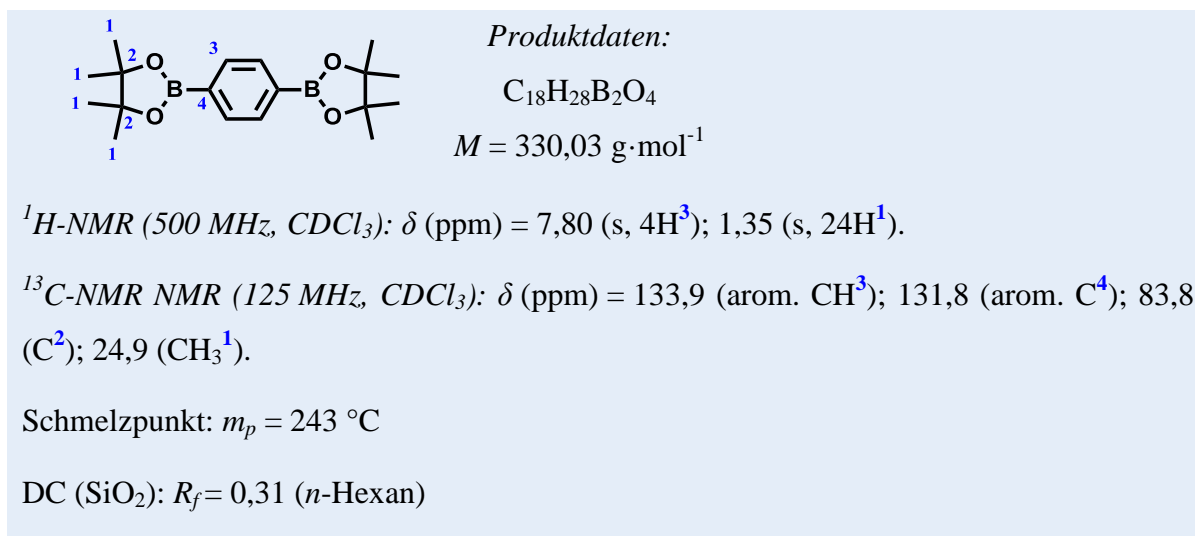
### 3.4.3 1,4-Benzoldiboronsäure-bis(pinacol)ester (8)

Der Diboronsäureester wurde in der Pd-katalysierten Reaktion von 1,4-Dibrombenzol und Bis(pinacolato)diboron nach der Vorschrift von BRITZE *et al.* erhalten.<sup>228</sup>



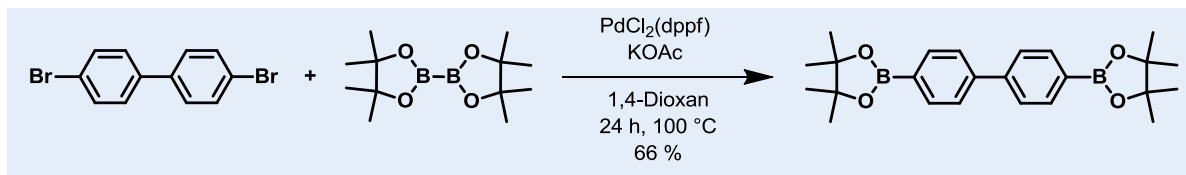
Bis(pinacolato)diboron (17 mmol; 5,0 g), Kaliumacetat (53,4 mmol; 5,24 g) und 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen-dichlorpalladium(II) ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) (0,53 mmol; 0,43 g) wurden unter Argonatmosphäre in einen zuvor i. Vak. ausgeheizten 100 ml-Schlenkkolben eingewogen. Nach der Zugabe von 1,4-Dibrombenzol (8,5 mmol, 2,01 g) sowie trockenem 1,4-Dioxan (40 ml) wurde die Reaktionsmischung 24 h bei 100 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Elutionsmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat, 50:1 (v/v)). Zur weiteren Aufreinigung wurde, nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wurde, das Produkt mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Während sich die Verunreinigungen lösten konnte das unlösliche Produkt nach dem Absaugen als weißer kristalliner Feststoff (6,6 mmol; 2,19 g) isoliert werden, der i. Vak. getrocknet wurde. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 78 \%$



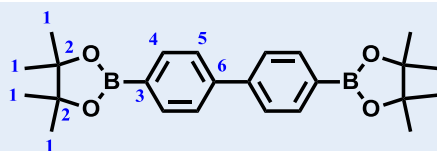
### 3.4.4 4,4'-Biphenyldiboronsäure-bis(pinacol)ester (9)

Zur Synthese von 4,4'-Biphenyldiboronsäure-bis(pinacol)ester wurde 4,4'-Dibrombiphenyl mit Bis(pinacolato)diboron analog der Vorschrift von BRITZE *et al.* umgesetzt.<sup>228</sup>



Unter Argonatmosphäre wurden in einen i. Vak. ausgeheiztem 100 ml-Schlenkkolben Bis(pinacolato)diboron (19,2 mmol; 4,88 g), 4,4'-Dibrombiphenyl (9,6 mmol; 3,07 g), Kaliumacetat (60,6 mmol; 6,01 g) und  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (0,60 mmol; 0,488 g) eingewogen. Nach der Zugabe von 1,4-Dioxan (40 ml) wurde für 24 h auf 100 °C erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Mittels Säulenchromatographie wurde das Rohprodukt, nach Entfernen des Lösungsmittels, über Kieselgel gereinigt (Elutionsmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1 (v/v)). Zur Entfernung weiterer Verunreinigungen wurde mit *n*-Hexan gewaschen und das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes (6,3 mmol; 2,57 g) erhalten. (Lagerung bei 4 °C)

Ausbeute:  $\eta = 66 \%$



Produktdaten:

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}_4$

$M = 406,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,88 (d, 4H<sup>5</sup>,  $^3J = 8,0 \text{ Hz}$ ); 7,62 (d, 4H<sup>4</sup>,  $^3J = 8,0 \text{ Hz}$ ); 1,36 (s, 24H<sup>1</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 143,7 (arom. C<sup>6</sup>); 135,3 (arom. CH<sup>4</sup>); 128,0 (arom. C<sup>3</sup>); 126,5 (arom. CH<sup>5</sup>); 83,8 (C<sup>2</sup>), 24,9 (CH<sub>3</sub><sup>1</sup>).

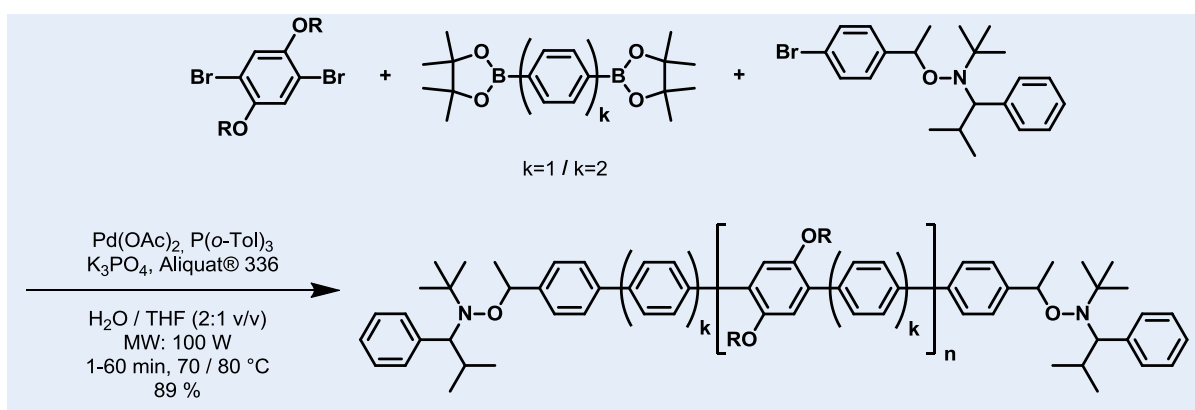
Schmelzpunkt:  $m_p = 263 \text{ °C}$

DC ( $\text{SiO}_2$ ):  $R_f = 0,14$  (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1 (v/v))

### 3.5 Mikrowellen-beschleunigte SUZUKI-Polykondensation zur Darstellung der Alkoxyamin-funktionalisierten Poly(*para*-phenylen)e

Für die Synthese der Alkoxyamin-terminierten Poly(*para*-phenylen)e unter Mikrowellenbedingungen wurde das „Discover“ Mikrowellen Synthese System der Fa. CEM verwendet. Hierzu wurden folgende Parameter gewählt:

- *max. Power*: 100 W (die Durchschnittsleistung betrug 6-15 W)
- *Cooling*: „Off“
- *Run Time*: 2-3 min
- *Hold Time*: 1-60 min
- *Temperature*: 70-80 °C



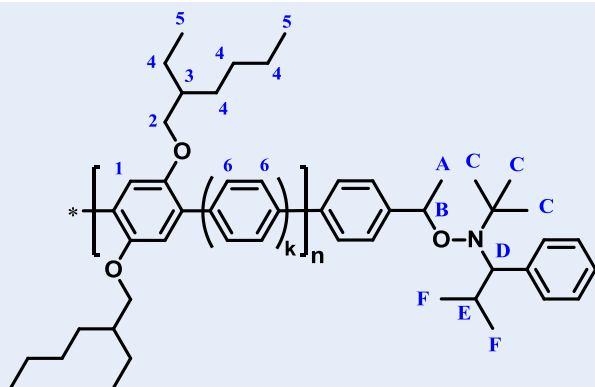
Zur Entfernung von Sauerstoff wurde das reinst Wasser auf 60 °C erwärmt und mittels Ultraschall über einen Zeitraum von 30 min entgast. Die Lagerung des Wassers als auch des THFs erfolgte unter Argon. Vor Gebrauch wurde das reinst Wasser und das THF jeweils 5-15 min mit Argon gespült.

In einen 80 ml-Druckbehälter mit Rührolive wurden die Monomere 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**7**) (1,000 mmol; 492,3 mg) und 1,4-Benzoldiboronsäurebis(pinacol)ester (**8**) (1,010 mmol; 333,3 mg) bzw. 4,4'-Biphenyldiboronsäurebis(pinacol)ester (**9**) (1,010 mmol; 410,2 mg) gegeben. Es folgte die Zugabe von Palladium(II)acetat (0,005 mmol; 1,1 mg), Tri-*o*-tolylphosphin (0,010 mmol; 3,0 mg), der Base tri-Kaliumphosphat (5,0 mmol; 1,117 g) sowie des Abbruchreagenz 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (**5**) (0,25 mmol; 101,1 mg). Unter

Argonatmosphäre wurden entgastest reinst Wasser (20 ml) und THF (10 ml) sowie 1 Tropfen Aliquat ® 336 zugesetzt, bevor die Polykondensationsreaktion in der Mikrowelle bei 70 bzw. 80 °C gestartet wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde zu der abgekühlten Reaktionsmischung Dichlormethan (10 ml) gegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit VE-H<sub>2</sub>O (10 ml) gewaschen. Die vereinten wässrigen Phasen wurden mit Dichlormethan (10 ml) extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der verbleibende leicht beige Rückstand in wenig THF aufgenommen und in einem Überschuss Methanol gefällt. Über eine G4-Fritte wurde das Polymer abgesaugt, i. Vak. getrocknet und in Form eines gräulichen Feststoffes erhalten.

Ausbeute:  $\eta(\text{monoPh}) = 83 \% / \eta(\text{biPh}) = 89 \%$

$$\text{Berechnung: } \eta_{PPP} = \frac{m_{PPP}}{(n_{DiBr} \cdot M_{DiBr-2Br} + n_{DiB(OR)_2} \cdot M_{DiB(OR)_2-2B(OR)_2} + n_{pBrStTIPNO} \cdot M_{pBrStTIPNO-Br})}$$



Wiederholungseinheit: (k = 1)



$$M = 408,62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

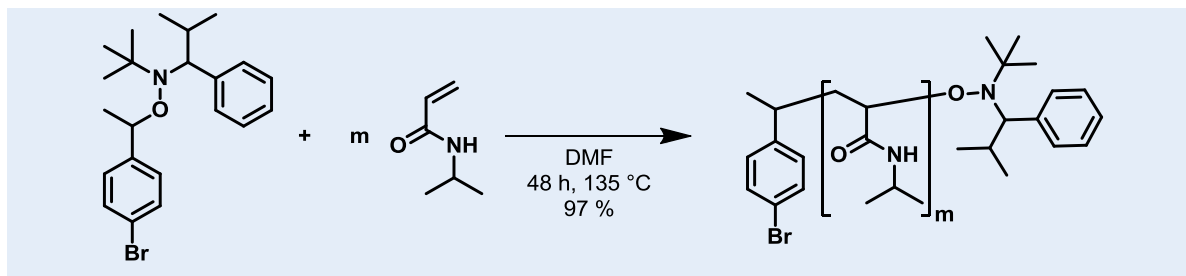
Wiederholungseinheit: (k = 2)



$$M = 484,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7,77-7,67 (k = 1: 4H<sup>6</sup>; k = 2: 8H<sup>6</sup>); 7,16-7,05 (2H<sup>1</sup>), 3,95-3,84 (4H<sup>2</sup>); 1,74-1,66 (2H<sup>3</sup>); 1,47-1,41 (4H<sup>4</sup>); 1,39-1,22 (12H<sup>4</sup>); 0,94-0,86 (12H<sup>5</sup>). Alkoxyamin-Endgruppe:  $\delta$  (ppm) = 5,01 (m, 2H<sup>B,B'</sup>); 3,47 (d, 2H<sup>D</sup>, <sup>3</sup>J = 10,6 Hz); 3,36 (d, 2H<sup>D'</sup>, <sup>3</sup>J = 10,6 Hz); 2,38 (m, 1H<sup>E</sup>); 1,53 (s, 9H<sup>C'</sup>); 1,10 (s, 9H<sup>C</sup>); 0,58 (d, 3H<sup>F</sup>, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz); 0,27 (d, 3H<sup>F'</sup>, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz).

### 3.6 NMRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

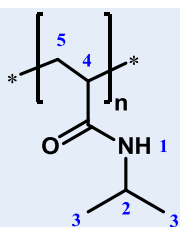


Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert und unter Argon aufbewahrt. Vor der Zugabe wurden diese zudem über einen Zeitraum von 5-15 min mit Argon gespült.

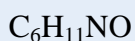
In einem i. Vak. ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkrohr wurden *pBrStTIPNO* (0,3 mmol; 120,7 mg) und *N*-Isopropylacrylamid (29,8 mmol; 3,38 g) eingewogen. Nach erneutem Evakuieren und Fluten mit Argon wurde über das Septum das Lösungsmittel und TIPNO-Lösung zugegeben. Es folgte das Entgasen der Reaktionsmischung durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen, bevor die Polymerisation im auf 135 °C vorgeheizten Ölbad gestartet wurde. Durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff wurde die Polymerisation nach Ablauf der Reaktionszeit abgebrochen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in THF aufgenommen, in einen Rundkolben überführt und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in THF gelöst und in einem Überschuss kaltem Diethylether gefällt. Nach dem Absaugen über eine Glasfilternutsche (Por. 4) wurde erneut in THF gelöst und in kaltem Diethylether gefällt. Im Anschluss wurde das Polymer in THF aufgenommen, in *n*-Hexan gefällt und i. Vak. getrocknet.

Zur Aufnahme der Reaktionskinetik wurden in bestimmten Zeitabständen Proben (0,1 ml) aus der Reaktionsmischung genommen, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und GPC analysiert wurden.

Ausbeute:  $\eta = 97 \%$



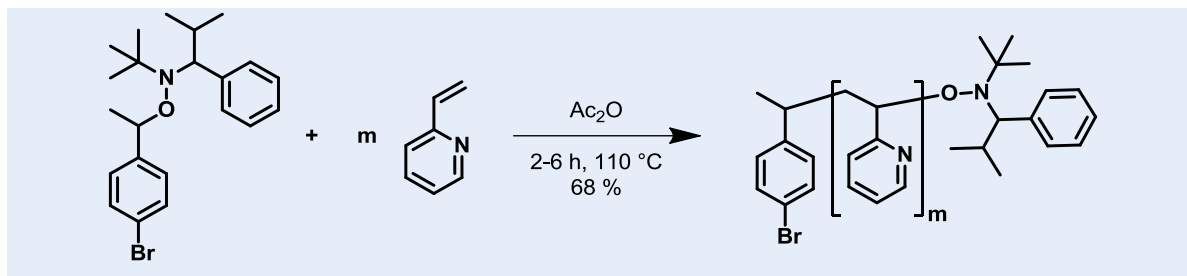
Wiederholungseinheit:



$$M = 113,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6,93-5,75 ( $1\text{H}^1$ ); 4,03 ( $1\text{H}^2$ ); 2,30-1,50 ( $3\text{H}^{4,5}$ ); 1,16 ( $6\text{H}^3$ ).

### 3.7 NMRP von 2-Vinylpyridin (2VP)

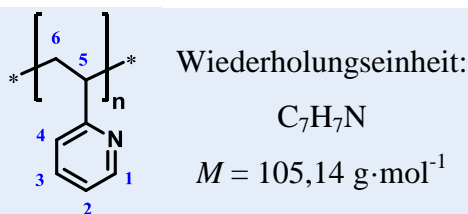


Das verwendete 2-Vinylpyridin wurde frisch destilliert und vor dem Gebrauch unter Argon bei  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Direkt vor Zugabe in das Reaktionsgefäß wurde sowohl das ebenfalls unter Argon gelagerte Acetanhydrid als auch das 2-Vinylpyridin mit Argon 5-15 min gespült.

In ein i. Vak. ausgeheiztes Schlenkrohr mit Septum und Rührstäbchen wurde nach dem Fluten mit Argon *pBrStTIPNO* (0,3 mmol; 130,8 mg) eingewogen. Nach erneutem Evakuieren wurde über das Septum 2-Vinylpyridin (32,5 mmol; 3,41 g) und Acetanhydrid (1,1 mmol; 0,1 ml) zugegeben. In drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen wurde die Reaktionsmischung entgast und im Anschluss die Polymerisation im auf  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgeheizten Ölbad gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte der Abbruch durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff. Zur Isolierung des Polymers wurde die Reaktionsmischung in THF gelöst, in einem Überschuss *n*-Pentan ausgefällt und über eine Filternutsche (Por. 4) abgesaugt. Der Vorgang wurde wiederholt und das erhaltene leicht beige Polymer i. Vak. getrocknet.

Zur Aufnahme der Reaktionskinetik wurden in bestimmten Zeitabständen Proben (0,1 ml) aus der Reaktionsmischung genommen, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und GPC analysiert wurden.

Ausbeute:  $\eta = 68\%$

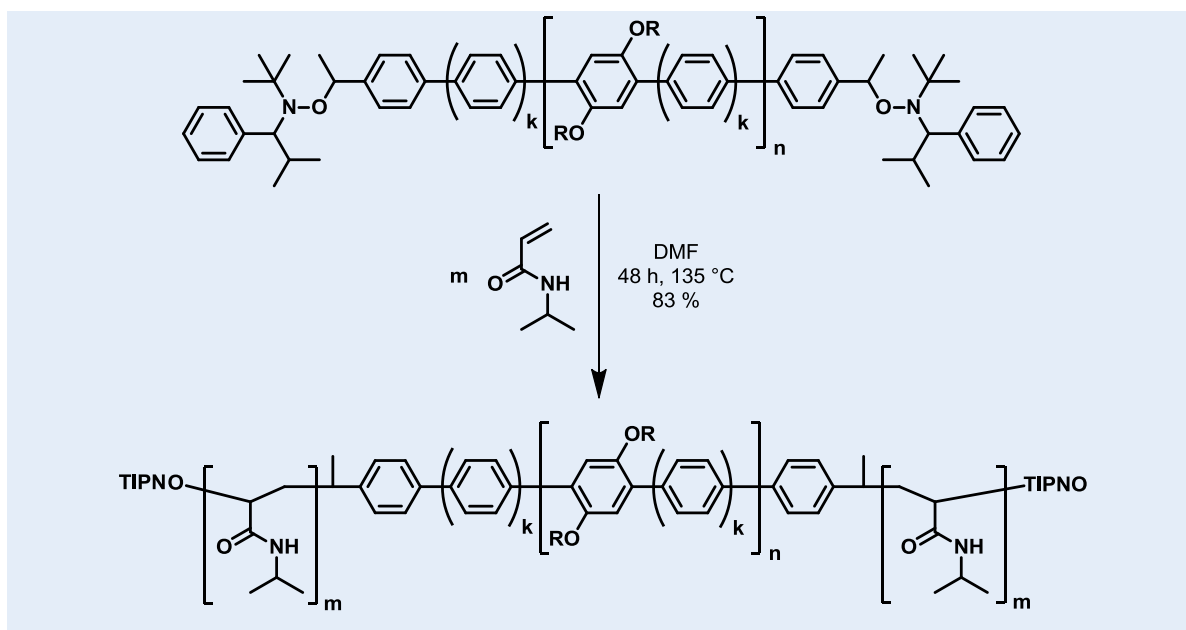


$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,20 (1H<sup>1</sup>); 7,16 (1H<sup>3</sup>); 6,83 (1H<sup>4</sup>); 6,34 (1H<sup>2</sup>); 2,00-1,20 (3H<sup>5,6</sup>).

### 3.8 Synthese der Stimuli-sensitiven Blockcopolymere mittels NMRP

Die Darstellung sowohl der Temperatur- als auch der pH-sensitiven Blockcopolymere erfolgt durch die Verwendung der PPP Makroinitiatoren mittels NMRP.

#### 3.8.1 Temperatur-sensitive Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere

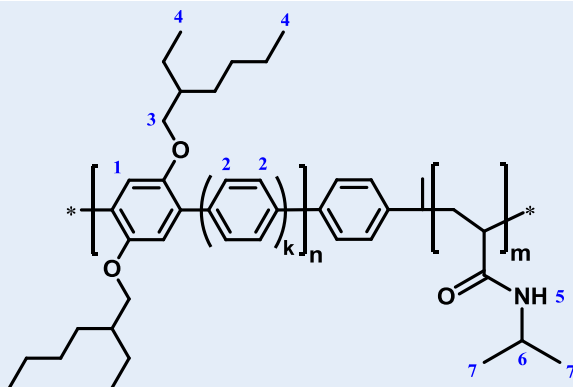


Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert und unter Argon aufbewahrt. Vor der Zugabe wurden diese zudem über einen Zeitraum von 5-15 min mit Argon gespült.

Ein Schlenkrohr mit Rührstäbchen und Septum wurde i. Vak. ausgeheizt und nach dem Abkühlen unter eine Argonatmosphäre gesetzt. Es folgte die Zugabe des Makroinitiators EHPPP-TIPNO (100 mg) sowie des Monomers *N*-Isopropylacrylamid (5,0 mmol; 0,57 g). Nach erneutem Evakuieren und Fluten mit Argon wurde DMF (1,3 ml;  $c_{\text{NIPAAm}} = 4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) sowie TIPNO (0,3 mol% bezogen auf NIPAAm) mittels Spritze und Kanüle zugefügt. Um die Reaktionsmischung zu entgasen wurde diese nach dem Durchmischen in flüssigen Stickstoff eingefroren, das Reaktionsgefäß evakuiert und auftauen gelassen. Nach drei Entgasungszyklen wurde das Schlenkrohr mit Argon geflutet und die Reaktion in dem auf 135 °C vorgeheizten Ölbad gestartet. Der Reaktionsabbruch erfolgte nach Ablauf der Reaktionszeit in flüssigem Stickstoff. Zur Isolierung des Polymers wurde die Reaktionsmischung in THF gelöst und nach dem Überführen in einen 50 ml-Rundkolben gegeben. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig THF aufgenommen und in einem Überschuss Diethylether bei -50 °C gefällt. Nach dem Absaugen über eine Glasfilternutsche (Por. 4) wurde erneut in THF gelöst und ein weiteres

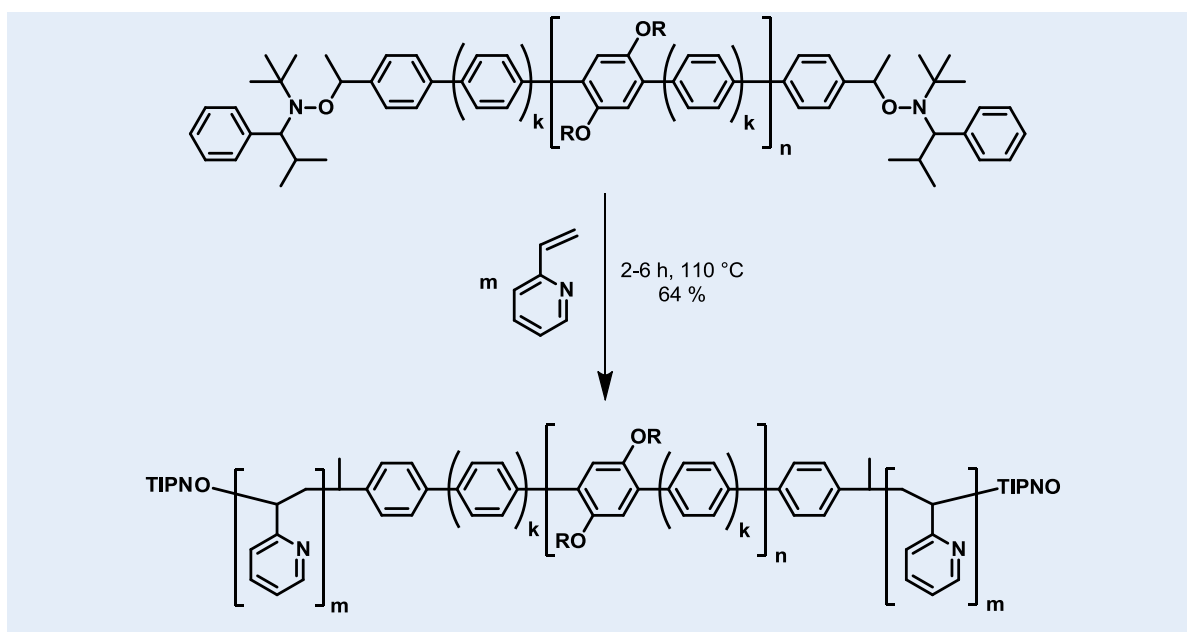
Mal in kaltem Diethylether gefällt. Das Produkt wurde anschließend in *n*-Hexan gefällt und nach dem Absaugen in Form eines farblosen Feststoffes (0,47 g) erhalten.

Ausbeute:  $\eta = 83\%$



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,85-7,60 ( $k = 1$ :  $4\text{H}^2$ ;  $k = 2$ :  $8\text{H}^2$ ); 7,12-7,06 ( $2\text{H}^1$ ); 7,00-5,61 ( $1\text{H}^5$ ); 4,13-3,92 ( $1\text{H}^6$ ); 3,91-3,83 ( $4\text{H}^3$ ); 1,27-1,04 ( $6\text{H}^7$ ); 0,89-0,83 ( $12\text{H}^4$ ).

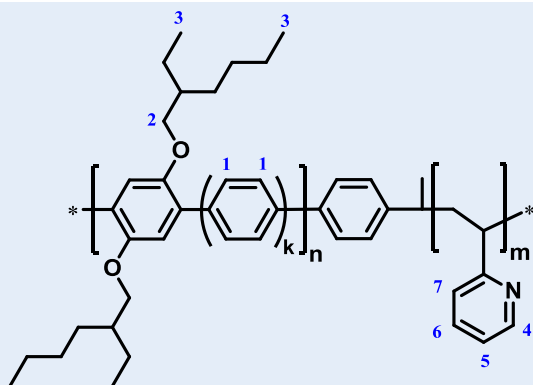
### 3.8.2 pH-sensitive Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere



Das verwendete 2-Vinylpyridin wurde frisch destilliert und vor dem Gebrauch unter Argon bei  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Direkt vor Zugabe in das Reaktionsgefäß wurde sowohl das ebenfalls unter Argon gelagerte Acetanhydrid als auch das 2-Vinylpyridin mit Argon 5-15 min gespült.

Ein zuvor i. Vak. ausgeheiztes Schlenkrohr mit Rührstäbchen und Septum wurde mit Argon geflutet. Nach dem Einfüllen des Makroinitiators (100 mg) wurde erneut evakuiert und mit Argon belüftet. Über das Septum wurde mit Hilfe von Spritze und Kanüle das Monomer 2-Vinylpyridin (4,6 mmol; 0,5 ml) und das Additiv Acetanhydrid (1,1 mmol; 0,1 ml) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach kurzem Durchmischen in drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und die Polymerisation im auf 110 °C vorgeheizten Ölbad gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde in flüssigem Stickstoff abgebrochen, die tiefbraune viskose Mischung in THF aufgenommen und in einem Überschuss *n*-Pentan gefällt. Zur Isolierung des Polymers wurde über eine G4-Fritte abgesaugt und zur weiteren Reinigung diese Prozedur wiederholt. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet und in Form eines farblosen Feststoffes (0,31 g) erhalten.

Ausbeute:  $\eta = 64\%$



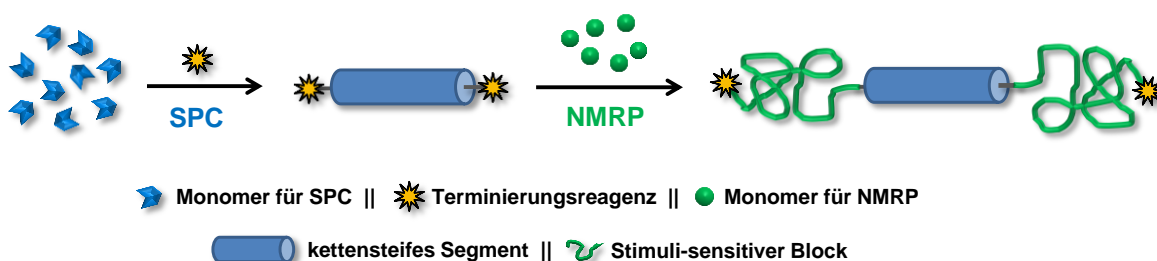
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,47-8,00 ( $1\text{H}^4$ ); 7,92-7,64 ( $k = 1$ :  $4\text{H}^1$ ;  $k = 2$ :  $8\text{H}^1$ ); 7,29-7,01 ( $1\text{H}^6$ ); 6,99-6,67 ( $1\text{H}^7$ ); 6,54-6,10 ( $1\text{H}^5$ ); 3,95-3,74 ( $4\text{H}^2$ ); 0,89-0,80 ( $12\text{H}^3$ ).

# 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Syntheseroute

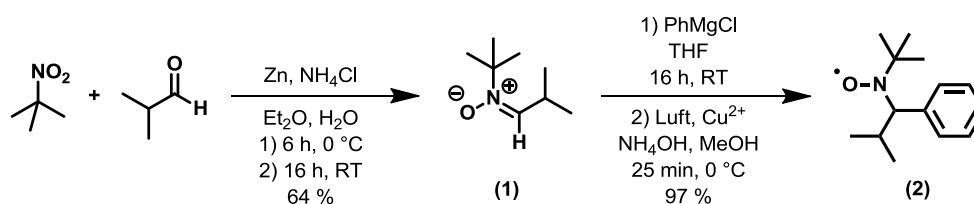
Die in dieser Arbeit verfolgte Strategie zum Aufbau smarter Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere, basierte auf der Verwendung eines kettensteifen Makroinitiators, der zur Darstellung der gewünschten Blockcopolymere eingesetzt wurde. Um dies zu realisieren, war die Kombination zweier Polymerisationstechniken nötig. So wurde der Makroinitiator auf Basis von Poly(*para*-phenylen)en (PPP) mittels der in *Abschnitt 2.3* beschriebenen SUZUKI-Polykondensation (SPC) synthetisiert. Die Gegenwart eines geeigneten Abbruchreagenzes ermöglichte hierbei die gezielte Endgruppenfunktionalisierung der PPPs. Der somit gebildete Makroinitiator wurde nachfolgend zur definierten Einführung von Stimuli-sensitiven Segmente mit Hilfe der Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP, *Abschnitt 2.1*) verwendet (*Schema 4.1*).



*Schema 4.1: Synthesestrategie zum Aufbau der Stimuli-sensitiven Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere: In Gegenwart eines Terminierungsreagenzes wird mit Hilfe der SPC der kettensteife Makroinitiator gebildet. Die nachfolgende Einführung von Stimuli-sensitiven Segmenten gelingt mittels der NMRP.*

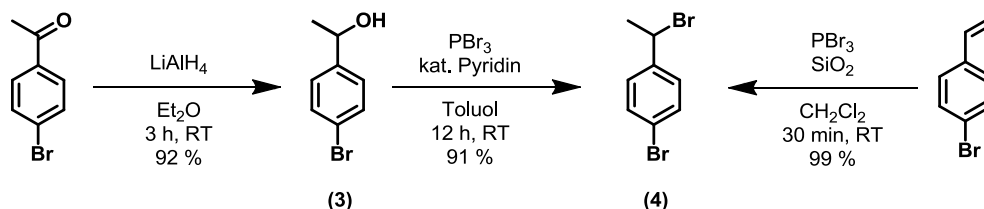


Einleiten von Luft im basischen Milieu. Nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel wurde das Nitroxid (**2**) als tiefrotes Öl, das bei Temperaturen unterhalb 4 °C erstarrt, in einer sehr guten Ausbeute von 97 % erhalten. Da es sich bei diesem stabilen Radikal um eine paramagnetische Verbindung handelt, ist die Aufnahme interpretierbarer NMR-Spektren nur unter Zusatz von Radikalfängern, wie beispielsweise Pentafluorphenylhydrazin möglich. Eine Charakterisierung des Produkts erfolgte daher mittels Elementaranalyse. Auch die optische Erscheinung gibt erste Hinweise über die Reinheit des Produkts. So indizieren gelbliche bis bräunliche Verfärbungen einen mit der Zersetzung einhergehenden Aktivitätsverlust.



Schema 4.3: Ausgehend von 2-Methyl-2-nitropropan und Isobutyraldehyd wurde in zwei Stufen das persistente Radikal 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (**2**) synthetisiert.

Zur Bildung des Alkoxyamins musste neben dem Nitroxid auch 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (**4**) synthetisiert werden. Dies kann auf zwei unterschiedlichen Routen erfolgen, die entweder von *p*-Bromacetophenon<sup>224</sup> oder von *p*-Bromstyrol<sup>225</sup> ausgehen (Schema 4.4). Erstere beginnt mit der Reduktion des Ketons unter Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid. Das hierbei erhaltene 1-(*p*-Bromphenyl)ethanol (**3**) wurde in guten Ausbeuten von 92 % in Form eines farblosen Öls isoliert. Dieses wurde ohne weitere Aufreinigung mit Phosphortribromid, unter Zusatz katalytischer Mengen Pyridin, zum 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (**4**) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt in ebenfalls guten Ausbeuten von 91 % als farbloses Öl erhalten. Die Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie belegt.

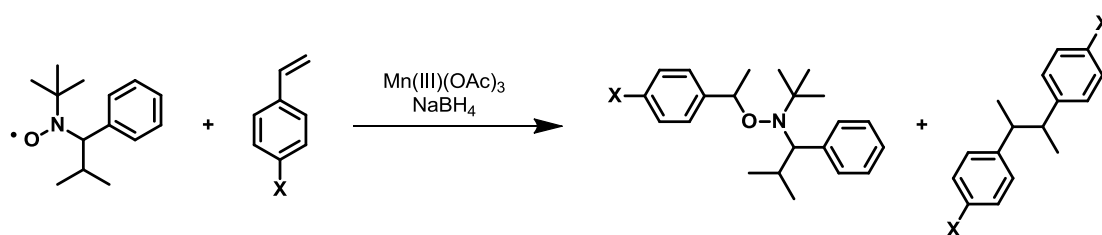


Schema 4.4: Zur Darstellung des 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromids (**4**) wurde entweder von *p*-Bromacetophenon oder *p*-Bromstyrol ausgegangen.

Nahezu quantitative Ausbeuten ließen sich mittels der zweiten Variante, der Oberflächenvermittelten Bromierung von *p*-Bromstyrol an Kieselgel, erzielen. Zudem konnte, aufgrund

der hohen Reinheit des Produkts, von weiteren Reinigungsschritten abgesehen werden, so dass diese Synthesemethode, auch infolge deutlich verkürzter Reaktionszeiten, gegenüber Ersterer bevorzugt wurde.

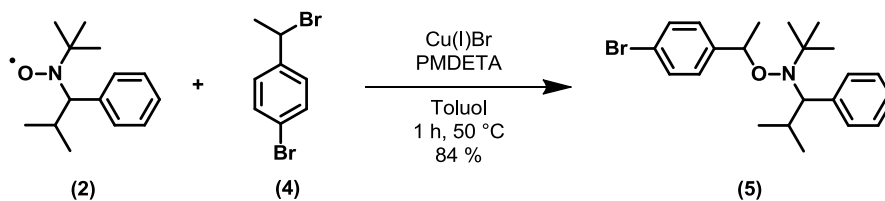
Vervollständigt wurde die Darstellung des Alkoxyamins durch die Kupplung des Nitroxids (**2**) mit dem 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid (**4**) mittels der Atom Transfer Radical Addition (ATRA). Ursprünglich wurden universelle NMRP-Initiatoren durch die Reaktion eines Nitroxids mit einem Styrolerivat unter Verwendung klassischer Radikalbildner erhalten.<sup>54</sup> Jedoch war dies mit unerwünschten Nebenreaktionen sowie aufwändigen Aufreinigungsschritten verbunden, so dass Ende der 1990er Jahre eine effizientere Methode, basierend auf der Verwendung des JACOBSEN-Katalysators (Mn(salen)Cl), von HAWKER beschrieben wurde.<sup>229</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Alkoxyaminen, auf Basis des günstigeren Mangan(III)acetats, stellten HABICHER und VOIT vor.<sup>230</sup> Hierbei ließ sich jedoch die Bildung des 2,3-Diphenylbutanderivats, durch die Homokupplung zweier Styrolerivate, beobachten (Schema 4.5).<sup>231</sup>



Schema 4.5: Bei der Synthese von Alkoxyaminen unter Verwendung von Mangan(III)acetat wurde die Bildung des 2,3-Diphenylbutanderivat als Nebenprodukt beobachtet.

Gerade in Bezug auf die Verwendung des Alkoxyamins als Abbruchreagenz ist diese Nebenreaktion äußerst unerwünscht, da ein derartiges Nebenprodukt ebenfalls zu einer Terminierungsreaktion befähigt ist. Daher wurde die von MATYJASZEWSKI entwickelte Methode zur Darstellung von Alkoxyaminen herangezogen. Diese beruht auf der Cu-katalysierten ATRA.<sup>232</sup> Jedoch wurde anstelle des hierin beschriebenen Katalysatorsystems (Cu/Cu(OTf)<sub>2</sub>/dTbpy) eines auf Basis von Cu(I)Br und PMDETA verwendet,<sup>226</sup> da durch die Verwendung des Erstgenannten in vorangegangenen Arbeiten nur geringe Ausbeuten erzielt werden konnten.<sup>233</sup> Auf diese Weise gelang die Kupplung von TIPNO und 1-(*p*-Bromphenyl)ethylbromid zur Darstellung des 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexans, das nach säulenchromatographischer Reinigung in sehr guten Ausbeuten von 84 % erhalten wurde (Schema 4.6). Im Vergleich zur Kupplung ausgehend von *p*-Bromstyrol, unter Verwendung von Manganverbindungen, konnte mittels der ATRA eine deutliche Verbesserung der Ausbeute sowie der Produktreinheit erreicht

werden. Dies äußerte sich zudem in einer Erhöhung des Schmelzpunktes. Während das Alkoxyamin mit Hilfe der Mangan-Route nur als ölige Substanz isoliert werden konnte, wurden mittels der ATRA-Variante ein Erstarren des Produkts bei Temperaturen unterhalb 0 °C beobachtet. Die Charakterisierung des Produktes, das aufgrund zweier Stereozentren als diastereomeres Enantiomerenpaar vorliegt, erfolgte mittels Kernresonanzspektroskopie.



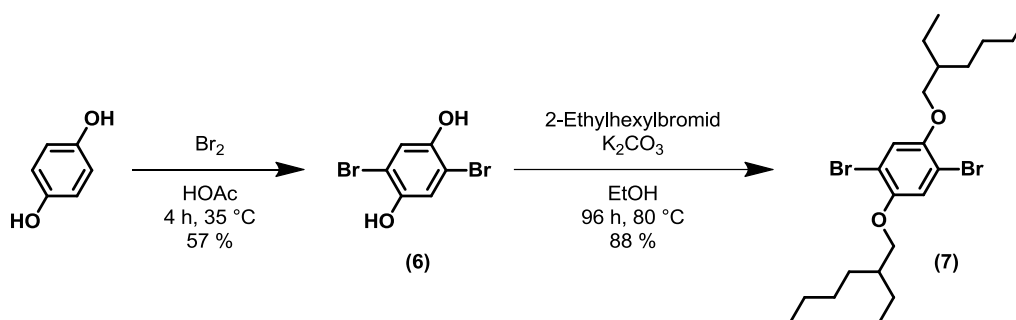
Schema 4.6: Das Terminierungsreagenz pBrStTIPNO (**5**) wurde ausgehend von TIPNO (**2**) und 1-(p-Bromphenyl)ethylbromids (**4**) mittels der ATRA synthetisiert.

#### 4.2.2 Synthese der Monomere für die SPC

Neben dem Abbruchreagenz mussten die Monomere für die SPC synthetisiert werden. Merkmal dieser ist das Vorhandensein von Boronsäure- bzw. Boronsäureester- sowie Halogenfunktionalitäten. Prinzipiell ergeben sich dementsprechend zwei mögliche Varianten der SPC (*Abschnitt 2.3*). Aufgrund der weitaus komfortableren Präparation der Monomere wurde in dieser Arbeit der AA/BB- gegenüber dem AB-Ansatz bevorzugt und ein Dibrommonomer sowie zwei Diboronsäureester hergestellt.

Die Wahl für das Dibrommonomer fiel auf 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**7**), das neben den beiden obligatorischen aromatischen Bromatomen zwei 2-Ethylhexoxy-Gruppen aufweist. Erst die Einführung derartiger Seitenketten gewährleistet die Löslichkeit konjugierter Polymere.<sup>128</sup> Diesbezüglich wurden verschiedenartige Seitenketten und deren Positionierung untersucht.<sup>135,234</sup> Im Unterschied zu linearen Alkylketten zeigten Arbeiten von MÜLLEN, dass verzweigte Substituenten eine bessere Unterdrückung des  $\pi$ - $\pi$ -Stackings zwischen den Polymerketten bewirken.<sup>235</sup>

Bei der Synthese des Dibrommonomers wurde von Hydrochinon ausgegangen, das im ersten Schritt in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit elementarem Brom zum dibromierten Derivat (**6**) umgesetzt wurde. Anschließend erfolgte die Bildung des dialkoxylierten Dibromhydrochinons (**7**) in einer WILLIAMSON'schen Ethersynthese mit 2-Ethylhexylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (*Schema 4.7*). Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt in Form eines hochviskosen Öls in guten Ausbeuten von 88 % erhalten.



Schema 4.7: Über zwei Stufen wurde ausgehend von Hydrochinon das Dibrommonomer 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (7) synthetisiert.

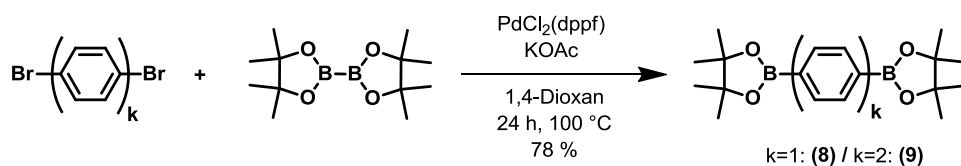
Des Weiteren galt es das Pendant zum dihalogenierten Monomer herzustellen. Im Allgemeinen bieten sich hier sowohl Diboronsäuren als auch deren veresterte Derivate an. Da Boronsäuren jedoch zur Bildung dehydratisierter Kondensationsprodukte neigen, werden häufig Boronsäureester eingesetzt. Unter diesen erwiesen sich Pinacolester als besonders geeignet, da diese die geringste Tendenz zur Hydrolyse, infolge einer säulen-chromatographischen Reinigung an Kieselgel, zeigten.<sup>129</sup>

Die Synthese der Diboronsäure-bis(pinacol)ester gelang durch die von MIYAURA vorgestellte Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwischen Bis(pinacolato)diboron und den entsprechenden Arylbromiden. Der hierbei durchlaufene Katalysezyklus beinhaltet die Teilschritte oxidative Addition, Ummetallierung sowie reduktive Eliminierung unter Regeneration des Katalysators (analog Schema 2.14). Von essentieller Bedeutung ist hierbei der Zusatz von Kaliumacetat, das auf zweierlei Arten die Reaktion beeinflusst. So bewirkt dieses, neben einer Reaktionsbeschleunigung, eine Unterdrückung der Aryl-Aryl-Kupplung. Mechanistisch kann dies einerseits durch die gesteigerte Nucleophilie des Bororganyls, infolge der Koordination einer Base an das Boratom, erklärt werden. Andererseits ist auch eine Verdrängung des Palladiumhalogenids durch die Base, unter Bildung einer Acetoxopalladium(II)spezies, denkbar. Untersuchungen mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie untermauerten letztere These, da sich hierbei eine Koordination des Acetats an das Boratom nicht nachweisen ließ.<sup>236</sup> Auch über den Einsatz günstigerer Arylchloride, durch einen Wechsel des Katalysatorsystems, wurde ebenfalls von MIYAURA und ISHIYAMA berichtet.<sup>237</sup>

Kürzlich wurde zusätzlich zur Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung eine Metallfreie Synthese von Boronsäure(pinacol)estern von WANG *et al.* vorgestellt.<sup>238</sup> Diese Methode basiert auf der direkten Umsetzung von Arylaminen mit Bis(pinacolato)diboron unter Zusatz von *tert*-Butylnitrit und BPO zum gewünschten Produkt. Neben dem Verzicht

von Metallen, erweisen sich hierbei die günstigen und kommerziell erhältlichen Edukte sowie die milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur, ohne die Verwendung von Schutzgasen, als vorteilhaft.

In der vorliegenden Arbeit dienten 1,4-Dibrombenzol sowie 4,4'-Dibrombiphenyl als Ausgangsmaterialien. Diese wurden in Gegenwart des Katalysators  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  und Kaliumacetat mit Bis(pinacolato)diboron zu 1,4-Benzoldiboronsäure-bis(pinacol)ester (**8**) bzw. 4,4'-Biphenyldiboronsäure-bis(pinacol)ester (**9**) umgesetzt (Schema 4.8). Die Ausbeuten der, in Form farbloser Feststoffe erhaltenen, Produkte betrugen nach säulen-chromatographischer Reinigung 78 % für das Monophenylderivat und 66 % für das Biphenyl-basierte Monomer. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden die Bildung der Produkte sowie deren Reinheit belegt. Generell ist bei der Aufnahme von NMR-Spektren Bor-haltiger Verbindungen der Quadrupol-Charakter des Bors zu beachten. Dieser führt, infolge sehr schneller Relaxationszeiten, unter anderem zu einer Verbreiterung der Signale benachbarter Kerne. Um das Signal des benachbarten quartären Kohlenstoffs, der hier vorgestellten Verbindungen, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu identifizieren war daher eine Erhöhung der Anzahl der Scans nötig.

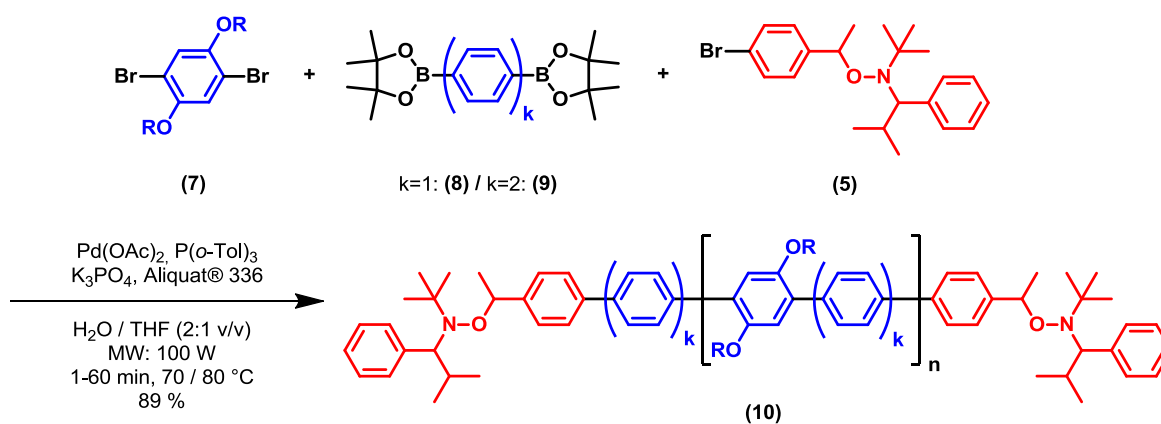


Schema 4.8: In der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von 1,4-Dibrombenzol bzw. 4,4'-Dibrombiphenyl mit Bis(pinacolato)diboron wurde 1,4-Benzoldiboronsäure-bis(pinacol)ester (**8**) bzw. 4,4'-Biphenyldiboronsäure-bis(pinacol)ester (**9**) dargestellt.

Der Einsatz dieser beiden Monomere in der SPC erlaubt, je nach Wahl, PPPs mit zwei oder drei Phenylenen pro Wiederholungseinheit darzustellen. Folglich können, bei gleichem Polymerisationsgrad, verschiedene Längen des PPP-Blocks erhalten werden. Im folgenden Abschnitt soll nun auf die Ergebnisse der Darstellung kettensteifer Makroinitiatoren, durch die Verwendung der vorgestellten Monomere unter Zusatz des Terminierungsreagenzes, eingegangen werden.

### 4.3 Darstellung der Poly(*para*-phenylen)-Makroinitiatoren

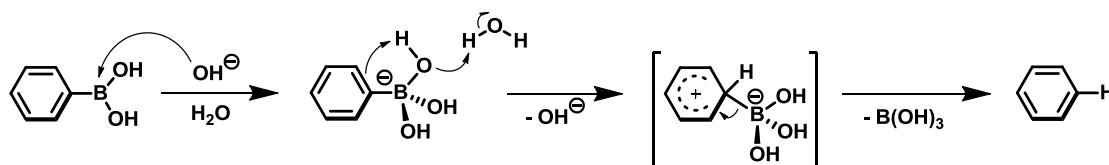
Zum Aufbau der smarten Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere wurden in dieser Arbeit Poly(*para*-phenylen)-basierte kettensteife Makroinitiatoren synthetisiert. Dies gelang mit Hilfe der SUZUKI-Polykondensation von 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**7**) und 1,4-Benzoldiboronsäure-bis(pinacol)ester (**8**) bzw. dem Biphenyl-Derivat (**9**) in Gegenwart des Terminierungsreagenzes *p*BrStTIPNO (**5**) (Schema 4.9). Dieser Zusatz bewirkte die gezielte Endgruppenfunktionalisierung der Poly[(2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e (**10**) (EHPPP) mit Alkoxyamingruppen, die somit für eine Initiierung der NMRP befähigt waren.



Schema 4.9: Unter Zusatz des Abbruchreagenzes *p*BrStTIPNO (**5**) wurden das Dibrom- und das entsprechende Diboronsäureestermonomer mittels der SPC zu den Alkoxyamin-funktionalisierten PPP (**10**) umgesetzt (R: 2-Ethylhexyl).

Da die in vorangegangenen Arbeiten erhaltenen PPP-Makroinitiatoren nur geringe Polymerisationsgrade ( $P_n \approx 6$ ) aufwiesen,<sup>233</sup> wurde eine Reihe an Optimierungsversuchen durchgeführt, um eine Erhöhung des Molekulargewichts zu erzielen. Hierzu wurde der Einfluss diverser Reaktionsparameter, wie der Wahl des Lösungsmittels, der Base sowie des Katalysatorsystems, untersucht. Zunächst wurden, neben dem bereits bewährten THF, auch Dichlormethan und Chloroform als Lösungsmittel getestet. Diese vereint ein gutes Lösungsvermögen für PPPs, wodurch ein frühzeitiger Abbruch des Wachstums, durch das Ausfallen der Polymere bzw. durch eine Viskositätszunahme, unterbunden werden sollte. Erste Versuche zeigten jedoch, dass durch die Verwendung der chlorierten Lösungsmittel keine Polymere erhalten werden konnten. Daher wurde für die weiteren Ansätze auf THF zurückgegriffen. Diese befassten sich zunächst mit der Wahl der Base. So wurde neben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_3\text{PO}_4$  auch  $\text{NaHCO}_3$  eingesetzt. Dieses erwies sich jedoch in Testreaktionen, im Gegensatz zu Arbeiten von SCHLÜTER *et al.*,<sup>239</sup> als wenig erfolgreich und führte zu

keinen isolierbaren Polymeren. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung zu denen von GOODSON, der durch die SPC mit  $\text{NaHCO}_3$  als Base nur niedrige Molekulargewichte erhielt.<sup>132</sup> Basen mit einer höheren Basenstärke, wie Kaliumhydroxid, wurden nicht untersucht, da diese für eine Beschleunigung von Deboronifizierungsreaktionen bekannt sind und folglich die Bildung von Polymeren verhindern (Schema 4.10).<sup>132,134</sup>



Schema 4.10: Postulierter Mechanismus der basenkatalysierten Deboronifizierungsreaktion von Arylboronsäuren.<sup>134</sup>

Des Weiteren wurde der standardmäßig in der SPC eingesetzte Katalysatorprecursor  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  durch  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  ersetzt. Dies führte zu einer bevorzugten Bildung von bis-Alkoxyamin-funktionalisierten anstelle von mono-terminierten PPPs. Neben den Reaktionsbedingungen wurde zur Erhöhung des Molekulargewichts außerdem der Einsatz der beiden Diboronsäureestermomere (**8**) und (**9**) untersucht.

Präparativ wurde die SPC unter Verwendung eines Mono-Mode-Mikrowellenreaktors (Discover, CEM) durchgeführt. Auf diese Weise lassen sich deutlich verkürzte Reaktionszeiten, im Vergleich zum Heizen mittels eines Ölbad, erzielen. Zudem konnten weitere Vorzüge, wie engere Molekulargewichtsverteilungen sowie weniger Endgruppenmodifikationen, beobachtet werden.<sup>233</sup> In einen 80 ml-Druckbehälter wurde zunächst das ölige Dibrommonomer eingewogen und demnach die Ansatzgröße bestimmt, um eine möglichst exakte Stöchiometrie zu gewährleisten. Die enorme Bedeutung der Stöchiometrie, bezüglich der Bildung von Polymeren nach einem Stufenwachstumsmechanismus, wurde bereits in Abschnitt 2.3 hervorgehoben. Nach Zugabe des Diboronesters wurden das Abbruchreagenz *pBrStTIPNO* (üblicherweise 25 mol% bezogen auf das Monomer (**7**)), Base, Katalysator, organisches Lösungsmittel, reinst Wasser sowie der Phasentransferkatalysator Aliquat®336 hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde mit Argon gespült und die Polymerisation in der Labormikrowelle, deren maximale Leistung auf 100 W begrenzt wurde, gestartet. Innerhalb von zwei bis drei Minuten wurde die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht, wonach die benötigte Leistung auf Werte kleiner 15 W abfiel. Eine Abkühlung des Reaktionsgemisches, nach Ablauf der Reaktionszeit, erfolgte mit Hilfe von Druckluft. Im Anschluss wurden die Polymere aufgearbeitet und durch Fällern in Methanol als farblose bis gräuliche Feststoffe erhalten, deren leicht gelbliche



Um auszuschließen, dass es sich um nicht umgesetztes Abbruchreagenz handelt, wurde ein Testansatz durchgeführt, bei dem das *pBrStTIPNO* erst nach Beendigung der Polykondensation zugegeben wurde. Die Aufnahme von NMR-Spektren konnte hierbei die vollständige Entfernung des Alkoxyamins, im Zuge der Aufarbeitung, belegen.

Bei der Ermittlung der Molekulargewichte mittels NMR-Spektroskopie muss jedoch beachtet werden, dass sowohl nur ein als auch beide Kettenenden eine Alkoxyaminfunktion aufweisen können. Im Allgemeinen ließen sich beide Fälle sowie zusätzlich unfunktionalisierte EHPPPs nachweisen (*Abschnitt 4.3.3*). Da diese nicht voneinander getrennt werden können, kommt es zu einer Über- bzw. Unterschätzung der Molekulargewichte, unter der Annahme ausschließlich mono- bzw. bis-Alkoxyamin-terminierter PPPs. Um dennoch zu aussagekräftigen Werten zu gelangen, wurde der Korrekturfaktor  $\overline{f_{EG}}$  eingeführt. Dieser berücksichtigt die, mit Hilfe von MALDI-ToF-Massenspektren ermittelte, Häufigkeit der Endgruppen und ist definiert als der Mittelwert der Intensitätsverhältnisse der bis- und mono-funktionalisierten PPPs summiert über alle Polymerisationsgrade  $P_n$  (*Gleichung 4.2*):

$$\overline{f_{EG}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{\frac{1}{2} \cdot I_i^{bis} + I_i^{mono}}{I_i^{tot}} \quad (4.2)$$

Mit  $\overline{f_{EG}}$ : mittlerer Korrekturfaktor ( $\overline{f_{EG}} = \{x \in \mathbb{R} \mid 0,5 \leq x \leq 1\}$ ),  $I_i^{bis}$ : Intensität der Peaks bis-funktionalisierter PPPs im MALDI-ToF-Spektrum,  $I_i^{mono}$ : Intensität der Peaks mono-funktionalisierter PPPs,  $I_i^{tot}$ : Gesamtintensität und  $i = 1, \dots, N \cong P_n$ . Für den Fall, dass  $\overline{f_{EG}} = 0,5$  ist liegen ausschließlich bis-Alkoxyamin-terminierte Polymere vor, während  $\overline{f_{EG}} = 1$  einer ausschließlichen mono-Alkoxyamin-Terminierung entspricht.

Auch die Molekulargewichte, die mittels GPC-Messungen bestimmt wurden, sind fehlerbehaftet. Poly(*p*-phenylen)e sowie andere konjugierte Polymere weisen eine unflexible stäbchenförmige Struktur auf. Ihr hydrodynamisches Volumen ist daher, bei gleichem Molekulargewicht, größer als das derer mit einer flexiblen, knäuelartigen Struktur. Da jedoch zur Kalibrierung der GPC im Allgemeinen knäuelartige Polymerstandards, wie Poly(styrol), eingesetzt werden, kommt es zu einer Überschätzung der Molekulargewichte. KÖHLER und WEGNER bestimmten die Molekulargewichte von PPPs, durch GPC-Messungen und verglichen die Ergebnisse der konventionellen mit denen der universellen Kalibrierung. Hierbei zeigte sich, dass mittels der relativen Poly(styrol)-Kalibrierung eine Überschätzung etwa um den Faktor 2 eintrat.<sup>240</sup>

Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der synthetisierten Makroinitiatoren zusammen. Neben den Molekulargewichten und den aus MALDI-ToF-Massenspektren bestimmten Korrekturfaktoren  $\overline{f_{EG}}$  sind die Reaktionszeiten  $t$  und -temperaturen  $T$  sowie das jeweilige eingesetzte Diboronsäureestermonomer aufgeführt (Tabelle 4.1). Die Darstellung der Makroinitiatoren **10a** bis **10n** erfolgte durch den Einsatz von Palladium(II)acetat und Tri-*o*-tolylphosphin, während die übrigen (**10p** bis **10v**) durch die Verwendung von Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, erhalten wurden. Als Base diente neben K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Proben: **10c**, **10p**, **10q**, **10t**) im Wesentlichen K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (**10a** – **10n**, **10r**, **10s**, **10u**, **10v**).

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen und Molekulargewichte der dargestellten Makroinitiatoren.

Probe		Bedingungen			Makroinitiatoren						
		$t$ [min]	$T$ [°C]	Monomer	$\overline{f_{EG}}$	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$P_n^{a)}$	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$P_n^{b)}$	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$\eta^{c)}$ [%]
Pd(OAc) <sub>2</sub> + 2 P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	10a <sup>d)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,67	2 800	7	5 500	14	1,87	67
	10b <sup>d)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,62	1 900	5	5 500	13	1,95	79
	10c <sup>e)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,62	2 400	6	5 900	14	1,91	74
	10d <sup>d)</sup>	80	30	mono-Ph (8)	0,63	2 900	7	5 500	12	2,17	82
	10e <sup>d)</sup>	15	80	mono-Ph (8)	0,69	2 700	7	5 000	12	2,08	74
	10f <sup>d)</sup>	1	80	mono-Ph (8)	0,75	2 600	6	4 600	11	1,74	21
	10g <sup>d)</sup>	30	80	bi-Ph (9)	0,62	3 000	6	7 600	16	2,26	89
	10h <sup>d)</sup>	30	80	bi-Ph (9)	0,63	3 700	8	8 600	18	2,56	84
	10i <sup>d)</sup>	15	80	bi-Ph (9)	0,66	3 600	8	7 500	16	2,87	88
	10j <sup>d)</sup>	15	80	bi-Ph (9)	0,61	3 200	7	7 300	15	2,52	89
	10k <sup>d)</sup>	5	80	bi-Ph (9)	0,62	2 300	5	6 900	14	2,40	79
	10m <sup>d)</sup>	1	80	bi-Ph (9)	0,61	2 800	6	9 200	19	2,23	86
	10n <sup>f)</sup>	1	80	bi-Ph (9)	-	-	-	16 800	35	4,27	81
Pd[PPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	10p <sup>e)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,88	4 200	10	2 500	6	1,41	50
	10q <sup>e)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,92	5 200	13	1 700	4	1,19	18
	10r <sup>d)</sup>	30	80	mono-Ph (8)	0,88	5 600	14	3 100	8	1,55	42
	10s <sup>d)</sup>	60	70	mono-Ph (8)	0,90	7 100	17	2 600	6	1,44	31
	10t <sup>e)</sup>	60	70	bi-Ph (9)	0,91	3 800	8	2 300	5	1,43	36
	10u <sup>d)</sup>	30	70	bi-Ph (9)	0,82	3 800	8	3 300	7	1,65	55
	10v <sup>d)</sup>	30	80	bi-Ph (9)	0,79	3 300	7	4 900	10	1,99	81

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF, PS-Kalibrierung, RI-Detektion, <sup>c)</sup> berechnet mittels Gleichung 4.1, <sup>d)</sup> mit K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Base, <sup>e)</sup> mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base, <sup>f)</sup> ohne Zusatz von *p*BrStIPNO.

#### 4.3.1 Ansätze mit Palladium(II)acetat und Tri-*o*-tolylphosphin

Zunächst sollen die Makroinitiatoren, die durch Einsatz von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und zwei Äquivalenten  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$  erhalten wurden, diskutiert werden (**10a** – **10n**). Um eine möglichst effiziente Synthese der PPPs zu gewährleisten, wurde eine Verkürzung der Reaktionszeiten angestrebt. Es zeigte sich, dass bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C die Makroinitiatoren innerhalb von einer Minute gebildet werden konnten. Im Vergleich, zu den unter konventionellem Heizen benötigten Reaktionszeiten von 72 h,<sup>233</sup> stellt dies eine enorme Beschleunigung dar. Die Ursache hierfür liegt in thermischen Effekten, die bereits in *Abschnitt 2.5* diskutiert wurden. Unter Einsatz des Biphenyl-basierten Monomers (**9**) konnten so innerhalb einer Minute PPPs mit ähnlichen bzw. teilweise erhöhten Ausbeuten und Molekulargewichten synthetisiert werden (**10m**). Hingegen wurden, bei einer Verkürzung der Reaktionszeit, mit dem mono-Phenyl-basierten Monomer (**8**) deutlich niedrigere Ausbeuten von 21 % erhalten (**10f**). Zudem nahm der Korrekturfaktor  $\overline{f_{EG}}$  mit 0,75 einen vergleichsweise hohen Wert an, was auf eine schlechtere Endgruppenmodifizierung hindeutet. Wesentlich bessere Ergebnisse konnten bei einer Reaktionszeit von 30 min erzielt werden (**10d**). Generell sprechen die in *Tabelle 4.1* aufgeführten Werte für die Durchführung der SPC bei einer Temperatur von 80 °C, da bessere Ausbeuten sowie höhere Molekulargewichte erreicht wurden. Eine Zersetzung der Alkoxyamingruppen konnte bei keiner der durchgeführten Reaktionen beobachtet werden, da für gewöhnlich die Spaltung der C-ON-Bindung erst bei Temperaturen größer 80 °C eintritt.<sup>53</sup>

Durch die Verwendung der beiden unterschiedlichen Diboronsäureestermomere (**8**) und (**9**) war es möglich, die Molekulargewichte der PPPs zu variieren. Die mittels GPC (THF/PS-Kalibrierung) ermittelten Werte lagen bei den Makroinitiatoren, die mit Monomer (**9**) gebildet wurden, zwischen 6 900 g·mol<sup>-1</sup> und 9 200 g·mol<sup>-1</sup> (**10g** – **10m**), während die der, ausgehend von Monomer (**8**), kleinere Werte von 4 600 g·mol<sup>-1</sup> bis 5 500 g·mol<sup>-1</sup> (**10a** – **10f**) annahmen. Weniger ausgeprägt ist der Unterschied zwischen den korrigierten Molekulargewichten, die mittels NMR-Spektroskopie bestimmt wurden. Ausgehend von Monomer (**8**) betrugen diese zwischen 1 900 g·mol<sup>-1</sup> und 2 900 g·mol<sup>-1</sup> sowie zwischen 2 300 g·mol<sup>-1</sup> und 3 700 g·mol<sup>-1</sup> für die PPPs ausgehend von Monomer (**9**). Die Betrachtung der Polymerisationsgrade zeigt weiterhin, dass diese unabhängig vom eingesetzten Monomer relativ konstant blieben. Da jedoch jede Wiederholungseinheit, die durch Verwendung von Monomer (**9**) gebildet wird, eine zusätzliche Phenyleneinheit aufweist, wurden folglich höhere Molekulargewichte erhalten.

Im Vergleich zu den Molekulargewichten, die mittels GPC-Messungen bestimmt wurden, sind diese im Mittel um den Faktor 2,4 kleiner. Unter Berücksichtigung der zuvor getroffenen Betrachtungen, zur Ermittlung von Molekulargewichten kettensteifer Polymere mittels GPC, entspricht dies den erwartet überschätzten Werten.

Neben dem Molekulargewicht gibt die GPC zudem Aufschluss über die Breite der Molekulargewichtsverteilung, die durch die Polydispersität (PD) quantifiziert wird. Die Werte, der in dieser Arbeit dargestellten PPPs, lagen hierbei zwischen 1,7 und 2,7 und befinden sich im üblichen Bereich für die SUZUKI-Polykondensationsreaktion.<sup>133</sup> Diese, im Vergleich zu kontrollierten oder lebenden Polymerisationen, relativ breiten Verteilungen beruhen auf dem Stufenwachstumsmechanismus der SPC. So befinden sich zu jedem Zeitpunkt Mono-, Di-, Oligo- und Polymere in der Reaktionsmischung, die sich auch in den multimodalen Molekulargewichtsverteilungen widerspiegeln (Abbildung 4.2).

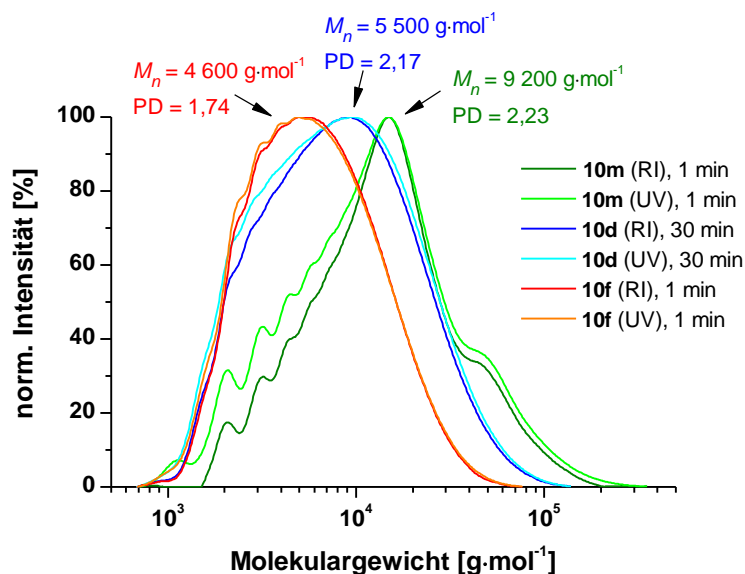


Abbildung 4.2: Molekulargewichtsverteilungen ausgewählter Makroinitiatoren, die mittels Mikrowellen-unterstützter SPC (bei  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) synthetisiert wurden. (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion).

Die Charakterisierung mittels GPC und NMR offenbarte die erfolgreiche Bildung kettensteifer Makroinitiatoren, durch die Verwendung des Katalysatorsystems basierend auf  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , mit Polymerisationsgraden zwischen fünf und acht (NMR). Dies entspricht im Mittel etwa 10 bis 24 aufeinanderfolgenden Phenyleneinheiten. Eine Bildung höhermolekularer PPPs gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, da dies generell durch die Art des Ansatzes verwehrt wird. Erklären lässt sich dies anhand der elektronischen Unterschiede zwischen dem Abbruchreagenz (**5**) und dem konkurrierenden Monomer (**7**). So ist aus niedermolekularen Kreuzkupplungen mittels der SCC bekannt, dass Arylhalogenide

mit elektronenschiebenden Substituenten, bezüglich des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der oxidativen Oxidation, weniger reaktiv sind.<sup>130</sup> Folglich sollte bei der durchgeführten Polykondensationsreaktion das monobromierte Alkoxyamin, im Vergleich zu dem, infolge der beiden Alkoxygruppen, weitaus elektronenreicheren Dibrommonomer deutlich bevorzugt sein. Trotz des stöchiometrischen Unterschusses sollte dies somit zu einer raschen sowie effizienten Terminierung der Ketten führen, wodurch der Zugang zu hohen Polymerisationsgraden intrinsisch ausgeschlossen wird.

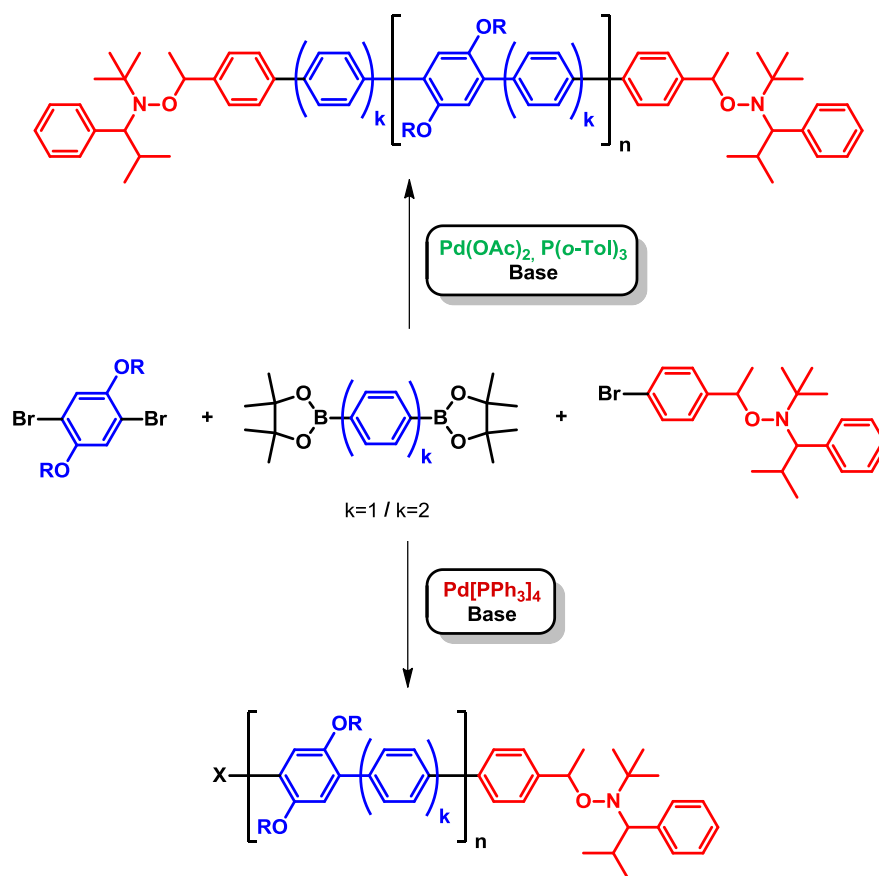
Auch eine spätere Zugabe des Terminierungsreagenzes sowie frischen Katalysators nach einer Reaktionszeit von 15 min erbrachte keine merkliche Erhöhung der Molekulargewichte. Erfolgte der Zusatz zu noch späteren Zeitpunkten war ein Nachweis der Alkoxyaminfunktion nicht mehr möglich, so dass dieser Ansatzpunkt nicht weiter verfolgt wurde. Einen Eindruck über das Potential der SPC, bezüglich der Synthese hochmolekularer PPPs gibt Ansatz **10n**, der in Abwesenheit des Abbruchreagenzes durchgeführt wurde. Innerhalb einer Minute wurden deutlich erhöhte Molekulargewichte erhalten, die jedoch mit einer wesentlich verbreiterten, bimodalen Molekulargewichtsverteilung einhergingen (PD = 4,3).

#### 4.3.2 Ansätze mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

Die Proben **10p** bis **10v** wurden durch die Verwendung des Katalysatorprecursors  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  erhalten wurden, sind diverse Unterschiede erkennbar (Tabelle 4.1). So sind, abgesehen von Probe **10v**, die mittels NMR bestimmten Molekulargewichte stets größer, als die der mittels GPC ermittelten. Dieser Widerspruch zu den zuvor getroffenen Annahmen erklärt sich anhand der Bestimmungsart. So beruht diese auf der Bildung der Verhältnisse zwischen Polymer und Endgruppe, so dass ausschließlich Alkoxyamin-terminierte PPPs berücksichtigt werden. Da jedoch der Einsatz von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  zu einer nicht unwesentlichen Bildung unfunktionalisierter PPPs führt (Abschnitt 4.3.3), kommt es zu einer Überschätzung der Molekulargewichte. Die Betrachtung dieser Werte sollte daher mit äußerster Vorsicht geschehen. Vielmehr sollten für einen relativen Vergleich die durch GPC-Messungen erhaltenen Polymerisationsgrade herangezogen werden. Um dennoch einen Eindruck der Molekulargewichte zu bekommen, sollten gemäß den Untersuchungen von KÖHLER,<sup>240</sup> eine Halbierung der mittels GPC bestimmten Werte erfolgen, um den Fehler der Kalibrierung zu minimieren.

Der Vergleich zwischen den beiden verwendeten Precursoren zeigt, dass durch die Verwendung von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  merklich geringere Molekulargewichte erhalten wurden. Diese nehmen im Mittel weniger als halb so große Werte an. Auch die Ausbeuten liegen deutlich unterhalb der Makroinitiatoren, die mittels  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  synthetisiert wurden.

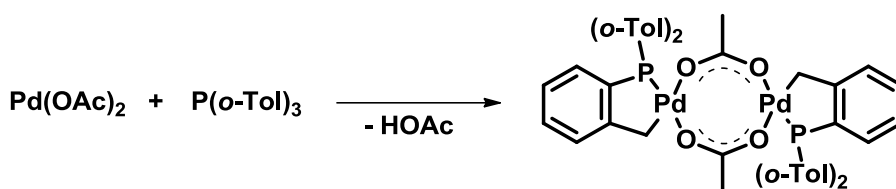
Ein weiterer Unterschied offenbart die Betrachtung der Korrekturfaktoren, die zugleich den Funktionalisierungsgrad der Makroinitiatoren widerspiegeln. So nimmt dieser, für alle PPPs die mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(o\text{-Tol})_3$  hergestellt wurden, Werte kleiner gleich 0,75 an ( $\bar{x} = 0,65$ ), was einer bevorzugten Bildung von bis-Alkoxyamin-terminierten Produkten entspricht. Im Gegensatz hierzu sind die Werte für  $\overline{f_{EG}}$  der Proben, die mit  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  synthetisiert wurden alle größer 0,75 ( $\bar{x} = 0,84$ ), so dass diese im Wesentlichen mono-funktionalisiert sind (Schema 4.11).



Schema 4.11: In Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysatorsystem wurden bevorzugt bis- bzw. mono-Alkoxyamin-terminierte PPPs gebildet.

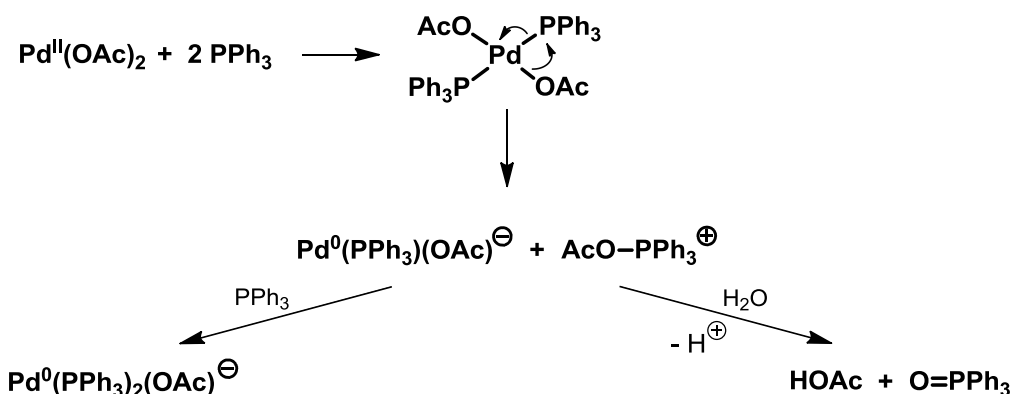
Der Unterschied zwischen den beiden verwendeten Systemen besteht, neben deren Bildung, in der Struktur der Liganden. Eine Erklärung des beobachteten Verhaltens jedoch alleine auf den größeren sterischen Anspruch des *o*-Tolyl-Restes zurückzuführen, ist wenig überzeugend. Vielmehr scheinen grundlegende Unterschiede zu bestehen.

Bis Mitte der 1990er Jahre wurde in Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen fast ausschließlich Triphenylphosphin als Ligand eingesetzt, obwohl bereits durch Arbeiten von HECK bekannt war, dass Komplexe mit Tri-*o*-tolylphosphin zu besseren Ergebnissen führen konnten.<sup>241</sup> Als Ursache hierfür beschrieben HERRMANN *et al.* einen thermisch-induzierten Bindungsbruch der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung des Triphenylphosphins.<sup>242</sup> Diese Zersetzung bewirkt, infolge des Mangels an Palladium-koordinierenden Liganden, einen mit der Abscheidung elementaren Palladiums einhergehenden Aktivitätsverlust. Erklärt wird dies nicht anhand sterischer, sondern vielmehr durch konstitutionelle Gründe. So führte HERRMANN diese Beobachtung auf die Bildung Acetat-verbrückter Palladazyklen zurück, die die längeren katalytischen Aktivitäten Tri-*o*-tolylphosphin-beruhender Pd-Komplexe gegenüber denen mit Triphenylphosphin-Liganden begründen (Schema 4.12).<sup>243</sup> Neben HECK-Reaktionen wurden diese effizienten sowie weniger empfindlicheren Katalysatoren, auch in SUZUKI-Kupplungsreaktionen erfolgreich angewendet.<sup>244</sup>



Schema 4.12: Bildung eines Acetat-verbrückten Palladazyklus ausgehend von Palladium(II)acetat und Tri-*o*-tolylphosphin nach HERRMANN.<sup>243</sup>

Einen ebenfalls wichtigen Beitrag zur Wahl des Precursors leisteten die zahlreichen Studien von AMATORE und JUTAND, die einen neuartigen Mechanismus der HECK-Reaktion postulierten.<sup>245</sup> Dieser beruht auf der Bildung eines anionischen Intermediats ausgehend von Palladium(II)acetat und Triarylphosphinen (Schema 4.13).



Schema 4.13: Von AMATORE und JUTAND vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der, in der oxidativen Addition vermuteten aktiven, anionischen  $\text{Pd}^0$ -Spezies (unten links).<sup>246</sup>

In ihren Untersuchungen stellten sie fest, dass die Precursor-Art des Palladium(0)-Komplexes den Teilschritt der oxidativen Oxidation beeinflusst. So konnte ausschließlich eine signifikante Beschleunigung der Reaktion beobachtet werden, sofern sich das Acetat, in Form von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , bereits am Palladium befand. Ein Zusatz von Acetat-Ionen zu  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  führte hingegen zu keiner Beschleunigung. Der reaktivste Katalysatorkomplex wurde durch die Zugabe von drei Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  zu  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  erhalten. Abgesehen von der HECK-Reaktion wurden, infolge dieser Arbeiten, weitere Mechanismen Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen, wie auch für die SCC, vorgeschlagen.<sup>247</sup>

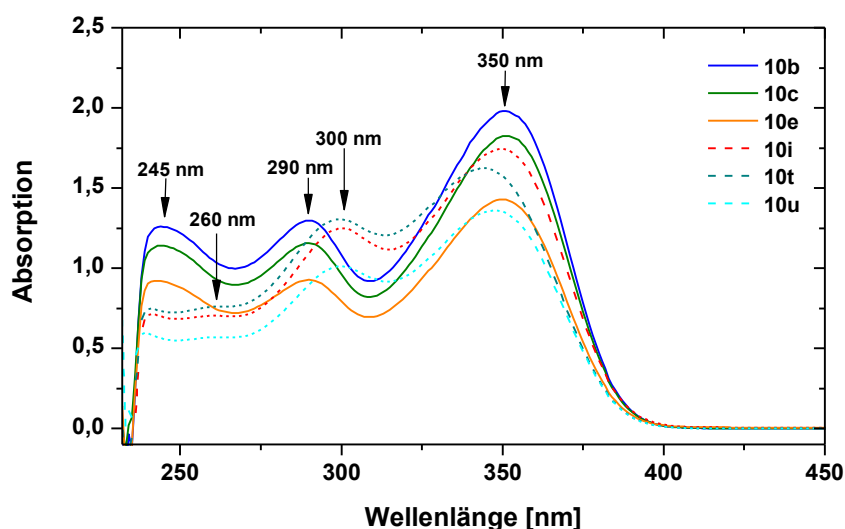
Aufgrund dieser Studien sowie den Ergebnissen von HERRMANN wird die bevorzugte bis-Alkoxyamin-Funktionalisierung der PPPs in dieser Arbeit, ebenfalls auf die Bildung eines effizienteren Katalysators, ausgehend von Palladium(II)acetat und Tri-*o*-tolylphosphin, zurückgeführt. Zudem sind Alterungsprozesse des  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  nicht auszuschließen, die die Produktbildung beeinflussen können. Gerade in Bezug auf die Synthese hochmolekularer Poly(arylen)e wird die Bedeutung frisch präparierter Katalysatoren hervorgehoben.<sup>128,129</sup>

In der Literatur finden sich einige Arbeiten zur Untersuchung des Katalysatorsystems in der SPC. Im Allgemeinen stellte sich hierbei  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  als unvorteilhaft heraus. So konnten SCHLÜTER *et al.* mit Hilfe von  $\text{Pd}[\text{P}(p\text{-Tol})_3]_3$  eine Erhöhung der Molekulargewichte im Vergleich zu  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  feststellen.<sup>248</sup> Ebenso wurde dies von MALLAVIA durch die Verwendung von  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  berichtet.<sup>249</sup> Demgegenüber scheiterten beide Systeme in Studien von GOODSON.<sup>132</sup> Als Ursache führten die Autoren die Verwendung chlorierter Lösungsmittel an, die die Bildung von Phosphonium-Salzen, infolge von Aryl-Aryl-Austauschreaktionen, unterstützen.<sup>250</sup> Weitere Untersuchungen mit einem  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ -basierten Katalysatorsystem erbrachten eine merkbare Erhöhung der Molekulargewichte von etwa  $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf über  $52\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies wurde auf eine bessere Inhibierung der genannten Nebenreaktionen, aufgrund des größeren sterischen Anspruches, zurückgeführt. Zuvor konnten ähnliche Ergebnisse im Vergleich der Liganden  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  von NOVAK festgestellt werden.<sup>251</sup> So wurde der ausschließliche Phosphin-Einbau in die PPP-Kette sowie etwa um die Hälfte geringere Molekulargewichte bei der Verwendung von Ersterem beobachtet. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse von SAKAMOTO *et al.* zur Synthese von hochmolekularen Poly(*meta*-phenylen)en beschreiben die Notwendigkeit des Zusatzes eines BUCHWALD-Liganden. Hierbei wurde ein Kettenwachstumsmechanismus, analog zu den Arbeiten von YOKOZAWA (Abschnitt 2.3.4), angenommen. Zum Nachweis wurde eine gezielte Endgruppenfunktionalisierung der Polymerketten durchgeführt, die zudem einen Einfluss der Palladium-Quelle offenbarte. So konnte durch die Verwendung

von Pd(0), in Form von Pd(dba)<sub>2</sub>, ein Erhalt des Kettenendes festgestellt werden, während Pd(II) zu einem bevorzugten Phosphin-Einbau beitrug. Die Autoren vermuten als Ursache, eine Homokupplung zwischen Phenylboronsäureestern, die eine Reduktion des Pd(II) zum aktiven Pd(0) bewirkt.<sup>252</sup>

Interessanterweise ließen sich Poly(thiophen)e auch mit einer Phosphin-freien SPC, nur durch die Verwendung von Pd(OAc)<sub>2</sub>, herstellen.<sup>253,254</sup> Die dabei erhaltenen Molekulargewichte übertrafen die der mit Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> synthetisierten. Ebenfalls wurde eine Unterdrückung von Nebenreaktionen, im Speziellen der Deboronifizierungsreaktion, als Resultat von Analysen mittels MALDI-ToF-MS, postuliert. Generell zeigt sich, dass die erhaltenen Erkenntnisse vom jeweilig untersuchten System abhängig sind und vor einer Übertragung sorgfältig überprüft werden sollten.

Nachfolgend soll die weitere Charakterisierung der synthetisierten Poly(*p*-phenylen)e beschrieben werden. *Abbildung 4.3* zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren einiger PPP-Makroinitiatoren, die durch Einsatz der beiden unterschiedlichen Diboronsäureestern gebildet wurden. Jeweils drei Absorptionsmaxima sind zu erkennen. Im Vergleich der PPPs, die ausgehend von Monomer (8) hergestellt wurden, zu denen, die ausgehend von Monomer (9) erhalten wurden, ist eine deutliche Rotverschiebung der beiden Absorptionsmaxima niedrigerer Wellenlänge zu erkennen. Dies lässt sich auf die, infolge der höheren Anzahl an Phenyleneinheiten, zunehmende Konjugation zurückführen. In *Abbildung 4.4* ist außerdem eine mit UV-Licht ( $\lambda = 365$  nm) bestrahlte Lösung der PPPs in CHCl<sub>3</sub> gezeigt. Hierbei lässt sich eine starke Fluoreszenz beobachten.



*Abbildung 4.3:* UV/Vis-Absorptionsspektren ausgewählter PPP-Makroinitiatoren, die ausgehend von Monomer (8) (durchgängige Kurve) bzw. Monomer (9) (gestrichelte Kurve) synthetisiert wurden (in CHCl<sub>3</sub>).



Abbildung 4.4: Bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) zeigen die in Chloroform gelösten PPPs eine starke Fluoreszenz.

Zudem erfolgte eine Thermoanalyse der Makroinitiatoren mittels DSC-Messungen. Hierbei wurde ebenfalls ein signifikanter Unterschied zwischen den Proben, die aus den unterschiedlichen Diboronsäureestern gebildet wurden, festgestellt. So zeigten die PPPs, ausgehend von Monomer (**8**), ein Maximum im Thermogramm, das ein Schmelzen der Probe darstellt (Abbildung 4.5). Die ermittelten Schmelztemperaturen lagen zwischen  $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $202 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Onset-Temperaturen). Demgegenüber konnten keine Phasenumwandlungen der Proben, die mit Monomer (**9**) gebildet wurden, in dem untersuchten Temperaturbereich von  $50$  bis  $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , festgestellt werden. Es wird daher angenommen, dass sich die Schmelztemperaturen dieser Proben oberhalb von  $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$  befinden, wodurch ebenfalls ein höheres Molekulargewicht der PPPs ausgehend von Monomer (**9**) bestätigt wird.

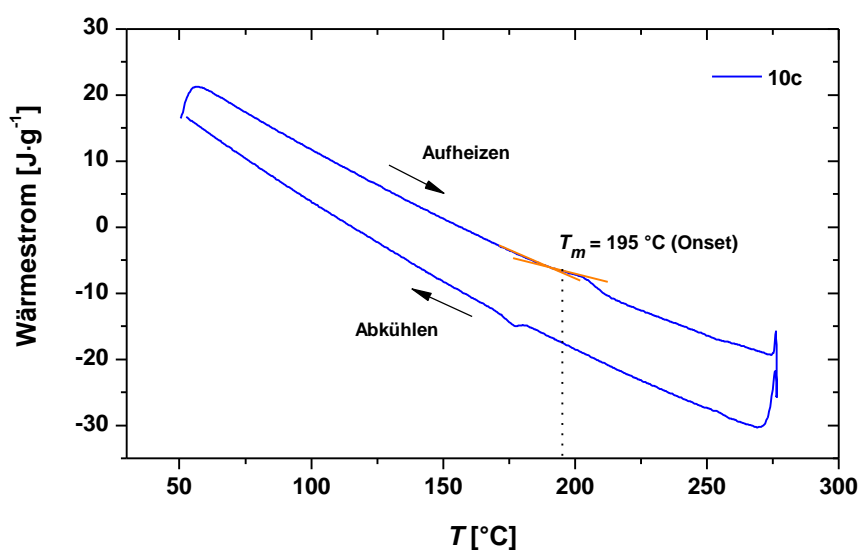
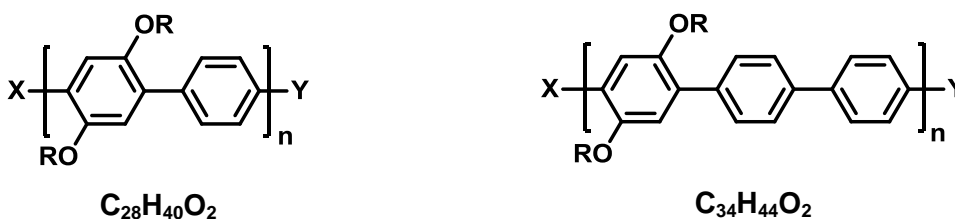


Abbildung 4.5: Das Thermogramm des PPP-Makroinitiators **10d** zeigt das Schmelzen der Probe bei einer Onset-Temperatur von  $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3.3 Endgruppenanalyse mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie

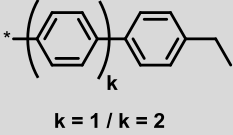
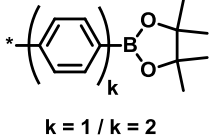
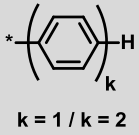
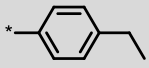
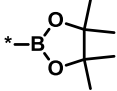
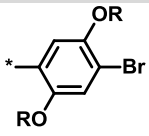
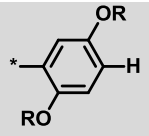
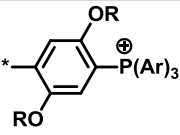
Die Endgruppenanalyse der Poly(*p*-phenylen)e, zum Nachweis der Alkoxyaminfunktion sowie zur Ermittlung des Korrekturfaktors  $\overline{f_{EG}}$ , erfolgte mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie. Als elektronenübertragende Matrix diente *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril (DCTB), das von LUFTMANN, besonders für die Untersuchung labiler Verbindungen, eingeführt wurde.<sup>255</sup> Schema 4.14 zeigt die Wiederholungseinheiten der PPPs, die monoisotope Massen von 409 g·mol<sup>-1</sup> (C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>) bzw. 485 g·mol<sup>-1</sup> (C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>) aufweisen.



Schema 4.14: Wiederholungseinheiten der, ausgehend von Monomer (8) (links) bzw. Monomer (9) (rechts), synthetisierten PPPs (mit R: 2-Ethylhexyl).

Bei der Bestimmung der Endgruppen **X** und **Y** gilt es einige Punkte zu beachten: So müssen, neben Bromid- und Boronsäureester-Resten, weitere Endgruppen in Betracht gezogen werden, die aufgrund von Nebenreaktionen der SPC auftreten können. Beispielsweise kann ein Wasserstoffatom am Kettenende vorliegen, das infolge einer Deboronifizierungsreaktion oder eines Br/H-Austausches eingebracht wurde.<sup>134,228</sup> Auch die Bildung eines Phosphonium-Salzes, als Resultat des Einbaus eines Phosphin-Liganden, wurde beschrieben. Als Ursache wurde von NOVAK ein intramolekularer Aryl-Aryl-Austausch (Br/P(Ar)<sub>3</sub>-Austausch) postuliert.<sup>250</sup> Ferner ist aus der Literatur bekannt, dass anstelle der Alkoxyamingruppe ein *p*-Ethylphenyl-Rest als Endgruppe detektiert wird, da es aufgrund der Laser-Bestrahlung zu einer Fragmentierung kommt.<sup>228</sup> Generell sind Fragmentierungsreaktionen zu erwarten, da die PPPs nahe der Wellenlänge des Lasers ( $\lambda = 355$  nm) ein Absorptionsmaximum aufweisen. Ist die absorbierte Energie ausreichend, kommt es infolge von Photoionisationen zur Bildung von Radikationen und somit zu Fragmentierungen der Polymere.<sup>256</sup> In Tabelle 4.2 sind die möglichen Endgruppen **X** und **Y** zusammengefasst, die infolge der zuvor beschriebenen Mechanismen auftreten können.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der möglichen PPP-Endgruppen.

Abkürzung / Summenformel	Struktur <sup>a)</sup>	Bemerkung	M [g·mol <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>
<b>Endgruppe X</b>			
<b>Ph-TIPNO</b> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> (k = 1) C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> (k = 2)		p-Ethylphenyl-Rest infolge Fragmentierung des Alkoxyamins	180 256
<b>Ph-B(OR)<sub>2</sub></b> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> BO <sub>2</sub> (k = 1) C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> BO <sub>2</sub> (k = 2)		-	202 279
<b>Ph-H</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (k = 1) C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (k = 2)		Phenyl- bzw. Biphenyl- Rest infolge Deboronifizierung des Boronsäureesters	77 153
<b>Br</b>	*-Br	-	79
<b>H</b>	*-H	Br/H-Austausch	1
<b>P(Ar)<sub>3</sub><sup>+</sup></b> C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> P (mit P(o-Tol) <sub>3</sub> ) C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P (mit PPh <sub>3</sub> )	*-P <sup>⊕</sup> (Ar) <sub>3</sub>	Br/P(Ar) <sub>3</sub> -Austausch	304 262
<b>Endgruppe Y</b>			
<b>TIPNO</b> C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>		p-Ethylphenyl-Rest infolge Fragmentierung des Alkoxyamins	104
<b>B(OR)<sub>2</sub></b> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BO <sub>2</sub>		-	127
<b>H</b>	*-H	Deboronifizierung des Boronsäureesters	1
<b>E-Br</b> C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> BrO <sub>2</sub>		-	411
<b>E-H</b> C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub>		Br/H-Austausch	333
<b>E-P(Ar)<sub>3</sub><sup>+</sup></b> C <sub>43</sub> H <sub>57</sub> PO <sub>2</sub> (mit P(o-Tol) <sub>3</sub> ) C <sub>40</sub> H <sub>51</sub> PO <sub>2</sub> (mit PPh <sub>3</sub> )		Br/P(Ar) <sub>3</sub> -Austausch	636 594

<sup>a)</sup> mit R: 2-Ethylhexyl, <sup>b)</sup> monoisotop.

Um die Endgruppen aus den Massenspektren zu ermitteln, wird das Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m/z$  der jeweiligen Peaks einer Verteilung durch das Molekulargewicht der entsprechenden Wiederholungseinheit dividiert. In dem Dezimalteil der erhaltenen Polymerisationsgrade ist das Molekulargewicht beider Endgruppen enthalten, das durch Multiplikation mit dem der Wiederholungseinheit berechnet wird. Durch die Auftragung dieser Molekulargewichte über den Polymerisationsgrad  $P_n$  sowie der Extrapolation auf einen Polymerisationsgrad von  $P_n = 0$  ergibt sich das mittlere Molekulargewicht der beiden Endgruppen **X** und **Y**. Ergänzend erfolgte die Auswertung der Massenspektren mittels der Software „Polymerix“ (SIERRA ANALYTICS).

Insgesamt ließen sich auf diese Weise mehrere Verteilungen verschiedenen Endgruppenkombinationen zuordnen. Im Wesentlichen handelte es sich hierbei um PPPs, die *p*-Ethylphenyl-Reste enthielten und somit Alkoxyamin-terminiert waren. Zudem konnten wenig intensive Nebenverteilungen, als sogenannte „tote“ Ketten, die keine Alkoxyaminfunktion aufwiesen und daher nicht als Makroinitiatoren dienen, identifiziert werden. Weitere Verteilungen, die sich keinen Endgruppenmodifikationen zuordnen ließen, wurden ebenfalls beobachtet. Das Auftreten dieser Signale geringer Intensität wurde in der Literatur beschrieben<sup>228</sup> und lässt sich auf die anfangs erläuterten Fragmentierungsreaktionen zurückführen. Eine Zusammenstellung der identifizierten Endgruppenkombinationen findet sich in *Tabelle 4.3*. Hierbei wurden die Verteilungen unfunktionalisierter Ketten einheitlich mit **6** bezeichnet.

*Tabelle 4.3: Zuordnung der identifizierten Endgruppenkombinationen.*

#	Endgruppe		#	Endgruppe	
	X	Y		X	Y
<b>1</b>	Ph-TIPNO	TIPNO	<b>6</b>	Br	E-Br
<b>2</b>	Ph-TIPNO Br	E-Br TIPNO		Br P(Ar) <sub>3</sub>	E-P(Ar) <sub>3</sub> <sup>+</sup> E-Br
<b>3</b>	Ph-TIPNO H	E-H TIPNO		H Ph-B(OR) <sub>2</sub>	B(OR) <sub>2</sub> E-H
<b>4</b>	Ph-TIPNO Ph-B(OR) <sub>2</sub>	B(OR) <sub>2</sub> TIPNO		H	E-H
<b>5</b>	Ph-TIPNO P(Ar) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	E-P(Ar) <sub>3</sub> <sup>+</sup> TIPNO			

Abbildung 4.6 zeigt eine Auswahl der MALDI-ToF-Massenspektren der Proben, die mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  synthetisiert wurden. Die Hauptverteilung **1** in jedem Spektrum wurde bis-Alkoxyamin-terminierten EHPPPs zugeordnet. Ebenfalls konnten mono-Alkoxyamin-funktionalisierte PPPs, in denen die andere Endgruppe entweder Bromid **2** oder Wasserstoff **3** darstellte, als Nebenverteilungen ermittelt werden. Des Weiteren ließen sich „tote“ Ketten identifizieren, deren Verteilungen aufgrund der geringen Intensitäten in den Spektren nicht gekennzeichnet wurden.

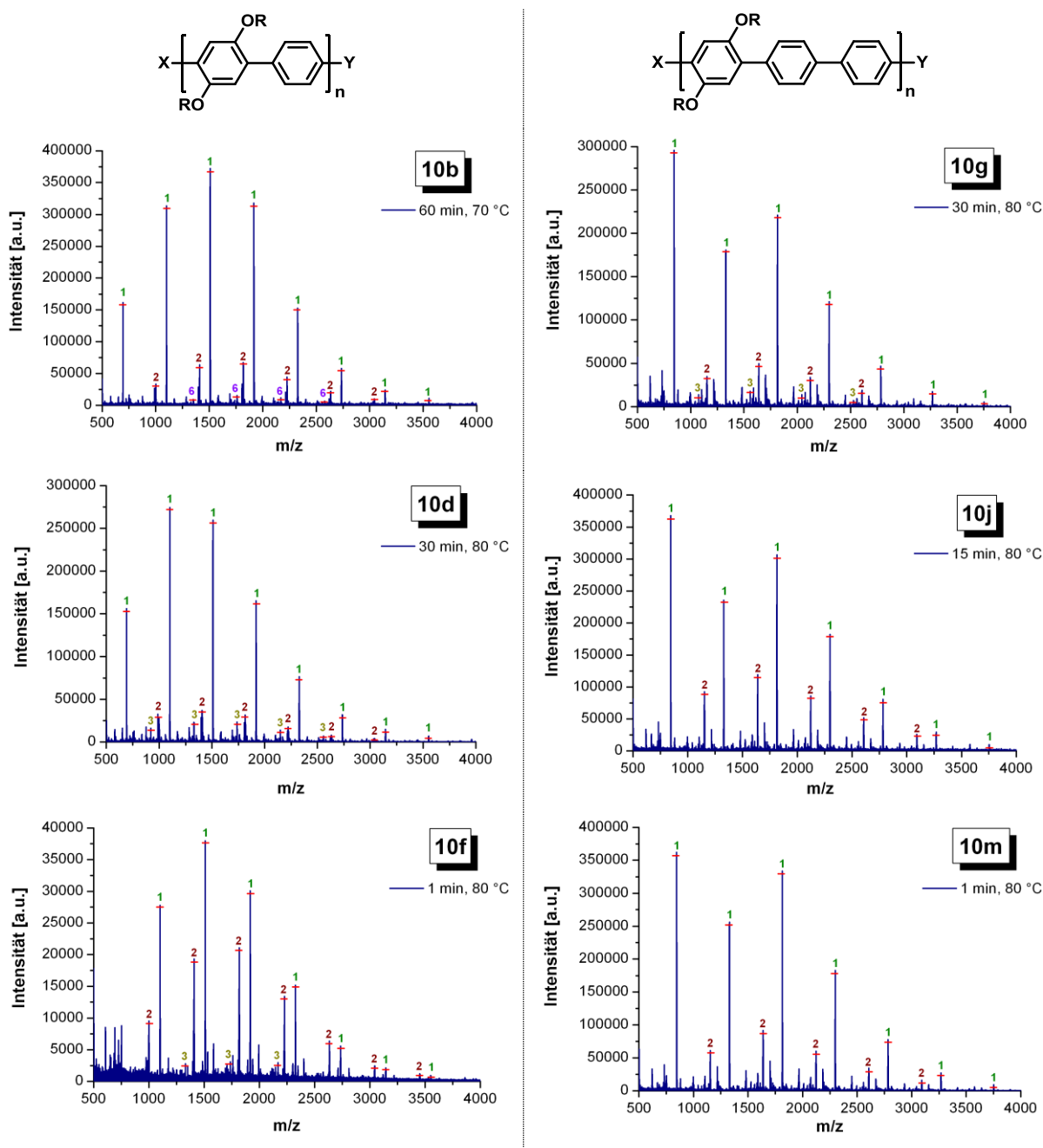


Abbildung 4.6: MALDI-ToF-Massenspektren der mittels SPC, unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , synthetisierten PPPs (Matrix: DCTB).

Ein Vergleich der Spektren zeigt weiterhin, dass eine Verkürzung der Reaktionszeiten auf 1 min mit einer Zunahme an mono-Alkoxyamin-funktionalisierten PPPs sowie dem vermehrten Auftreten weiterer Verteilungen einhergeht. Dies ist bei den Proben, die mit Monomer (**8**) gebildet wurden, besonders ausgeprägt (**10f**). Quantifizieren lässt sich dies anhand des Korrekturfaktors  $\overline{f_{EG}}$ , der von 0,63 (**10d**) auf 0,75 (**10f**) ansteigt und somit in etwa einem äquimolaren Verhältnis aus mono- und bis-Alkoxyamin-terminierten PPPs entspricht. Für die aus den NMR-Spektren ermittelten Molekulargewichte sollte jedoch das gehäufte Auftreten „toter“ Ketten berücksichtigt werden, da diese ansonsten zu einer Verfälschung der Werte führen.

Die Proben, die mittels der SPC unter Verwendung von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  synthetisiert wurden, weisen als Hauptverteilung **2** mono-Alkoxyamin-funktionalisierte Poly(*p*-phenylene) auf. Als Nebenverteilungen konnten sowohl bis- (Verteilung **1**) als auch weitere mono-Alkoxyamin-terminierte Polymere (Verteilungen **4** und **5**) identifiziert werden. Zusätzlich ließen sich zu einem nicht unwesentlichen Anteil unfunktionalisierte PPPs (Verteilung **6**) zuordnen (Abbildung 4.7). Da diese, im Vergleich zu den anderen Verteilungen, zu höheren Molekulargewichten verschoben sind, erklären sich die überschätzten Molekulargewichte der Makroinitiatoren, die aus den NMR-Spektren ermittelt wurden.

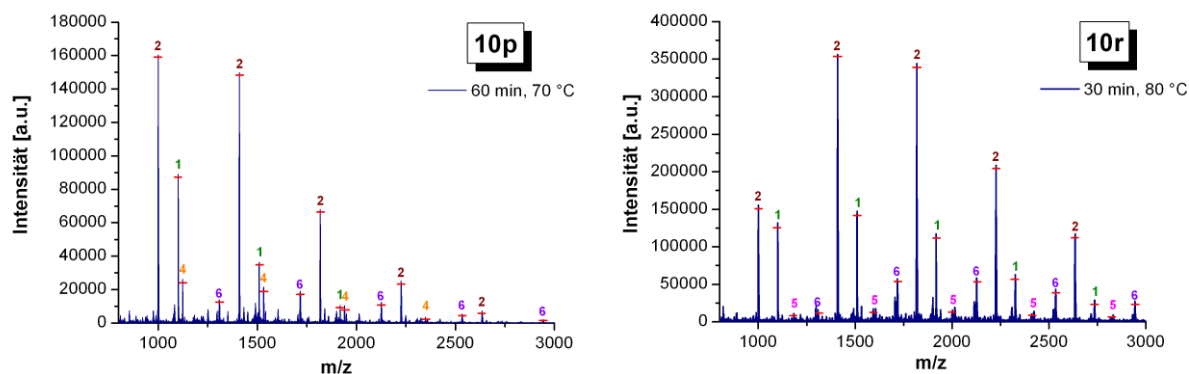


Abbildung 4.7: Massenspektren der Poly(*p*-phenylene)s, die durch Verwendung von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  hergestellt wurden. Als Hauptverteilung **2** ließen sich mono-Alkoxyamin-funktionalisierte PPPs identifizieren (Matrix: DCTB).

Eine Erklärung der bevorzugten bis-Alkoxyamin-Terminierung, durch die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt 4.3.2 diskutiert und wird auf die Bildung eines effizienteren Katalysators zurückgeführt. Folglich lassen sich, durch die geeignete Wahl des Katalysatorprecursors in der SPC, bevorzugt bis- bzw. mono-funktionalisierte Makroinitiatoren erhalten, die zur Synthese von ABA-Triblock- bzw. AB-Diblockcopolymeren eingesetzt werden können.

## 4.4 Smarte Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten

Zum Aufbau der Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere mit Temperatur- bzw. pH-sensitiven Segmenten wurden die synthetisierten Makroinitiatoren zur NMRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) sowie von 2-Vinylpyridin (2VP) eingesetzt. Zunächst galt es jedoch die Homopolymerisationen der Monomere, hinsichtlich der Charakteristika einer kontrolliert radikalischen Polymerisation, zu untersuchen. Diesbezüglich wurde sich des Alkoxyamins (**5**), als unimolekularer NMRP-Initiator, bedient.

### 4.4.1 NMRP von *N*-Isopropylacrylamid

Poly(*N*-isopropylacrylamid) zählt zu den am besten untersuchten Stimuli-sensitiven Polymeren, das in zahlreichen Temperatur-geregelten Systemen verwendet wurde.<sup>146-157</sup> Um den jeweiligen Anforderungen gerecht werden zu können, ist eine maßgeschneiderte Synthese von PNIPAAm mit definierten Kettenlängen sowie engen Molekulargewichtsverteilungen essentiell. Diesbezüglich werden seit geraumer Zeit insbesondere die kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken eingesetzt. Neben der ATRP<sup>257</sup> und der RAFT Polymerisation,<sup>258</sup> sind auch einige Beispiele für die NMRP von NIPAAm bekannt.<sup>259-262</sup>

In Analogie zur Literatur wurde die NMRP in DMF bei 135 °C durchgeführt.<sup>75</sup> Zudem wurde freies Nitroxid als Additiv hinzugegeben, um einen kontrollierten Prozess zu ermöglichen.<sup>55</sup> Die Ergebnisse der Reaktionskinetik sind in *Abbildung 4.8* gezeigt.

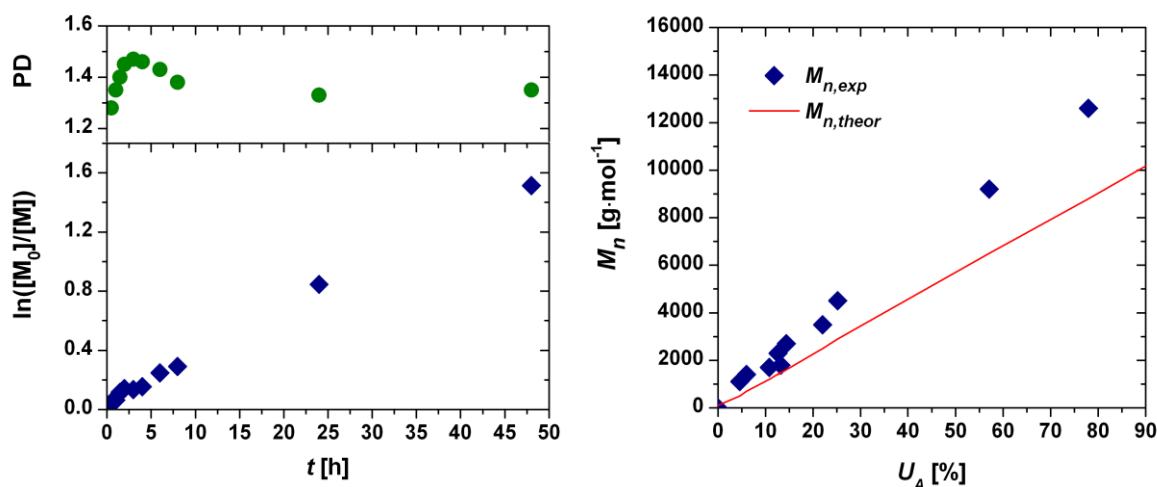
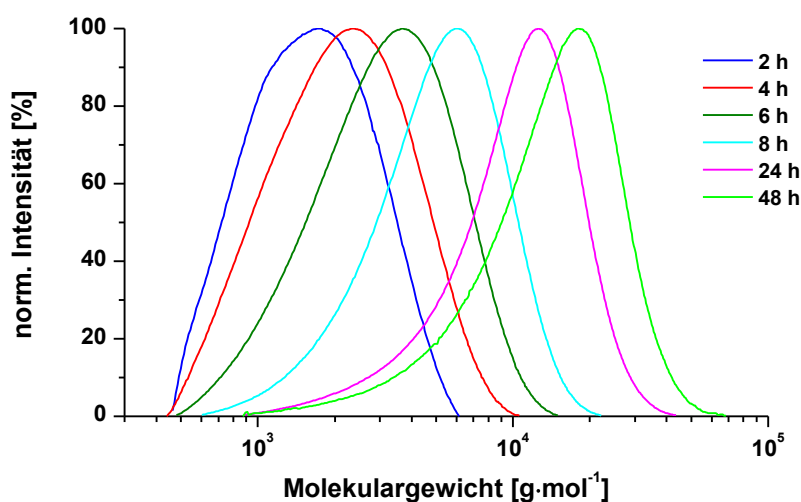


Abbildung 4.8: NMRP von NIPAAm bei 135 °C mit einem [Initiator]:[Monomer]-Verhältnis von 1:100. Auftragung von  $\ln([M]_0/[M])$  sowie der Polydispersität PD gegen die Reaktionszeit  $t$  (links). Entwicklung des Molekulargewichts  $M_n$  mit dem Monomerumsatz  $U_A$  (rechts).

Der lineare Anstieg der logarithmierten Monomerkonzentration mit der Reaktionszeit deutet auf eine Kinetik erster Ordnung und somit auf einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation hin. Zudem nehmen die mittels GPC-Messungen bestimmten Molekulargewichte ebenfalls linear mit dem Umsatz zu. Jedoch liegen diese stets oberhalb der theoretischen Werte, was auf eine geringe Initiatoreffizienz schließen lässt. Die Polydispersität fällt, nach dem Durchlaufen eines Maximums, auf Werte von etwa 1,3 ab. In *Abbildung 4.9* sind die Molekulargewichtsverteilungen, der nach unterschiedlichen Reaktionszeiten genommenen Proben, dargestellt. Hierbei ist eine deutliche Verschiebung zu höheren Molekulargewichten zu beobachten.



*Abbildung 4.9: Reaktionskinetik der Polymerisation von NIPAAm mittels NMRP (GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/RI-Detektion).*

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch ein Auslaufen der Verteilungen zu niedrigeren Molekulargewichten mit zunehmender Reaktionszeit. Dies kann das Resultat einer kontinuierlichen Entstehung neuer Radikale, infolge einer thermischen Initiierung, sein.<sup>263</sup> Daher wurden verschiedene Testansätze ohne Initiator durchgeführt. Hierbei konnte die spontan initiierte Polymerisation von NIPAAm mit Umsätzen zwischen 7 % und 16 % nach einer Reaktionszeit von 48 h ermittelt werden. Eine Erhöhung der Konzentration des freien Nitroxids führte nur zu marginal niedrigeren Umsätzen, während eine Absenkung der Reaktionstemperatur um 10 °C die Umsätze etwa um die Hälfte minderte. Da jedoch die NMRP von NIPAAm bei 125 °C deutlich verlangsamt ist, und somit auch die Umsätze geringer sind, wurde die Reaktionstemperatur von 135 °C beibehalten.

Auch Übertragungen zum Lösungsmittel können zu Terminierungen wachsender Ketten führen und gleichzeitig neue Ketten initiieren. ZETTERLUND *et al.* untersuchten derartige

Übertragungsreaktionen in der NMRP von NIPAAm in DMF und stellten dabei einen Einfluss sowohl auf das Molekulargewicht, als auch die Breite der Molekulargewichtsverteilung fest. Dies wurde im Wesentlichen auf die notwendigen hohen Reaktionstemperaturen zurückgeführt.<sup>264</sup> Um das Ausmaß der thermischen Initiierung sowie von Übertragungsreaktionen darzustellen, wurde die Zahl der zusätzlich gebildeten Ketten mit Hilfe von Gleichung 4.3 ermittelt.

$$\text{zus. Ketten} = \frac{M_{n,exp}}{M_{n,theor}} - 1 \quad (4.3)$$

Für die durchgeführte NMRP zeigte sich, dass gerade zu Beginn der Reaktion eine vermehrte Bildung zusätzlicher Ketten eintrat. Diese nahmen, gemäß den Betrachtungen zum *Persistent Radical Effect* (Abschnitt 2.1.2), mit voranschreitender Reaktionszeit ab (Abbildung 4.10). Jedoch wurde stets eine nicht unwesentliche Zahl neuer Ketten beobachtet, was auf einen signifikanten Anteil thermisch bzw. durch Übertragungen initiiert Ketten hindeutet. Dies gilt es bei der Synthese der Blockcopolymeren zu beachten.

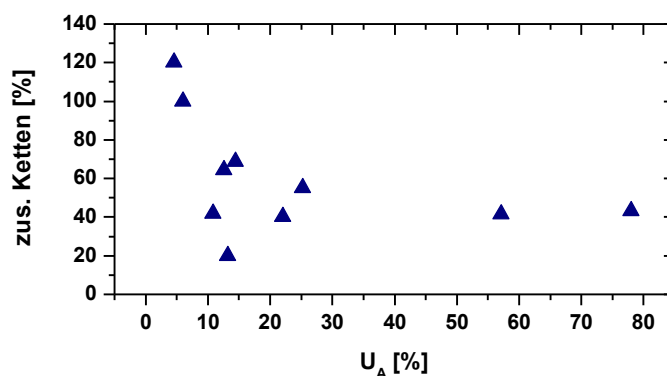


Abbildung 4.10: Zusätzlich gebildete Ketten bei der NMRP von NIPAAm.

Neben DMF wurde zusätzlich Xylol als Lösungsmittel in der NMRP eingesetzt, da dieses eine bessere Löslichkeit der PPP-Makroinitiatoren bietet und somit eine homogenere Reaktionsmischung ermöglicht. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der Homopolymerisation von NIPAAm, durch die Verwendung der beiden Lösungsmittel, aufgeführt. Es zeigt sich, dass in DMF engere Molekulargewichtsverteilungen erhalten wurden, während mit Xylol eine bessere Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentell bestimmten Molekulargewichten besteht. Generell kann in beiden Fällen nur von einer geringen Kontrolle der Polymerisation gesprochen werden. Dieses, als Pseudo-kontrolliert bezeichnetes, Verhalten wurde in der Literatur beschrieben.<sup>265</sup>

Tabelle 4.4: Vergleich der Homopolymerisationen von NIPAAm mittels NMRP in DMF und Xylol.

#	LM	$M_{n,theor}^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,exp}^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PD
A1	DMF	8 900	12 600	1,35
A2	Xylol	10 500	10 600	1,64

<sup>a)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: DMAc, PMMA-Kalibrierung/RI-Detektion.

Reaktionsbedingungen:  $T = 135\text{ °C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ,  $[I]:[M] = 1:100$ .

#### 4.4.2 NMRP von 2-Vinylpyridin

Im Unterschied zu NIPAAm erfolgte die Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Substanz. Neben des obligatorischen Initiators (**5**) wurde zudem Acetanhydrid als Additiv hinzugefügt. Dieses bewirkt eine Reaktionsbeschleunigung, dessen Ursachen bereits in *Abschnitt 2.1.5* erläutert wurden. In Studien zur Synthese von P2VP-Makroinitiatoren mittels der NMRP wurden drei unterschiedliche Reaktionstemperaturen untersucht.<sup>75</sup> Hierbei stellte sich heraus, dass bei einer Temperatur von 110 °C die besten Ergebnisse erhalten wurden, so dass diese Reaktionsbedingungen übernommen wurden. In *Abbildung 4.11* sind die Ergebnisse der Reaktionskinetik aufgeführt.

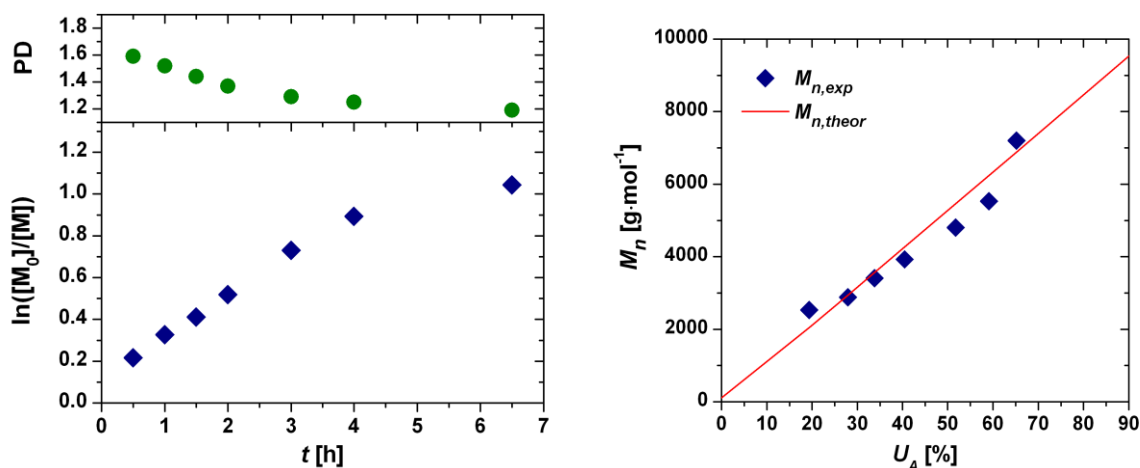


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der logarithmierten Monomerkonzentration  $\ln([M]_0/[M])$  und der Polydispersität von der Reaktionszeit  $t$  (links). Entwicklung des experimentell bestimmten Molekulargewichts mit dem Umsatz (rechts). [Monomer]:[Initiator]-Verhältnis von 100:1.

Es zeigt sich eine Kinetik erster Ordnung mit einhergehender Abnahme der Polydispersität ( $PD = 1,19$ ). Erst bei Monomerumsätzen größer 60 % ( $t \geq 4\text{ h}$ ) ist ein Abweichen vom linearen Verhalten zu beobachten. Dies hängt mit zunehmenden Abbruchreaktionen zusammen. Auch die Auftragung des experimentell bestimmten Molekulargewichts über

den Umsatz stellt einen linearen Verlauf mit guter Übereinstimmung zu den theoretischen Werten dar. Eine Verschiebung zu größeren Molekulargewichten sowie enger werdende Molekulargewichtsverteilung mit der Reaktionszeit weisen ebenfalls auf einen kontrollierten Verlauf der NMRP hin (Abbildung 4.12).

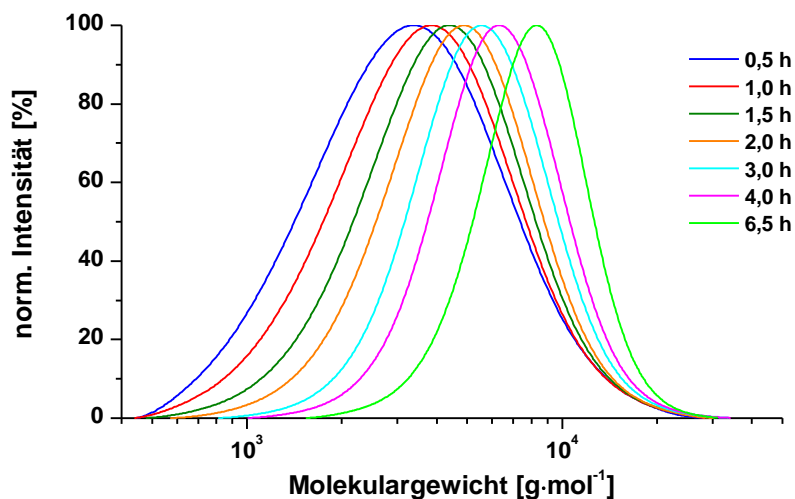


Abbildung 4.12: Reaktionskinetik der Polymerisation von 2VP mittels NMRP (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion).

Des Weiteren wurde die Zahl der zusätzlichen Ketten betrachtet, die rasch konstante Werte annimmt (Abbildung 4.13). Die theoretisch ermittelten Molekulargewichte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen und weisen auf eine hohe Initiatoreffizienz hin. Im Allgemeinen weist die NMRP von 2VP einen kontrollierten Verlauf, der die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Charakteristika erfüllt.

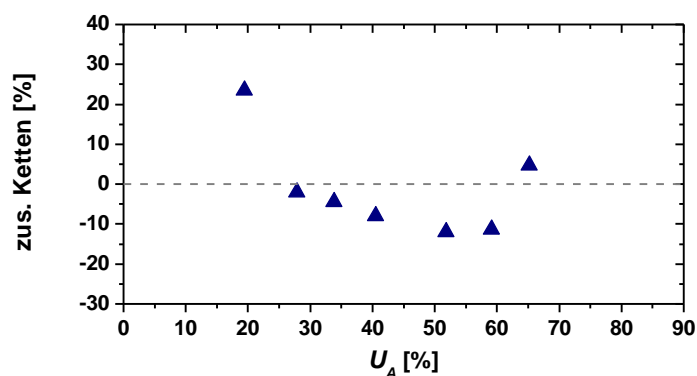
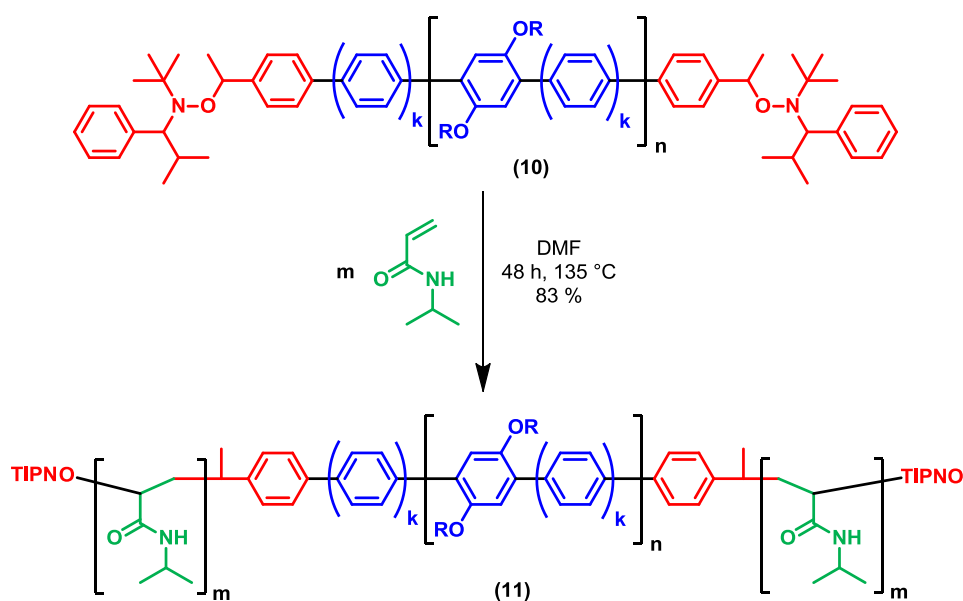


Abbildung 4.13: Auftragung der zusätzlichen Ketten gegen den Umsatz bei der NMRP von 2VP.

### 4.4.3 Thermosensitive Blockcopolymere

Mit den Kenntnissen zur NMRP von NIPAAm wurden schließlich die kettensteifen Makroinitiatoren zu den gewünschten thermosensitiven Blockcopolymeren umgesetzt. Da durch die Verwendung des Katalysatorsystems basierend auf  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  bevorzugt bis-Alkoxyamin-funktionalisierte PPPs erhalten wurden, zeigt *Schema 4.15* die Synthese von Triblockcopolymeren. Es ist jedoch zu beachten, dass ebenfalls, wenn auch in untergeordnetem Maße, Diblockcopolymere gebildet wurden.



*Schema 4.15: Darstellung der Temperatur-sensitiven Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten mittels der NMRP (R: 2-Ethylhexyl).*

Zur Darstellung der Blockcopolymere wurden Makroinitiator und Monomer in eine Stickstoffvorlage eingewogen. Es folgte die Zugabe des Lösungsmittels und Additivs (TIPNO) sowie das Entgasen der Reaktionsmischung, bevor die Polymerisation, im auf 135 °C vorgeheizten Ölbad, gestartet wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit (üblicherweise 48 h) wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in THF gelöst und zur Isolation des Polymers in einem Überschuss kalten Diethylether gefällt. Zur weiteren Reinigung wurde die Prozedur wiederholt, und das in THF gelöste Polymer schließlich in *n*-Hexan gefällt. Die farblosen bis leicht gräulichen Proben wurden im Vakuum getrocknet und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie untersucht. Die durchgeführten Ansätze finden sich in *Tabelle 4.5*, deren Ergebnisse nachfolgend diskutiert werden sollen.

Tabelle 4.5: Überblick der synthetisierten Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten.

Probe	Makroinitiator		NIPAAm		LM	$V_{LM}$ [ml]	Ausbeute	
	#	$m$ [mg]	$n$ [mmol]	$m$ [g]			$m$ [g]	$\eta$ [%]
11a-1	10a	100	5	0,57	DMF	1,3	0,36	64
11a-2		100	10	1,13	DMF	2,5	0,52	46
11a-3		100	18	2,04	DMF	4,5	0,95	47
11b-1	10b	30	12	1,36	Xylol	3,0	0,90	66
11b-2		50	12	1,36	Xylol	3,0	0,99	73
11b-3 <sup>a)</sup>		100	12	1,36	Xylol	3,0	1,00	74
11b-4		100	12	1,36	Xylol	3,0	0,96	71
11c-1	10c	100	10	1,13	DMF	2,5	0,70	62
11c-2		100	18	2,04	DMF	4,5	1,23	60
11d-1	10d	100	12	1,36	DMF	3,0	0,57	42
11d-2		100	18	2,04	DMF	4,5	0,76	37
11i-1 <sup>b)</sup>	10i	100	3	0,34	Xylol	0,8	0,26	75
11i-2		100	6	0,68	Xylol	1,5	0,40	59
11i-3		100	12	1,36	Xylol	3,0	1,12	83
11i-4		100	18	2,04	Xylol	4,5	1,69	83
11j-1	10j	30	12	1,36	Xylol	3,0	0,95	70
11j-2		50	12	1,36	Xylol	3,0	1,01	74
11j-3 <sup>a)</sup>		100	12	1,36	Xylol	3,0	0,94	69
11j-4		100	12	1,36	Xylol	3,0	1,14	84
11j-5		100	5	0,57	DMF	1,3	0,47	83
11j-6		100	10	1,13	DMF	2,5	0,66	59
11j-7		100	18	2,04	DMF	4,5	1,31	64
11p-1 <sup>c)</sup>	10p	50	6	0,68	Xylol	1,5	0,49	73
11p-2		100	12	1,36	Xylol	3,0	1,16	85
11r-1	10r	50	9	1,02	DMF	2,3	0,55	54
11r-2		100	10	1,13	DMF	2,5	0,68	60
11u-1	10u	50	9	1,02	DMF	2,3	0,64	63
11u-2		100	12	1,36	Xylol	3,0	1,12	83
11u-3		100	18	2,04	DMF	4,5	1,32	65

<sup>a)</sup>  $t = 24$  h, <sup>b)</sup>  $t = 25,3$  h, <sup>c)</sup>  $T = 125$  °C.

Zur Variation der PNIPAAm-Blocklänge wurden unterschiedliche Verhältnisse zwischen Monomer (3 mmol bis 18 mmol) und PPP-Makroinitiator (30 mg, 50 mg, 100 mg) eingesetzt. Zudem wurde eine Verkürzung der Reaktionszeit untersucht. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass die Makroinitiatoren verschiedene Molekulargewichte aufweisen und folglich die Verhältnisse von Monomer zu Initiator unterschiedlich sind. Ein direkter Vergleich von Blockcopolymeren, die mittels unterschiedlicher Initiatoren gebildet wurden, ist daher nur möglich, sofern dies in Relation zum Molekulargewicht des Makroinitiators geschieht. Des Weiteren sind folgende Punkte bei den ermittelten Molekulargewichten zu berücksichtigen: Infolge der bereits in *Abschnitt 4.3* erwähnten relativen Kalibrierung mit knäuelartigen Polymeren, sollte ebenfalls von überschätzten Molekulargewichten der Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten ausgegangen werden. Über das Ausmaß lässt sich jedoch keine Aussage treffen, da hierzu die Kenntnis über die absoluten Molekulargewichte nötig ist. Für einen Vergleich der Proben untereinander sollte dies jedoch nicht weiter stören. Ein Vergleich mit den mittels NMR-Spektroskopie erhaltenen Werten ist, aufgrund der nachfolgend diskutierten Schwierigkeiten, ebenso nicht vorbehaltlos möglich. Aufgrund der notwendigen hohen Reaktionstemperaturen bei der NMRP von NIPAAm kann es, infolge von thermischen Initiierungen bzw. Übertragungsreaktionen, zur Bildung von Homopolymeren kommen (*Abschnitt 4.4.1*). Daher sollte eine Überschätzung, der aus den NMR-Spektren bestimmten Molekulargewichte, in Betracht gezogen werden. Dies lässt sich auf die Unfähigkeit, einer Unterscheidung zwischen den Signalen von PNIPAAm-Homopolymeren und denen von Blockcopolymeren mit PNIPAAm-Segmenten, zurückführen. Die Wahrscheinlichkeit, des Auftretens von thermisch initiierten PNIPAAm-Ketten, steigt mit einem zunehmenden Monomer/Initiator-Verhältnis. Folglich sollten, bei hohen Konzentrationen des Makroinitiators in Gegenwart geringer Mengen an Monomer, diese Nebenreaktionen sowie eine Überschätzung der Molekulargewichte nur im untergeordneten Maße beobachtet werden.

Um die erfolgreiche Darstellung der Blockcopolymere nachweisen zu können sowie um etwaige vorhandene PNIPAAm-Homopolymere auszumachen, ist bei der GPC-Analyse eine Kombination von RI- und UV-Detektion notwendig. Erst das Signal des UV-Detektors, dass, infolge der gewählten Wellenlänge von 325 nm, spezifisch PPPs und PPP-haltige Polymere erfasst, ermöglicht eine exakte Interpretation der Ergebnisse. In *Abbildung 4.14* sind beispielhaft die Molekulargewichtsverteilungen des Blockcopolymers **11c-2** sowie die des eingesetzten Makroinitiators **10c** gezeigt. Die erfolgreiche Kettenverlängerung des PPP-Makroinitiators unter NMRP-Bedingungen wird durch die, zu

höheren Molekulargewichten, verschobenen Verteilungen belegt. Hierbei ist von einer hohen Umsetzung des Makroinitiators auszugehen, da weder ein zusätzlicher Peak noch eine Schulter bei niedrigen Molekulargewichten ausgemacht werden kann. Dies lässt sich auf die effiziente Synthese des Terminierungsreagenzes *pBrStTIPNO* mittels der ATRA zurückführen, in der die Bildung des Nebenprodukts 2,3-Di(*p*-bromphenyl)butan vermieden wird und folglich weniger „tote“ PPP-Ketten vorliegen (Abschnitt 4.2.1). Neben der Zunahme des Molekulargewichts, ist zudem eine Abnahme der Polydispersität, im Vergleich zum eingesetzten Makroinitiator, zu erkennen. Dies deutet auf den kontrollierten Charakter der Polymerisation hin. Jedoch handelt es sich vielmehr um einen Pseudo-kontrollierten Verlauf der Reaktion (Abschnitt 4.4.1), den ein Vergleich der nachfolgend diskutierten Proben bestätigt.

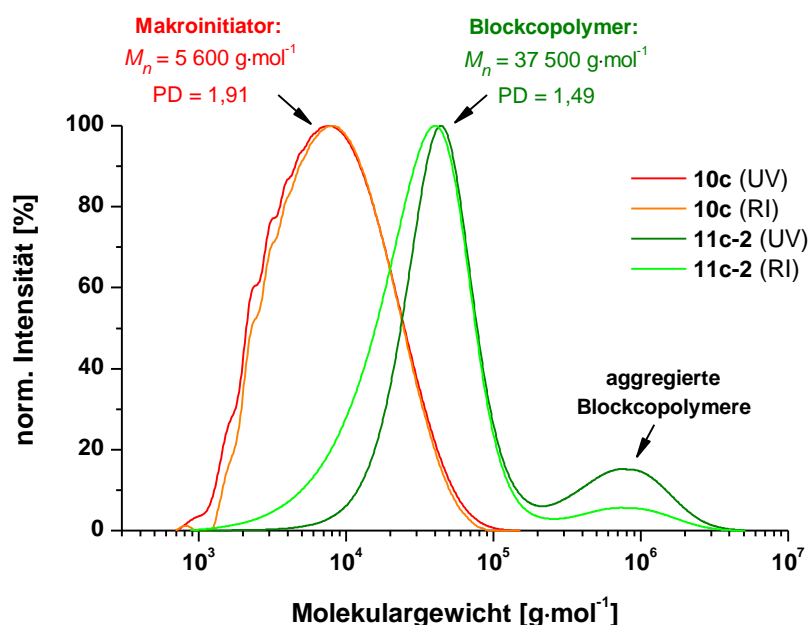


Abbildung 4.14: Molekulargewichtsverteilung des PNIPAAm-*b*-PPP-PNIPAAm-Blockcopolymers **11c-2** (GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion) sowie die des eingesetzten Makroinitiators **10c** (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion).

Die erhaltenen Verteilungen des Blockcopolymers sind bimodal. Da der Peak bei hohen Molekulargewichten ebenfalls ein UV-Signal aufweist, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Blockcopolymere handelt, die infolge der schlechten Löslichkeit in DMAc, aggregiert sind. Besonders deutlich zeigt dies ein mittels Photodiodenarray-Detektor (PDA) aufgenommenes Spektrum der Probe **11b-3**, in dem die Absorptionsmaxima des PPP-Blocks zu erkennen sind (Abbildung 4.15). Zum Nachweis der Aggregation der Blockcopolymere, wurden daher Untersuchungen mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung, sowohl in DMAc, als auch in THF, durchgeführt. Hierbei ließen sich in

DMAc größere Aggregate feststellen, während diese in THF, das ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke darstellt, nicht auftraten. Zusätzlich waren die in THF aufgenommenen Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die durch Einsatz der gleichen Makroinitiatoren mittels der NMRP von Styrol bzw. 2VP dargestellt wurden, monomodal, was ebenfalls für eine Aggregation in DMAc spricht.

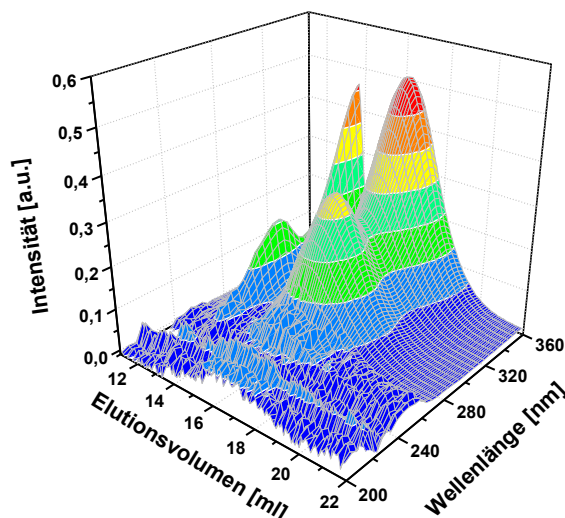
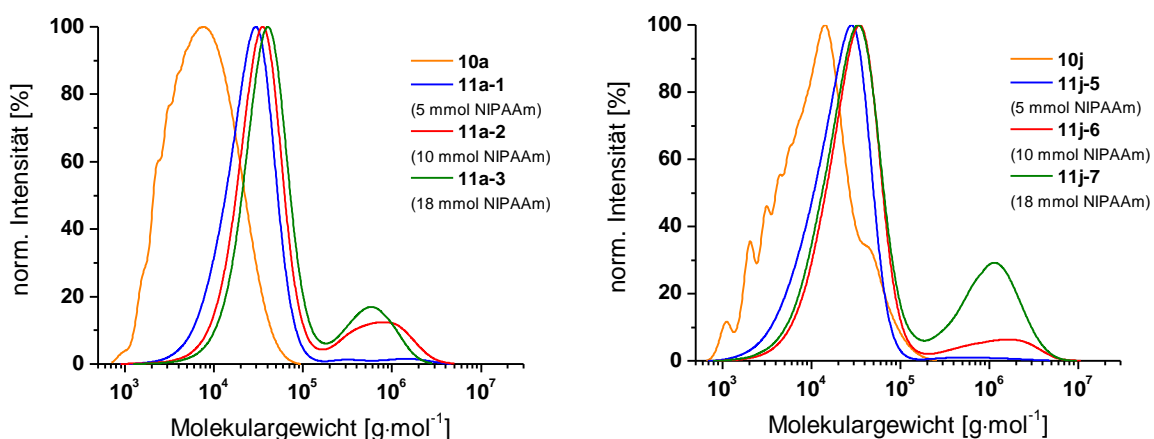


Abbildung 4.15: Das mittels PDA-Detektor aufgenommene GPC-Spektrum des Blockcopolymers **11b-3** weist ein starkes UV-Signal bei niedrigen Elutionsvolumina auf. Infolge der schlechten Löslichkeit kommt es zur Aggregation der Blockcopolymere.

Bei Betrachtung der Verteilungen fällt weiterhin das deutlich breitere Signal des RI-Detektors auf, das zudem zu niedrigeren Molekulargewichten verschoben ist. Die fehlende UV-Aktivität in diesem Bereich lässt vermuten, dass es sich hierbei um PNIPAAm-Homopolymere handelt, die als Folge der eingangs erwähnten thermisch initiierten Polymerisationen bzw. Übertragungsreaktionen gebildet wurden. Das Ausmaß dieser Nebenreaktion zeigt der unterschiedliche Verlauf, der mittels RI- und UV-Detektion ermittelten Verteilungen. Bei Probe **11c-2** ist dies besonders deutlich, da ein relativ großes Verhältnis von Initiator zu Monomer gewählt wurde. Zur Ermittlung der Molekulargewichte mittels GPC wurde daher das Signal des UV-Detektors verwendet, da dieses ausschließlich PPP-haltige Polymere detektiert. Prinzipiell sollte eine Abtrennung der Homopolymere, mittels einer Dialyse gegen Wasser, möglich sein, da die Blockcopolymere, aufgrund des unlöslichen PPP-Blocks, Mizellen bilden sollten. Da es sich bei der Mizellierung jedoch um einen dynamischen Prozess handelt, sowie die Molekulargewichte der Blockcopolymere sich vermutlich im Größenbereich der Homopolymere befinden, ist von einer geringen Effizienz dieser Trennmethode auszugehen.

In *Abbildung 4.16* sind die Molekulargewichtsverteilungen von Blockcopolymeren, die mit einer konstanten Menge des Makroinitiators (100 mg) in DMF synthetisiert wurden, dargestellt. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu erhalten, sind die Signale des RI-Detektors nicht gezeigt. Die Verläufe entsprechen dem zuvor diskutierten Verhalten und weichen mit zunehmender Monomermenge stärker vom Signal des UV-Detektors ab. Bei den Ansätzen ausgehend von Makroinitiator **10a** wurden erwartungsgemäß die Verteilungen mit zunehmender Menge an NIPAAm zu höheren Molekulargewichten verschoben. Dennoch ist die Differenz zwischen den Ansätzen **11a-2** und **11a-3**, in Relation zu der eingesetzten Menge an Monomer, äußerst gering. Noch deutlicher zeigt sich dies bei den Proben **11j-6** und **11j-7**. So konnte eine Kettenverlängerung, durch eine Erhöhung der Monomermenge von 10 mmol auf 18 mmol, nicht beobachtet werden. Als Ursache ist die, aus der Literatur bekannte, schwierige Einstellung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der NMRP von NIPAAm, durch Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses, anzuführen. So ließen sich, infolge des Pseudo-kontrollierten Verhaltens, PNIPAAm-Homopolymere ausschließlich mit Molekulargewichten kleiner  $8\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  synthetisieren.<sup>265</sup>



*Abbildung 4.16: Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die mit konstanter Menge an Makroinitiator in synthetisiert wurden (GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion).*

Des Weiteren fällt eine Zunahme des Detektorsignals der hochmolekularen Fraktion mit einer Erhöhung der eingesetzten Menge an Monomer auf. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Proben, die durch die Umsetzung des PPP-Makroinitiators **10j** dargestellt wurden (*Abbildung 4.16*, rechts). Dieser Makroinitiator wurde ausgehend von Biphenyldiborsäureester (**9**) synthetisiert und weist daher nur an jeder dritten Phenyleneinheit Alkylseitenketten auf. Da diese erst die Löslichkeit der PPPs ermöglichen, ist von einer bevorzugten Aggregatbildung der Blockcopolymere mit derartigen kettensteifen Segmenten auszugehen, das sich in der Signalintensität der hochmolekularen Fraktion widerspiegelt.

Die in *Tabelle 4.6* zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass bis zu einer bestimmten Menge an Monomer, die Polydispersitäten mit zunehmendem Molekulargewicht abnehmen. Dies verdeutlicht, dass bis zu einem gewissen Monomer/Initiator-Verhältnis von einem kontrollierten Verlauf der Polymerisation ausgegangen werden kann. Zudem sind die aus den GPC-Daten ermittelten Blockcopolymerzusammensetzungen systematisch geringer, als die aus NMR-Spektren erhaltenen. Dies ist das Resultat der überschätzten Molekulargewichte der Makroinitiatoren, infolge der PS-Kalibrierung (*Abschnitt 4.3*).

*Tabelle 4.6: Ergebnisse synthetisierten Blockcopolymer (1).*

Probe	Makroinitiator			Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{d)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{d)}}{M_n}$	PPP : PNIPAAm <sup>1</sup> H-NMR <sup>e)</sup> GPC <sup>d)</sup>
<b>11a-1</b>	<b>10a</b>	2 800	5 500	1,87	16 700	18 800	1,55	1 : 18      1 : 9
<b>11a-2</b>					27 300	25 400	1,47	1 : 32      1 : 13
<b>11a-3</b>					51 600	29 900	1,46	1 : 64      1 : 16
<b>11j-5</b>	<b>10j</b>	3 200	7 300	2,52	21 000	14 000	1,80	1 : 24      1 : 4
<b>11j-6</b>					37 400	20 600	1,67	1 : 46      1 : 8
<b>11j-7</b>					67 600	19 500	1,79	1 : 87      1 : 7

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>e)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

Im Unterschied zu den aus GPC-Messungen erhaltenen Daten, entspricht die Entwicklung des mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Molekulargewichts, mit zunehmender Menge an Monomer, dem erwarteten Anstieg. Jedoch ist dies, im Vergleich mit den GPC-Werten, der erwähnten Bildung von Homopolymeren geschuldet. Besonders die Proben **11a-3** und **11j-7**, die durch den Einsatz verhältnismäßig großer Mengen an NIPAAm synthetisiert wurden, weisen einen hohen, aus den NMR-Spektren bestimmten, PNIPAAm-Anteil und folglich auch ein hohes Molekulargewicht auf. Demgegenüber ist das mittels NMR ermittelte Molekulargewicht der Probe **11a-1**, die mit einer geringen Menge an NIPAAm dargestellt wurde, niedriger als das aus der GPC-Messung. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den anfangs getroffenen Annahmen. Für einen Vergleich der Proben sollten dennoch die mittels GPC-Messungen bestimmten Werte (UV-Detektion) herangezogen werden, da diese weniger von der Homopolymer-Bildung beeinflusst sind und folglich, mit Ausnahme der Proben, die mit einem geringen Monomer/Initiator-Verhältnis synthetisiert wurden, als genauer erachtet werden sollten.

Die beobachtete Stagnation des Kettenwachstums bei Monomermengen größer 12 mmol, lässt sich bei allen durchgeführten Ansätzen feststellen. Im Gegensatz hierzu ist dies bei Betrachtung der Entwicklung der mittels NMR ermittelten Molekulargewichte, aufgrund der vermehrt auftretenden PNIPAAm-Ketten, nicht zu erkennen (*Abbildung 4.17*). Eine Zunahme der Bildung von Homopolymeren, mit einer Erhöhung des Monomer/Initiator-Verhältnisses, spiegelt sich zudem in der steigenden Differenz zwischen den aus NMR- und GPC-Messungen erhaltenen Molekulargewichten wider.

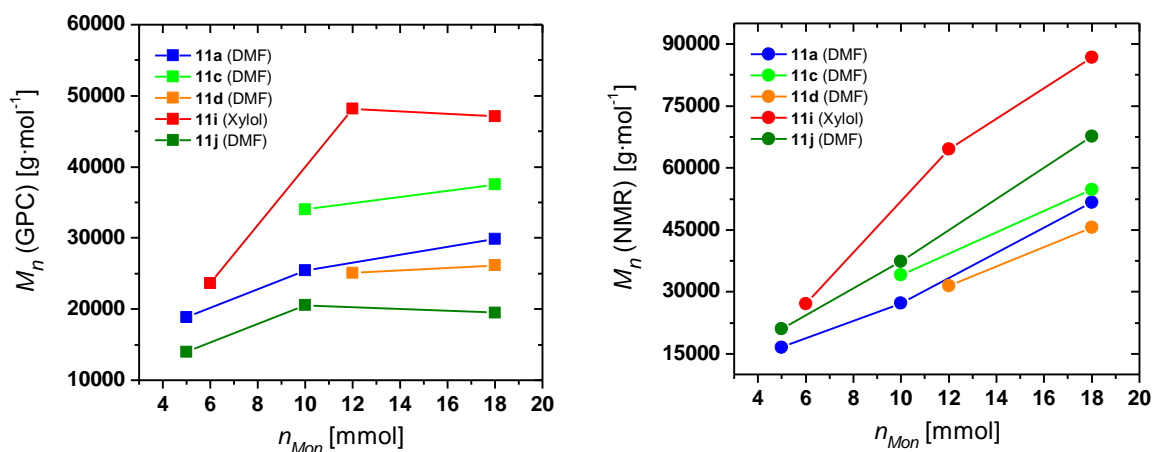


Abbildung 4.17: Entwicklung der mittels GPC und aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestimmten Molekulargewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Monomer.

Des Weiteren wurde, zur Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses, die Menge an Makroinitiator, bei gleichbleibender Monomermenge (12 mmol), verringert. Auf diese Weise ließen sich Blockcopolymere mit Molekulargewichten über  $51\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  darstellen. Die dazugehörigen Verteilungen der Ansätze sind in *Abbildung 4.18* gezeigt, während *Tabelle 4.7* die Ergebnisse zusammenfasst. Bei den Blockcopolymeren, die ausgehend von Makroinitiator **10j** synthetisiert wurden, fällt eine Schulter bei niedrigen Molekulargewichten auf. Hierbei handelt es sich um nicht umgesetzten Makroinitiator bzw. um „tote“ PPP-Ketten. Besonders deutlich ist dies bei Probe **11j-3** zu erkennen, die bereits nach einer Reaktionszeit von 24 h abgebrochen wurde. Dieser Ansatz hebt die Notwendigkeit der langen Reaktionszeiten von 48 h hervor, die erst eine annähernd vollständige Umsetzung des Makroinitiators ermöglichen. In den zuvor diskutierten Verteilungen, der Proben **11j-5**, **11j-6** und **11j-7** (*Abbildung 4.16*), wird diese Schulter von dem Signal der Blockcopolymere überlagert. Generell sollte dies, bei allen Proben mit geringen Molekulargewichten, aufgrund der breiten Verteilungen der Makroinitiatoren, berücksichtigt werden. Demgegenüber lässt sich eine Schulter, bei den Blockcopolymeren **11b-1**, **11b-2** und **11b-4**, nicht ausmachen. Eine Betrachtung der MALDI-ToF-Massen-

spektren, der beiden Makroinitiatoren, erklärt diese Beobachtung. So weist das Spektrum der Probe **10j** intensivere Signale nicht identifizierter Nebenverteilungen auf, bei denen es sich vermutlich um „tote“ PPPs handelt (Abschnitt 4.3.3). Diese finden sich schließlich als Schulter in der Molekulargewichtsverteilung wieder.

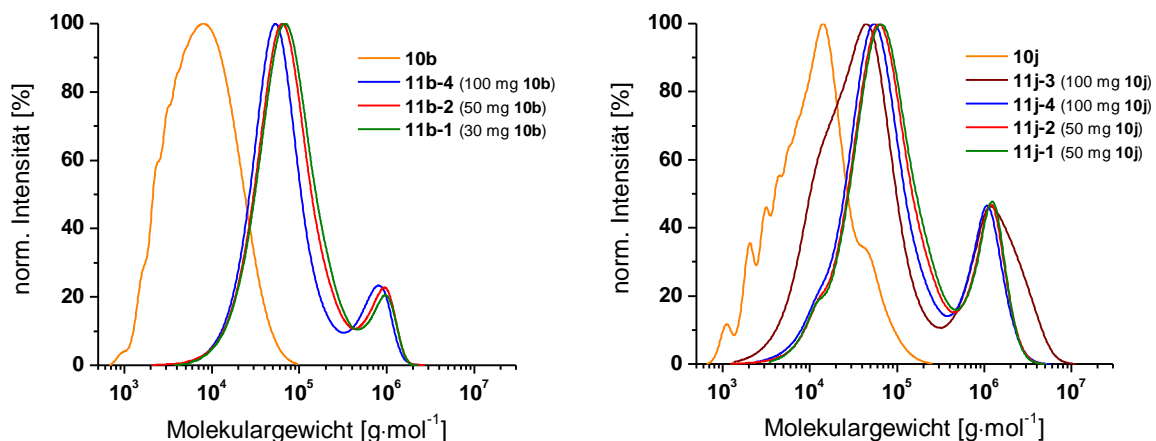


Abbildung 4.18: Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10b** und **10j** synthetisiert wurden. Probe **11j-3** wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h abgebrochen (GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion).

Tabelle 4.7: Ergebnisse der synthetisierten Blockcopolymere (2).

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{d)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{d)}}{M_n}$	PPP : PNIPAAm <sup>1</sup> H-NMR <sup>e)</sup>	GPC <sup>d)</sup>
<b>11b-1</b>	<b>10b</b>	1 900	5 500	1,95	88 900	51 200	1,78	1 : 163	1 : 30
<b>11b-2</b>					56 800	47 700	1,77	1 : 103	1 : 28
<b>11b-3 <sup>e)</sup></b>					29 700	40 800	1,66	1 : 52	1 : 23
<b>11b-4</b>					33 300	42 100	1,59	1 : 59	1 : 24
<b>11j-1</b>	<b>10j</b>	3 200	7 300	2,52	144 100	42 500	2,15	1 : 191	1 : 21
<b>11j-2</b>					127 200	39 900	2,17	1 : 168	1 : 19
<b>11j-3</b>					56 900	19 800	2,40	1 : 73	1 : 7
<b>11j-4</b>					77 400	34 700	2,09	1 : 101	1 : 16

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>e)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt, <sup>e)</sup>  $t = 24$  h.

Im Vergleich zu den eingesetzten Makroinitiatoren lassen sich, wie auch bei den zuvor diskutierten Proben, engere Molekulargewichtsverteilungen, der Blockcopolymere, feststellen. Das Ausmaß ist hierbei jedoch geringer, was zum einen der Verwendung des

Lösungsmittels Xylol geschuldet ist, in dem generell höhere Polydispersitäten erhalten wurden (Abschnitt 4.4.1) und zum anderen, bei den Proben **11j-1**, **11j-2**, **11j-3** und **11j-4**, der Schulter, die auf nicht umgesetzten Makroinitiator zurückzuführen ist. Die Unterschiede zwischen den mittels NMR- und GPC-Messungen ermittelten Molekulargewichten resultieren aus den zuvor erwähnten Ursachen. Besonders auffällig sind die Proben **11b-3** und **11b-4**, die, neben einem geringen Monomer/Initiator-Verhältnis, vermutlich von einer hohen Initiatoreffizienz profitieren. So sind die Differenzen zwischen den Molekulargewichten, bei den Ansätzen ausgehend von Makroinitiator **10b**, im Vergleich zu den anderen Proben, sehr gering.

In Abbildung 4.19 ist das Molekulargewicht der Blockcopolymere gegen die eingesetzte Menge an Makroinitiator aufgetragen. Erwartungsgemäß lässt sich eine Abnahme des Molekulargewichts mit zunehmender Initiatormenge beobachten. Dies ist abermals bei den Werten, die aus den NMR-Spektren ermittelt wurden, deutlicher zu erkennen.

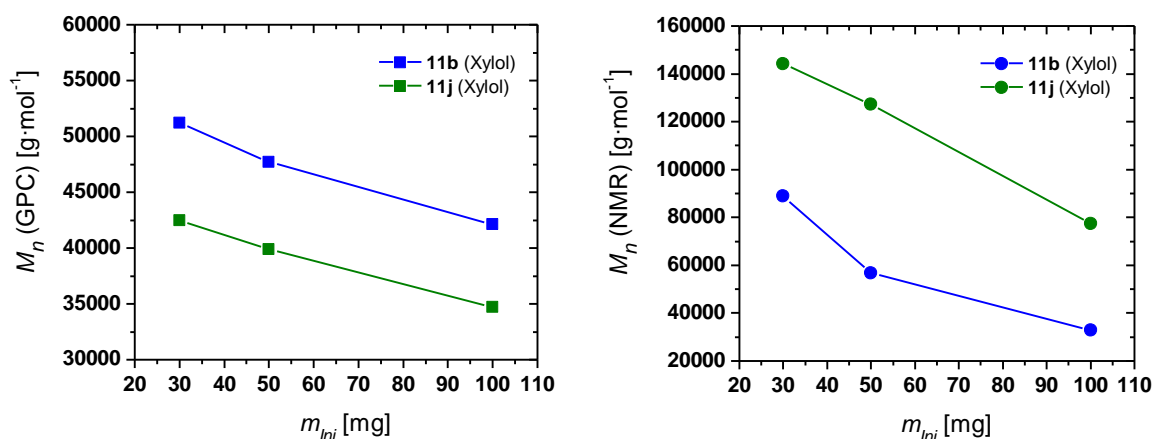


Abbildung 4.19: Entwicklung der mittels GPC und aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestimmten Molekulargewichte in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Makroinitiator.

Zudem wurden die Makroinitiatoren, die durch den Einsatz von  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  synthetisiert wurden, und dementsprechend bevorzugt Diblockcopolymere bilden sollten, eingesetzt. In Abbildung 4.20 sind ausgewählte Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere dargestellt. Da diese, trotz der in den MALDI-ToF-Massenspektren der Makroinitiatoren identifizierten unfunktionalisierten PPPs, monomodal sind, ist davon auszugehen, dass deren Signal von dem der Blockcopolymere überlagert wird. Zudem lassen sich bei den gezeigten Verteilungen nur geringe Anteile aggregierter Blockcopolymere ausmachen. Dies resultiert aus den niedrigen Molekulargewichten der eingesetzten Makroinitiatoren, die folglich eine geringere Tendenz zur Aggregation aufweisen.

Das Monomer/Initiator-Verhältnis der Proben **11p-1** und **11p-2** war, bei unterschiedlichen Ansatzgrößen, gleich groß. Erwartungsgemäß lassen sich nur marginale Unterschiede feststellen. Interessanterweise zeigen sich bei den Ansätzen **11r-1** und **11r-2** ebenfalls nur unwesentliche Differenzen, trotz der Halbierung des Verhältnisses von Monomer zu Initiator bei Probe **11r-2**. Als Ursache ist die, bereits bei anderen Proben beobachtete, Stagnation des Kettenwachstums, infolge zu großer Monomer/Initiator-Verhältnisse, zu nennen. Des Weiteren zeigen sich breitere Verteilungen, der in Xylol synthetisierten Proben **11p-1** und **11p-2**.

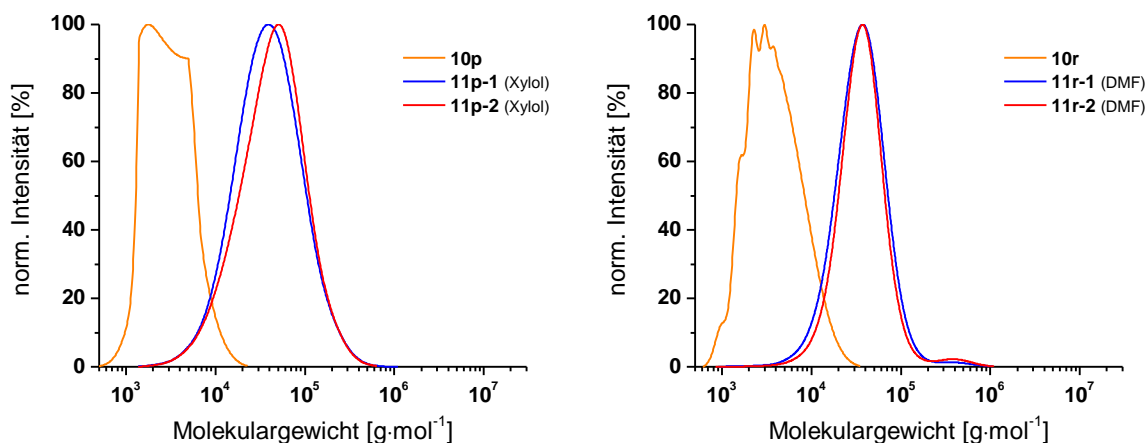


Abbildung 4.20: Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die durch die Umsetzung der Makroinitiatoren **10p** und **10u** synthetisiert wurden (GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion).

Im Allgemeinen sind die erhaltenen Molekulargewichte der Blockcopolymere, die mit Hilfe der Makroinitiatoren **10p** – **10u** gebildet wurden geringer, als die der Proben, die durch Einsatz der Makroinitiatoren **10a** – **10j** synthetisiert wurden. Dies ist jedoch den geringeren Polymerisationsgraden der erstgenannten Makroinitiatoren geschuldet, wie ein Vergleich der Polymerzusammensetzungen zeigt. Des Weiteren fällt die, bei diesen Proben, besonders große Diskrepanz zwischen den mittels NMR und GPC ermittelten Molekulargewichten auf (Tabelle 4.8). Als Ursache sind überschätzte Molekulargewichte der Makroinitiatoren anzuführen (Abschnitt 4.3.2), die sich erheblich auf die Werte der Blockcopolymere auswirken. Zudem spielt das vermehrte Auftreten thermisch initiiert PNIPAAm-Homopolymere, aufgrund der hohen Monomer/Initiator-Verhältnisse, eine nicht unwesentliche Rolle.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der synthetisierten Blockcopolymere (3).

Probe	Makroinitiator			Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{d)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{d)}}{M_n}$	PPP : PNIPAAm <sup>1</sup> H-NMR <sup>e)</sup> GPC <sup>d)</sup>
11p-1	10p	4 200	2 500	1,41	181 400	26 600	2,07	1 : 152 1 : 35
11p-2					122 800	28 800	2,07	1 : 102 1 : 39
11r-1	10r	5 600	3 100	1,55	214 200	28 100	1,49	1 : 135 1 : 29
11r-2					134 300	29 500	1,39	1 : 83 1 : 31

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>e)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

Infolge des Pseudo-kontrollierten Verlaufs der Polymerisation war im Allgemeinen eine Einstellung der Länge des PNIPAAm-Blocks, durch Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses, nur in mäßigen Umfang möglich. Mit dem Überschreiten eines bestimmten Verhältnisses kam es zu einer Stagnation des Kettenwachstums. Dennoch konnten Blockcopolymere mit Blocklängenverhältnissen zwischen 1:4 bis 1:39 (PPP : PNIPAAm) erhalten werden, deren Molekulargewichte zwischen 14 000 g·mol<sup>-1</sup> und 51 200 g·mol<sup>-1</sup> lagen. Zudem wurden deutlich engere Molekulargewichtsverteilungen, im Vergleich zu den eingesetzten Makroinitiatoren, festgestellt. Als weiteres Indiz des, zumindest anteilig, kontrollierten Verlaufs der Reaktion, konnte eine weitere Abnahme der Polydispersität mit zunehmender Länge des PNIPAAm-Blocks beobachtet werden. Dies war besonders bei den in DMF synthetisierten Proben zu beobachten, die im Mittel eine Polydispersität von etwa 1,5 aufwiesen.

Zur weiteren Charakterisierung der Blockcopolymere wurde sich zunächst der UV/Vis-Spektroskopie sowie DSC-Messungen, zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ), bedient. Außerdem wurden Trübungsmessungen durchgeführt, um die kritischen Phasenübergangstemperaturen ( $T_c$ ) der Blockcopolymere zu ermitteln. In *Abbildung 4.21* sind exemplarisch die Absorptionsspektren der Blockcopolymere **11b-4** und **11i-1** gezeigt. Diese weisen die charakteristischen Absorptionsmaxima des PPP-Blocks auf. Ebenfalls lässt sich eine starke Fluoreszenz der gelösten Proben unter Bestrahlung mit UV-Licht beobachten.

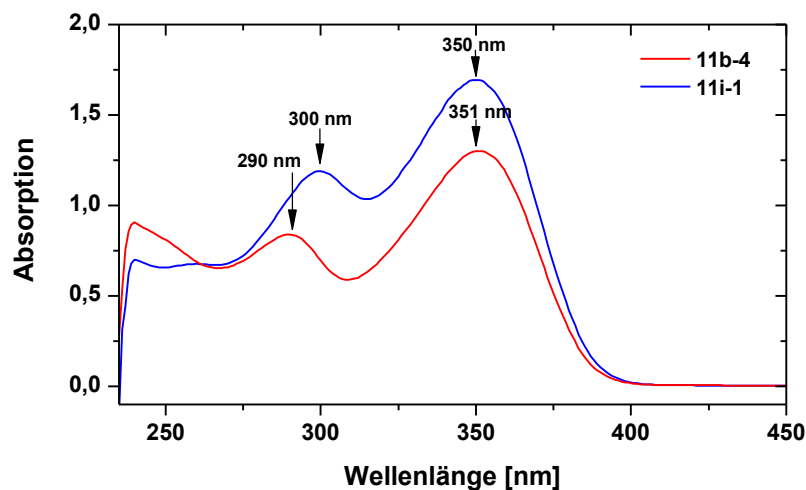


Abbildung 4.21: Absorptionsspektren der PNIPAAm-*b*-PPP-*b*-PNIPAAm-Blockcopolymeren **11b-4** und **11i-1** in Chloroform.

Die Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymeren wurden mittels DSC-Messungen bestimmt. In *Abbildung 4.22* ist beispielhaft das Thermogramm der Probe **11i-1** gezeigt. Generell lagen die ermittelten Glasübergangstemperaturen unterhalb der von PNIPAAm, die in der Literatur mit 135,0 °C angegeben wird.<sup>266,267</sup> Die Abweichung der  $T_g$  des Knäuselsegments war umso größer, je höher der Anteil des PPP-Blocks war (*Tabelle 4.9*). Diese Erniedrigung der  $T_g$  wurde ebenfalls bei DSC-Untersuchungen von PPP-*b*-PS-Blockcopolymeren beobachtet.<sup>228</sup> Ein Schmelzen ließ sich, im Unterschied zu den PPP-Makroinitiatoren, bei keiner der untersuchten Proben feststellen. Daher ist von einer Störung der parallelen Ausrichtung der kettensteifen Segmente, durch die flexiblen Blöcke, auszugehen.

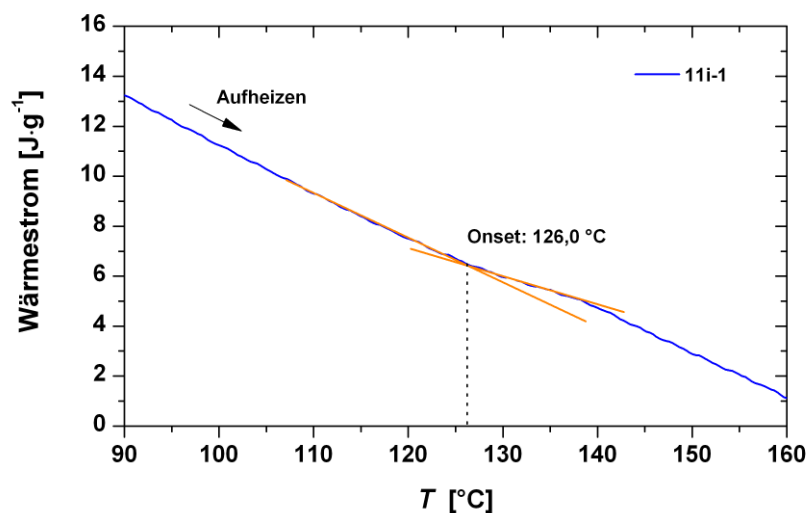


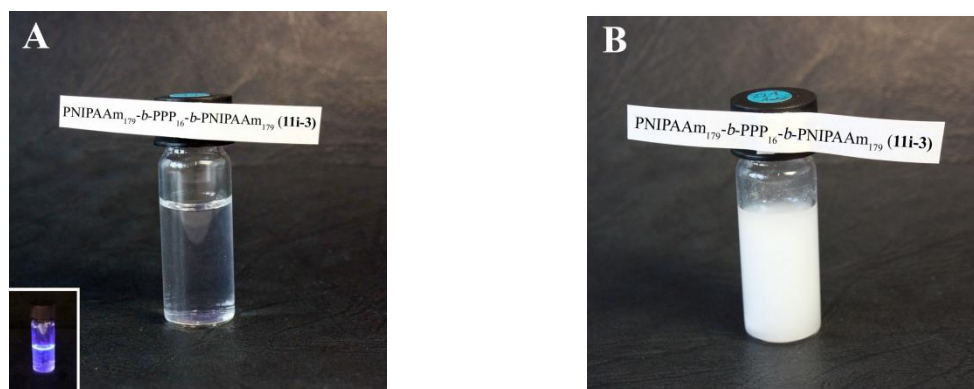
Abbildung 4.22: Ausschnitt aus der Aufheizkurve der Probe **11i-1**. Zur Ermittlung der Glasübergangstemperaturen wurde die Onset-Temperatur im Thermogramm bestimmt.

Tabelle 4.9: Ermittelte Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymeren.

Probe	Polymer- zusammensetzung <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>a)</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>a)</sup>	$T_g$ <sup>b)</sup> [°C]
<b>11b-4</b>	PPP <sub>13</sub> -b-PNIPAAm <sub>322</sub>	42 100	1,59	131,3
<b>11c-1</b>	PPP <sub>14</sub> -b-PNIPAAm <sub>245</sub>	34 000	1,44	128,8
<b>11d-1</b>	PPP <sub>13</sub> -b-PNIPAAm <sub>174</sub>	25 100	1,46	123,9
<b>11i-1</b>	PPP <sub>16</sub> -b-PNIPAAm <sub>186</sub>	28 200	1,50	126,0
<b>11p-1</b>	PPP <sub>6</sub> -b-PNIPAAm <sub>210</sub>	26 600	2,07	131,2

<sup>a)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>b)</sup> Onset-Temperaturen.

Aufgrund des Temperatur-sensitiven PNIPAAm-Blocks, sollten die amphiphilen Blockcopolymeren in wässrigen Lösungen eine kritische Phasenübergangstemperatur besitzen. Mit dem Überschreiten dieser wird das Polymer gänzlich hydrophob, so dass es zu einer Phasenseparation kommt. Da es sich hierbei um einen reversiblen Prozess handelt, werden die Aggregate, durch eine Erniedrigung der Temperatur, wieder gelöst. *Abbildung 4.23* zeigt die Probe **11i-3** unterhalb (**A**) und oberhalb (**B**) der kritischen Temperatur.



*Abbildung 4.23: Bei Raumtemperatur liegen die thermosensitiven Blockcopolymeren gelöst vor (A). Bei genauer Betrachtung ist die bläulich violette Fluoreszenz zu erkennen, die sich durch Bestrahlung mit UV-Licht verstärken lässt (kleines Bild). Mit dem Überschreiten der kritischen Temperatur  $T_c$  werden die Polymeren unlöslich, die zuvor klare Lösung wird milchig trüb (B).*

Um die kritischen Temperaturen zu ermitteln, wurde mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrophotometers die Transmission wässriger Blockcopolymer-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Die  $T_c$  wurde dabei als die Temperatur definiert, bei der die Transmission um 50 % abgesunken ist. In *Abbildung 4.24* sind die Verläufe der Blockcopolymeren, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10a** und **10j** synthetisiert wurden, gezeigt.

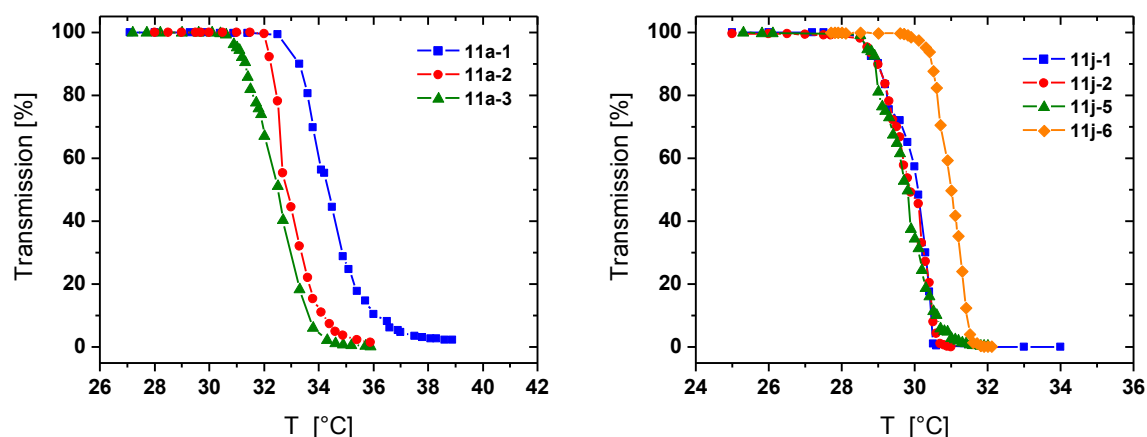


Abbildung 4.24: Auftragung der Transmission über der Temperatur zur Bestimmung der kritischen Phasenübergangstemperaturen (1 Gew.-%ige Lösungen).

Bei Betrachtung der Proben **11a-1**, **11a-2** und **11a-3** lässt sich eine Abnahme der  $T_c$  mit steigender Kettenlänge des PNIPAAm-Blocks erkennen. Im Unterschied hierzu scheinen die untersuchten Proben, die ausgehend von Makroinitiator **10j** gebildet wurden, von der Blockcopolymerzusammensetzung unabhängig zu sein. Einzig Probe **11j-6** weicht etwa um 1 °C von den übrigen Verläufen ab. Bei den Proben **11i-1** und **11i-3** steigt die  $T_c$  hingegen mit zunehmenden PNIPAAm-Anteil an (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Ermittelte kritische Phasenübergangstemperaturen der Blockcopolymere. Aufgrund der eingesetzten Makroinitiatoren sollte es sich hierbei bevorzugt um Triblockcopolymere handeln.

Probe	Polymer-zusammensetzung <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>a)</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>a)</sup>	$T_c$ <sup>b)</sup> [°C]
<b>PNIPAAm</b>	PNIPAAm <sub>111</sub>	12 600	1,35	29,4
<b>11a-1</b>	PPP <sub>13</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>121</sub>	18 800	1,55	34,3
<b>11a-2</b>	PPP <sub>13</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>174</sub>	25 400	1,47	32,9
<b>11a-3</b>	PPP <sub>13</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>215</sub>	29 900	1,46	32,5
<b>11i-1</b>	PPP <sub>16</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>186</sub>	28 200	1,50	29,1
<b>11i-3</b>	PPP <sub>16</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>357</sub>	48 200	1,51	32,5
<b>11j-1</b>	PPP <sub>15</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>315</sub>	42 500	2,15	30,1
<b>11j-2</b>	PPP <sub>15</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>285</sub>	39 900	2,17	29,8
<b>11j-5</b>	PPP <sub>15</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>60</sub>	14 000	1,80	29,5
<b>11j-6</b>	PPP <sub>15</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>120</sub>	20 600	1,67	31,0

<sup>a)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>b)</sup> 50 % Transmission.

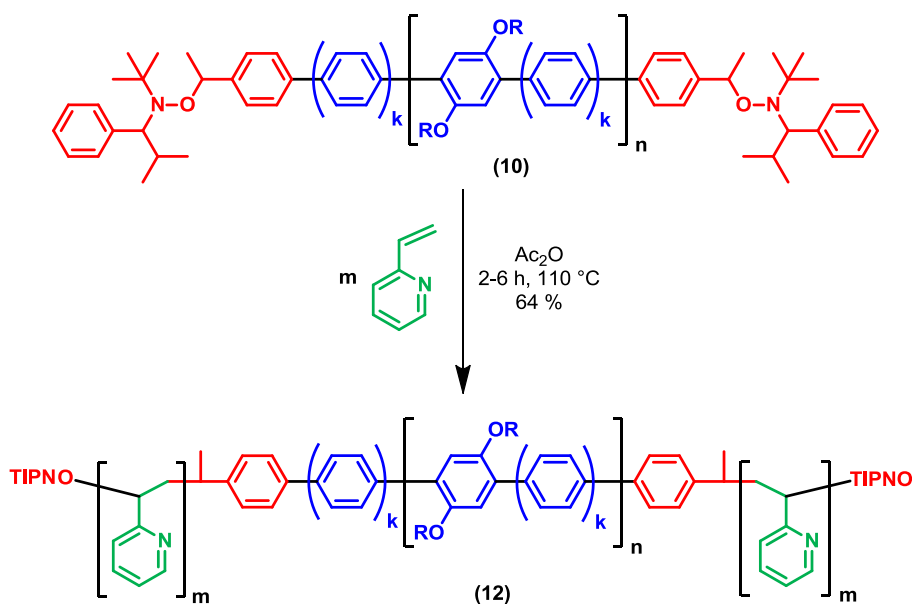
Eine Korrelation zwischen den Blocklängenverhältnissen und der kritischen Phasenübergangstemperatur konnte bei den untersuchten Proben nicht festgestellt werden. Im

Allgemeinen liegen die ermittelten kritischen Temperaturen der Blockcopolymere, mit Werten zwischen 29 °C und 34 °C, nahe der von reinem PNIPAAm. Diese wurde mit 29,4 °C bestimmt und ist somit niedriger, als der in der Literatur angegebene Wert von 31,2 °C.<sup>268</sup> Jedoch ist diesbezüglich zu beachten, dass die erhaltenen Werte von verschiedenen Faktoren, wie der Konzentration und der Heizrate, abhängig sind.<sup>165</sup> Des Weiteren können auch die Endgruppen sowie das Molekulargewicht einen Einfluss auf die kritische Temperatur haben. So stellten STÖVER *et al.* eine Erhöhung der Phasenübergangstemperaturen von PNIPAAm mit hydrophilen Endgruppen fest, während hydrophobe diese erniedrigten.<sup>269</sup> Hierbei wurden die größten Abweichungen bei den kürzesten PNIPAAm-Ketten beobachtet. Im Gegensatz hierzu konnten in Arbeiten von WINNIK, trotz einer hydrophoben Endgruppe, keine veränderten Phasenübergangstemperaturen festgestellt werden. Als Ursache wurde die Bildung mizellarer Strukturen beschrieben, die zu einer Abschirmung der hydrophoben Segmente führt.<sup>270</sup> Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben ebenfalls von einer Mizellbildung in wässrigen Lösungen ausgegangen wird und sich, trotz des hydrophoben PPP-Blocks, keine Erniedrigung der kritischen Temperaturen erkennen lässt, ist von ähnlichen Effekten auszugehen.

#### 4.4.4 pH-sensitive Blockcopolymere

Zusätzlich zu den thermosensitiven Blockcopolymeren, galt es im Rahmen dieser Arbeit die kettensteifen Makroinitiatoren zu pH-sensitiven Blockcopolymeren umzusetzen. Als pH-sensitives Segment wurde hierzu Poly(2-vinylpyridin) gewählt, dass im sauren Milieu protoniert und somit wasserlöslich vorliegt. Mit dem Erreichen eines kritischen pH-Wertes kommt es, infolge einer abrupten Deprotonierung der Polybase und der somit erhöhten Hydrophobie, zu einer Phasenseparation (*Abschnitt 2.4.2*).

Die Darstellung der pH-sensitiven Blockcopolymere erfolgte, durch die Umsetzung der PPP-Makroinitiatoren mit 2-Vinylpyridin, unter NMRP-Bedingungen (*Schema 4.16*). Diesbezüglich wurden Makroinitiator, Monomer und Additiv ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) in eine Stickstoffvorlage gegeben. Die Reaktionsmischung wurde entgast und die Polymerisation im Ölbad bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit (2-6 h) wurde die Reaktion in flüssigem Stickstoff abgebrochen und das in THF gelöste Polymer in *n*-Pentan gefällt. Zur weiteren Entfernung nicht umgesetzten 2VPs wurde die Prozedur wiederholt und im Anschluss die farblosen Polymere im Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung der Proben wurde analog zu den thermosensitiven Blockcopolymeren mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Reaktionsansätze ist in *Tabelle 4.11* gezeigt.



*Schema 4.16: Synthese der pH-sensitiven Blockcopolymere (12), durch die Umsetzung des kettensteifen Makroinitiators (10) mit 2-Vinylpyridin mittels NMRP (R: 2-Ethylhexyl).*

Tabelle 4.11: Ansatzgrößen sowie Ausbeuten der dargestellten pH-sensitiven Blockcopolymere.

Probe	Makroinitiator		2VP			$t$ [h]	Ausbeute	
	#	$m$ [mg]	$n$ [mmol]	$m$ [g]	$V$ [ml]		$m$ [g]	$\eta$ [%]
<b>12b-1</b>	<b>10b</b>	50	9,3	0,98	1,0	5	0,31	32
<b>12b-2</b>		100	9,3	0,98	1,0	5	0,50	52
<b>12b-3</b>		100	18,5	1,95	2,0	5	0,73	37
<b>12b-4</b>		100	13,9	1,46	1,5	6	0,72	49
<b>12g-1</b>	<b>10g</b>	100	9,3	0,98	1,0	4	0,59	60
<b>12g-2</b>		100	18,5	1,95	2,0	5	0,89	46
<b>12g-3</b>		100	27,8	2,93	3,0	5	0,91	31
<b>12h-1</b>	<b>10h</b>	100	4,6	0,49	0,5	2	0,31	64
<b>12h-2</b>		100	27,8	2,93	3,0	5	0,98	33
<b>12h-3</b>		100	37,1	3,90	4,0	5	1,08	28
<b>12v-1</b>	<b>10v</b>	100	9,3	0,98	1,0	4	0,57	59
<b>12v-2</b>		100	18,5	1,95	2,0	5	0,87	44

Der Nachweis der erfolgreichen Blockcopolymersynthese sowie die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgten mittels GPC, unter Verwendung kombinierter UV- und RI-Detektion. In *Abbildung 4.25* sind exemplarisch die Molekulargewichtsverteilungen des Blockcopolymers **12b-3** sowie die des eingesetzten Makroinitiators **10b** dargestellt. Hierbei zeigt sich, anhand der zu höheren Molekulargewichten verschobenen Verteilungen sowie deren UV-Aktivität ( $\lambda = 325$  nm), die gelungene Kettenverlängerung des Makroinitiators mittels der NMRP. Für den kontrollierten Charakter der Reaktion spricht die deutliche Abnahme der Polydispersität. Zudem kann von einer guten Umsetzung der Alkoxyamin-terminierten PPPs ausgegangen werden, da eine Schulter im niedermolekularen Bereich nicht ausgemacht werden kann. Aufgrund der Überschneidung der Verteilungen sowie des Auslaufens hin zu niedrigeren Molekulargewichten, ist das Vorhandensein eines geringen Anteils nicht umgesetzter PPPs, jedoch nicht restlos auszuschließen. Im Vergleich zur Darstellung der Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten, sind folgende Unterschiede erkennbar: Zum einen werden monomodale Verteilungen erhalten, da die Messungen mit THF als Eluent durchgeführt wurden, so dass eine Aggregation der Blockcopolymere, aufgrund der besseren Löslichkeit, nicht beobachtet wird. Des Weiteren sind die GPC-Kurven der beiden Detektoren in etwa deckungsgleich, so dass eine thermisch initiierte Polymerisation von 2VP weitgehend ausgeschlossen werden kann.

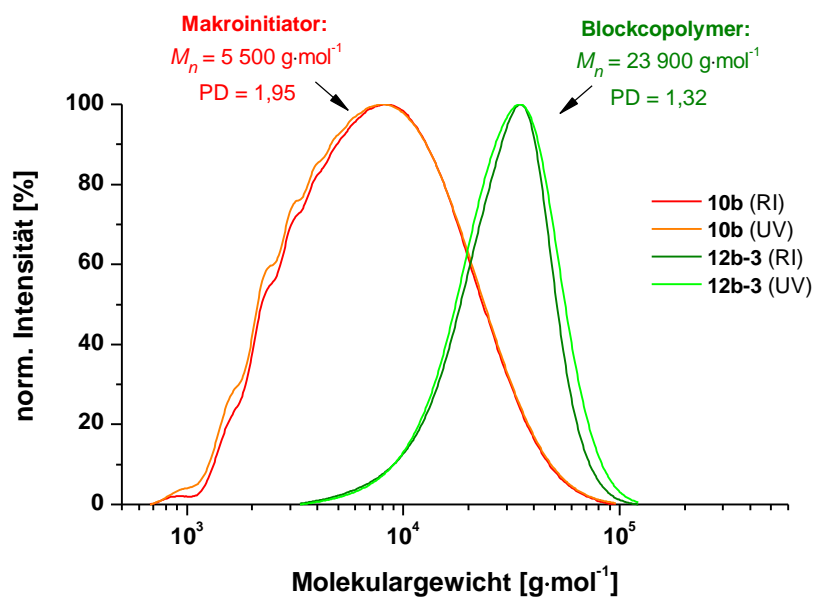


Abbildung 4.25: Der Vergleich zwischen den Molekulargewichtsverteilungen der Probe **12b-3** und des Makroinitiators **10b** zeigt die erfolgreiche Synthese des Blockcopolymers (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion).

Um die Länge des pH-sensitiven Segments zu variieren, wurden unterschiedliche Mengen an Monomer eingesetzt sowie verschiedene Reaktionszeiten untersucht. Hierbei gilt es die zu Anfang des vorigen Abschnitts getroffenen Annahmen, bezüglich des Vergleichs der Blockcopolymere, zu berücksichtigen. *Abbildung 4.26* beinhaltet die Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die durch den Einsatz der Makroinitiatoren **10b** und **10v** synthetisiert wurden. Eine Erhöhung der eingesetzten Monomermenge resultierte erwartungsgemäß in beiden Fällen, in einer Verschiebung der Verteilungen zu höheren Molekulargewichten.

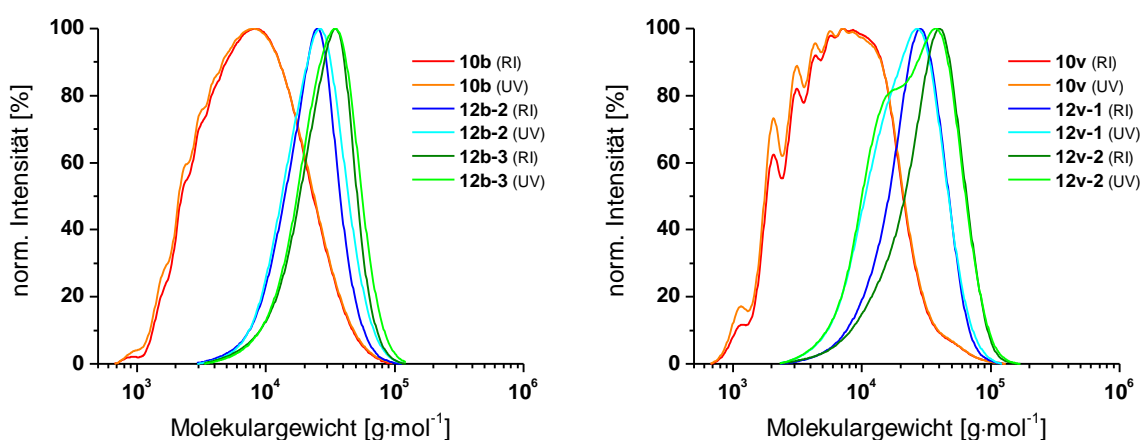


Abbildung 4.26: Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10b** und **10v** synthetisiert wurden (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion).

Im Vergleich der Proben lässt sich bei den Ansätzen **12v-1** und **12v-2** ein signifikanter Anteil nicht umgesetzter PPP-Ketten, anhand des UV-Detektorsignals, feststellen. Die Ursache hierfür liegt in einer weniger effizienten Terminierung der PPPs mit Alkoxyaminen. Infolgedessen kommt es zum vermehrten Auftreten „toter“ Ketten, die sich in den Molekulargewichtsverteilungen widerspiegeln. Hingegen ist bei den Proben **12b-2** und **12b-3**, entsprechend einer effizienteren Endgruppenfunktionalisierung der PPPs, von einer besseren Umsetzung des Makroinitiators auszugehen, deren Verteilungen nur geringfügig zu niedrigen Molekulargewichten auslaufen. Hierbei ist jedoch die Überschneidung der Kurven des Makroinitiators mit denen der Blockcopolymere zu berücksichtigen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in *Tabelle 4.12*.

*Tabelle 4.12: Ergebnisse der Blockcopolymere, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10b** und **10v** synthetisiert wurden.*

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	PPP : P2VP <sup>1</sup> H-NMR <sup>d)</sup>	GPC <sup>b)</sup>
<b>12b-1</b>	<b>10b</b>	1 900	5 500	1,95	19 300	21 000	1,35	1 : 35	1 : 11
<b>12b-2</b>					14 400	18 900	1,29	1 : 25	1 : 9
<b>12b-3</b>					20 900	23 900	1,32	1 : 38	1 : 13
<b>12b-4</b>					21 300	23 100	1,37	1 : 39	1 : 12
<b>12v-1</b>	<b>10v</b>	3 300	4 900	1,99	33 100	21 100	1,35	1 : 42	1 : 15
<b>12v-2</b>					49 500	25 500	1,46	1 : 66	1 : 20

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

Ein Vergleich der ermittelten Molekulargewichte zeigt eine gute Übereinstimmung für die Proben, die ausgehend von Makroinitiator **10b** gebildet wurden. Erwartungsgemäß wurden kleinere Werte aus den NMR-Spektren ermittelt, da es infolge der relativen Kalibrierung zu einer Überschätzung der mittels GPC-Messungen erhaltenen Molekulargewichte kommt (*Abschnitt 4.4.3*). Ebenfalls aufgrund der relativen Kalibrierung, bei der Bestimmung der Molekulargewichte der Makroinitiatoren, nehmen die daraus erhaltenen Blocklängenverhältnisse zu geringe Werte an (*Abschnitt 4.3*). Demgegenüber entsprechen die hohen, mittels NMR bestimmten, Molekulargewichte der Proben **12v-1** und **12v-2** nicht den Erwartungen. Prinzipiell sind mehrere Ursachen denkbar. Da die Monomer/Initiator-Verhältnisse in etwa mit denen der zuvor diskutierten Proben vergleichbar sind, lässt sich eine thermisch initiierte Polymerisation des 2VPs weitgehend ausschließen. Vielmehr sind

diese überhöhten Werte der fehlerbehafteten Molekulargewichtsbestimmung der Makroinitiatoren mittels NMR-Spektroskopie geschuldet (*Abschnitt 4.3.2*). Generell lässt sich, bei den durchgeführten Ansätzen, anhand der Polydispersitäten mit Werten um 1,3, der kontrollierte Verlauf der Reaktion erkennen.

Bei den Blockcopolymeren, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10g** und **10h** synthetisiert wurden, lassen sich ebenfalls nicht umgesetzte PPPs nachweisen. Während sich dies bei den Proben **12g-1** und **12g-2** nur leicht andeutet, zeigt die Schulter der Verteilung **12h-2** einen nicht unwesentlichen Anteil dieser an (*Abbildung 4.27*). Probe **12h-1** weist keine Schulter auf, infolge des Vergleichs mit der höhermolekularen Probe **12h-2** ist jedoch davon auszugehen, dass sich die Signale der nicht umgesetzten PPPs mit denen der Blockcopolymere überlagern.

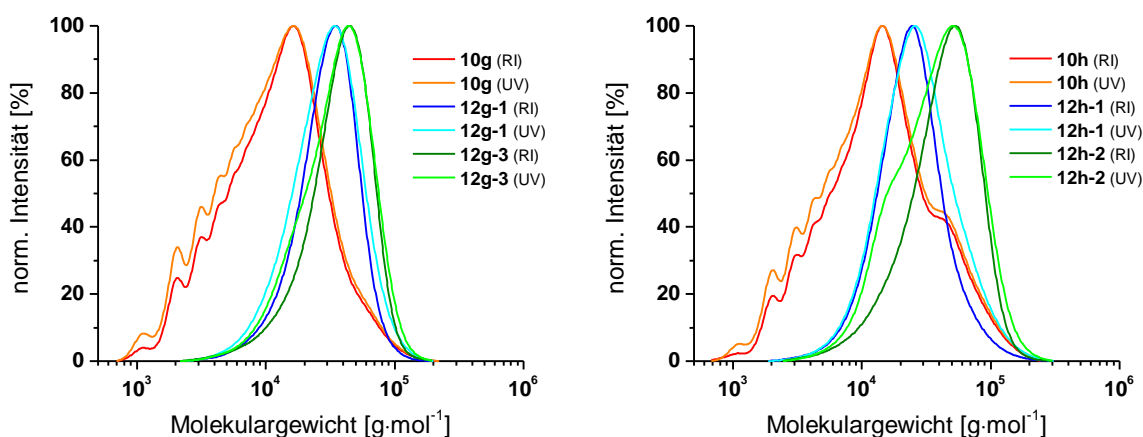


Abbildung 4.27: Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10g** und **10h** synthetisiert wurden (GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI- und UV-Detektion).

Im Vergleich der Molekulargewichte, die mittels GPC-Messungen und NMR-Spektroskopie ermittelt wurden, zeigt sich, dass die Differenz zwischen diesen Werten mit zunehmendem Monomer zu Initiator-Verhältnis steigt (*Tabelle 4.13*). So lässt sich anhand der GPC-Werte, im Falle der Proben **12g-2** und **12g-3** bzw. **12h-2** und **12h-3**, eine Kettenverlängerung, trotz einer erhöhten Monomermenge nicht feststellen. Da jedoch eine Zunahme, der aus den NMR-Spektren bestimmten Molekulargewichten, beobachtet wird, ist, abweichend von den zuvor betrachteten Proben, von einer thermisch initiierten Polymerisation des 2-Vinylpyridins auszugehen. Folglich sind die Blockcopolymerzusammensetzungen sowie die daraus erhaltenen Molekulargewichte überschätzt, so dass die mittels GPC-Messungen ermittelten Werte in diesem Fall als genauer zu betrachten sind. Berücksichtigt werden sollte jedoch, dass diese, aufgrund der relativen Kalibrierung,

zu große Werte annehmen. Als Ursache für das Auftreten thermischer Initiierung ist das deutlich höhere Monomer/Initiator-Verhältnis dieser Proben zu nennen.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Blockcopolymere, die ausgehend von den Makroinitiatoren **10g** und **10h** synthetisiert wurden.

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	PPP : P2VP <sup>1</sup> H-NMR <sup>d)</sup>	GPC <sup>b)</sup>
<b>12g-1</b>	<b>10g</b>	3 000	7 600	2,26	24 400	24 800	1,37	1 : 33	1 : 10
<b>12g-2</b>					43 700	29 600	1,47	1 : 62	1 : 13
<b>12g-3</b>					45 100	28 800	1,46	1 : 64	1 : 13
<b>12h-1</b>	<b>10h</b>	3 700	8 600	2,56	17 300	19 600	1,47	1 : 17	1 : 6
<b>12h-2</b>					52 000	31 700	1,56	1 : 61	1 : 12
<b>12h-3</b>					59 200	31 500	1,65	1 : 70	1 : 12

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, die erfolgreiche Darstellung von pH-sensitiven Blockcopolymeren mit Molekulargewichten zwischen 19 000 g·mol<sup>-1</sup> und 32 000 g·mol<sup>-1</sup>. Infolge des kontrollierten Verlaufs der Reaktion, werden enge Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten bis zu 1,29 beobachtet. Zudem konnten, durch Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses, verschiedene Blocklängenverhältnisse zwischen 1:6 und 1:20 (PPP : P2VP) erhalten werden. Jedoch ist bei zu geringen Konzentrationen des Makroinitiators, von dem Auftreten thermischer Initiierungen des 2VPs auszugehen. Dies äußert sich in einer Zunahme der Polydispersität sowie in einer Überschätzung der mittels NMR bestimmten Molekulargewichte.

Zur weiteren Charakterisierung wurden, wie bereits bei den Blockcopolymeren mit PNIPAAm-Segmenten, Absorptionsspektren mittels UV/Vis-Spektroskopie aufgenommen sowie DSC-Messungen durchgeführt. In *Abbildung 4.28* sind die erhaltenen UV/Vis-Spektren ausgewählter Blockcopolymere gezeigt. Hierbei indizieren die Absorptionsmaxima bei etwa 290 nm bzw. 300 nm und 350 nm das PPP-Segment, während der P2VP-Block bei etwa 263 nm absorbiert.

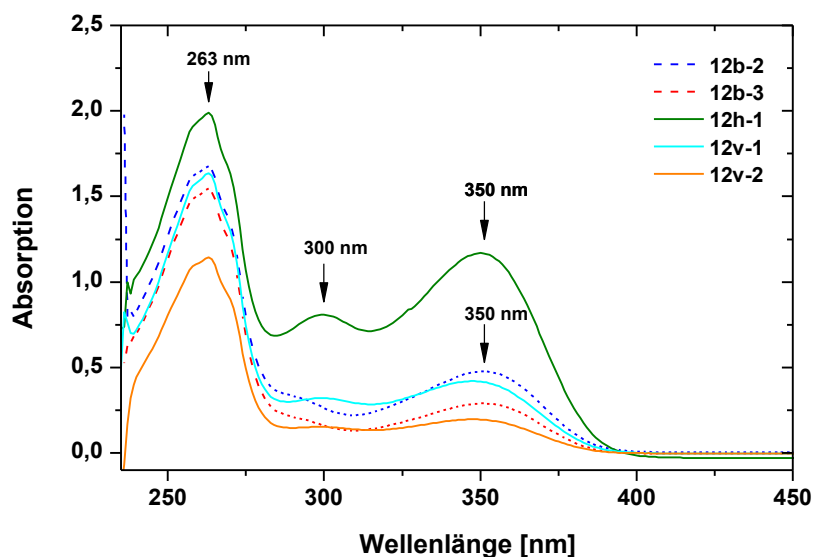


Abbildung 4.28: Die UV/Vis-Spektren der Blockcopolymere weisen, neben den Absorptionsmaxima des PPP-Segments, das des P2VP-Blocks bei einer Wellenlänge von 263 nm auf (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Mittels DSC-Messungen wurden die Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymere bestimmt. Im Vergleich zu der Glasübergangstemperatur von reinem P2VP, die in der Literatur mit 100 °C angegeben wird,<sup>271</sup> wurde bei allen Proben eine Erniedrigung festgestellt. In Einklang mit den Ergebnissen der Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten waren die erhaltenen Werte der  $T_g$  umso niedriger, je höher der PPP-Anteil der untersuchten Probe war. Ebenfalls wurde ein Schmelzen bei den untersuchten Proben nicht festgestellt. Beispielhaft ist in *Abbildung 4.29* das Thermogramm der Probe **12b-2** gezeigt, während in *Tabelle 4.14* die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt sind.

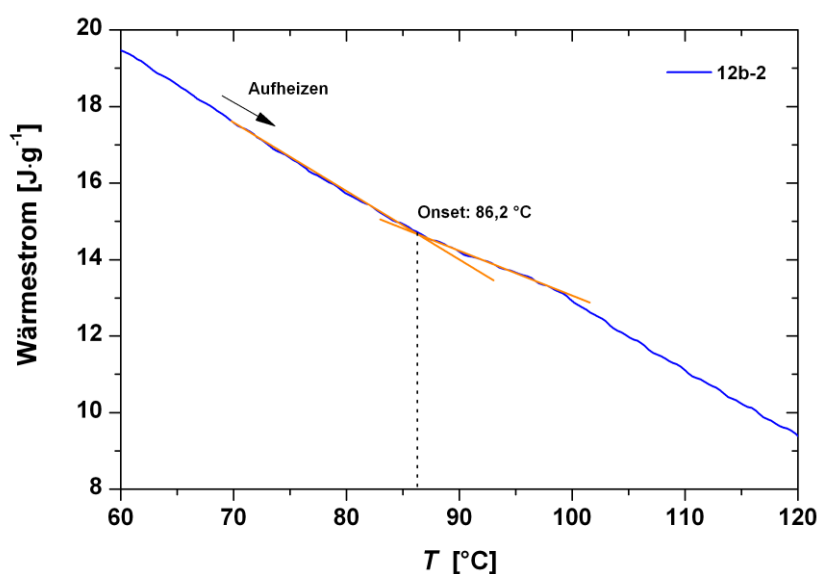


Abbildung 4.29: Der Ausschnitt der Aufheizkurve der Probe **12b-2** zeigt die Ermittlung der Glasübergangstemperatur.

Tabelle 4.14: Ermittelte Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymeren mit P2VP-Segmenten.

Probe	Polymer- zusammensetzung <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>a)</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>a)</sup>	$T_g$ <sup>b)</sup> [°C]
<b>12b-2</b>	PPP <sub>13</sub> -b-P2VP <sub>121</sub>	18 900	1,29	86,2
<b>12b-3</b>	PPP <sub>13</sub> -b-P2VP <sub>174</sub>	23 900	1,32	88,3
<b>12h-1</b>	PPP <sub>18</sub> -b-P2VP <sub>106</sub>	19 600	1,47	85,9
<b>12v-1</b>	PPP <sub>10</sub> -b-P2VP <sub>150</sub>	21 100	1,35	88,7
<b>12v-2</b>	PPP <sub>10</sub> -b-P2VP <sub>200</sub>	25 500	1,46	91,0

<sup>a)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>b)</sup> Onset-Temperaturen.

Um einen Eindruck über den Aggregationsprozess sowie den kritischen pH-Bereich des Phasenübergangs zu bekommen wurden die in 0,02 M HCl gelösten Blockcopolymeren mit 0,1 M NaOH titriert. Eine Auswahl der erhaltenen Titrationskurven ist in *Abbildung 4.30* dargestellt. Hierbei fällt ein Plateaubereich auf, der in etwa den kritischen pH-Bereich indiziert. Dieser liegt bei Probe **12b-3** zwischen den roten Balken. Vor dem Erreichen der ersten Markierung ließen sich an der Eintropfstelle, aufgrund der hohen lokalen Hydroxid-Konzentration, Trübungen erkennen, die sich jedoch rasch wieder lösten. Erst im pH-Bereich von etwa 4,2 bis 4,8 kam es zur Deprotonierung der P2VP-Segmente und somit zur Bildung unlöslicher Aggregate. Hierbei deutete sich, in Einklang mit Literaturergebnissen, mit zunehmender Länge des pH-sensitiven Blocks eine Verschiebung dieses Bereiches zu niedrigeren pH-Werten an.<sup>272</sup> So konnten bei Probe **12v-2**, die den höchsten P2VP-Anteil aufweist, bereits ab einem pH-Wert von etwa 3,9 unlösliche Aggregate beobachtet werden.

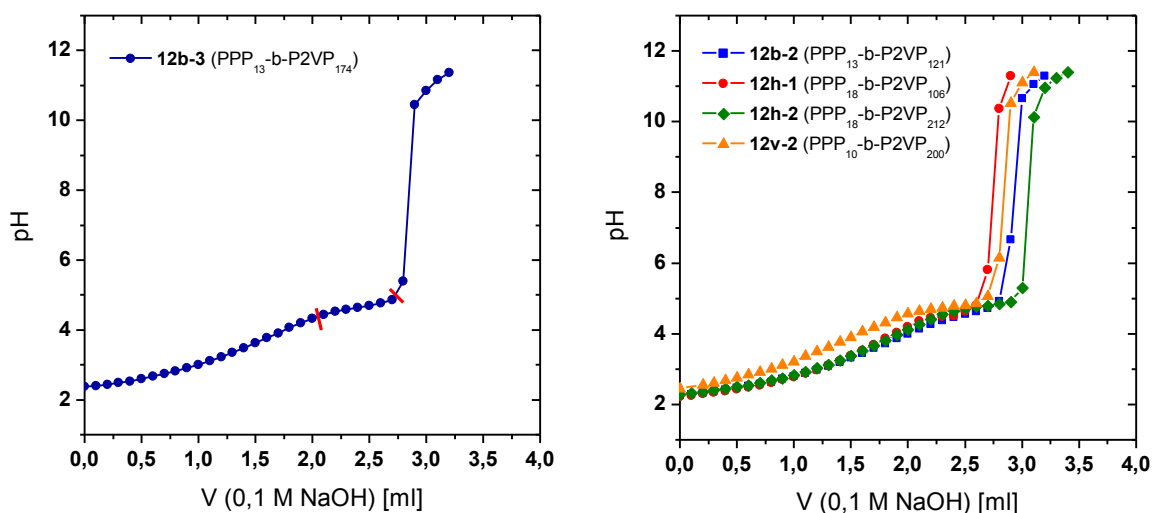
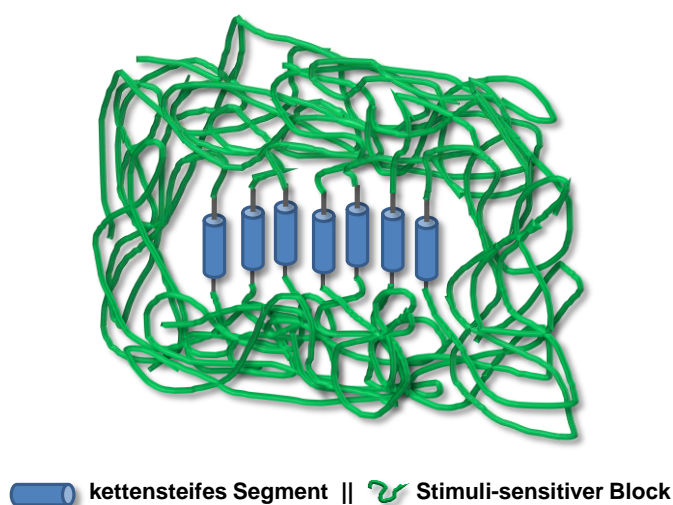


Abbildung 4.30: Ausgewählte Titrationskurven der PPP-b-P2VP-Blockcopolymeren.

## 4.5 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten

Die synthetisierten Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere sollten aufgrund ihres amphiphilen Charakters in wässrigen Lösungen mizellare Überstrukturen ausbilden, deren Morphologie von den jeweiligen Blocklängenverhältnissen abhängig ist (*Abschnitt 2.2.2*). In *Abbildung 4.31* ist die ideale Anordnung der Blockcopolymere gezeigt. Durch die parallele Ausrichtung der kettensteifen PPP-Segmente zueinander wird der Mizellkern gebildet, der von den Korona-formenden flexiblen Blöcken umgeben ist.

Zur Charakterisierung der verdünnten wässrigen Lösungen wurden Untersuchungen mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung durchgeführt. Wie bereits in *Abschnitt 2.2.2* hervorgehoben wurde, spielt hierbei die Probenvorbereitung eine nicht unwesentliche Rolle. In dieser Arbeit wurden daher die Polymere in THF, das ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke darstellt, vorgelöst, bevor diese langsam unter Rühren in Wasser getropft wurden. Auf diese Weise soll die Bildung größerer Aggregate unterdrückt werden, die durch ein direktes Lösen in einem selektiven Lösungsmittel erwartet wird.<sup>95</sup> Für die AFM- und REM-Aufnahmen wurde ein Tropfen der Probelösung auf das jeweilige Substrat (AFM: Mica bzw. Si-Wafer, REM: Si-Wafer) aufgebracht und eine möglichst langsame Verdampfung des Lösungsmittels angestrebt, um die Strukturbildung nicht zu beeinflussen. Im Unterschied zu den Blockcopolymeren mit PNIPAAm-Segmenten erfolgte die Probenvorbereitung der P2VP-haltigen Polymere anstelle von Wasser mit 0,02 M HCl, so dass die Polybase in ihrer protonierten und somit löslichen Form vorlag.



*Abbildung 4.31: Schematische Darstellung der Anordnung der Triblockcopolymere in einem für das Knäuelsegment selektiven Lösungsmittel.*

### 4.5.1 Blockcopolymer mit PNIPAAm-Segmenten

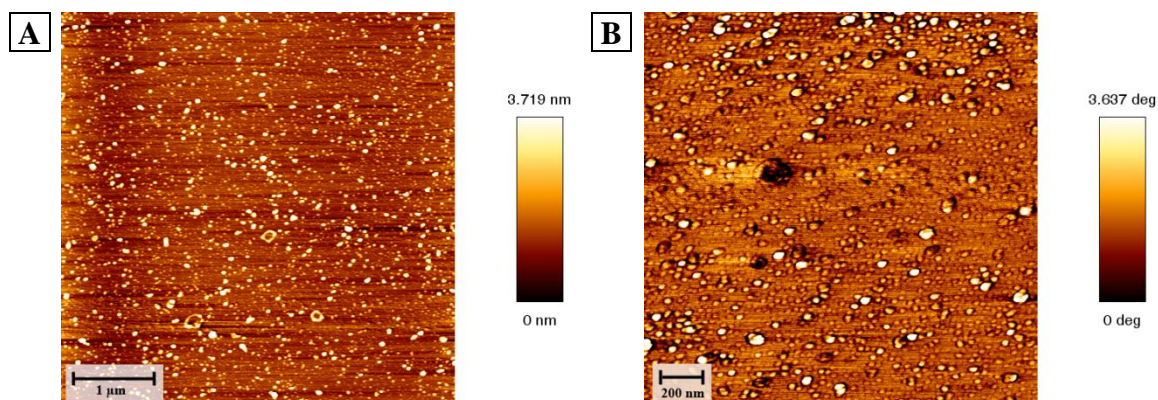
Die Blocklängenverhältnisse, der untersuchten Proben mit thermosensitiven Segmenten, sind in *Tabelle 4.15* zusammengestellt und reichen von 1:4 bis 1:39 (PPP : PNIPAAm). Hierbei ist zu beachten, dass Probe **11j-5** pro Wiederholungseinheit des PPP-Blocks drei anstelle von zwei Phenyleneinheiten, aufweist. Des Weiteren sollten bei Probe **11p-2** bevorzugt Diblockcopolymer vorliegen, während ansonsten bevorzugt von Triblockcopolymeren auszugehen ist.

*Tabelle 4.15: Charakteristika der untersuchten Blockcopolymer.*

Probe	Polymerzusammensetzung <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>a)</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>a)</sup>	PPP:PNIPAAm <sup>a)</sup>	Phenyleneinheiten
<b>11c-1</b> <sup>b)</sup>	PNIPAAm <sub>123</sub> - <i>b</i> -PPP <sub>14</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>123</sub>	34 000	1,44	1 : 17	29
<b>11j-5</b> <sup>b)</sup>	PNIPAAm <sub>30</sub> - <i>b</i> -PPP <sub>15</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>30</sub>	14 000	1,80	1 : 4	45
<b>11p-2</b> <sup>c)</sup>	PPP <sub>6</sub> - <i>b</i> -PNIPAAm <sub>232</sub>	28 800	2,07	1 : 39	12

<sup>a)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>b)</sup> bevorzugt ABA-Triblockcopolymer, <sup>c)</sup> bevorzugt AB-Diblockcopolymer.

In *Abbildung 4.32* sind die AFM-Aufnahmen der Probe **11c-1** dargestellt, die aus wässriger Lösung mit einer Konzentration von 50 mg·l<sup>-1</sup> präpariert wurde. Im Übersichtsscan **A** (5 µm x 5 µm) lassen sich im Wesentlichen kugelförmige Strukturen erkennen. Eine genaue Betrachtung der Aufnahmen offenbart das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Spezies. So liegen zum einen weitgehend einheitliche kugelförmige Mizellen mit einem Durchmesser von etwa 30 nm vor. Zum anderen sind größere unregelmäßige Formen zu erkennen, die vermutlich durch die Aggregation Ersterer gebildet wurden. Die Dimensionen dieser teilweise elliptischen Strukturen (**C**, **D**) reichen von etwa 50 nm bis 150 nm. Des Weiteren zeichnet sich, besonders anhand des Phasenbilds **D**, die Kern-Schale-Struktur der Objekte ab. So sind die innenliegenden dunklen Bereiche stets von einer hellen Hülle umgeben.



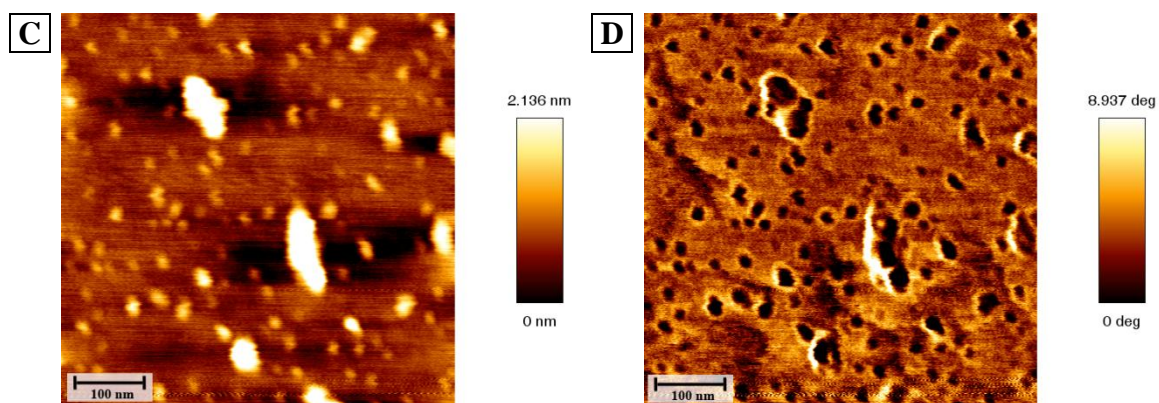


Abbildung 4.32: AFM-Aufnahmen der Probe **11c-1** aus wässriger Lösung ( $c = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Mica).

Bei Probe **11j-5** zeigen sich weitaus größere Aggregate, die mehrere hundert Nanometer aufweisen (Abbildung 4.33). Dies lässt sich vermutlich auf den deutlich höheren PPP-Anteil der Blockcopolymere und der damit erniedrigten Stabilisierung durch die PNIPAAm-Segmente zurückführen. Dennoch können auch bei dieser Probe Kugelmizellen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm festgestellt werden.

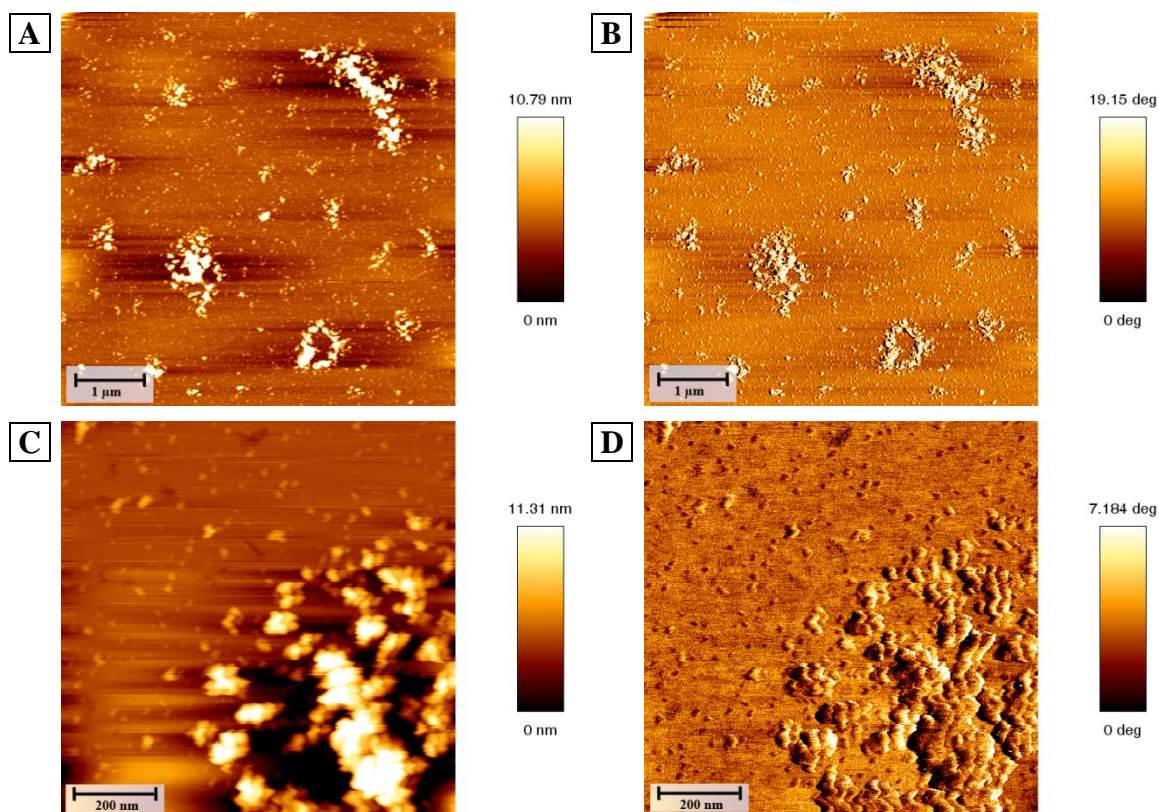


Abbildung 4.33: AFM-Aufnahmen der Probe **11j-5** aus wässriger Lösung ( $c = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Mica).

Die Aufnahmen der Probe **11p-2** (Abbildung 4.34) ähneln denen von Probe **11c-1** und weisen hauptsächlich kugelförmige Strukturen auf. Neben weniger einheitlichen Aggregaten mit Durchmessern von etwa 50 nm bis 100 nm können ebenfalls Mizellen mit

einer Ausdehnung von etwa 20 nm ausgemacht werden. Einzig die dunklen Stellen, die in Bild **B** zu erkennen sind, scheinen stärker ausgeprägt. Hierbei lassen sich Effekte, die durch Aufladungen der Substratoberfläche hervorgerufen wurden, nicht ausschließen.

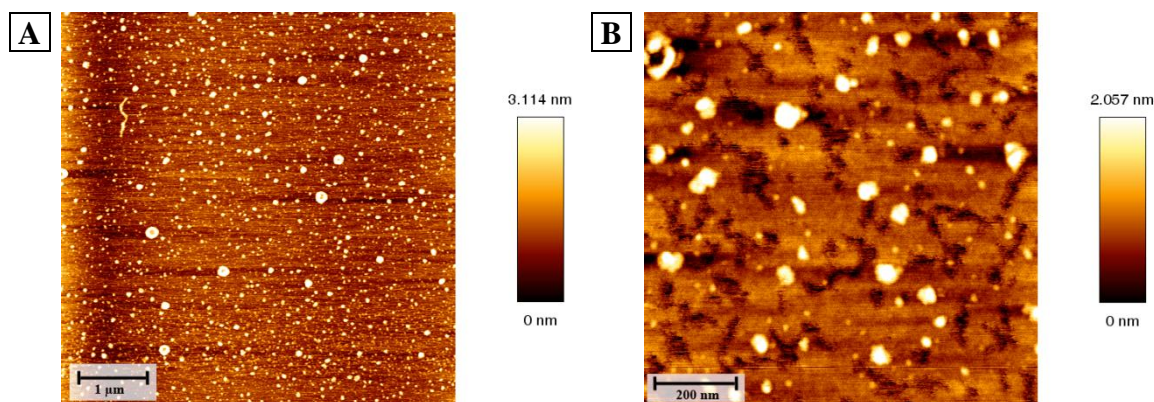


Abbildung 4.34: AFM-Aufnahmen der Probe **11p-2** aus wässriger Lösung ( $c = 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Mica).

Im Allgemeinen wurden bei allen Proben weitgehend einheitliche kugelförmige Mizellen mit Durchmessern von etwa 20 nm bis 30 nm festgestellt. Ebenso lagen stets größere Aggregate vor. In Abhängigkeit von den Blocklängenverhältnissen waren diese umso ausgeprägter, je geringer der PNIPAAm-Anteil war. Zu beachten ist, dass die Aufnahmen die Situation in Abwesenheit des Lösungsmittels widerspiegeln. Daher sollte von kollabierten hydrophilen Segmenten und somit von kleineren Strukturen als in Lösung ausgegangen werden. Bekräftigt wird diese Annahme anhand der geringen Höhenausdehnungen der tellerförmigen Mizellen und Aggregate, die nur wenige Nanometer annehmen.

Neben den AFM-Aufnahmen wurden weitere Untersuchungen zur Morphologie der Blockcopolymere mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Hierzu wurde ein Tropfen der wässrigen Probelösung auf einen Si-Wafer aufgebracht und dieser nach dem freien Verdampfen des Lösungsmittels in das Elektronenmikroskop eingeschleust.

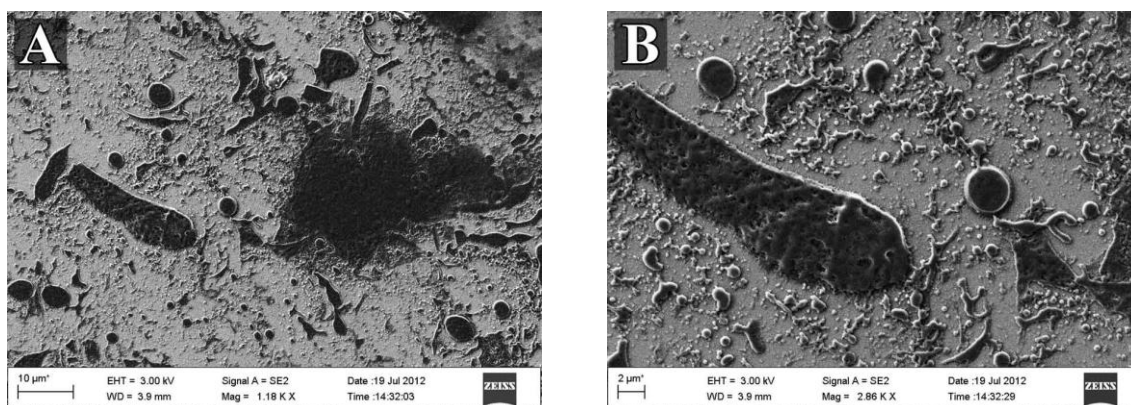


Abbildung 4.35: REM-Bilder der Probe **11c-1** aus wässriger Lösung ( $c = 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Si-Wafer).

Die Aufnahmen der Probe **11c-1** zeigen undefinierte Zusammenlagerungen des Polymers (Abbildung 4.35). Einheitliche kugelförmige Mizellen ließen sich, im Gegensatz zu den AFM-Aufnahmen, nicht ausmachen. Auch Untersuchungen bei geringeren Probenkonzentrationen erbrachten keine neuen Erkenntnisse. Eine deutlich andere Situation bietet sich bei Betrachtung der Aufnahmen der Probe **11j-5**, die den höchsten PPP-Anteil der untersuchten Proben aufweist (Abbildung 4.36). Hierbei zeigen sich verästelte Strukturen, die von Knotenpunkten ausgehend in Zweigen von etwa 1-3  $\mu\text{m}$  Breite auslaufen. Diese sind wiederum aus feineren Filamenten aufgebaut, deren Durchmesser etwa 15 nm bis 20 nm beträgt.

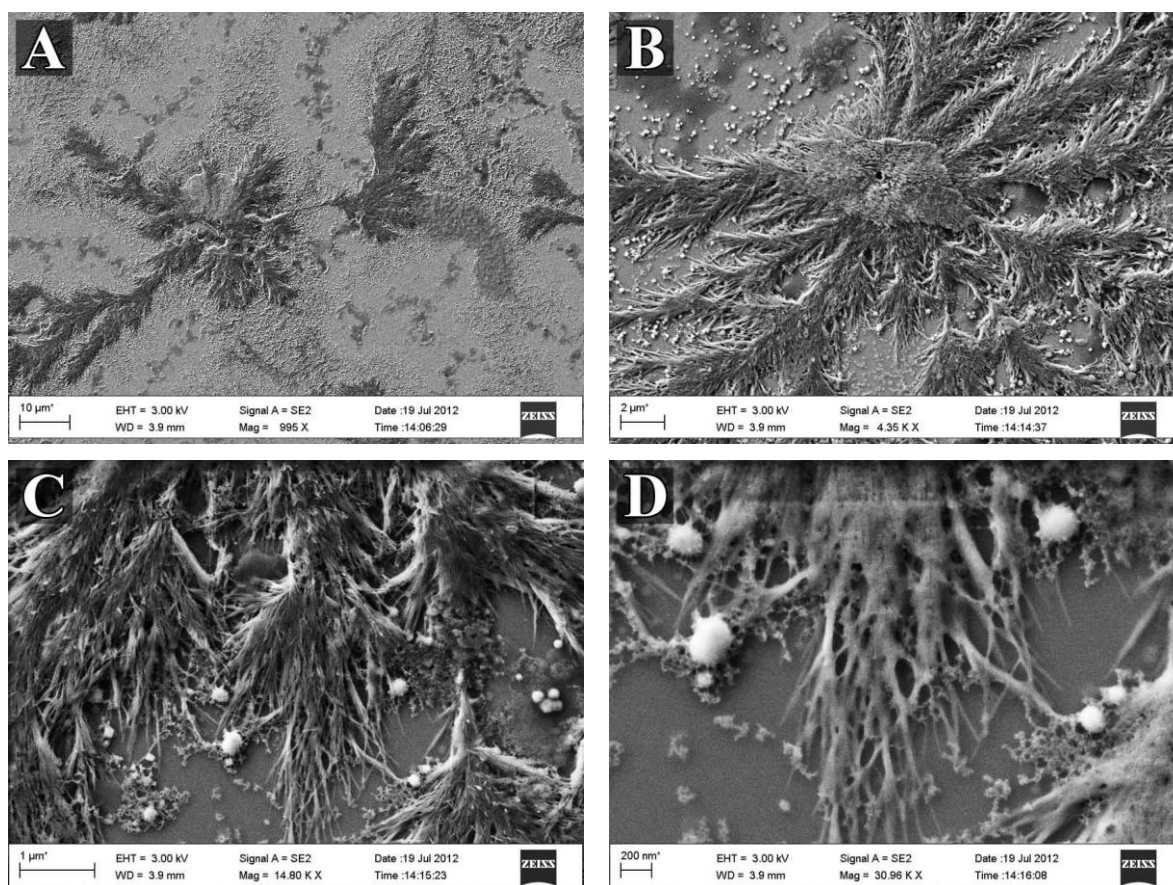


Abbildung 4.36: REM-Aufnahmen der Probe **11j-5** aus wässriger Lösung ( $c = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Si-Wafer).

Interessanterweise finden sich bei Probe **11p-2**, die den geringsten PPP-Anteil der untersuchten Polymere aufweist, ähnliche fibrilläre Strukturen (Abbildung 4.37). Generell scheinen hierbei die Hauptäste mit einem Durchmesser von etwa 1  $\mu\text{m}$  etwas schmaler zu sein. Durch eine längere Rasterung wurde die in Aufnahme **C** gezeigte obere Polymer-schicht abgetragen. Auf diese Weise konnte ein darunterliegendes feineres Gerüst von Fibrillen freigelegt werden (**D**). Hierbei handelt es sich vermutlich um den aus PPP aufgebauten Kern, der zuvor von PNIPAAm umgeben war.

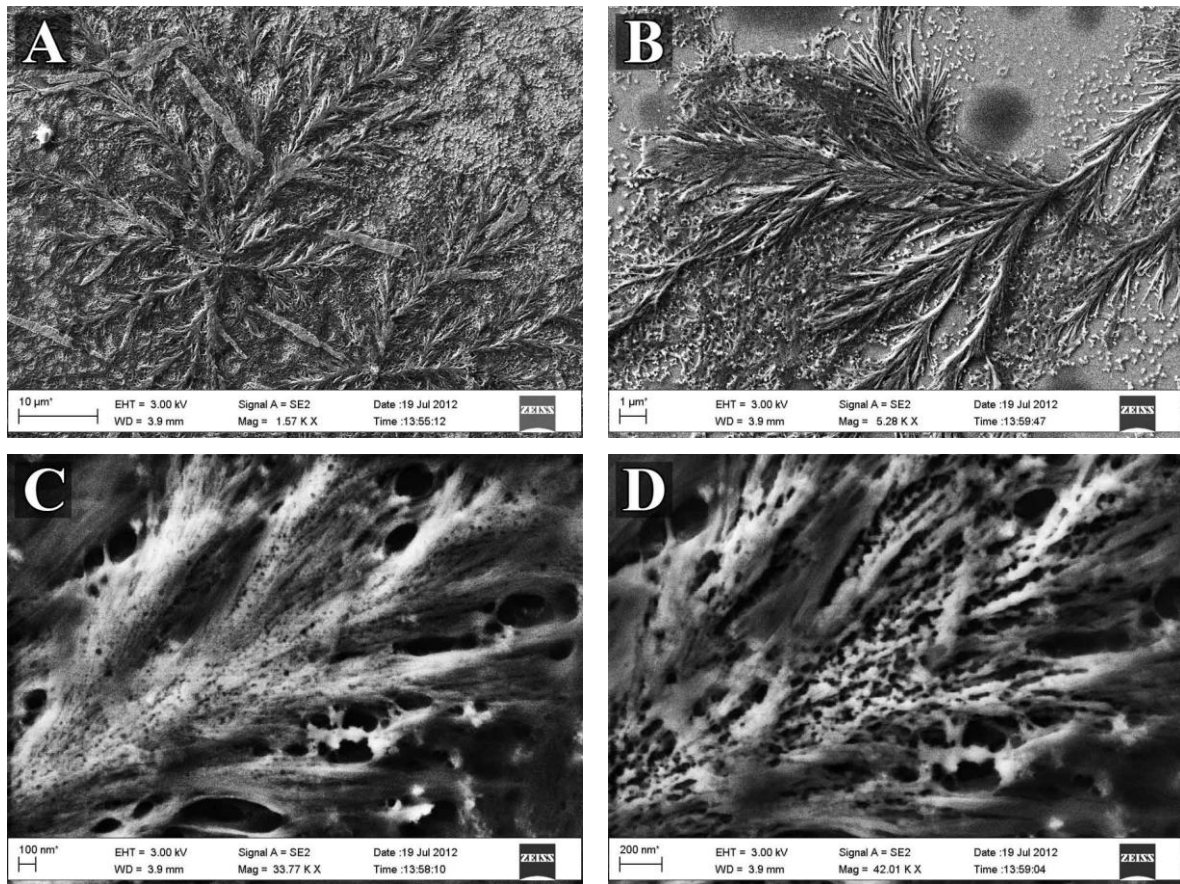


Abbildung 4.37: REM-Aufnahmen der Probe **11p-2** aus wässriger Lösung ( $c = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Si-Wafer).

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Untersuchungen mittels AFM und REM, trotz gleicher Probenvorbereitung, sind das Resultat der verschiedenen verwendeten Substrate. So wurden die Probelösungen für die AFM-Aufnahmen auf frisch gespaltenes Mica aufgebracht, während für die REM-Aufnahmen Si-Wafer als Substrat dienten. Bestätigt wird dies anhand der AFM-Aufnahmen der Probe **11j-5**, die auf einem Si-Wafer präpariert wurde (Abbildung 4.38). Hierbei lassen sich ähnliche verästelte Strukturen, wie bei den REM-Aufnahmen, erkennen. Ebenso entspricht der Durchmesser der Fibrillen, mit etwa 15 nm, dem aus den REM-Bildern bestimmten. Derartige Substrateffekte, die durch die Verwendung von Mica und Si-Wafern beobachtet wurden, sind in der Literatur für verschiedene Systeme beschrieben worden.<sup>273,274</sup> Als Ursache wurde die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Oberflächen angeführt.

Anhand der AFM-Aufnahmen lassen sich jedoch ebenfalls Aggregate nachweisen, deren Durchmesser mehrere hundert Nanometer beträgt. Für die Untersuchungen mittels Lichtstreuung gilt es dies zu berücksichtigen, da derartige große Aggregate den wesentlichen Anteil der Streuintensität ausmachen und somit den Anteil kleinerer Strukturen überlagern.

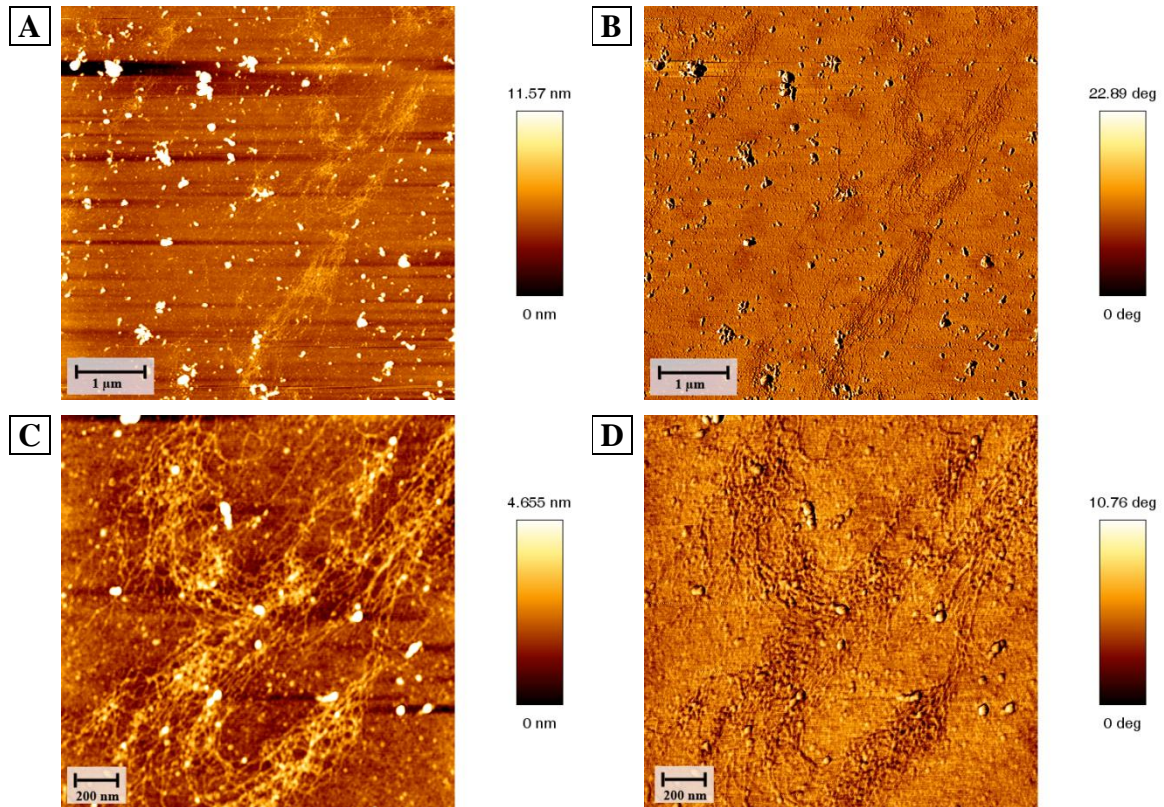


Abbildung 4.38: Anstelle von Mica wurde bei diesen AFM-Aufnahmen die Probe **11j-5** auf einem Si-Wafer vorbereitet (aus wässriger Lösung mit  $c = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Zur Charakterisierung der thermosensitiven Blockcopolymeren in wässriger Lösung erfolgte eine Strukturanalyse mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung unterhalb der kritischen Phasenübergangstemperatur bei  $T = 25 \text{ °C}$ . Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung (SLS) lässt sich der Trägheitsradius  $R_g$  ( $z$ -Mittel) der streuenden Partikel bestimmen. Hierzu wird die Streuintensität  $R(q)$  in Abhängigkeit vom Streuwinkel analysiert und nach GUINIER gegen den quadrierten Streuvektor  $q^2$  aufgetragen.

Das RAYLEIGH-Verhältnis (Streuintensität)  $R(q)$  kann für Moleküle, deren Größe im Bereich der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts liegt, als Produkt aus Konzentration  $c$ , Molekulargewicht  $M_w$ , Formfaktor  $P(q)$  und dem Kontrastfaktor  $K$  beschrieben werden (Gleichung 4.4).

$$R(q) = K \cdot c \cdot M_w \cdot P(q) \quad (4.4)$$

Der Formfaktor  $P(q)$  lässt sich für  $q \cdot R_g < 1,5$  mit Hilfe der in Gleichung 4.5 gezeigten GUINIER-Näherung formulieren:

$$P(q) = \exp\left(-\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) \quad (4.5)$$

Durch die Auftragung von  $\ln\left(\frac{Kc}{R(q)}\right)$  gegen  $q^2$  kann aus der Steigung der Trägheitsradius  $R_g$  ermittelt werden.

$$\ln\left(\frac{Kc}{R(q)}\right) = -\ln(M_w) + \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2 \quad (4.6)$$

Im Unterschied zur statischen Lichtstreuung wird bei der dynamischen Lichtstreuung nicht die zeitlich gemittelte Streuintensität sondern Fluktuationen der Streulichtintensität als Funktion der Zeit gemessen. Es wird eine Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  erhalten, die gemäß der Kumulantenmethode von KOPPEL<sup>275</sup> durch Gleichung 4.7 beschrieben werden kann:

$$\ln(g_1(\tau)) = \text{const.} + \Gamma \cdot \tau + \frac{\mu_2}{2\Gamma} \tau^2 \quad (4.7)$$

Hierbei ist  $\tau$  die Relaxationszeit und  $\Gamma$  die mittlere inverse Relaxationszeit diffuser Moden, die wie folgt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_z$  verknüpft ist:

$$\Gamma = D_z \cdot q^2 \quad (4.8)$$

Über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung lässt sich schließlich der hydrodynamische Radius  $R_h$  ermitteln:

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D_z} \quad (4.9)$$

Durch die Kombination der Ergebnisse aus SLS und DLS können weitere Rückschlüsse auf die Struktur der streuenden Partikel getroffen werden. So ergibt der Quotient aus  $R_g$  und  $R_h$  den struktursensitiven Parameter  $\rho$  (Gleichung 4.10). Dieser nimmt für eine kompakte Kugel einen Wert von 0,77 an, während  $\rho$  für ein Polymerknäuel bei etwa 1,5 bis 1,8 liegt.<sup>276</sup>

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (4.10)$$

Für eine vollständige Beschreibung der theoretischen Zusammenhänge der statischen und dynamischen Lichtstreuung wird auf die Literatur verwiesen.<sup>277-279</sup>

In *Tabelle 4.16* sind die erhaltenen Ergebnisse der untersuchten Proben **11c-1** und **11j-5** aufgeführt. Die Dimensionen der in Lösung befindlichen Teilchen sind mit mehreren hundert Nanometern deutlich größer, als die der in den AFM-Aufnahmen bestimmten Mizellen. Daher wird angenommen, dass es sich hierbei um die ebenfalls nachgewiesenen Aggregate handelt, die durch Assoziation mehrerer Mizellen gebildet wurden. Generell lässt sich das Vorhandensein von Mizellen nicht auszuschließen, da die Streuintensität quadratisch mit der Partikelgröße zunimmt. Bei einer Koexistenz von Mizellen und Aggregaten würde somit der Anteil der Streuintensität der deutlich größeren Aggregate über den der Mizellen dominieren.

Auffallend ist der deutlich größere hydrodynamische Radius der Probe **11c-1** und der damit verbundene kleine Wert des struktursensitiven Parameters  $\rho$  von etwa 0,6. Dies spricht für einen kompakten Kern, der von einer relativ losen Hülle umgeben ist. Es ist davon auszugehen, dass der Kern im Wesentlichen aus den hydrophoben PPP-Segmenten besteht, während die hydrophilen PNIPAAm-Ketten die diffuse Hülle formen. Im Unterschied hierzu sind der Trägheits- und der hydrodynamische Radius der Probe **11j-5** in etwa gleich groß, so dass sich dementsprechend ein  $\rho$ -Wert von etwa 0,9 bis 1 ergibt. Verantwortlich für die scheinbar kleinere Hülle sind vermutlich die deutlich kürzeren Kettenlängen des löslichen PNIPAAm-Blocks.

*Tabelle 4.16: Mittels SLS und DLS ermittelte Trägheitsradien  $R_g$ , hydrodynamische Radien  $R_h$  und struktursensitive Parameter  $\rho$  der Proben **11c-1** und **11j-5**.*

Probe	Polymerzusammensetzung <sup>a)</sup>	$R_g$ <sup>b)</sup> [nm]	$R_h$ <sup>b)</sup> [nm]	$\rho$
<b>11c-1</b>	PNIPAAm <sub>123</sub> -b-PPP <sub>14</sub> -b-PNIPAAm <sub>123</sub>	314	521	0,56 – 0,65
<b>11j-5</b>	PNIPAAm <sub>30</sub> -b-PPP <sub>15</sub> -b-PNIPAAm <sub>30</sub>	203	225	0,88 – 1,01

<sup>a)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>b)</sup> gewichteter Mittelwert über alle Konzentrationen.

Um weitere Erkenntnisse über die Form der Partikel zu erhalten, erfolgt die Auftragung der Formfaktoren  $P(u)$  gegen  $u$  ( $u = q \cdot R_g$ ) zusammen mit den theoretischen Formfaktoren für eine polydisperse Kugel und ein Knäuel. Die Kurvenverläufe der Probe **11c-1** liegen zwischen den theoretischen für eine kugelförmige und eine knäuelartige Gestalt und lassen daher keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Struktur zu. Generell ist gemäß der ermittelten Partikeldimensionen von einer kompakten Form der Aggregate auszugehen, die eine diffuse Hülle umschließt.

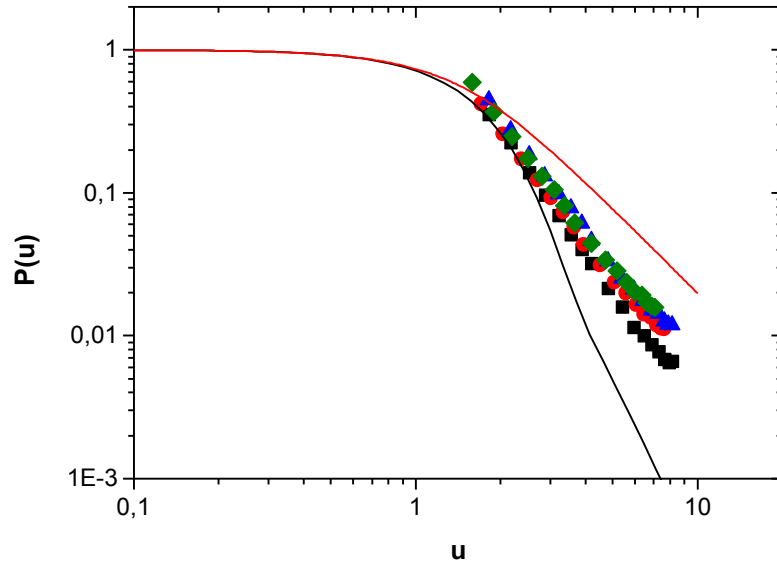


Abbildung 4.39: Doppel-logarithmische Auftragung der ermittelten Formfaktoren  $P(u)$  der Probe **11c-1** der Konzentrationen  $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (■),  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (●),  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (▲) und  $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (◆) zusammen mit den theoretischen Formfaktoren für polydisperse Kugel (—) und Knäuel (—).

In Einklang mit dem, im Unterschied zu Probe **11c-1**, größeren ermittelten struktursensitiven Parameter  $\rho$  nähert sich der Verlauf der doppel-logarithmischen Auftragung des Formfaktors über  $u$  der Probe **11j-5** mehr einer knäuelartigen Gestalt der Aggregate an. Dennoch ist ebenfalls von einer kompakten Struktur auszugehen, die jedoch aufgrund des kürzeren PNIPAAm-Segments eine weniger ausgeprägt diffuse Oberfläche aufweist.

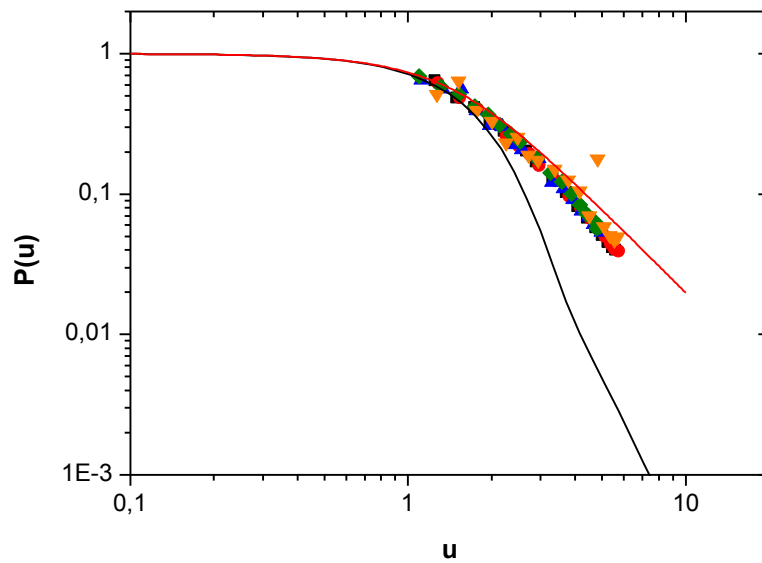


Abbildung 4.40: Doppel-logarithmische Auftragung der ermittelten Formfaktoren  $P(u)$  der Probe **11j-5** der Konzentrationen  $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (■),  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (●),  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (▲),  $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (◆) und  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (▼) zusammen mit den theoretischen Formfaktoren für polydisperse Kugel (—) und Knäuel (—).

Da die Ergebnisse der SLS und DLS auf Aggregate hindeuten, bleibt zu untersuchen, ob diese Artefakte der Probenpräparation sind bzw. diese sich in Lösung durch Assoziation bilden. Zudem sind das Vorhandensein mizellarer Strukturen sowie deren Gestalt in wässriger Lösung zu klären.

#### 4.5.2 Blockcopolymere mit P2VP-Segmenten

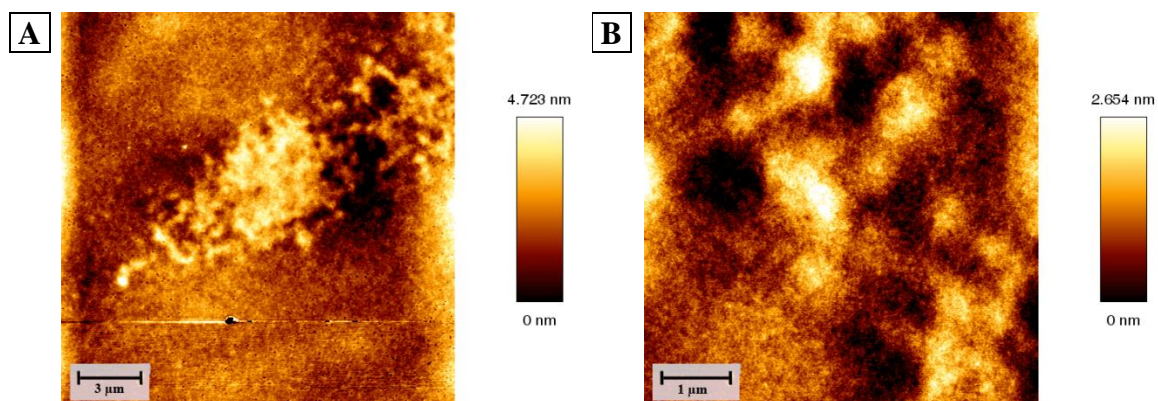
Mittels AFM- und REM-Aufnahmen wurden zudem ausgewählte Blockcopolymere mit pH-sensitiven P2VP-Segmenten charakterisiert. Hierzu wurden die Proben aus HCl-sauren Lösungen (0,02 M) präpariert, um die Protonierung und somit die Löslichkeit des P2VP-Block zu gewährleisten. Eine Zusammenstellung der untersuchten Proben findet sich in *Tabelle 4.17*. Die Verhältnisse von kettensteifem zu flexiblem Block reichen hierbei von 1:9 bis 1:20.

*Tabelle 4.17: Zusammenstellung der untersuchten Blockcopolymere mit P2VP-Segmenten.*

Probe	Polymerzusammensetzung <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>a)</sup> [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>a)</sup>	Blocklängen- verhältnis <sup>a)</sup>	Phenyl- einheiten
<b>12b-2</b> <sup>b)</sup>	P2VP <sub>60</sub> - <i>b</i> -PPP <sub>13</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>60</sub>	18 900	1,29	1 : 9	27
<b>12b-3</b> <sup>b)</sup>	P2VP <sub>87</sub> - <i>b</i> -PPP <sub>13</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>87</sub>	23 900	1,32	1 : 13	27
<b>12v-2</b> <sup>c)</sup>	PPP <sub>10</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>200</sub>	25 500	1,46	1 : 20	30

<sup>a)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>b)</sup> bevorzugt Triblockcopolymere, <sup>c)</sup> bevorzugt Diblockcopolymere.

Die AFM-Aufnahmen der Probe **12b-2** lassen keine definierten Strukturen der Blockcopolymere erkennen (*Abbildung 4.41*). Vielmehr scheinen die Polymere willkürlich größere Aggregate von mehreren Mikrometern zu bilden, während mizellare Strukturen nicht ausgemacht werden können.



*Abbildung 4.41: AFM-Aufnahmen der Probe 12b-2 aus 0,02 M HCl ( $c = 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Mica).*

Im Unterschied hierzu zeigen sich bei Probe **12b-3**, die einen geringfügig höheren P2VP-Anteil aufweist, kugelförmige Mizellen mit einem Durchmesser von etwa 30 nm bis 40 nm. Wie auch die Proben mit PNIPAAm-Segmenten weisen diese eine geringe Höhenausdehnung von wenigen Nanometern auf und lassen auf kollabierte Strukturen schließen.

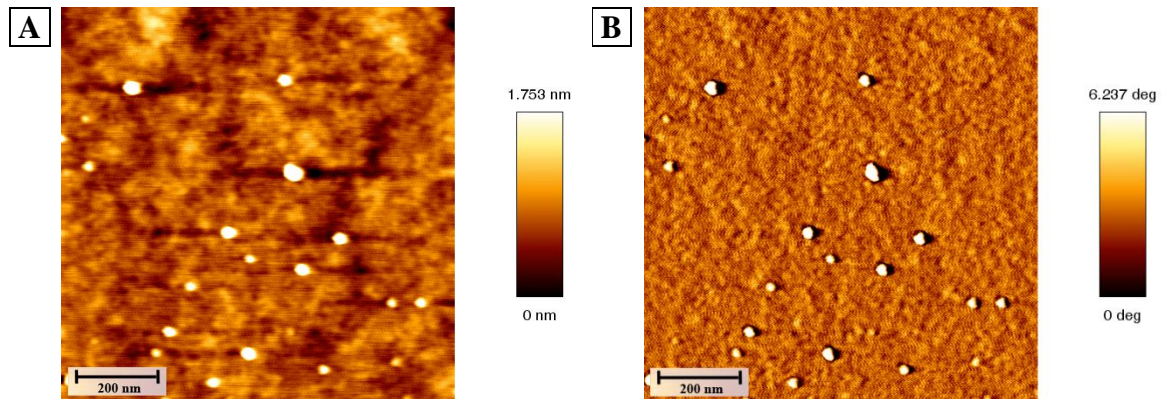


Abbildung 4.42: AFM-Aufnahmen der Probe **12b-3** aus 0,02 M HCl ( $c = 200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , Mica).

In *Abbildung 4.43* sind die REM-Aufnahmen der Proben **12b-2** (A, B) und **12v-2** (C, D) gezeigt. Hierbei lassen sich in Einklang mit den Ergebnissen der AFM-Untersuchungen ebenfalls keine definierten Strukturen beobachten.

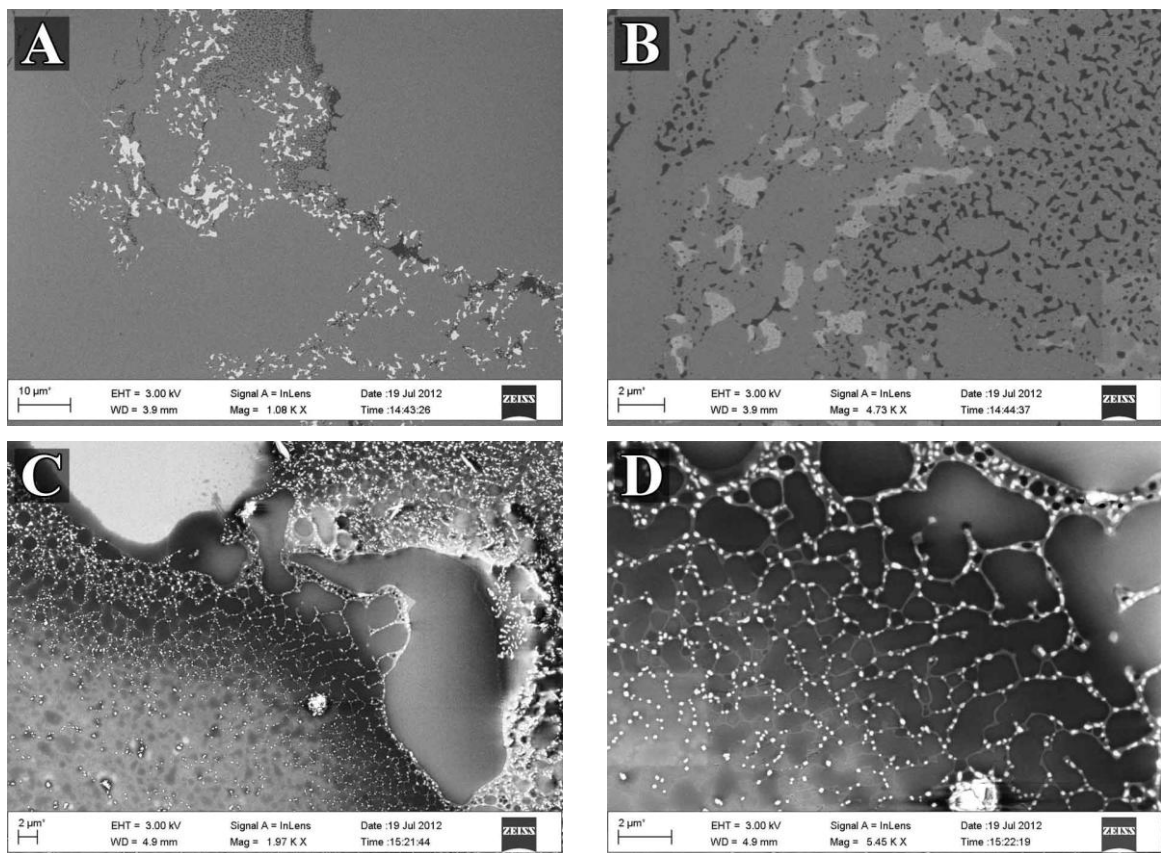


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen der Proben **12b-2** (A, B) und **12v-2** (C, D), die aus 0,02 M HCl präpariert wurden (**12b-2**:  $c = 200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , **12v-2**:  $c = 2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Si-Wafer).

Im Unterschied hierzu können bei Probe **12b-3** ähnlich verzweigte Strukturen, wie bei den Proben **11j-5** und **11v-2**, ausgemacht werden (Abbildung 4.44). Jedoch sind diese wesentlich feiner ausgebildet und nehmen, trotz der höheren Probenkonzentration, geringere Ausdehnungen an. Vergleichbar sind hingegen die Durchmesser, der einzelnen Fibrillen mit etwa 20 nm. Die Ursache für das Auftreten der unterschiedlichen Morphologie zwischen den AFM- und REM-Aufnahmen ist auf die bereits im Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Substrateffekte zurückzuführen.

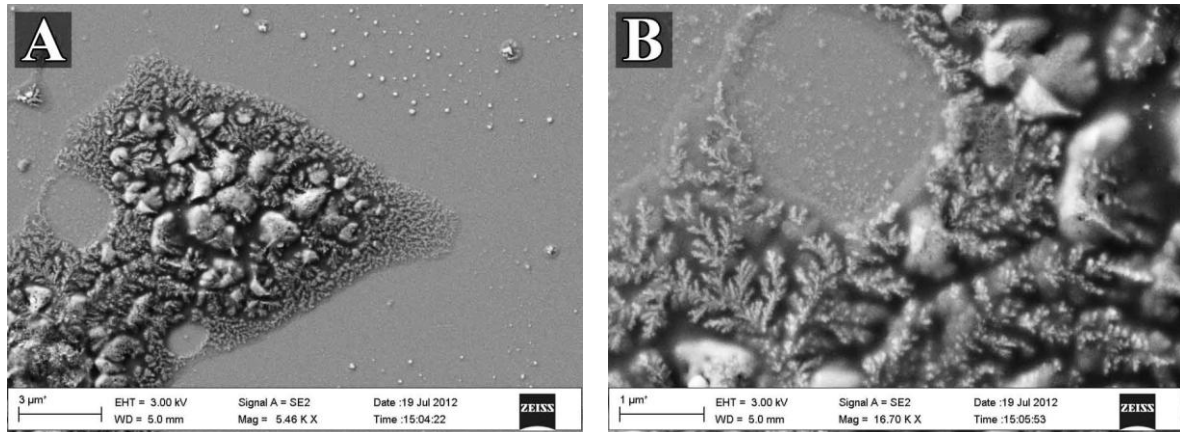


Abbildung 4.44: REM-Aufnahmen der Probe **12b-3** aus 0,02 M HCl ( $c = 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , Si-Wafer).

# 5

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit galt es smarte Blockcopolymere mit kettensteifen Segmenten zu synthetisieren, zu charakterisieren und diese bezüglich ihres Aggregationsverhaltens in wässrigen Lösungen zu untersuchen. Aufgrund des amphiphilen Charakters sollten die Blockcopolymere mizellare Überstrukturen ausbilden, die durch einen externen Stimulus eine drastische Änderung ihrer Gestalt zeigen.

Den Ausgangspunkt zum Aufbau der Blockcopolymere bildete die Darstellung von Alkoxyamin-funktionalisierten Poly(*para*-phenylen)en (PPP) mittels der SUZUKI-Polykondensation (SPC). Diesbezüglich mussten zunächst die Monomere sowie das zur gezielten Terminierung der PPPs benötigte Alkoxyamin 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-brom)-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*) synthetisiert werden. Als Dibrommonomer wurde 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol gewählt, das mit zwei Alkoxy-Seitenketten die Löslichkeit der  $\pi$ -konjugierten Polymere gewährleistet. Um die Länge des PPP-Blocks variieren zu können, wurden ausgehend von 1,4-Dibrombenzol und 4,4'-Dibrombiphenyl in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion zwei Diboronsäure-bis(pinacol)ester synthetisiert.

Die Umsetzung der Monomere erfolgte schließlich in Gegenwart von *pBrStTIPNO* mittels der SPC. Auf diese Weise gelang die gezielte Terminierung der PPPs mit Alkoxyaminen und folglich die Bildung der kettensteifen Makroinitiatoren für die NMRP. Durch den Einsatz eines Mono-Mode-Mikrowellensystems, konnte hierbei eine Verkürzung der Reaktionszeit auf bis zu eine Minute erzielt werden. Des Weiteren ließ sich, im Vergleich der untersuchten Katalysatorsysteme  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(o\text{-Tol})_3$  und  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ , eine merkliche Erhöhung der Molekulargewichte durch die Verwendung des Ersteren beobachten. Im

Mittel wurden hierbei zwischen 10 und 24 aufeinanderfolgende Phenyleneinheiten nachgewiesen. Zudem offenbarte die Endgruppenanalyse mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie die bevorzugte Bildung bis-Alkoxyamin-terminierter PPPs, infolge des Einsatzes von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , während mit  $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$  bevorzugt mono-Alkoxyamin-terminierte PPPs erhalten wurden. Hierbei ist von der Bildung eines effizienteren Katalysatorsystems, auf Basis Ersteren, auszugehen. Je nach eingesetztem Makroinitiator sollten folglich ABA-Triblock- bzw. AB-Diblockcopolymere gebildet werden. Die Charakterisierung der PPP-Makroinitiatoren erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie sowie UV/Vis- und DSC-Messungen.

Durch den Einsatz der Makroinitiatoren in der NMRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) bzw. 2-Vinylpyridin (2VP) wurden nachfolgend die Temperatur- bzw. pH-sensitiven Blockcopolymere gebildet. Ein Nachweis der erfolgreichen Kettenverlängerung der PPPs erfolgte mit Hilfe von GPC-Messungen unter kombinierter RI- und UV-Detektion. Die Verwendung der kettensteifen Makroinitiatoren zur NMRP von NIPAAm ermöglichte die kontrollierte Darstellung von thermosensitiven Blockcopolymeren mit Blocklängen zwischen 1:4 und 1:39 (PPP : PNIPAAm). Mit Hilfe von Trübungsmessungen wurden die kritischen Phasenübergangstemperaturen dieser Polymere bestimmt. Hierbei ließ sich jedoch kein Zusammenhang zwischen den Blocklängenverhältnissen und der kritischen Temperatur feststellen. Generell lagen diese mit etwa 29 °C bis 34 °C im Bereich der von PNIPAAm-Homopolymeren.

Außerdem wurden die kettensteifen PPP-Makroinitiatoren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von 2VP mittels der NMRP eingesetzt. Hierbei wurden Blocklängenverhältnisse zwischen 1:6 und 1:20 (PPP : P2VP) erhalten. Die Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymere deuteten auf eine hohe Umsetzung der Makroinitiatoren und somit eine effiziente Funktionalisierung der PPPs hin. Zudem sprachen die relativ niedrigen Polydispersitäten für einen kontrollierten Verlauf der Polymerisationen. Durch Titrationen der im Säuren gelösten Blockcopolymere wurden die kritischen pH-Bereiche des Phasenübergangs bestimmt. Es zeigte sich, dass etwa ab einem pH von 4 unlösliche Aggregate gebildet werden. Neben den GPC-Messungen wurden die Blockcopolymere mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie DSC-Messungen charakterisiert.

Eine Untersuchung des Mizellierungsverhaltens der Blockcopolymere in wässrigen Lösungen erfolgte schließlich mittels Rasterkraft- (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung (SLS, DLS). Eine

Strukturanalyse mittels SLS und DLS wurde an zwei Blockcopolymerproben mit thermosensitiven PNIPAAm-Segmenten durchgeführt. Hierbei wurden Aggregate mit Dimensionen von mehreren hundert Nanometern festgestellt, deren Gestalt sich im Zuge der Analyse nicht eindeutig erschließen ließ. Jedoch ist von kompakten Strukturen auszugehen, die von einer diffusen Hülle umgeben sind. Im Allgemeinen gilt es aufgrund der erhaltenen Ergebnisse zu untersuchen, ob es sich bei diesen Aggregaten um Artefakte der Probenpräparation handelt bzw. sich diese in Lösung durch Assoziation bilden. Zudem bleiben die Existenz mizellarer Strukturen sowie deren Gestalt in wässriger Lösung zu klären. Des Weiteren wurden ausgewählte Blockcopolymere sowohl mit PNIPAAm- als auch mit pH-sensitiven P2VP-Segmenten durch AFM- und REM-Aufnahmen untersucht. In Abhängigkeit vom verwendeten Substrat konnten hierbei unterschiedliche Strukturen ausgemacht werden. So zeigten sich anhand der AFM-Aufnahmen bei der Verwendung von Mica zumeist kugelförmige Mizellen. Jedoch konnten auch stets größere Aggregate festgestellt werden. Wurden hingegen Si-Wafer verwendet ließen sich fibrilläre Strukturen mit einer Längenausdehnung von mehreren Mikrometern bei einem Durchmesser von etwa 20 nm nachweisen. Diese erwarteten Anordnungen konnten ebenfalls bei den REM-Aufnahmen beobachtet werden und zeichnen sich als vielversprechenden Ausgangspunkt für eine Reihe weiterer Untersuchungen bezüglich des Mizellierungsverhaltens dieser Stimuli-sensitiven Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Triblockcopolymere aus.

# 6

## Ausblick

Die in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymere mit kettensteifen und Stimuli-sensitiven Segmenten sowie die ersten Untersuchungen zum Aggregationsverhalten im wässrigen Medium bilden die Basis für eine Vielzahl weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. In Hinblick auf die Verwendung der amphiphilen Blockcopolymere als Modellsystem für Strukturproteine sollten Experimente mittels zeitaufgelöster statischer und dynamischer Lichtstreuung nahe der kritischen Phasenübergangstemperatur bzw. dem kritischen pH-Wert durchgeführt werden. Ebenfalls interessant sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS). Hierbei sollten durch gezielte Kontrastvariationen weitere Einblicke in den Aufbau der Strukturen ermöglicht werden. Ergänzend bieten sich cryo-TEM-Aufnahmen an, wodurch sich, im Unterschied zu den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten AFM- und REM-Aufnahmen, die Situation der Blockcopolymere in Lösung abbilden lassen sollte.

Um die Länge des PPP-Blocks besser variieren und kontrollieren zu können, wäre des Weiteren die Darstellung der PPP-Makroinitiatoren mit Hilfe der Katalysatortransfer-Polykondensation (CTP) zu untersuchen. Auf diese Weise sollten zudem höhere Polymerisationsgrade sowie niedrigere Polydispersitäten erreicht werden können.

Außerdem sind aufgrund der einzigartigen Eigenschaften dieser Blockcopolymere weitere Anwendungen beispielsweise in der Materialentwicklung denkbar. So könnten Oberflächen, ausgelöst durch einen externen Stimulus, gezielt mit konjugierten Polymeren beschichtet werden und so mit neuartigen mechanischen und elektrischen Eigenschaften ausgestattet werden. Hierbei ist die Verwendung (bio)abbaubarer flexibler Segmente in Erwägung zu ziehen, die zunächst die Löslichkeit ermöglichen und sich im Anschluss

leicht entfernen lassen, um etwaige Beeinträchtigungen der Materialeigenschaften zu minimieren.

## Danksagung

Einer Vielzahl an Personen, die mich auf unterschiedlichste Weise während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Zunächst meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling für die Überlassung des interessanten Themas sowie der umfangreichen Unterstützung während der vergangenen Jahre.

Für die bereitwillige Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. René Wilhelm.

Bei Frau Karin Stolte möchte ich mich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren bedanken. Für die Hilfe bei Fragestellungen rund um die NMR-Spektroskopie gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Egold. In puncto Gelpermeationschromatographie möchte ich Herrn Dr. Artjom Döring für die Hilfe bei aufgetretenen Problemen sowie für die Diskussion von Ergebnissen danken. Frau Susanne Keuker-Baumann danke ich für die freundliche Unterstützung bei den DSC-Messungen. Weiterhin gilt mein Dank Frau Maria Busse für die Elementaranalysen. Bei Herrn Alexander Kröger möchte ich mich für die unkomplizierte Aufnahme der REM-Bilder bedanken. Für die AFM-Aufnahmen sowie der Diskussion der Ergebnisse möchte ich besonders Herrn Christian Kunze danken. Ebenso gilt besonderer Dank Herrn Rolf Michels für die Unterstützung bei der Strukturanalyse mittels Lichtstreuung sowie den damit verbundenen zahlreichen Diskussionen.

Meiner Labormitstreiterin Frau Agnes Wycisk danke ich herzlich für das stets gute Arbeitsklima als auch für eine Vielzahl an Diskussionen. Ebenso möchte ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe und den Alumni, Frau Dr. Antje Britze, Herrn Dr. Artjom Döring und Herrn Dr. Wolfgang Birnbaum für die Unterstützung im Laboralltag sowie für die angenehme Zeit außerhalb der Laborräume danken. Besonders möchte ich Frau Annette Lefarth danken, die mich auch schon vor der Promotionszeit stets herzlich unterstützt und motiviert hat. Bei Frau Mariola Zukowski, Frau Angelika Kröber und Dr. Momen Ahmed Ali bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung in den vergangenen Jahren. Allen Mitgliedern der Organischen und Makromolekularen Chemie

sowie den ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. Gregor Fels, Herrn Prof. Dr. Karsten Krohn, Herrn Prof. Dr. Nikolaus Risch danke ich für das stets entspannte und gute Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen Rolf, Marko, Olga, Martin, Agnes, Christian und Alex für die wunderbare Zeit inner- und außerhalb der Universität.

Für vielseitigste Unterstützung in allen Lebenslagen möchte ich herzlichst meinen Eltern, meinen Geschwistern, meinem Neffen Jesse sowie meinen guten Freunden danken.

Danke, Franca!

## Publikationen

In der vorliegenden Arbeit gewonnene Teilergebnisse wurden in folgenden Publikationen der Öffentlichkeit zugänglich gemacht:

### Zeitschriftenbeiträge

- S. Schmücker, D. Kuckling  
*„Enhanced Preparation of Alkoxyamine-functionalized Poly(p-phenylene)s and their Use as Macroinitiators for the Synthesis of Stimuli-Responsive Coil-Rod-Coil Block Copolymers“*  
*Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1725-1734.

### Posterpräsentationen

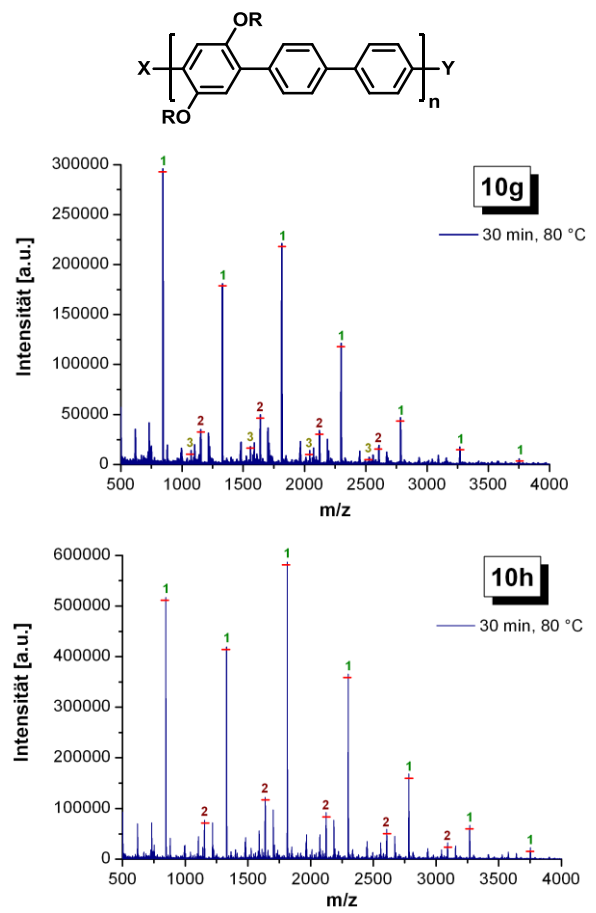
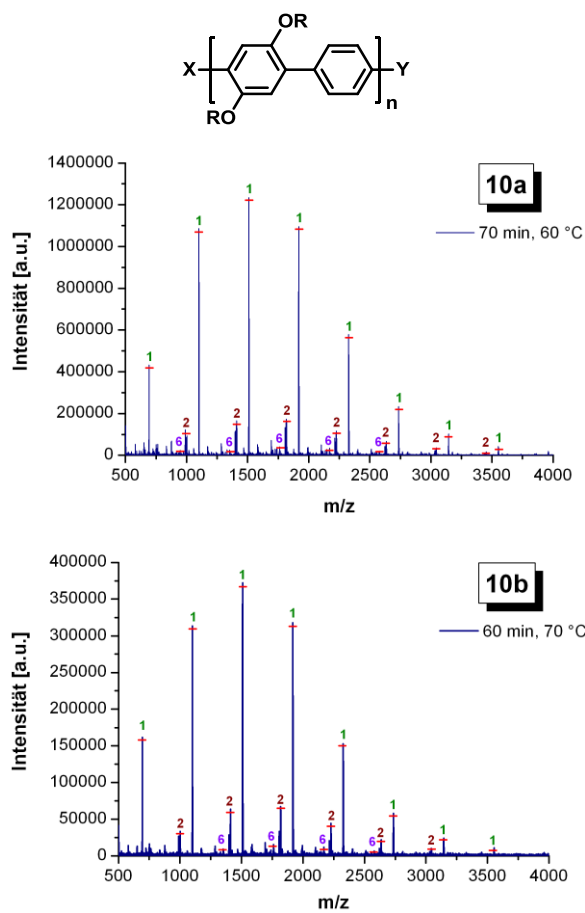
- S. Schmücker, A. Britze, D. Kuckling  
*„Coil-Rod-Coil Block Copolymers with Poly(para-phenylene) and Stimuli-Sensitive Segments synthesized via Combination of SPC and NMRP“*  
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 23. – 25.02.2012
- S. Schmücker, A. Britze, D. Kuckling  
*„Coil-Rod-Coil Block Copolymers with Poly(para-phenylene) and Stimuli-Sensitive Segments synthesized via Combination of SPC and NMRP“*  
IUPAC 9<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Cappadocia, Türkei, 05.09. – 08.09.2011
- S. Schmücker, A. Britze, D. Kuckling  
*„Synthesis of Block Copolymers with Poly(para-phenylene) and Stimuli-Sensitive Segments by Combination of SPC and NMRP“*  
IUPAC 8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Dresden, 04.10. – 07.10.2009

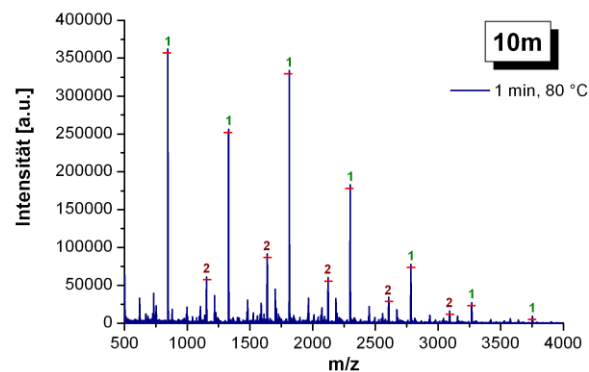
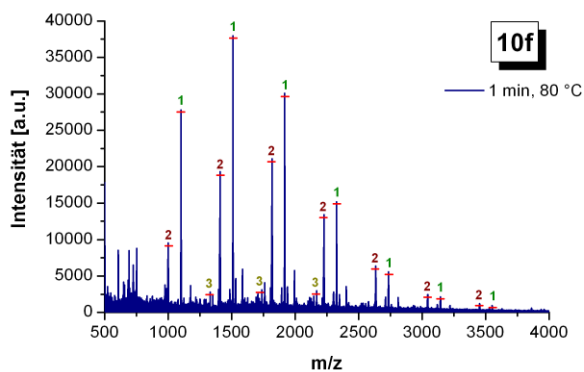
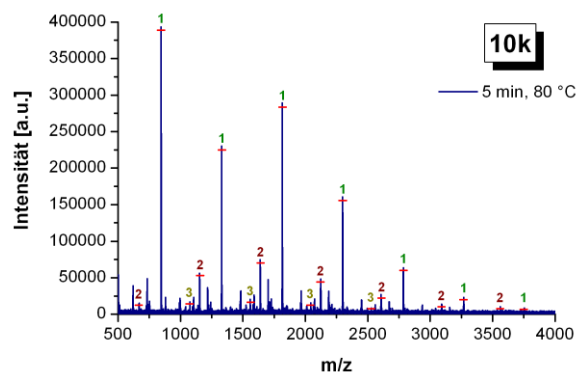
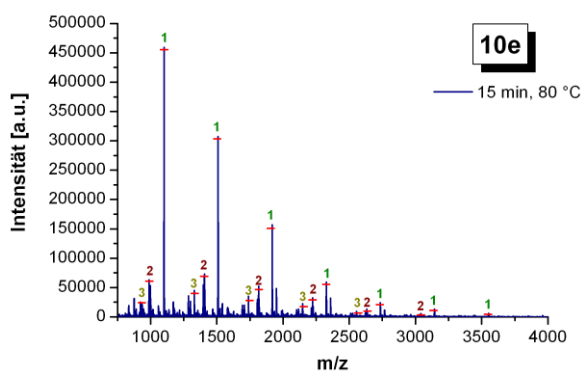
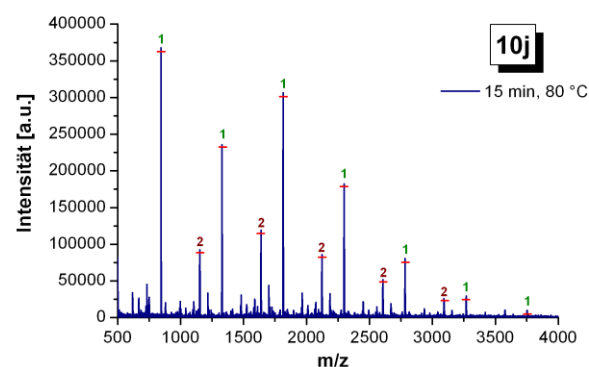
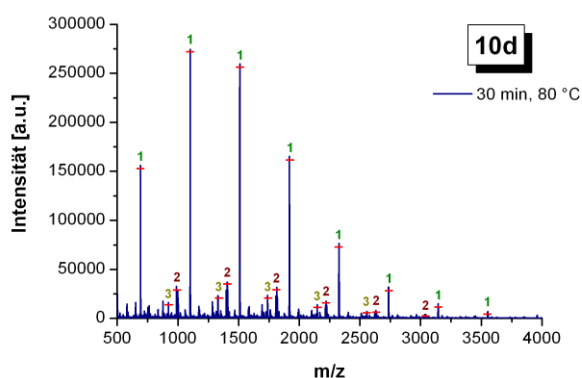
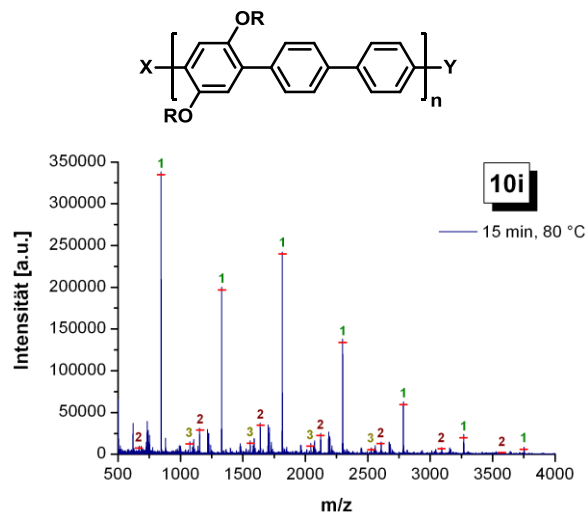
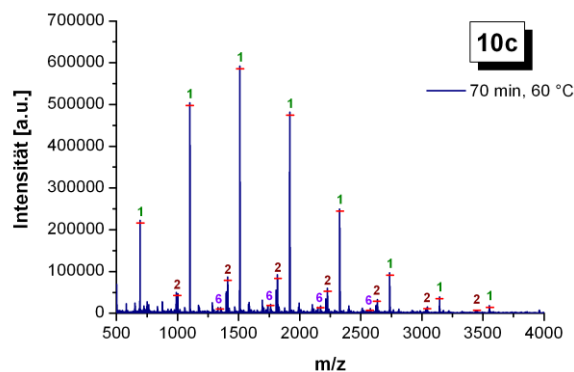
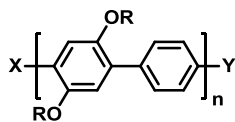
# 7

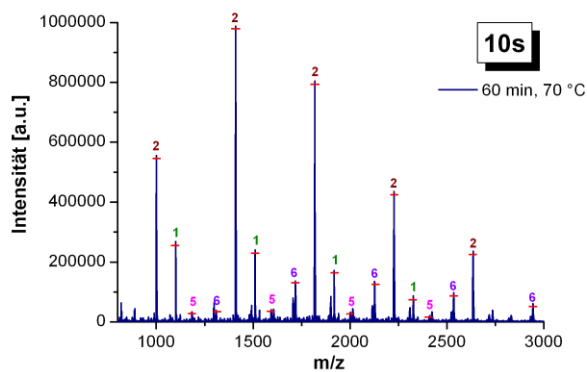
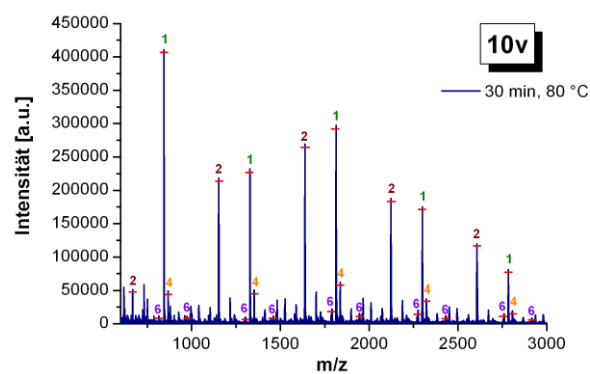
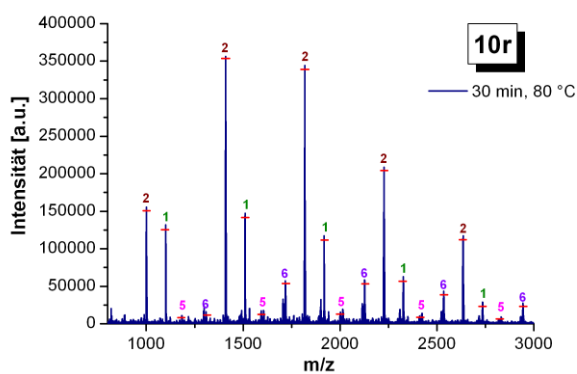
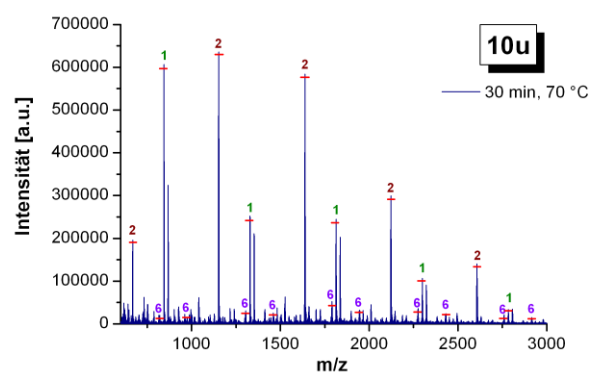
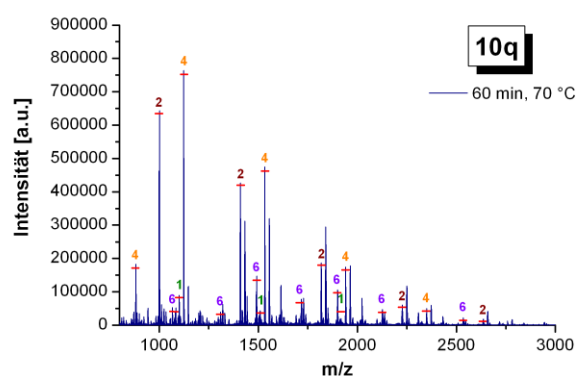
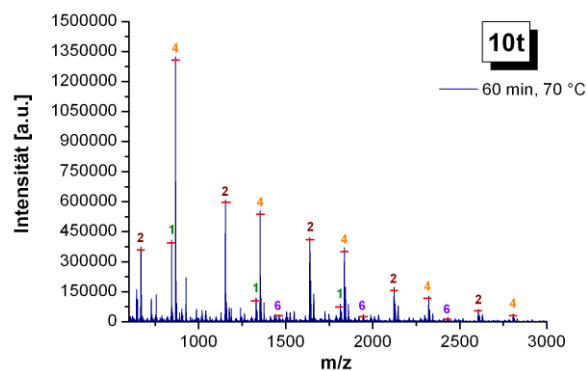
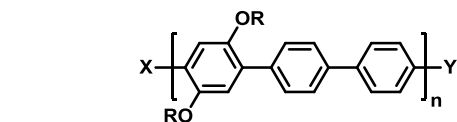
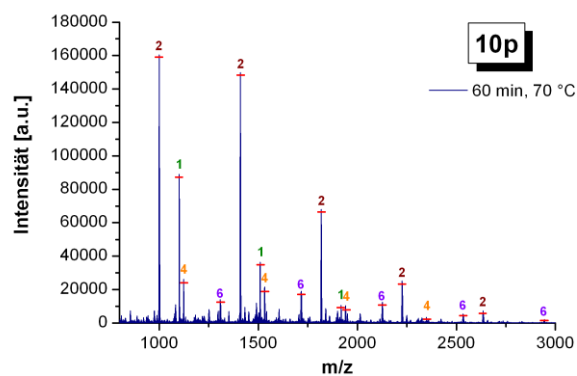
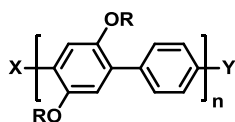
## Anhang

### 7.1 Makroinitiatoren

Folgende Übersicht zeigt die MALDI-ToF-Massenspektren der PPP-Makroinitiatoren.







## 7.2 Blockcopolymere

Eine Übersicht der Ergebnisse der synthetisierten Blockcopolymere findet sich in den folgenden Tabellen.

### 7.2.1 Blockcopolymere mit PNIPAAm-Segmenten

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{d)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{d)}}{M_n}$	PPP : PNIPAAm <sup>1</sup> H-NMR <sup>e)</sup>	GPC <sup>d)</sup>
11a-1	10a	2 800	5 500	1,87	16 700	18 800	1,55	1 : 18	1 : 9
11a-2					27 300	25 400	1,47	1 : 32	1 : 13
11a-3					51 600	29 900	1,46	1 : 64	1 : 16
11b-1	10b	1 900	5 500	1,95	88 900	51 200	1,78	1 : 163	1 : 30
11b-2					56 800	47 700	1,77	1 : 103	1 : 28
11b-3					29 700	40 800	1,66	1 : 52	1 : 23
11b-4					33 300	42 100	1,59	1 : 59	1 : 24
11c-1	10c	2 400	5 900	1,91	34 100	34 000	1,44	1 : 49	1 : 17
11c-2					54 700	37 500	1,49	1 : 80	1 : 19
11d-1	10d	2 900	5 500	2,17	31 500	25 100	1,46	1 : 36	1 : 13
11d-2					45 600	26 200	1,51	1 : 53	1 : 14
11i-1	10i	3 600	7 500	2,87	16 500	28 200	1,50	1 : 15	1 : 12
11i-2					27 100	23 600	1,58	1 : 28	1 : 9
11i-3					64 600	48 200	1,51	1 : 72	1 : 23
11i-4					86 700	47 100	1,94	1 : 98	1 : 23
11j-1	10j	3 200	7 300	2,52	144 100	42 500	2,15	1 : 191	1 : 21
11j-2					127 200	39 900	2,17	1 : 168	1 : 19
11j-3					56 900	19 800	2,40	1 : 73	1 : 7
11j-4					77 400	34 700	2,09	1 : 101	1 : 16
11j-5					21 000	14 000	1,80	1 : 24	1 : 4
11j-6					37 400	20 600	1,67	1 : 46	1 : 8
11j-7					67 600	19 500	1,79	1 : 87	1 : 7
11p-1	10p	4 200	2 500	1,41	181 400	26 600	2,07	1 : 152	1 : 35
11p-2					122 800	28 800	2,07	1 : 102	1 : 39
11r-1	10r	5 600	3 100	1,55	214 200	28 100	1,49	1 : 135	1 : 29
11r-2					134 300	29 500	1,39	1 : 83	1 : 31

<b>11u-1</b>	<b>10u</b>	3 800	3 300	1,65	138 500	23 800	2,09	1 : 150	1 : 27
<b>11u-2</b>					96 100	25 800	2,40	1 : 103	1 : 30
<b>11u-3</b>					122 300	15 300	1,81	1 : 132	1 : 16

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> GPC: DMAc/PMMA-Kalibrierung/UV-Detektion, <sup>e)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

## 7.2.2 Blockcopolymere mit P2VP-Segmenten

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	$M_n^{a)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	$M_n^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{b)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{M_w^{b)}}{M_n}$	PPP : P2VP	
								<sup>1</sup> H-NMR <sup>d)</sup>	GPC <sup>b)</sup>
<b>12b-1</b>	<b>10b</b>	1 900	5 500	1,95	19 300	21 000	1,35	1 : 35	1 : 11
<b>12b-2</b>					14 200	18 900	1,29	1 : 25	1 : 9
<b>12b-3</b>					20 900	23 900	1,32	1 : 38	1 : 13
<b>12b-4</b>					21 300	23 100	1,37	1 : 39	1 : 12
<b>12g-1</b>	<b>10g</b>	3 000	7 600	2,26	24 400	24 800	1,37	1 : 33	1 : 10
<b>12g-2</b>					43 700	29 600	1,47	1 : 62	1 : 13
<b>12g-3</b>					45 100	28 800	1,46	1 : 64	1 : 13
<b>12h-1</b>	<b>10h</b>	3 700	8 600	2,56	17 300	19 600	1,47	1 : 17	1 : 6
<b>12h-2</b>					52 000	31 700	1,56	1 : 61	1 : 12
<b>12h-3</b>					59 200	31 500	1,65	1 : 70	1 : 12
<b>12v-1</b>	<b>10v</b>	3 300	4 900	1,99	33 100	21 100	1,35	1 : 42	1 : 15
<b>12v-2</b>					49 500	25 500	1,46	1 : 66	1 : 20

<sup>a)</sup> korrigierte Werte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, <sup>b)</sup> GPC: THF/PS-Kalibrierung/RI-Detektion, <sup>c)</sup> ausgehend von korrigierten <sup>1</sup>H-NMR-Werten ermittelt, <sup>d)</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt.

### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

AFM	atomic force microscopy; Rasterkraftmikroskopie
AIBN	$\alpha,\alpha'$ -Azobis(isobutyronitril)
ATRA	atom transfer radical addition
ATRP	atom transfer radical polymerization
-b-	-block-
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butylhydroxytoluol
BPO	Dibenzoylperoxid
CDCl <sub>3</sub>	deutiertes Chloroform
CMC	kritische Mizell(bildungs)konzentration
CMT	kritische Mizell(bildungs)temperatur
CRP	controlled radical polymerization
cryo-TEM	cryo-Transmissionselektronenmikroskopie
CTA	chain transfer agent
CTP	catalyst-transfer polycondensation
d	Dublett
dba	Dibenzylidenacetone
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril
dest.	destilliert
DLS	dynamische Lichtstreuung
DPE	Diphenylether
dppf	(Diphenylphosphino)ferrocen
DC	Dünnschichtchromatographie
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	perdeutiertes Dimethylsulfoxid
DME	Ethylenglykoldimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
dTbp	4,4'- <i>tert</i> -Butyl-2,2'-bipyridin
EHPPP	Poly[(2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen)]
EHPPP-TIPNO	Poly[(2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen)], TIPNO-funktionalisiert
FRP	free radical polymerization
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTP	Gruppen-Transfer Polymerisation
HDPE	high density poly(ethylene)
i. Vak.	im Vakuum

IR	Infrarot
m	Multiplett
LCST	lower critical solution temperature
LDPE	low density poly(ethylene)
LLDPE	linear low density poly(ethylene)
LM	Lösungsmittel
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionization; Matrix-unterstützte Laser-desorption/Ionisation
Me <sub>6</sub> Tren	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MMA	Methylmethacrylat
MS	mass spectrometry; Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	nuclear magnetic resonance; Kernresonanzspektroskopie
NMRP	nitroxide-mediated radical polymerization
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
p.a.	<i>pro analysi</i>
PAA	Poly(acrylsäure)
<i>pBrSt</i> TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-( <i>p</i> -brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
PCL	Poly( $\epsilon$ -caprolacton)
PDA	Photodiode Array(-Detektor)
PDEAAm	Poly( <i>N,N</i> -diethylacrylamid)
PDMAEMA	Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylat]
PE	Poly(ethylene)
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PMAA	Poly(methacrylsäure)
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNIPAAm	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PNIPMAAm	Poly( <i>N</i> -isopropylmethacrylamid)
PP	Poly(propylene)
PPP	Poly( <i>para</i> -phenylen)

PPV	Poly( <i>para</i> -phenylenvinylen)
PRE	persistent radical effect
PS	Poly(styrol)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
PVAc	Poly(vinylacetat)
PVC	Poly(vinylchlorid)
PVCL	Poly( <i>N</i> -vinylcaprolactam)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
PVI	Poly(vinylimidazol)
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
q	Quartett
quint.	Quintett
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer polymerization
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	refractive index; Brechungsindex
ROMP	Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept.	Septett
SCC	SUZUKI cross coupling
SLS	statische Lichtstreuung
SPC	SUZUKI-Polykondensation
t	Triplett
techn.	technisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl
ToF	time-of-flight; Flugzeit
UCST	upper critical solution temperature
UV	ultraviolet; ultraviolett
VE	vollentsalzt
Vis	visible; sichtbar
2VP	2-Vinylpyridin
4VP	4-Vinylpyridin

## 7.4 Physikalische und chemische Größen

$c$	Konzentration [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$D_z$	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Gew.-%	Gewichtsprozent
$f$	Radikalausbeutefaktor
$\overline{f_{EG}}$	Korrekturfaktor
$[I_2]$	Initiatorkonzentration [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$^3J$	Kopplungskonstante [Hz]
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$k_p$	Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$k_t$	Abbruchgeschwindigkeitskonstante [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$k_z$	Zerfallsgeschwindigkeitskonstante [ $\text{s}^{-1}$ ]
$L$	Breite der Mizellschale (Korona) [nm]
$M$	Molekulargewicht [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$[M\cdot]$	Monomerkonzentration [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$M_m$	Molekulargewicht der Mizelle [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_U$	Molekulargewicht der Unimere [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_w/M_n / PD$	Polydispersität
$m_{ini}$	Masse an (Makro-)Initiator [mg]
$m_p$	Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$m/z$	Masse/Ladungsverhältnis
$n_{Mon}$	Monomerstoffmenge [mmol]
$[P\cdot]$	Polymerradikalkonzentration [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$P_n$	Polymerisationsgrad
$P(q) / P(u)$	Formfaktor
$q$	Streuvektor [ $\text{m}^{-1}$ ]
$[R\cdot]$	Radikalkonzentration [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$R_c$	Radius des Mizellkerns [nm]
$R_f$	retention factor; Retentionsfaktor
$R_g$	Gyrations- oder Trägheitsradius [nm]
$R_h$	hydrodynamischer Radius [nm]
$R(q)$	RAYLEIGH-Verhältnis [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$t$	Zeit [min, h]
$T$	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ , K]

---

$T_c$	kritische Temperatur [°C]
$T_g$	Glasübergangstemperatur [°C]
$u$	$q \cdot R_g$
$U_A$	Umsatz [%]
$V_i$	Injektionsvolumen [μl]
$V_{LM}$	Volumen Lösungsmittel [ml]
$v_p$	Polymerisationsgeschwindigkeit [mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$v_t$	Abbruchgeschwindigkeit [mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$v_z$	Zerfallsgeschwindigkeit [mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$\bar{x}$	arithmetisches Mittel
$Z$	Aggregationszahl einer Mizelle
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\eta$	Ausbeute [%]
$\eta$	Viskosität [kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\rho$	struktursensitiver Parameter
$\tau$	Relaxationszeit
$\varnothing$	Durchmesser [cm]
”	Inch; Zoll

# 8

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Lazzari, M.A. López-Quintela *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583-1594.
- <sup>2</sup> S. Förster, T. Plantenberg *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712-739.
- <sup>3</sup> I.W. Hamley *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39-R54.
- <sup>4</sup> H.-A. Klok, S. Lecommandoux *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217-1229.
- <sup>5</sup> B.D. Olsen, R.A. Segalman *Mater. Sci. Eng. R* **2008**, *62*, 37-66.
- <sup>6</sup> J. Qian, M. Zhang, I. Manners, M.A. Winnik *Trends in Biotechnology* **2010**, *28*, 84-92.
- <sup>7</sup> V.L. Davidson, D.B. Sittman, R.M. Hyde, *Intensivkurs: Biochemie*, 1. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München, Wien, Baltimore, **1996**.
- <sup>8</sup> N. Laurens, P. Koolwijk, M.P.M. De Maat *J. Thromb. Haemost.* **2006**, *4*, 932-939.
- <sup>9</sup> S.-T. Lin, K. Fuchise, Y. Chen, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, W.-C. Chen *Soft Matter* **2009**, *5*, 3761-3770.
- <sup>10</sup> PlasticsEurope, *Plastics – The Facts 2011*, An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010, [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111026132702-final\\_factsfigures\\_uk\\_10102011.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111026132702-final_factsfigures_uk_10102011.pdf) (aufgerufen: 05.09.2012)
- <sup>11</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- <sup>12</sup> P. Nesvadba, *Radical Polymerization in Industry*, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, John Wiley & Sons, **2012**.
- <sup>13</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- <sup>14</sup> M. Szwarc *Nature*, **1956**, *176*, 1168-1169.
- <sup>15</sup> J.P. Kennedy *J. Macromol. Sci. – Chem.* **1979**, *A13*, 695-714.
- <sup>16</sup> R.R. Schrock *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.

- 17 O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham, T.V. RajanBabu *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
- 18 O.W. Webster *Science* **1991**, *251*, 887-893.
- 19 T.E. Patten, K. Matyjaszewski *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901-915.
- 20 T. Otsu, M. Yoshida *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127-132.
- 21 T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133-140.
- 22 M. Gomberg *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150-3163.
- 23 C.S. Marvel, J. Dec, J.O. Corner *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1855.
- 24 T. Otsu *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121-2136.
- 25 K.A. Davis, K. Matyjaszewski *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *159*, 1-13.
- 26 *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1705-1918.
- 27 A.D. Jenkins, R.G. Jones, G. Moad *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483-491.
- 28 H. Fischer *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.
- 29 A. Goto, T. Fukuda *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329-385.
- 30 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- 31 J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- 32 F. Minisci *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 165-171.
- 33 J. Iqbal, B. Bhatia, N.K. Nayyar *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 519-564.
- 34 W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
- 35 K. Matyjaszewski, M. Wie, J. Xia, N.E. McDermott *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161-8164.
- 36 Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **2000**, *33*, 6746-6751.
- 37 J.A.M. Brandts, P. van de Geijn, E.E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246-253.
- 38 C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576-8582.
- 39 Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420-2424.
- 40 V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J.C. Ronda, M. Zhao *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665-3668.
- 41 T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445-15457.
- 42 Y.A. Kabachii, S.Y. Kochev, L.M. Bronstein, I.B. Blagodatskikh, P.M. Valetsky *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 271-278.
- 43 K. Matyjaszewski, J. Xia *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- 44 O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2367-2379.
- 45 S. Perrier, P. Takolpuckdee *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347-5393.
- 46 G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang *Polymer* **2008**, *49*, 1079-1131.

- 47 J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- 48 G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133-1142.
- 49 M. Bothe, Dissertation: „Synthese von Nitroxiden und Alkoxyaminen und deren Einsatz in der kontrollierten radikalischen Polymerisation“, Technische Universität Clausthal, **2003**.
- 50 L. Marx, P. Hemery *Polymer* **2009**, *50*, 2752-2761.
- 51 S. Miele, P. Nesvadba, A. Studer *Macromolecules* **2009**, *42*, 2419-2427.
- 52 M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- 53 C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- 54 C.J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185-11186.
- 55 D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- 56 D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939.
- 57 D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- 58 R. Vukićević, U. Schwadtke, S. Schmücker, P. Schäfer, D. Kuckling, S. Beuermann *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 409-414.
- 59 C.J. Hawker *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1456-1459.
- 60 M.K. Brinks, A. Studer *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1043-1057.
- 61 H. Blas, M. Save, C. Boissière, C. Sanchez, B. Charleux *Macromolecules* **2011**, *44*, 2577-2588.
- 62 A. Britze, V. Möllmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 679-690.
- 63 A. Britze, K. Moosmann, E. Jähne, H.-J. Adler, D. Kuckling *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1906-1912.
- 64 A.C. Greene, R.B. Grubbs *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6342-6352.
- 65 A.W. Bosman, R. Vestberg, A. Heumann, J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 715-728.
- 66 N.L. Hill, J.L. Jarvis, F. Pettersson, R. Braslau *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 361-368.
- 67 C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254.
- 68 E. Malmström, R.D. Miller, C.J. Hawker *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15225-15236.
- 69 M. Baumann, G. Schmidt-Naake *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2727-2731.
- 70 M. Rodlert, E. Harth, I. Rees, C.J. Hawker *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4749-4763.
- 71 R.B. Grubbs *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 104-137.

- 72 N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. 1. Edition, Wiley-Interscience, **2003**.
- 73 A.E. Woodward, G. Smets *J. Polym. Sci.* **1954**, *14*, 126-127.
- 74 A.E. Woodward, G. Smets *J. Polym. Sci.* **1955**, *17*, 51-64.
- 75 C. Corten, K. Kretschmer, D. Kuckling *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 756-765.
- 76 S. Mendrek, A. Mendrek, H.-J. Adler, A. Dworak, D. Kuckling *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 777-786.
- 77 M.H. Acara, K. Matyjaszewski *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1094-1100.
- 78 S. Kobatake, H.J. Harwood, R.P. Quirk, D.B. Priddy *Macromolecules* **1999**, *32*, 10-13.
- 79 H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- 80 S.P.S. Koo, M.M. Stamenovic, R.A. Prasath, A.J. Inglis, F.E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, W. Van Camp, T. Junkers *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1699-1713.
- 81 A.J. Inglis, M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1792-1798.
- 82 W.H. Binder, R. Sachsenhofer *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- 83 D. Fournier, R. Hoogenboom, U.S. Schubert *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1369-1380.
- 84 J.-F. Lutz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018-1025.
- 85 C.J. Hawker, K.L. Wooley *Science* **2005**, *309*, 1200-1205.
- 86 J. Ruehl, R. Braslau *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2015-2025.
- 87 K.A. Davis, K. Matyjaszewski *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *159*, 30-106.
- 88 M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, 1. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 89 P. Bahadur *Curr. Sci.* **2001**, *80*, 1002-1007.
- 90 A.E Grigorescu, C.W. Hagen *Nanotechnology* **2009**, *20*, 292001.
- 91 J.-F. Gohy, N. Willet, S. Varshney, J.-X. Zhang, R. Jérôme *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3214-3216.
- 92 H. Wang, H.H. Wang, V.S. Urban, K.C. Littrell, P. Thiagarajan, L. Yu *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855-6861.
- 93 S. Hauschild, U. Lipprandt, A. Rumplecker, U. Borchert, A. Rank, R. Schubert, S. Förster *Small* **2005**, *1*, 1177-1180.
- 94 S. Förster, M. Antonietti *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195-217.
- 95 G. Riess *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107-1170.
- 96 S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher, P. Lidner *Macromolecules* **2002**, *35*, 4096-4105.
- 97 A. de Cuendias, E. Ibarboure, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4602-4616.
- 98 H. Wei, X.-Z. Zhang, Y. Zhou, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo *Biomaterials* **2006**, *27*, 2028-2034.
- 99 C. Giacomelli, R. Borsali *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 147-153.

- 100 J.-F. Gohy *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 65-136.
- 101 L. Zhang, A. Eisenberg *Science* **1995**, *268*, 1728-1731.
- 102 Z. Zhou, C. Chaibundit, A. D'Emanuele, K. Lennon, D. Attwood, C. Booth *Int. J. Pharm.* **2008**, *354*, 82-87.
- 103 J.M. Dean, N.E. Verghese, H.Q. Pham, F.S. Bates *Macromolecules* **2003**, *36*, 9267-9270.
- 104 M. Zhang, M. Drechsler, A.H.E. Müller *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 537-543.
- 105 X. Wang, K. Liu, A.C. Arsenault, D.A. Rider, G.A. Ozin, M.A. Winnik, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5630-5639.
- 106 P. He, X. Li, M. Deng, T. Chen, H. Liang *Soft Matter*, **2010**, *6*, 1539-1546.
- 107 S.I. Stupp *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *3*, 20-26.
- 108 C.L. Chochos, J.K. Kallitsis, V.G. Gregoriou *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8755-8760.
- 109 N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. L  v  que, J.-N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, R. Mezzenga *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 763-768.
- 110 A. de Cuendias, R.C. Hiorns, E. Cloutet, L. Vignauc, H. Cramail *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1452-1476.
- 111 V.K. Kotharangannagari, A. Sánchez-Ferrer, J. Ruokolainen, R. Mezzenga *Macromolecules* **2011**, *44*, 4569-4573.
- 112 F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, D. Eckhardt, T. Heiser, G. Hadziioannou *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 885-891.
- 113 Z. Ma, L. Qiang, Z. Zheng, Y. Wang, Z. Zhang, W. Huang *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 18-22.
- 114 Y. Tian, C.-Y. Chen, H.-L. Yip, W.-C. Wu, W.-C. Chen, A.K.-Y. Jen *Macromolecules* **2010**, *43*, 282-291.
- 115 C. Brochon, N. Sary, R. Mezzenga, C. Ngov, F. Richard, M. May, G. Hadziioannou *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3664-3670.
- 116 R.J.I. Knoop, G.J.M. Habraken, N. Gogibus, S. Steig, H. Menzel, C.E. Konig, A. Heise *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3068-3077.
- 117 C.-C. Ho, Y.-H. Lee, C.-A. Dai, R.A. Segalman, W.-F. Su *Macromolecules* **2009**, *42*, 4208-4219.
- 118 I. Cianga, Y. Yagci *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 695-703.
- 119 E.L. Sahkulubey, Y.Y. Durmaz, A.L. Demirel, Y. Yagci *Macromolecules* **2010**, *43*, 2732-2738.
- 120 C.-L. Liu, C.-H. Lin, C.-C. Kuo, S.-T. Lin, W.-C. Chen *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 603-637.
- 121 D. Astruc *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 1811-1814.
- 122 N. Miyaura, A. Suzuki *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- 123 N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437-3440.
- 124 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2004**.

- 125 M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner, J. Feast *Polymer* **1989**, 30, 1060-1062.
- 126 T. Yamamoto, Y. Hayashi, Y. Yamamoto *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1978**, 51, 2091-2097.
- 127 M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner, J. Feast *Polymer* **1989**, 30, 1054-1059.
- 128 A.D. Schlüter *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533-1556.
- 129 J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A.D. Schlüter *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 653-687.
- 130 S.R. Chemler, D. Trauner, S.J. Danishefsky *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4676-4701.
- 131 S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A.D. Schlüter *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 139-142.
- 132 J. Murage, J.W. Eddy, J.R. Zimbalist, T.B. McIntyre, Z.R. Wagner, F.E. Goodson *Macromolecules* **2008**, 41, 7330-7338.
- 133 R. Kandre, A.D. Schlüter *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1661-1665.
- 134 H.G. Kuivila, J.F. Reuwer, J.A. Mangravite *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 3081-3090.
- 135 D.A.M. Egbe, C. Ulbricht, T. Orgis, B. Carbonnier, T. Kietzke, M. Peip, M. Metzner, M. Gericke, E. Birckner, T. Pakula, D. Neher, U.-W. Grummt *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6022-6032.
- 136 S. Jakob, A. Moreno, X. Zhang, L. Bertschi, P. Smith, A.D. Schlüter, J. Sakamoto *Macromolecules* **2010**, 43, 7916-7918.
- 137 E. Bundgaard, O. Hagemann, M. Bjerring, N.C. Nielsen, J.W. Andreasen, B. Andreasen, F.C. Krebs *Macromolecules* **2012**, 45, 3644-3646.
- 138 A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa *Macromolecules* **2004**, 37, 1169-1171.
- 139 A. Yokoyama, T. Yokozawa *Macromolecules* **2007**, 40, 4093-4101.
- 140 R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16012-16013.
- 141 A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7236-7237.
- 142 T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama *Macromolecules* **2010**, 43, 7095-7100.
- 143 A. Yokoyama, T. Yokozawa *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5595-5619.
- 144 M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101-113.
- 145 D. Schmaljohann *Adv. Drug Del. Rev.* **2006**, 58, 1655-1670.
- 146 F. Liu, M.W. Urban *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 3-23.
- 147 A. Wang, C. Tao, Y. Cui, L. Duan, Y. Yang, J. Li *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, 332, 271-279.
- 148 L.-B. Chen, F. Zhang, C.-C. Wang *Small* **2009**, 5, 621-628.
- 149 L. Zha, B. Banik, F. Alexis *Soft Matter* **2011**, 7, 5908-5916.

- 150 A.K.A.S. Brun-Graepi, C. Richard, M. Bessodes, D. Scherman, O.-W. Merten *J. Contr. Rel.* **2011**, 149, 209-224.
- 151 A. Richter, D. Kuckling, S. Howitz, T. Gehring, K.-F. Arndt *J. Microelectromech. Syst.* **2003**, 12, 748-753.
- 152 A. Chunder, K. Etcheverry, G. Londe, H.J. Cho, L. Zhai *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, 333, 187-193.
- 153 T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai *J. Biomed. Mat. Res.* **1993**, 27, 1243-1251.
- 154 T. Russel *Science* **2002**, 297, 964-967.
- 155 J. Liu *Soft Matter* **2011**, 7, 6757-6767.
- 156 G. Gerlach, K.-F. Arndt (Hrsg.), *Hydrogel Sensors and Actuators*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- 157 A. Kikuchi, T. Okano *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1165-1193.
- 158 R.P. Brinkhuis, F.P.J.T. Rutjes, J.C.M. van Hest *Polym. Chem.* **2011**, 2, 1449-1462.
- 159 Z. Ge, D. Xie, D. Chen, X. Jiang, Y. Zhang, H. Liu, S. Liu *Macromolecules* **2007**, 40, 3538-3546.
- 160 X. André, M. Zhang, A.H.E. Müller *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 558-563.
- 161 H. Kim, S.-M. Jeong, J.-W. Park *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5206-5209.
- 162 S.-T. Lin, Y.-C. Tung, W.-C. Chen *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3985-3992.
- 163 A.K. Bajpai, J. Bajpai, R. Saini, R. Gupta *Polym. Rev.* **2011**, 51, 53-97.
- 164 E.S. Gil, S.M. Hudson *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1173-1222.
- 165 V. Aseyev, H. Tenhu, F.M. Winnik *Adv. Polym. Sci.* **2011**, 242, 29-89.
- 166 H. Dautzenberg, Y. Gao, M. Hahn *Langmuir* **2000**, 16, 9070-9081.
- 167 M. Salmerón Sánchez, L. Hanyková, M. Ilavský, M. Monleón Pradas *Polymer* **2004**, 45, 4087-4094.
- 168 I. Idziak, D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, X.X. Zhu *Macromolecules* **1999**, 32, 1260-1263.
- 169 Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda *Macromolecules* **2002**, 35, 217-222.
- 170 J.S. Scarpa, D.D. Mueller, I.M. Klotz *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6024-6030.
- 171 M. Heskins, J.E. Guillet *J. Macromol. Sci. – Chem.* **1968**, A2, 1441-1455.
- 172 A.S. Hoffman, P.S. Stayton, V. Bulmus, G. Chen, J. Chen, C. Cheung, A. Chilkoti, Z. Ding, L. Dong, R. Fong, C.A. Lackey, C.J. Long, M. Miura, J.E. Morris, N. Murthy, Y. Nabeshima, T. Gwan Park, O.W. Press, T. Shimoboji, S. Shoemaker, H.J. Yang, N. Monji, R.C. Nowinski, C.A. Cole, J.H. Priest, J.M. Harris, K. Nakamae, T. Nishino, T. Miyata *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, 52, 577-586.
- 173 J.E. Chung, M. Yokoyama, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano *J. Contr. Rel.* **1998**, 53, 119-130.
- 174 C. Hofmann, M. Schönhoff *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 1369-1376.
- 175 J. Seuring, F.M. Bayer, K. Huber, S. Agarwal *Macromolecules* **2012**, 45, 374-384.

- 176 J. Seuring, S. Agarwal *Macromolecules* **2012**, *45*, 3910-3918.
- 177 O.E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, A.R. Khokhlov *Macromolecules* **1997**, *30*, 8278-8285.
- 178 N. Murthy, J.R. Robichaud, D.A. Tirrell, P.S. Stayton, A.S. Hoffman *J. Contr. Rel.* **1999**, *61*, 137-143.
- 179 S. Liu, J.V.M. Weaver, M. Save, S.P. Armes *Langmuir* **2002**, *18*, 8350-8357.
- 180 D. Wandera, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson *J. Membrane Sci.* **2010**, *357*, 6-35.
- 181 Y. Wang, J. Zhang, W. Zhang, M. Zhang *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1923-1931.
- 182 B.H. Tan, C.S. Gudipati, H. Hussain, C. He, Y. Liu, T.P. Davis *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1002-1008.
- 183 C. Li, C. Gu, Y. Zhang, M. Lang *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 69-83.
- 184 W. Zhang, W. Zhang, Z. Cheng, N. Zhou, J. Zhu, Z. Zhang, G. Chen, X. Zhu *Macromolecules* **2011**, *44*, 3366-3373.
- 185 C.O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, 1. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 186 R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279-282.
- 187 R.J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945-4948.
- 188 A.K. Bose, M.S. Manhas, S.N. Ganguly, A.H. Sharma, B.K. Banik *Synthesis* **2002**, 1578-1591.
- 189 S. Barlow, S.R. Marder *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 517-518.
- 190 F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C.H. Abeln, U.S. Schubert *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1895-1899.
- 191 C.O. Kappe *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408-6443.
- 192 A. Lew, P.O. Krutzik, M.E. Hart, A.R. Chamberlin *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 95-105.
- 193 R. Hoogenboom, M.A.M. Leenen, F. Wiesbrock, U.S. Schubert *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1773-1778.
- 194 Y. Kwak, R.T. Mathers, K. Matyjaszewski *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 80-86.
- 195 J. Ramier, E. Renard, D. Grande *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 784-788.
- 196 C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 254-288.
- 197 M. Leenen, F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert *e-Polymers* **2005**, *71*, 1-9.
- 198 J. Rigolini, B. Grassl, L. Billion, S. Reynaud, O.F.X. Donard *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6919-6931.
- 199 J. Li, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 23-26.
- 200 Z. Cheng, X. Zhu, G. Chen, W. Xu, J. Lu *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3823-3834.

- 201 H. Zhang, U.S. Schubert *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1225-1230.
- 202 C. Hou, Z. Guo, J. Liu, L. Ying, D. Geng *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 1382-1385.
- 203 S.L. Brown, C.M. Rayner, S. Graham, A. Cooper, S. Rannard, S. Perrier *Chem. Commun.* **2007**, 2145-2147.
- 204 D. Roy, A. Ullah, B.S. Sumerlin *Macromolecules* **2009**, 42, 7701-7708.
- 205 D. Roy, B.S. Sumerlin *Polymer* **2011**, 52, 3038-3045.
- 206 K. Kempe, C.R. Becer, U.S. Schubert *Macromolecules* **2011**, 44, 5825-5842.
- 207 C.G. Blettner, W.A. König, W. Stenzel, T. Schotten *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3885-3890.
- 208 N.E. Leadbeater, M. Marco *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 888-892.
- 209 N.E. Leadbeater *Chem. Commun.* **2005**, 2881-2902.
- 210 M. Horie, Y. Luo, J.J. Morrison, L.A. Majewski, A. Song, B.R. Saunders, M.L. Turner *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5230-5236.
- 211 B.S. Nehls, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf *Macromolecules* **2005**, 38, 687-694.
- 212 R.C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G.C. Bazan *Nature Chem.* **2009**, 1, 657-661.
- 213 M. Banno, T. Yamaguchi, K. Nagai, C. Kaiser, S. Hecht, E. Yashima *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8718-8728.
- 214 Y. Haldorai, T. Zong, J.-J. Shim *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 127, 385-390.
- 215 S. Mallakpour, Z. Rafiee *Iran. Polym. J.* **2008**, 17, 907-935.
- 216 F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1739-1764.
- 217 R. Hoogenboom, U.S. Schubert *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 368-386.
- 218 D. Bogdal, P. Penczek, J. Pielichowski, A. Prociak *Adv. Polym. Sci.* **2003**, 163, 193-263.
- 219 P. Christen, R. Jaussi, *Biochemie*, 1. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- 220 J.W. Weisel *Adv. Protein Chem.* **2005**, 70, 247-299.
- 221 R.R. Hantgan, J. Hermans *J. Biol. Chem.* **1979**, 254, 11272-11281.
- 222 O.V. Gorkun, Y.I. Veklich, J.W. Weisel, S.T. Lord *Blood* **1997**, 89, 4407-4414.
- 223 Z. Yang, I. Mochalkin, R.F. Doolittle *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2000**, 97, 14156-14161.
- 224 U. Stalmach, B. de Boer, A.D. Post, P.F. van Hutten, G. Hadziioannou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 428-430.
- 225 A.M. Sanseverino, M.C.S. de Mattos *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 685-687.
- 226 E. Kaul, V. Senkovskyy, R. Tkachov, V. Bocharova, H. Komber, M. Stamm, A. Kiriya *Macromolecules* **2010**, 43, 77-81.
- 227 L.F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- 228 A. Britze, J. Jacob, V. Choudhary, V. Moellmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling *Polymer* **2010**, 51, 5294-5303.

- 229 J. Dao, D. Benoit, C.J. Hawker *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 2161-2167.
- 230 T. Krause, W.D. Habicher, M. Messerschmidt, B.I. Voit *Des. Monom. Polym.* **2004**, 7, 391-397.
- 231 A. Britze, *Anwendung Nitroxid-vermittelter radikalischer Polymerisationen zur Block-copolymersynthese aus Styrolderivaten und Vinylpyridinen*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, **2005**.
- 232 K. Matyjaszewski, B.E. Woodworth, X. Zhang, S.G. Gaynor, Z. Metzner *Macromolecules* **1998**, 31, 5955-5957.
- 233 A. Britze, *Synthese von Blockcopolymeren mit leitfähigen Segmenten basierend auf kontrollierten Polymerisationstechniken*, Dissertation, Universität Paderborn, **2009**.
- 234 M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1991-2003.
- 235 A.C. Grimsdale, P. Leclère, R. Lazzaroni, J.D. MacKenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C. Silva, R.H. Friend, K. Müllen *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 729-733.
- 236 T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508-7510.
- 237 T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaura *Tetrahedron* **2001**, 57, 9813-9816.
- 238 F. Mo, Y. Jiang, D. Qiu, Y. Zhang, J. Wang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1846-1849.
- 239 R.M. Kandre, F. Kutzner, H. Schlaad, A.D. Schlüter *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1610-1618.
- 240 S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner *Macromolecules* **1996**, 29, 5136-5142.
- 241 R.F. Heck, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 691-701.
- 242 W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, C1-C4.
- 243 W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1989-1992.
- 244 M. Beller, H. Fischer, W.A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1992-1993.
- 245 C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M.A. M'Barki, G. Meyer *Organomet.* **1995**, 14, 5605-5614.
- 246 C. Amatore, A. Jutand, A. Thuilliez *Organomet.* **2001**, 20, 3241-3249.
- 247 C. Amatore, A. Jutand *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254-278.
- 248 J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A.D. Schlüter *Tetrahedron* **1997**, 53, 15459-15467.
- 249 R. Molina, S. Gómez-Ruiz, F. Montilla, A. Salinas-Castillo, S. Fernández-Arroyo, M. del Mar Ramos, V. Micol, R. Mallavia *Macromolecules* **2009**, 42, 5471-5477.
- 250 F.E. Goodson, T.I. Wallow, B.M. Novak *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12441-12453.
- 251 F.E. Goodson, T.I. Wallow, B.M. Novak *Macromolecules* **1998**, 31, 2047-2056.
- 252 B. Hohl, L. Bertschi, X. Zhang, A.D. Schlüter, J. Sakamoto *Macromolecules* **2012**, 45, 5418-5426.
- 253 S. Guillerez, G. Bidan *Synth. Met.* **1998**, 93, 123-126.

- 254 M. Jayakannan, X. Lou, J.L.J. van Dongen, R.A.J. Janssen *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1454-1462.
- 255 L. Ulmer, J. Mattay, H.G. Torres-Garcia, H. Luftmann *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49-52.
- 256 M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.-J. Räder, W. Köhler *Macromolecules* **1999**, *32*, 1073-1079.
- 257 G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 559-564.
- 258 F. Ganachaud, M.J. Monteiro, R.G. Gilbert, M.-A. Dourges, S.H. Thang, E. Rizzardo *Macromolecules* **2000**, *33*, 6738-6745.
- 259 E. Harth, A. Bosman, D. Benoit, B. Helms, J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 85-92.
- 260 O. Gibbons, W.M. Carroll, F. Aldabbagh, B. Yamada *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6410-6418.
- 261 W.H. Binder, D. Gloger, H. Weinstabl, G. Allmaier, E. Pittenauer *Macromolecules* **2007**, *40*, 3097-3107.
- 262 S.H. Kim, J.P.K. Tan, F. Nederberg, K. Fukushima, Y.Y. Yang, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick *Macromolecules* **2009**, *42*, 25-29.
- 263 O. Gibbons, W.M. Carroll, F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, B. Yamada *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2434-2444.
- 264 Y. Sugihara, P. O'Connor, P.B. Zetterlund, F. Aldabbagh *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1856-1864.
- 265 Cathrin C. Corten, *Synthese und Charakterisierung dünner Hydrogelschichten mit modulierbaren Eigenschaften*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2008**.
- 266 R.G. Sousa, W.F. Magalhães, R.F.S. Freitas *Polym. Degr. Stab.* **1998**, *61*, 275-281.
- 267 M.E.S.R. e Silva, E.R. Dutra, V. Mano, J.C. Machado *Polym. Degr. Stab.* **2000**, *67*, 491-495.
- 268 M. Kano, E. Kokufuta *Langmuir* **2009**, *25*, 8649-8655.
- 269 Y. Xia, N.A.D. Burke, H.D.H. Stöver *Macromolecules* **2006**, *39*, 2275-2283.
- 270 F.M. Winnik, A. Adronov, H. Kitano *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2030-2040.
- 271 R. Grooten, G. ten Brinke *Macromolecules* **1989**, *22*, 1761-1766.
- 272 S. Wang, Y. Zhu *Soft Matter* **2011**, *7*, 7410-7415.
- 273 H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, B. Basnar, M. Vallant, G. Friedbacher *Langmuir* **1999**, *15*, 1899-1901.
- 274 V. Palermo, E. Schwartz, A. Liscio, M.B.J. Otten, K. Müllen, R.J.M. Nolte, A.E. Rowan, P. Samorì *Soft Matter*, **2009**, *5*, 4680-4686.
- 275 D.E. Koppel *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814-4820.
- 276 W. Burchard *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 113-194.
- 277 P. Lindner, T. Zemb (Hrsg.), *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, North Holland, Amsterdam, **1991**.

- 
- <sup>278</sup> W. Schärfl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- <sup>279</sup> K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **1996**.