

**Synthese von komplexen  
Polymerarchitekturen  
durch die kontrollierte Polymerisation  
von Reaktivester-Monomeren**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Nadine Metz**

geb. in Mainz

Mainz 2009

Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
2.1	Radikalische Polymerisationstechniken . . . . .	12
2.1.1	Grundlagen . . . . .	12
2.1.2	Klassisch radikalische Polymerisation . . . . .	13
2.1.3	Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) . . . . .	16
2.1.4	Nitroxid vermittelte Polymerization (NMP) . . . . .	20
2.1.5	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>Reaktivester</b>	<b>28</b>
4.1	Grundlagen . . . . .	28
4.2	Reaktivester-Monomere . . . . .	32
4.3	Klassisch radikalische Polymerisation der Reaktivester-Monomere . . . . .	38
4.4	Polymeranalogue Umsetzung . . . . .	45
4.5	Kontrolliert radikalische Polymerisationen . . . . .	52
4.5.1	RAFT Polymerisation von Reaktivester-Monomeren . . . . .	52
4.6	Experimenteller Teil . . . . .	58
4.6.1	Synthese der Monomere . . . . .	58
4.6.2	Synthese der Polymere mittels klassisch radikalischer Polymerisation . . . . .	67
4.6.3	Polymeranalogue Umsetzung . . . . .	75
4.6.4	Synthese der Chain-Transfer-Agents . . . . .	76
4.6.5	Synthese der Polymere mittels RAFT Polymerisation . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Basenlabile Hydrogele</b>	<b>83</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	83

## Inhaltsverzeichnis

5.2	Abbaubare Gele . . . . .	85
5.3	Synthese und Copolymerisation des reaktiven Vernetzers 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat . . . . .	87
5.4	Eigenschaften und Charakterisierung des basenlabilen Gels . . . . .	89
5.5	Löslichkeit des Hydrogels unter basischen Bedingungen . . . . .	93
5.6	Experimenteller Teil . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Funktionalisierung von Oligo(<i>p</i>-benzamid)en</b>	<b>102</b>
6.1	Grundlagen . . . . .	102
6.2	Synthese von Modell-Systemen . . . . .	105
6.3	Anbindung von stimuli responsiven Polymeren an Oligo( <i>p</i> -benzamid)e	115
6.3.1	“Grafting from“ Polymerisation von PFFPA auf ein OPBA-CTA .	118
6.3.2	“Grafting from“ Polymerisation von NIPAm auf ein OPBA-CTA	125
6.4	Experimenteller Teil . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Kombination von ROP und RAFT Polymerisation</b>	<b>139</b>
7.1	Grundlagen Aliphatischer Polyester . . . . .	139
7.1.1	Historischer Überblick . . . . .	139
7.1.2	Cyclische Monomere . . . . .	140
7.1.3	Polymerisationsmethoden . . . . .	142
7.1.4	Funktionalisierung von Polyestern . . . . .	149
7.2	Grundlagen 1,3-Dipolarer Cycloaddition (Click-Chemie) . . . . .	152
7.3	Synthese von <i>P<math>\epsilon</math>-CL-<i>b</i>-PPFPMA</i> durch Kombination von ringöffnender Polymerisation mit RAFT Polymerisation . . . . .	154
7.3.1	Polymeranaloge Umsetzung . . . . .	176
7.4	Kombination verschiedener Polymerisationstechniken zur Synthese von Polymeren mit orthogonaler Reaktivität . . . . .	180
7.4.1	Polymeranaloge Umsetzungen an orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren . . . . .	195
7.5	Kombination der Metall-freien organokatalytischen ROP mit RAFT Polymerisation . . . . .	202
7.5.1	Polymeranaloge Umsetzung . . . . .	205
7.6	Orthogonal funktionalisierte Blockcopolymere durch Kombination von Metall-freier organo-katalytischer ROP mit RAFT Polymerisation . . .	208
7.7	Experimenteller Teil . . . . .	212
<b>8</b>	<b>Chemikalien und Messgeräte</b>	<b>235</b>

## Inhaltsverzeichnis

8.1 Chemikalien . . . . .	235
8.2 Messgeräte . . . . .	235
<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>238</b>

# I Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ARGET	Activators regenerated by electron transfer
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerization
BiPy	2,2'-Bipyridin
CTA	Chain Transfer Agent
DBN	1,5-Diazabicyclo[3.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDC	<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethyl-carbodiimid
EE	Ethylacetat
äq	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me <sub>6</sub> TREN	Tris((2-dimethyl)aminoethyl)amin
MeOH	Methanol
NMP	Nitroxid vermittelte Polymerization
NMR	Kernresonanzspektroskopie

## 1 Abkürzungsverzeichnis

(P)AAm	(Poly)Acrylamid
(P)AOA	(Poly)Acetonoximacrylat
(P)AOMA	(Poly)Acetonoximmethacrylat
(P)BrPA	(Poly)Bromphenylacrylat
(P) $\epsilon$ -CL	(Poly) $\epsilon$ -Caprolacton
PDI	Polydispersität
PE	Petrolether
PEG	Poly(ethylenglycol)
(P)HEA	(Poly)Hydroxyethylacrylat
(P)HEMA	(Poly)Hydroxyethylmethacrylat
(P)HOBTA	(Poly)Hydroxybenzotriazol
(P)HONANA	(Poly) <i>N</i> -hydroxy-5-norbonan-2,3-dicarboximidacrylat
(P)HONENA	(Poly) <i>N</i> -Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboximidacrylat
(P)LA	(Poly)L-Lactid
(P)MA	(Poly)Methylacrylat
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
(P)MMA	(Poly)Methylmethacrylat
(P)NHSA	(Poly) <i>N</i> -Hydroxysuccinimidacrylat
(P)NH SMA	(Poly) <i>N</i> -Hydroxysuccinimidmethacrylat
(P)NIPAm	(Poly) <i>N</i> -Isoproylacrylamid
(P)NIPMAm	(Poly) <i>N</i> -Isoproylmethacrylamid
(P)PCIPA	(Poly)Pentachlorphenylacrylat
(P)PCIPMA	(Poly)Pentachlorphenylmethacrylat
(P)PFPA	(Poly)Pentafluorphenylacrylat
(P)PF PMA	(Poly)Pentafluorphenylmethacrylat
(P)TCIPA	(Poly)2,4,5-trichlorphenylacrylat
(P)TCIPMA	(Poly)2,4,5-trichlorphenylmethacrylat
(P)TFPA	(Poly)Tetrafluorphenylacrylat
(P) $\delta$ -VL	Poly( $\delta$ -valerolacton)
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
RI	Brechungsindex
ROP	Ringöffnende Polymerisation
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
TFPDA	Tetrafluorphenyldiacrylat
THF	Tetrahydrofuran
TMTACTD	Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan

## 1 Abkürzungsverzeichnis

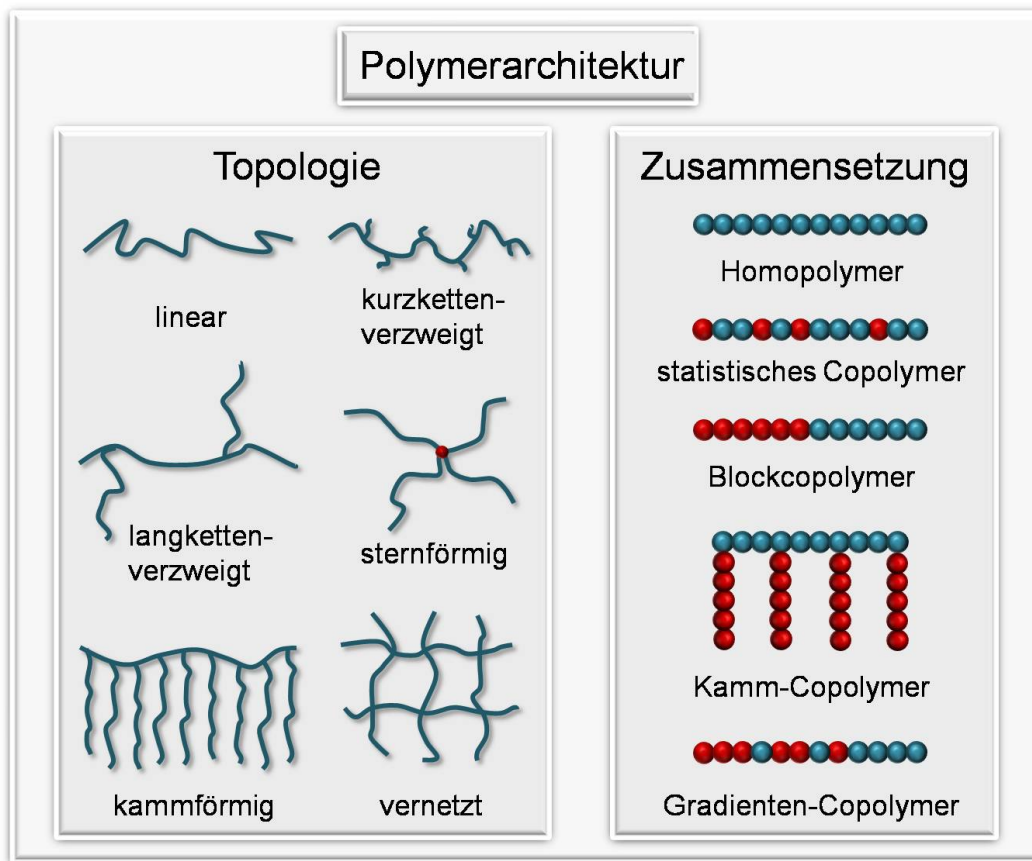
UV	Ultraviolett
VPTT	Volume Phase Transition Temperature



## 2 Einleitung

Die Eigenschaften polymerer Materialien unterscheiden sich stark von denen niedermolekularen Substanzen. Ursache für diese großen Unterschiede ist das hohe Molekulargewicht und die Vielzahl an Topologien und Zusammensetzungen von Polymeren. Diese führen zu neuen Eigenschaften, sowohl in Lösung, als auch in Festkörpern, die von niedermolekularen Verbindungen nicht bekannt sind. Bedingt durch das hohe Molekulargewicht lassen sich Polymere sehr gut verarbeiten. Aus Lösung lassen sich polymere Filme abscheiden oder aus der Polymer-Schmelze Kunststoffformteile herstellen. Durch die Polymerisation verschiedener Monomere miteinander können Copolymere dargestellt werden. Die Monomere können statistisch, alternierend oder auch segmentiert angeordnet sein. Im Falle von segmentierten Copolymeren handelt es sich um Blockcopolymere. In Blockcopolymeren sind unterschiedliche Segmente aus verschiedenen Monomereinheiten kovalent miteinander verknüpft. Es können wohldefinierte Blockcopolymerstrukturen durch die schrittweise durchgeführte Polymerisation von zwei oder mehreren unterschiedlichen Monomeren (A, B, C, ...) dargestellt werden. Abbildung 2.1 zeigt eine Vielzahl möglicher Polymerarchitekturen, wie verzweigte, sternförmige oder vernetzte Polymere die mit unterschiedlichen Zusammensetzungen darstellbar sind.<sup>1-4</sup> Anders als bei statistischen oder alternierenden Copolymeren, ergibt sich aus der Segmentierung der einzelnen Blöcke ein weitgehender Erhalt der ursprünglichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Polymerblöcke. Eine zumeist auftretende starke Unverträglichkeit zwischen den unterschiedlichen Blöcken führt zu einer Entmischung der einzelnen Segmente.<sup>5</sup> Hierdurch können sich sehr interessante geordnete Strukturen im Nanometerbereich bilden.<sup>6</sup> In Lösung können beispielsweise micellare Strukturen erhalten werden, während im Feststoff Morphologien wie Lamellen, Zylinder oder Helices darstellbar sind.<sup>5</sup> Diese ausgebildeten Unterstrukturen zeigen einen starken Einfluß auf die Materialeigenschaften.

Beachtet man die Vielzahl der verwendbaren Monomere und die große Anzahl der daraus resultierenden Polymere und Copolymere, so ergeben sich daraus viele verschiedene polymere Werkstoffe, deren mechanische und rheologische Eigenschaften



**Abbildung 2.1:** Polymerarchitekturen synthetischer Polymere.

für den Erfolg der Polymerwissenschaft verantwortlich sind.

Die wesentliche synthetische Grundlage der Blockcopolymerisation ist die anionische Polymerisation.<sup>7</sup> Mit dieser Polymerisationstechnik lassen sich eng verteilte Polymere mit sehr definierten Strukturen darstellen.<sup>4</sup> Jedoch erfordert diese Methode einen hohen synthetischen Aufwand, da unter absolutem Wasser- und Sauerstoff-Ausschluss gearbeitet werden muss. Außerdem sind nur wenige Polymere und Copolymere darstellbar, da die Anzahl der einsetzbaren Monomeren sehr eingeschränkt ist.

Im Gegensatz zur anionischen Polymerisation ist die radikalische Polymerisation synthetisch leicht durchführbar und tolerant gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen. So lassen sich viele Monomere polymerisieren und man erhält ein breites Spektrum an zugänglichen Eigenschaften. Allerdings sind auf diese Weise keine Polymere und Blockcopolymere mit niedrigen Polydispersitäten und vorbestimmbaren Molekulargewichten darstellbar.

## 2 Einleitung

Erst durch die Entwicklung neuer Polymerisationstechniken, wie z.B. der kontrolliert radikalischen Polymerisation, ist es möglich zahlreiche neuartige Blockcopolymere zu erhalten. Dieser technologische Durchbruch eröffnet, analog zur klassischen Radikalik, ein großes Spektrum an verwendbaren Monomeren, die mittels anionischer Polymerisation nicht zugänglich sind. Erstmals konnten Blockcopolymere mit verschiedensten Funktionalitäten dargestellt werden. Diese ermöglichen die Herstellung von Polymeren, die ganz gezielte Eigenschaften aufweisen. Dazu gehören zum Beispiel elektronische,<sup>8</sup> optische<sup>8</sup> oder auch biologische<sup>9</sup> Eigenschaften. So ist es durch spezielle funktionalisierte Polymere möglich, den Molekülen eine Biokompatibilität zu verleihen. Dies führt dazu, dass man Polymere und deren Eigenschaften mit den Funktionen der Biochemie vereinigen kann.

Zusätzlich zu biochemischen Anwendungen haben auch pharmakologisch aktive Polymere in den letzten Jahren steigendes Interesse gefunden. Durch die Verwendung von definiert funktionalisierten Homopolymeren oder Blockcopolymeren kann man gezielt eine Anbindung von Pharmaka erreichen. Diese Polymere können als solche oder erst durch die abgespaltenen niedermolekularen Pharmaka wirken. Problematisch ist die schonende Verknüpfung von Pharmaka mit Polymeren, die unter völliger Erhaltung der biologischen Aktivität und unter Vermeidung von Nebenreaktionen verlaufen muss. Eine Substanzklasse, die diese Anforderung erfüllen könnte, sind Reaktivesterpolymere.<sup>10</sup>

## 2.1 Radikalische Polymerisationstechniken

### 2.1.1 Grundlagen

Grundlegende Arbeiten zur lebenden Polymerisation wurden 1956 von SZWARC<sup>11,12</sup> veröffentlicht. Er definierte in seiner herausragenden Arbeit, eine lebende Polymerisation als eine Kettenreaktion ohne Übertragungsreaktionen oder Abbruchreaktionen - die Anzahl der aktiven Kettenenden bleibt während der Reaktion konstant. Wenn zusätzlich der Geschwindigkeitskoeffizient der Initiierung wesentlich größer ist, als der Geschwindigkeitskoeffizient des Kettenwachstums, beginnen alle Polymerketten gleichzeitig zu wachsen. Dadurch erhält man Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, die im Idealfall einer Poisson-Verteilung entspricht. Daraus folgt, dass das Molekulargewicht der Polymere aus dem Monomer/Initiator Verhältnis resultiert und mit dem Monomer-Umsatz linear ansteigt. Da die Kettenenden auch nach vollständigem Umsatz aktiv bleiben, können durch sequentielle Zugabe von Monomeren eine Vielzahl an Polymerarchitekturen, wie hochverzweigte Polymere, Stern-, Kamm-, Pfropfpolymere, sowie Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere erhalten werden.

### 2.1.2 Klassisch radikalische Polymerisation

Die Bedingungen einer lebenden Polymerisation wurden lange Zeit nur von ionischen Polymerisationsmethoden, wie z.B. der anionischen oder der kationischen Polymerisation, erfüllt. Jedoch ist die Auswahl an Monomeren, wie zuvor schon erwähnt, sehr beschränkt und die Polymerisationen nur unter erheblichem präparativen Aufwand durchführbar. Diese Probleme konnten durch die Entwicklung kontrolliert radikalischer Polymerisationsmethoden umgangen werden. Grundlage dieser Methoden ist die Reduzierung der radikalischen Kettenenden-Konzentration, erreichbar durch ein Gleichgewicht der radikalischen Endgruppen mit einer "schlafenden" Spezies. Das Gleichgewicht sollte weit auf der Seite der "schlafenden" Spezies liegen, um eine möglichst geringe Anzahl an freien Radikalen zu erhalten. Da die Radikalkonzentration in die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion quadratisch eingeht ( $v_{\text{Abbruch}} \sim [\text{R}\cdot]^2$ ) und im Gegensatz dazu, in die Wachstumsgeschwindigkeit nur linear ( $v_{\text{Wachstum}} \sim [\text{R}\cdot]$ ), ist durch die stark erniedrigte Anzahl von wachsenden Kettenenden der Anteil an Abbruchreaktionen sehr gering. Da aber Terminierung und Kettentransfer nicht komplett vermieden werden können, handelt es sich nicht um eine lebende Polymerisation, sondern um eine kontrollierte bzw. quasi lebende Polymerisation. Drei dieser kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden, die für eine Vielzahl von Vinylmonomeren erfolgreich angewendet werden, sind die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), die Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP) und die Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation. Um die Besonderheit dieser Polymerisationstechniken zu erklären, werden zunächst einige Grundlagen der radikalischen Polymerisation aufgeführt. Bei der radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, d.h. es lagert sich ein Monomer nach dem anderen an ein wachsendes Kettenende an. Die radikalische Polymerisation umfasst im Wesentlichen vier Teilschritte:<sup>13</sup>

1. Initiierung
2. Kettenwachstum
3. Kettentransfer
4. Kettenabbruch

Die Polymerisation wird im Allgemeinen durch einen Initiator gestartet. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, kann das Initiatorradikal durch homolytische Spaltung eines Initiatormoleküls gebildet. Aus Gründen der guten Handhabbarkeit bestehen die meist

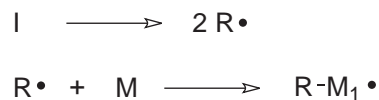
## 2 Einleitung

verwendeten Initiatoren aus einer Azo- oder einer Peroxy-Verbindung (z.B. Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Benzoylperoxid (BPO)). Als Zerfallstemperatur des Initiators werden bei der radikalischen Polymerisation Temperaturen zwischen 40°C und 70°C angestrebt. Zusätzlich zu den thermischen Initiator-Systemen finden auch elektrochemische- oder Photo-Initiierungen eine große Anwendung.



**Abbildung 2.2:** Initiator-Zerfall von Azobisisobutyronitril (AIBN).

Nicht jedes gebildete Radikal startet eine Polymerisation. Ein Teil der Radikale gehen durch Deaktivierung verloren.<sup>14</sup> Bei AIBN z.B. liegt die Radikalausbeute bei ca 50%, d.h. jedes zweite Radikal geht der Polymerisation verloren. Die Initiierung erfolgt durch den Angriff eines Initiatorradikals an ein Monomer (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Initiierungsschritt der klassisch radikalischen Polymerisation.

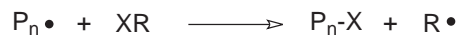
Das neugebildete  $\text{R-M}_1 \bullet$  reagiert mit weiteren Monomeren in gleicher Weise (siehe Abbildung 2.4). Bei dieser Teilreaktion nimmt der Polymerisationsgrad des wachsenden Makromoleküls ( $\text{P}_n \bullet$ ) jeweils um eine Monomereinheit zu.



**Abbildung 2.4:** Kettenwachstum der klassisch radikalischen Polymerisation.

Reagiert das wachsende Kettenende  $\text{P}_n \bullet$  mit einem Überträger-Molekül (XR), disproportioniert der Kettenüberträger und es entsteht ein nicht mehr wachstumsfähiges Makromolekül  $\text{P}_n\text{-X}$  (Abbildung 2.5). Das neu gebildete Radikal ( $\text{R} \bullet$ ) startet, durch die Reaktion mit weiteren Monomeren, eine neue wachsende Kette. Kettenüberträger (XR) sind beispielsweise verschiedene Lösungsmittel, Regler (Mercaptane), Polymere, Monomere oder Initiatoren. X stellt ein leicht (als Radikal) abspaltbares Atom oder Atomgruppe dar. Durch die Kettenübertragung wird nur das Wachstum eines Kettenradikals abgebrochen, nicht jedoch die kinetische Kettenlänge, da die Konzentration an Radikalen erhalten bleibt.

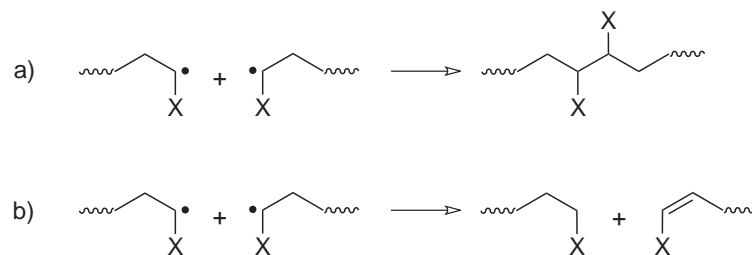
## 2 Einleitung



**Abbildung 2.5:** Kettenübertragung.

Die Wachstumsreaktion setzt sich so lange fort, bis das radikalische Kettenende terminiert wird. Es gibt hauptsächlich zwei Arten an Abbruchreaktionen, bei denen das Wachstum durch Reaktion der radikalischen Kettenenden miteinander irreversibel beendet wird. Dies sind Disproportionierungs- oder Rekombinierungsreaktionen (Abbildung 2.6). Bei der Rekombinationsreaktion erhält man eine Verdopplung des Molekulargewichts, bei der Disproportionierung bleibt der Polymerisationsgrad unverändert.

Daraus ist ersichtlich, dass, um mittels einer radikalischen Polymerisation eine geringe Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, die Abbruchreaktionen unterdrückt werden müssen. Da die Abbruchreaktionen abhängig sind von der Konzentration an aktiven Kettenenden, liegt es nahe, die Konzentration an freien Radikalen während der Polymerisation zu verringern. Dies ist auf unterschiedliche Weise erreichbar. Im Folgenden werden Polymerisationstechniken beschrieben, die sich diese Möglichkeit zu Nutze machen.



**Abbildung 2.6:** Abbruchreaktionen in der radikalischen Polymerisation: a) Rekombination, b) Disproportionierung.

### 2.1.3 Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP)

Viele Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisationen beruhen auf einem Gleichgewicht zwischen einer geringen Konzentration an freien Radikalen und einer großen Mehrheit einer "schlafenden" Spezies. Im Fall der ATRP bestehen die schlafenden Ketten beispielsweise aus Alkylhalogeniden. Die wachsenden Radikale werden durch eine reversible Redox-Reaktion erzeugt, die durch einen Übergangsmetall-Komplex katalysiert wird. Der Mechanismus der ATRP ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Der Reaktionsverlauf der ATRP lässt sich in drei Reaktionsphasen einteilen. Dies sind eine Initiierungs-, eine Wachstums- und eine Abbruchphase. Das Deaktivierungs- Aktivierungsgleichgewicht stellt den Schlüssel zur ATRP dar: Zu Beginn der ATRP-Reaktion (Rkt. 1 in Abbildung 2.7) werden aus dem Initiator quantitativ Alkylradikale generiert. Dies geschieht durch die Übertragung des Halogenatoms X des Initiators auf eine Übergangsmetallkomplexverbindung. Die Alkylradikale, so genannte "aktive" Spezies, können nun so lange mit den Monomeren frei radikalisch polymerisieren (Rkt. 2), bis der Metallkomplex das Halogenatom wieder auf die wachsende Polymerkette überträgt (Rkt. 3). Durch die Deaktivierung der wachsenden Polymerketten entstehen Halogenid-terminierte Polymerketten, die als "schlafende" Spezies bezeichnet werden. In der folgenden Reaktionsphase des weiteren Kettenwachstums werden die "schlafenden" Spezies dann über die gesamte restliche Reaktionszeit hinweg durch das vorgelagerte Gleichgewicht (Rkt. 3) reversibel von der "schlafenden" in die "aktive" Spezies und zurück überführt. Hierbei ändert sich die Oxidationsstufe des Metallkations und somit auch die Koordinationsgeometrie des Übergangsmetallkomplexes. Durch das Aktivierungs - Deaktivierungsgleichgewicht, welches nahezu vollständig auf der Seite der Halogenid-terminierten Polymerketten liegt ( $K_2 \gg K_1$ ), bleibt die Radikalkonzentration gering. Terminierungsreaktionen lassen sich somit weitgehend unterdrücken.

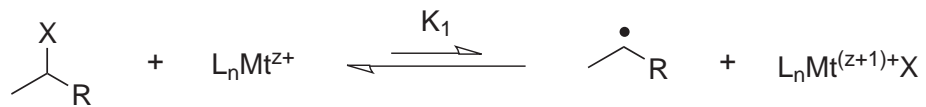
Bei der ATRP handelt es sich somit um eine übergangsmetallkatalysierte Kettenwachstumsreaktion. Ein ATRP-Ansatz besteht aus einem Initiator, einem Übergangsmetallkomplex und dem zu polymerisierenden Vinylmonomeren. Die Monomere sollten so gewählt werden, dass die aus ihnen entstehenden Radikale stabilisiert sind.<sup>15</sup> Abhängig von der Art des Monomers wählt man die anderen Komponenten der Polymerisation.

An den Initiator einer ATRP- Reaktion sind grundsätzlich zwei Bedingungen zu stellen. Die Initiation muss erstens schnell und zweitens vollständig erfolgen. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante für den Initiierungsprozess viel größer sein muss als die Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum.<sup>16</sup> Initiatoren,



## 2 Einleitung

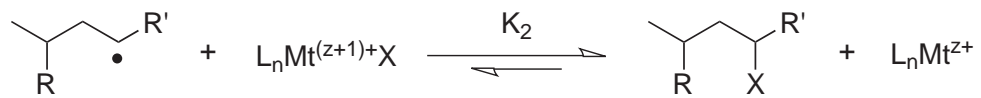
### Reaktion 1:



### Reaktion 2:



### Reaktion 3:



X = Cl, Br

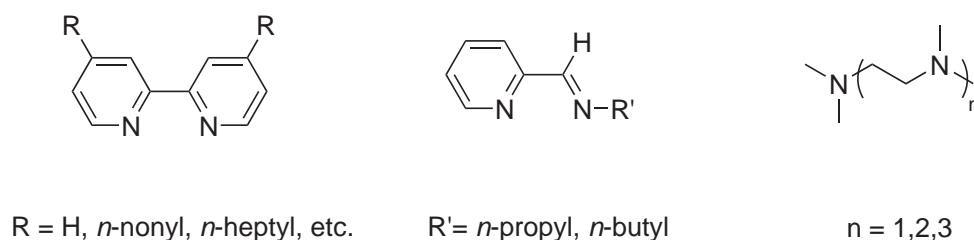
Mt = Cu, Ni, Fe, Ru

L = Bipy, aliphatic Polyamine, ...

Monomere = Styrol, Acrylate, Methacrylate, ...

**Abbildung 2.7:** Mechanismus der Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP).

## 2 Einleitung



**Abbildung 2.8:** Liganden Beispiele für Cu(I)-Halogenide in der ATRP.

die diese Bedingungen erfüllen, sind dem zu polymerisierenden Monomeren oftmals strukturell ähnlich. In Abhängigkeit vom Gesamtsystem, also der Wahl des Monomeren und der Übergangsmetallverbindung, werden in der ATRP folgende Substanzklassen als Initiatoren eingesetzt: Halogenalkane, Benzylhalogenide,  $\alpha$ -Halogenester bzw. -ether,  $\alpha$ -Halogenitrile und Sulfonylhalogenide.<sup>17</sup> Das Halogenatom ist in der Regel ein Chlor- oder Bromatom.

In der ATRP wird der Übergangsmetallkomplex als Katalysator bezeichnet. Der Katalysator generiert reversibel aktive und schlafende Spezies, die miteinander über den Katalysator im Gleichgewicht stehen - ohne ihn wäre die ATRP nicht möglich. Ein ATRP-Katalysator setzt sich aus dem Übergangsmetall und einem bzw. mehreren, zumeist multidentalen Liganden zusammen. Als Metalle kommen für die ATRP Übergangsmetallhalogenide der Elemente der 3d-Reihe (Cr, Fe, Ni, Cu), der 4d-Reihe (Mo, Ru, Rh, Pd) und der 5d-Reihe (Re) in Betracht.<sup>18</sup> Die Aktivität und somit die Effektivität des Katalysators hängt entscheidend von der Natur des Liganden ab. Kupfer eignet sich als Übergangsmetall z.B. für Styrol, Acrylate, Methacrylate, Acrylnitril und viele weitere Monomere. Für Kupfer-Komplexe verwendet man als Liganden am besten zwei Äquivalente eines zweizähligen Liganden,<sup>15</sup> wie z.B. 2,2'-Bipyridin (Bipy),<sup>19,20</sup> 2-Iminopyridin<sup>21</sup> oder aliphatische Polyamine<sup>22</sup> (Abbildung 2.8). Im Allgemeinen können in der ATRP nicht nur N-, sondern auch P-, S- und O-Liganden verwendet werden. Am gebräuchlichsten sind jedoch N-Liganden (siehe Beispiele in Abbildung 2.8). Prinzipiell können auch monodentale Liganden verwendet werden. Sie sind aber in der Regel für die Bildung eines aktiven ATRP-Katalysators ungeeignet, da die Stabilität der gebildeten Komplexe zu niedrig ist (Chelat-Effekt).

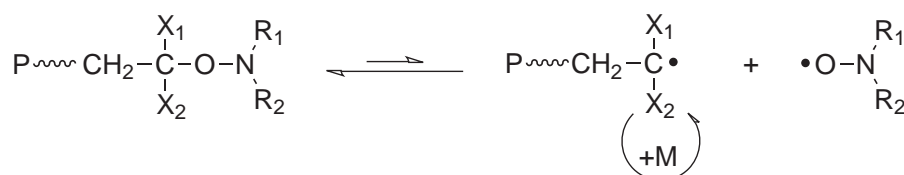
Die ATRP kann in Substanz, in Lösung, in Emulsion und in Suspension durchgeführt werden. Man kann hierbei zwischen einer Vielzahl an Lösungsmitteln auswählen. Bei dem verwendeten Lösungsmittel sollte man darauf achten, dass die Kettenübertragung zwischen Radikal und Lösungsmittel minimal ist, außerdem sollte eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Metallkomplex

## 2 Einleitung

bedacht werden. Ein weiterer Aspekt der ATRP ist die Variation der Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zwar mit steigender Temperatur, aber es treten auch häufiger Kettenübertragungen und andere Nebenreaktionen auf.<sup>23</sup> Auch die Löslichkeit des Komplexes steigt mit erhöhter Temperatur, doch ebenso kann es vorkommen, dass bei zu hoher Temperatur der Komplex zerfällt. Die optimale Reaktionstemperatur wählt man abhängig von dem verwendeten Monomer und dem verwendeten Komplex.

### 2.1.4 Nitroxid vermittelte Polymerization (NMP)

Ebenso wie die ATRP basiert auch die Nitroxid vermittelte Polymerisation auf reversiblen Terminierungsreaktionen zwischen einem wachsenden (Makro-)Radikal und einem freien Nitroxid-Radikal (Abbildung 2.9). Das Nitroxid besitzt ein ungepaartes Elektron, das über eine N-O Bindung delokalisiert ist. Im Vergleich zu anderen Radikalen besitzen sie eine besondere Stabilität, da die N-O Bindung beispielsweise selbst keine radikalische Polymerisation initiieren kann und auch nicht zur Dimerisierung neigt. Durch die Terminierung der radikalischen Kettenenden mit Nitroxiden wird die Anzahl der wachsenden Ketten und somit die Anzahl der freien Radikale reduziert. Dadurch werden Abbruchreaktionen, wie Rekombination oder Disproportionierung stark vermindert.

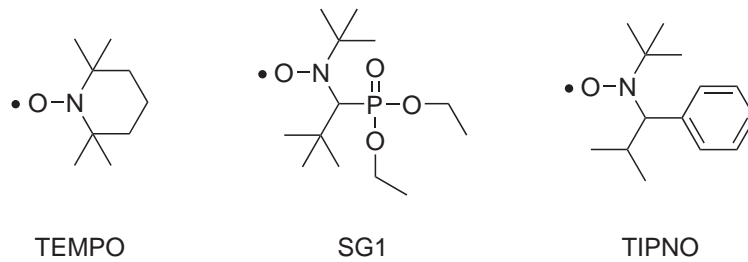


**Abbildung 2.9:** Reversible Terminierung der Nitroxid vermittelten Polymerization (NMP).

Nach den grundlegenden Arbeiten von SOLOMON und RIZZARDO<sup>24,25</sup> 1979 wurde die NMP 1993 von GEORGES et al. wieder entdeckt und weiterentwickelt.<sup>26</sup> Sie setzten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxy (TEMPO) erfolgreich als Terminierungsreagenz in der kontrollierten Polymerisation von Styrol ein. Die Polymerisation von Polystyrol erfordert üblicherweise Temperaturen oberhalb von 120°C. Es handelt sich also um eine träge Polymerisation, da die Gleichgewichtskonstante sehr klein ist. Jedoch war die Polymerisation unter Verwendung von TEMPO nur für Styrol-basierte Monomere erfolgreich.

Eine breitere Anwendung fand die NMP durch die Entwicklung von effizienten Nitroxiden, wie z.B. *N-tert*-Butyl-*N*-[1-diethylphosphono-(2,2,-dimethylpropyl)]nitroxid (SG1)<sup>27</sup> und *N-tert*-Butyl-*N*-[1-phenyl-2-(methylpropyl)]nitroxid (TIPNO),<sup>28</sup> die auch für die Polymerisation von Acrylaten, Acrylaminden, Isopren u.a. geeignet sind<sup>29</sup> (siehe Abbildung 2.10).

## 2 Einleitung

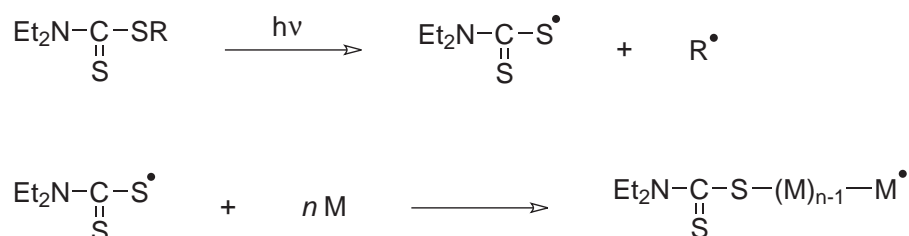


**Abbildung 2.10:** Strukturen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl (**TEMPO**), N-*tert*-Butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2,-dimethylpropyl)]nitroxid (**SG1**) und N-*tert*-Butyl-N-[1-phenyl-2-(methylpropyl)]nitroxid (**TIPNO**).

Die NMP kann durch drei unterschiedliche Arten initiiert werden. Zum einen durch die Verwendung von radikalischen Initiatoren, wie z.B. AIBN oder BPO. Zum anderen kann das Kettenwachstum durch thermische Selbstinitiiierung von z.B. Styrol gestartet werden. Hier werden die aus Styrol initiierten Radikale von TEMPO terminiert und können kontrolliert wachsen. Eine weitere Möglichkeit ist die Initiierung durch Alkoxyamine, welche kovalent, jedoch thermisch labil gebunden sind und erst während der Polymerisation freigesetzt werden.

## 2.1.5 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation

Wie zuvor erwähnt, stellt die "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer" (RAFT) Polymerisation eine weitere Variante der kontrolliert radikalischen Polymerisationen dar. OTSU stellte die *initiator-transfer-terminator* (Iniferter) Technik 1982 vor.<sup>30,31</sup> Die "Iniferter" Polymerisation lässt sich als Vorgänger der RAFT Polymerisation betrachten. Hierbei werden Disulfide (R-S-S-R) oder auch *N,N*-diethyldithiocarbamoyl-Verbindungen ( $\text{Et}_2(\text{C}=\text{S})\text{SR}$ ) als photochemische Initiatoren verwendet. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel wird gespalten, man erhält ein Schwefel- und ein Kohlenstoff-Radikal, welches zum Kettenwachstum befähigt ist (Abbildung 2.11). Da aber auch das Schwefel-Radikal zu einem geringen Anteil Kettenwachstum initiiert, ist diese Methode nicht geeignet um Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht und geringer Polydispersität darzustellen.



**Abbildung 2.11:** Polymerisationsmechanismus mit der Iniferter Methode.

Erst als RIZZARDO et al.<sup>32-35</sup> Dithioester-Derivate der Form  $\text{Z}-(\text{C}=\text{S})-\text{SR}$  zur kontrollierten Polymerisation einführten, war es möglich, die Polymerisation hinsichtlich der Polydispersität und des Molekulargewichts zu kontrollieren. Der Mechanismus der RAFT Polymerisation beruht auf einer Folge von Additions- und Fragmentierungsschritten, wie in Abbildung 2.12 gezeigt.

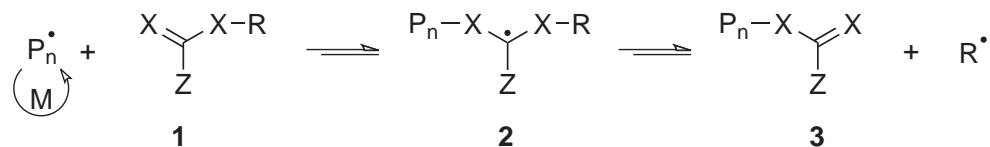
Als Initiatoren für die Polymerisation dienen meist Peroxy- oder Azoverbindungen, die analog zur klassisch radikalischen Polymerisation, zu Radikalen zerfallen. Nach der Initiierung addiert das Initiatorradikal an Monomere an und wird zum wachsenden polymeren Radikal ( $\text{P}_n^\bullet$ ). ( $\text{P}_n^\bullet$ ) addiert an die Thiocarbonylthio-Verbindung **1**, welches in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem intermediären Radikal **2** reagiert und anschließend in eine polymere Thiocarbonylthio-Verbindung **3** und ein neues Radikal  $\text{R}^\bullet$  zerfällt. Durch die Reaktion des Radikals  $\text{R}^\bullet$  mit Monomeren entsteht eine neue wachsende Kette  $\text{P}_m^\bullet$ . Das schnelle Gleichgewicht zwischen dem aktiven wachsendem Kettenende ( $\text{P}_n^\bullet$  und  $\text{P}_m^\bullet$ ) und der polymeren Thiocarbonylthio-

## 2 Einleitung

Initiierung:



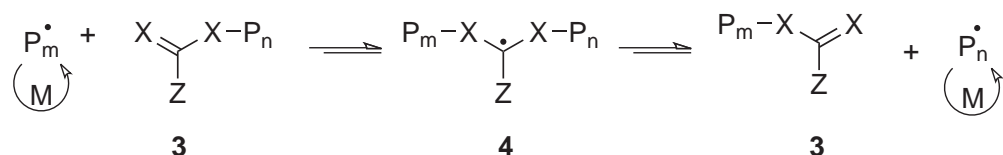
Reversibler Kettentransfer:



Reinitiierung:



Ketten-Gleichgewicht:



Terminierung:



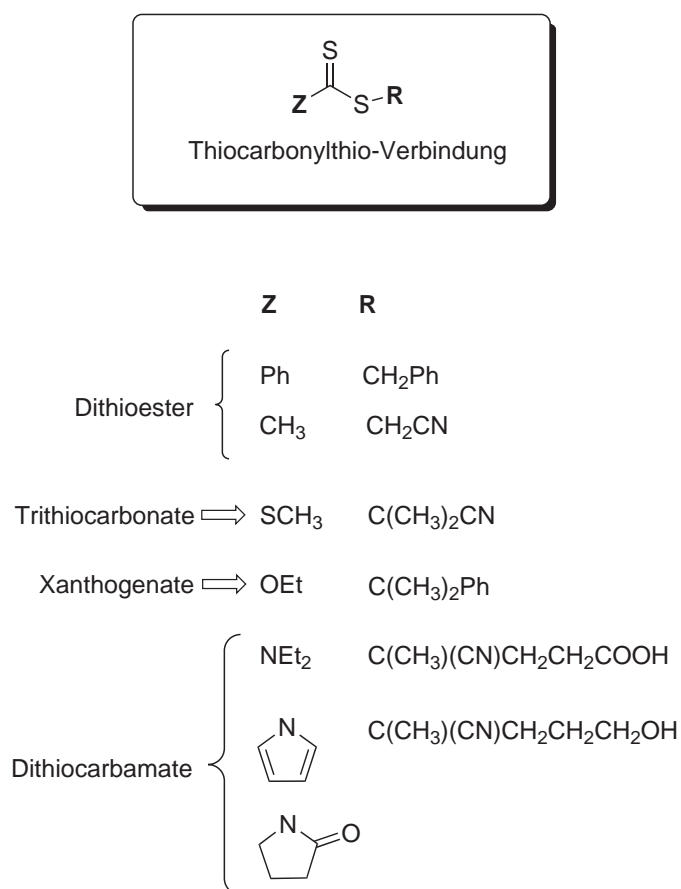
**Abbildung 2.12:** Mechanismus der RAFT Polymerisation.<sup>36</sup>

Verbindung 3 ermöglicht es, dass alle Ketten mit der gleichen Wahrscheinlichkeit wachsen und so Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung entstehen. Am Ende der Polymerisation besitzen nahezu alle Polymere eine dem RAFT-Agenz entsprechende Endgruppe, die mittels <sup>1</sup>H NMR- oder UV/Vis-Spektroskopie identifiziert werden kann.

Der Vorteil der RAFT-Polymerisationen liegt in ihrer einfachen Durchführbarkeit. Man gibt eine definierte Menge eines geeigneten RAFT-Agenzes zu einer klassisch radikalischen Polymerisation und erhält eine berechnete Kettenlänge mit einer geringen Polydispersität. Unter optimalen Bedingungen erreicht die Polydispersität Werte < 1,1. Die RAFT-Polymerisation ist ebenso vielseitig anwendbar wie die klassische radikalische Polymerisation: eine ähnliche Auswahl an Monomeren (z.B. Acrylate,

## 2 Einleitung

Methacrylate, Styrol, Acrylamide), Lösungsmitteln, funktionellen Gruppen und Reaktionsbedingungen (Substanz-, Lösungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisationen) ist möglich. Man erhält endfunktionalisierte Polymere, die durch die Zugabe von weiteren Monomeren zu einer Vielzahl von Blockcopolymeren führen können. Als Kettentransferagenz (CTA oder RAFT Agenz) können verschiedene Thiocarbonylthio-Verbindungen dienen. Die ersten Veröffentlichungen über RAFT Polymerisationen beschäftigten sich hauptsächlich mit Dithiobenzoat-Verbindungen als RAFT Agenzien, aber inzwischen gibt es eine hohe Anzahl an unterschiedlichen CTAs, wie z.B. Trithiocarbonate, Xanthogenate und Dithiocarbamate (Abbildung 2.13).



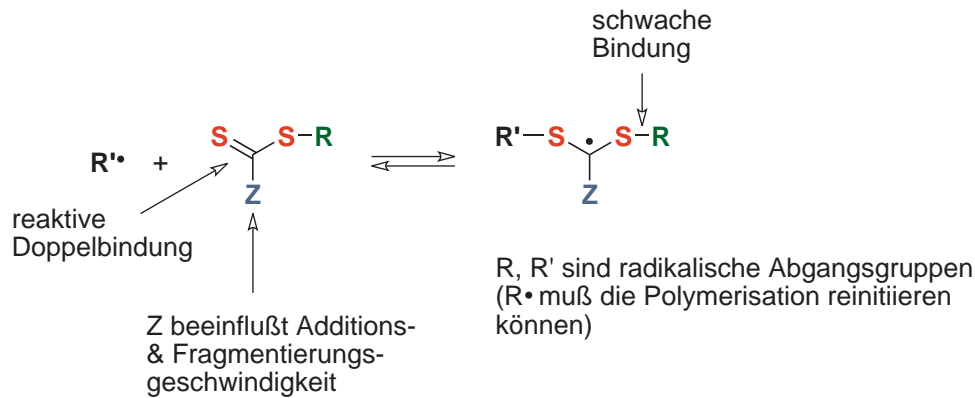
**Abbildung 2.13:** Verschiedene Möglichkeiten zum Aufbau von RAFT-Agenzien in der RAFT Polymerisation.

Die Effektivität des CTA liegt nicht nur an dem zu polymerisierenden Monomer, sondern auch an der radikalischen Abgangsgruppe R und der Gruppe Z, die das intermediäre Radikal stabilisiert und die Thiocarbonyl-Doppelbindung aktiviert oder deaktiviert (Abbildung 2.14).<sup>37</sup> Für eine effektive RAFT Polymerisation müssen fol-



## 2 Einleitung

gende Punkte gewährleistet sein (siehe Abbildung 2.12): Die RAFT Agenzien **1** und **3** sollten eine reaktive C=S Doppelbindung besitzen; die intermediären Radikale **2** und **4** sollten sehr schnell fragmentieren und keine Nebenreaktionen eingehen; das Intermediat **2** sollte bevorzugt zur polymeren Thiocarbonylthio-Verbindung **3** zerfallen und die entstandenen Radikale R• sollten effizient die Polymerisation reinitiiieren.



**Abbildung 2.14:** Anforderungen an den Aufbau der RAFT-Agenzien.

Durch die geeignete Wahl des RAFT-CTA können eine Vielzahl an Architekturen, wie z.B. Blöcke, Sterne, Pfropfpolymerer, Microgele oder hyperverzweigte Strukturen dargestellt werden. Aber auch Endgruppen können durch RAFT Agenzien auf einfache Weise eingefügt werden und man erhält kontrollierte, endfunktionalisierte Polymere, die weiter derivatisiert werden können.<sup>36-38</sup>

### 3 Aufgabenstellung

Die Thematik der reaktiven Ester wurde 1972 erstmals von RINGSDORF et al. und FERRUTI et al. von der Peptidchemie auf die Chemie der Polymere übertragen. Seitdem fanden Reaktivester-Monomere und -Polymere eine immer breitere Anwendung. Jedoch besaßen die verwendeten Monomere bzw. Polymere erhebliche Nachteile bezüglich ihrer Stabilität, Toxizität und Löslichkeit.

Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Chemie der Reaktivester auf weitere Monomere ausgedehnt werden, die durch ihre Eigenschaften eine Reihe von Vorteilen gegenüber den bisher verwendeten Monomeren aufweisen. Desweiteren soll ihr Einsatz in kontrollierten Polymerisationen, insbesondere der RAFT Polymerisation, untersucht werden. Die RAFT Polymerisation besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden. Neben ihrer präparativ einfachen Durchführbarkeit, bietet sie verschiedene Funktionalisierungsmöglichkeiten durch den Einsatz variabler Kettentransferagenzien. Die resultierenden endfunktionalisierten Reaktivester-Polymere sollen auf einfache Weise und vollständig mit Nucleophilen in einer polymeranalogen Reaktion umsetzbar sein. Dies soll beispielsweise zu stimuli responsiven Systemen führen, die selektiv auf Änderungen physikalischer Umgebungsgrößen mit ausgeprägten Volumenänderungen reagieren. In diesem Zusammenhang sollen Rod-Coil-Blockcopolymere durch eine nachträgliche Endfunktionalisierung und anschließender kontrollierter Polymerisationsmethoden mit Reaktivester-Polymeren kombiniert werden, die durch polymeranaloge Reaktionen zu thermo responsiven Blöcken umgesetzt werden sollen. Die resultierenden ABC-Coil-Rod-Coil-Triblockcopolymere werden durch ihre starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oligo(*p*-benzamid)-B-Blöcken zur Ausbildung von Aggregaten neigen. Es soll untersucht werden, ob die Volumenänderung der thermo responsiven C-Blöcke bei Temperaturänderung einen Einfluss auf die Gesamtgeometrie der Aggregate hat.

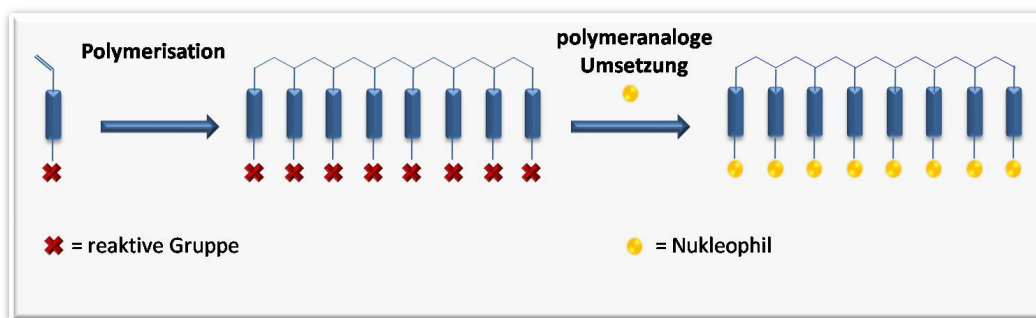
Die Kombination von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften sollte sich auch auf andere Systeme übertragen lassen. Eine interessante Polymer-Klasse stellen die aliphatischen Polyester dar. Insbesondere ihre Biokompatibilität und Abbaubarkeit

### 3 Aufgabenstellung

machen sie zu einem viel verwendeten Werkstoff in zahlreichen industriellen Bereichen. Jedoch schränkt ihr Mangel an Funktionalisierungsmöglichkeiten ihr Anwendungsbereich stark ein. Die Kombination von unterschiedlichen kontrollierten Polymerisationsmethoden soll zu Blockcopolymeren führen, die die besonderen Eigenschaften der aliphatischen Polyester besitzen und durch die Verknüpfung mit Reaktivester-Polymeren vielfältige Möglichkeiten zu weiteren Funktionalisierungen aufweisen sollen. Die Anzahl der reaktiven Stellen im Blockcopolymer sollte sich noch weiter erhöhen lassen, indem auch der aliphatische Polyester zu weiteren Reaktionen befähigt wäre. Um dies zu erreichen soll eine Funktionalität in das cyclische Monomer eingefügt werden, die unter den unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen stabil bleibt und so zu orthogonal ansprechbaren Blockcopolymeren führen kann.

# 4 Reaktivester

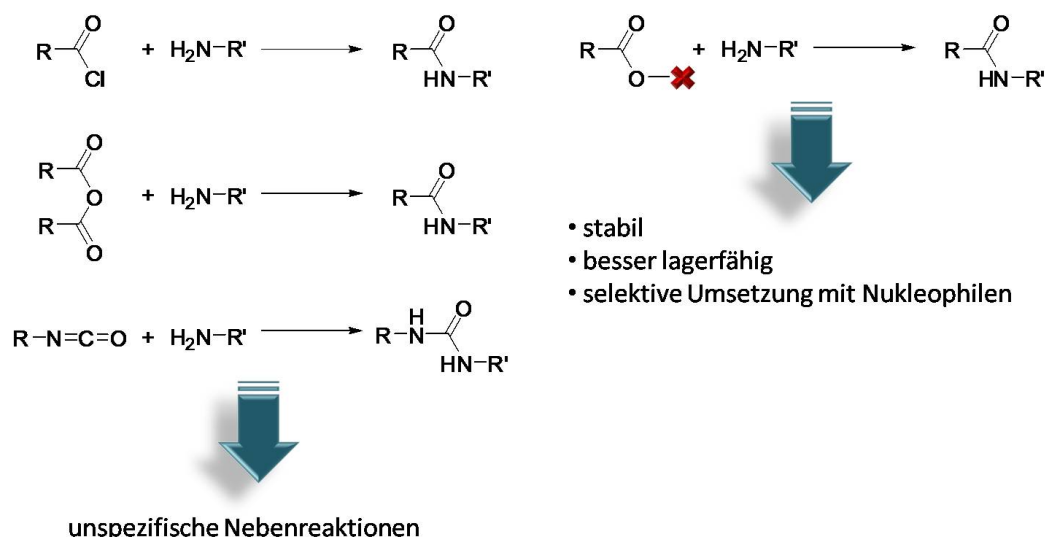
## 4.1 Grundlagen



**Abbildung 4.1:** Schema zur Polymerisation von Reaktivester-Monomeren und anschließender polymeranaloger Umsetzung.

Durch die intensive Arbeit vieler Polymer-Arbeitsgruppen im Bereich Polymersynthese können heute Polymere mit verschiedensten Topologien, engen Molekulargewichtsverteilungen und einstellbaren Molekulargewichten dargestellt werden. Die Darstellung von reaktiven Polymeren mit nachfolgenden, selektiven polymeranalogenen Reaktionen (wie in Abbildung 4.1 gezeigt) wurde erst vor kurzem wieder entdeckt und bis dahin noch nicht tiefgehend untersucht. In ersten Arbeiten wurden funktionalisierte Polymere durch polymeranaloge Umsetzungen von polymeren Säurechloriden, Säureanhydriden oder Isocyanaten dargestellt (Abbildung 4.2). Ihre hohe Reaktivität führte jedoch zu unspezifischen Reaktionen und Nebenreaktionen. Somit war keine selektive Anbindung von Nukleophilen möglich. Darüber hinaus besaßen die Polymere aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur eine mangelhafte Lagerfähigkeit. Im Jahr 1972 griffen RINGSDORF et al. und FERUTTI et al. diese Thematik wieder auf und umgingen die Schwächen der vorhergehenden Arbeiten auf eine elegante Weise.<sup>10,39</sup> Anstelle der sehr reaktiven Säurechloride bzw. -anhydride verwendeten sie Monomere mit reaktiven Estern. Reaktivester waren in der Peptidchemie schon

#### 4 Reaktivester



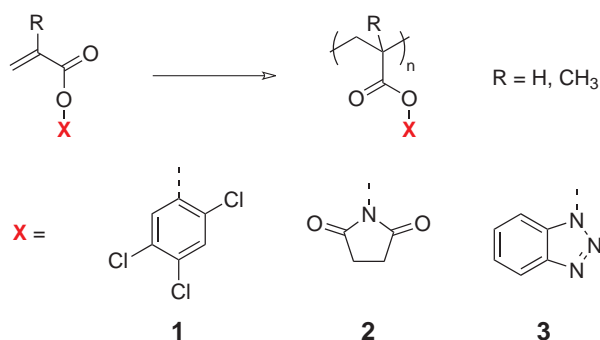
**Abbildung 4.2:** Umsetzung von reaktiven Säurederivaten.

lange etabliert, fanden aber bis dahin keine Anwendung zur Synthese von funktionalisierten Polymeren.

Durch die abgestufte Reaktionsfähigkeit verschiedener reaktiver Ester ist eine sehr viel selektivere und von der Nucleophilie des Reagenzes abhängige Anknüpfung von funktionellen Resten an Monomere und Polymere möglich.<sup>40</sup> Von RINGSDORF et al. wurden verschiedene Reaktivester-Monomere und -Polymere vorgestellt (Abbildung 4.3). Die monomeren Reaktivester sind durch die Umsetzung von Acryl- bzw. Methacrylsäurechlorid mit 2,4,5-Trichlorphenol, *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) oder 1-Hydroxybenzotriazol zugänglich. Man erhält kristalline Substanzen, die sich ohne Polymerisationsinhibitor aufbewahren lassen. Das Reaktionsvermögen der abgebildeten Reaktivester-Monomere mit Wasser und anderen nucleophilen Reagenzien wie Aminen oder Alkoholen ist unterschiedlich und wird vom -I und -M-Effekt der Hydroxykomponente des reaktiven Esters bestimmt.<sup>40</sup> Der Benzotriazolester **3** reagiert sowohl mit Alkoholen, als auch mit Wasser, während unter den gleichen Bedingungen der Trichlorphenolester **1** und der Succinimidester **2** noch nicht umgesetzt werden. Die Reaktion mit Aminen zeigt folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit: Benzotriazolester > Succinimidester > Trichlorphenylester, wobei die Acrylate eine höhere Ausbeute ergeben als die Methacrylate.

In der Synthese von funktionellen Polymeren wurden überwiegend Acrylat- und Methacrylatester des *N*-Hydroxysuccinimids **2** verwendet,<sup>41–43</sup> so z.B. für die Synthese von multifunktionalen Acrylamiden und zur Darstellung von Lipopolymeren.<sup>44,45</sup> Trotz der breiten Anwendungen des Poly(NHS-esters), besitzt er eine sehr schlechte

#### 4 Reaktivester



**Abbildung 4.3:** Reaktivester-Systeme von Ringsdorf et al.

Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, das Polymer ist nur in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMF und DMSO löslich. Die starke Hydrolyse-Empfindlichkeit des Poly(benzotriazolesters), die hohe Giftigkeit des Poly(trichlorphenolesters) und die schlechte Löslichkeit des Poly(NHS-esters) führte zu der Überlegung zu neuen löslichen, lagerfähigen und reaktiven Polyestern.

Trotz der großen Fortschritte gegenüber den ersten reaktiven Polymeren, waren diese Polymere nicht universell einsetzbar, so dass neue Systeme entwickelt wurden. 1986 wurde von AKELAH et al. die Synthese und radikalische Polymerisation des Acrylat- und Methacrylatesters des Pentachlorphenols beschrieben.<sup>46</sup> Das erhaltene Polymer weist zwar eine hohe Reaktivität auf, hat aber den Nachteil, dass es eine sterisch sehr anspruchsvolle Abgangsgruppe besitzt und nur mäßige Lösungseigenschaften zeigt. Der logische Schritt zu einem optimierten Reaktivester-Monomer war der Austausch der größeren Chlor-Atome durch Fluor-Substituenten. 1999 erschien eine Arbeit zur Synthese und Polymerisierung von Pentafluorphenylacrylaten.<sup>47</sup> Das erhaltene Polymer war aber komplett unlöslich und somit war eine Analytik nicht durchführbar.

2001 unternahmen MÜLLER et al. erste Versuche Reaktivester-Monomere kontrolliert zu polymerisieren. Ihnen gelang die Polymerisation von *N*-Hydroxysuccinimidmethacrylat unter ATRP-Bedingungen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (PDI) von 1,1-1,2.<sup>48</sup> 2004 wurden weitere Arbeiten zur ATRP von Reaktivestern veröffentlicht.<sup>49</sup> Hier gelang die kontrollierte Polymerisation von *endo-N*-Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboxyimidacrylat und des von RINGSDORF bekannten 2,4,5-Trichlorphenylacrylats. Außerdem wurden dabei erste Untersuchungen zu Blockcopolymerisationen mit Reaktivestern und Methylmethacrylat gezeigt.

2005 konnten in der Arbeitsgruppe von THEATO erste Untersuchungen zu Pentafluorphenylacrylaten (PFPA) und Pentafluorphenylmethacrylaten (PFPMA) durchgeführt werden.<sup>50</sup> Diese Polymere zeigten eine hervorragende Löslichkeit, Lager-

## 4 Reaktivester

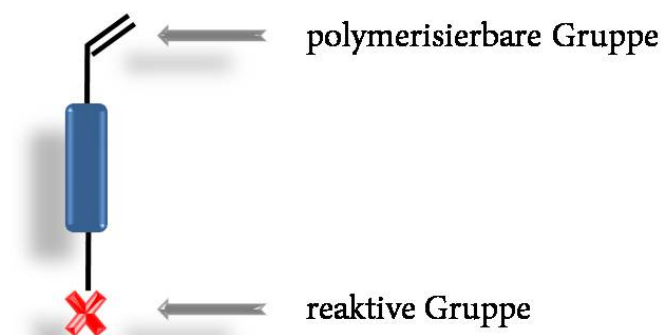
Stabilität und Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Auch Untersuchungen zu kontrollierten RAFT Polymerisationen mit PFPA und PFPMA wurden von M. EBERHARDT durchgeführt und veröffentlicht.<sup>51</sup>

Die Verwendung von Reaktivester-Monomeren in kontrollierten Polymerisationen eröffnet ein weites Feld an funktionalisierten Polymeren, mit verschiedensten Architekturen und einstellbaren Molekulargewichten. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Chemie der Reaktivester weiter ausgedehnt und vertieft.

## 4.2 Reaktivester-Monomere

### Aufbau von Reaktivester-Monomeren

Reaktivester-Monomere bestehen aus einer polymerisierbaren Gruppe und einer reaktiven Seitenkette, die über eine Esterbindung elektronenziehende Reste trägt. Der allgemeine Aufbau von Reaktivester-Monomeren ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Als polymerisierbare Einheit sollen im Rahmen dieser Arbeit Acrylate bzw. Methacrylate untersucht werden, die in einer Vielzahl an Polymerisationsarten einsetzbar sind.



**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau eines Reaktivester-Monomers.

### Eigenschaften und Darstellung von Reaktivester-Monomeren

Reaktivester-Monomere sollten eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, damit sie ein möglichst breites Anwendungsspektrum in der Polymersynthese ermöglichen. Wie in Kapitel 4.1 erwähnt, besitzen die von RINGSDORF beschriebenen Reaktivester-Monomere einige Nachteile, die ihre Verwendung in der Polymerchemie einschränken. Neue Beispiele an Monomeren sollten nicht die negativen Eigenschaften der starken Hydrolyse-Empfindlichkeit des Poly(benzotriazolesters), die hohe Giftigkeit des Poly(trichlorphenolesters) und die schlechte Löslichkeit des Poly(NHS-esters) besitzen. Ein "optimales" Reaktivester-Monomer sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- möglichst hohe Reaktivitäten aufweisen
- in hoher Ausbeute erhalten werden
- relativ stabil sein und somit über längere Zeit lagerfähig sein
- die resultierenden Polymere sollten ungiftig sein

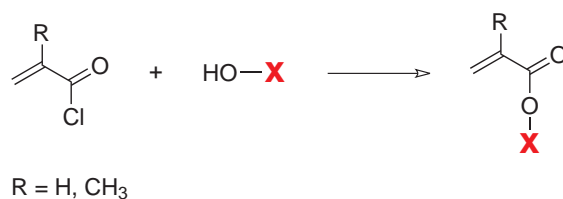


## 4 Reaktivester

- die resultierenden Polymere sollten in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sein
- die Aufreinigung der Polymere sollte auf einfache und schnelle Art erfolgen

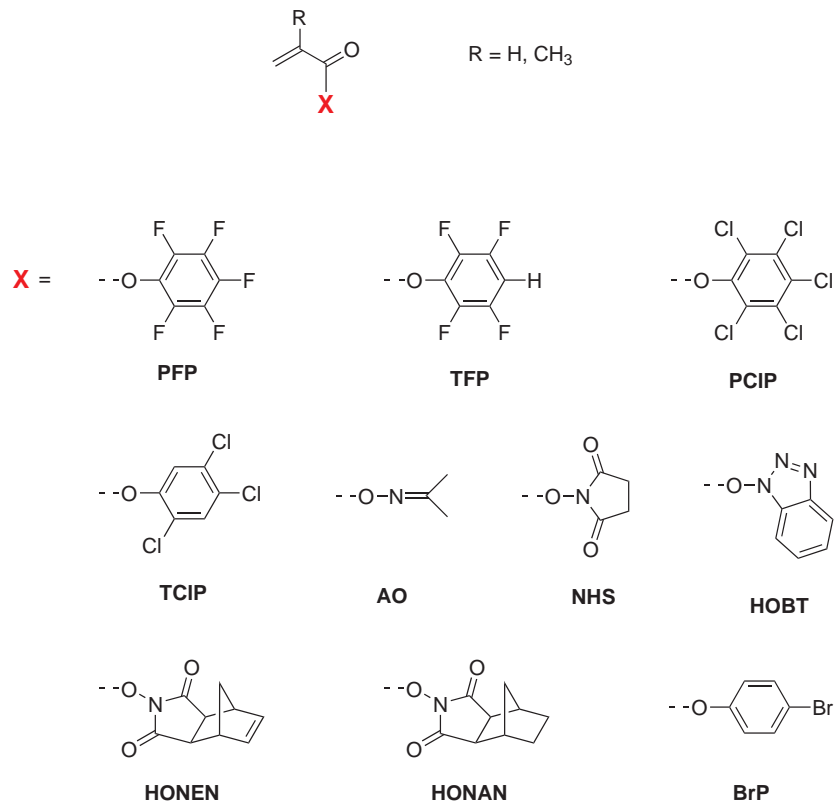
Es gibt verschiedene Möglichkeiten Acrylsäure-/Methacrylsäureester darzustellen. Die präparativ einfachste und zumeist verwendete Methode ist die Umsetzung eines entsprechenden Säurechlorids mit einer Hydroxylkomponente als Nukleophil (Abbildung 4.5). Während der Herstellung des Reaktivester-Monomers verhindert die Zugabe eines Inhibitors, zum Beispiel 2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol, eine eventuelle Polymerisation. Durch den Zusatz einer Hilfsbase, wie Triethylamin, wird der hierbei entstehende Chlorwasserstoff abgefangen. Das so gebundene HCl, sowie nicht umgesetztes Säurechlorid, entfernt man in der Regel durch Extraktion der organischen Phase mit Wasser und erhält in einer anschließenden Umkristallisation bzw. Vakuumdestillation das gewünschte Monomer in reiner Form und in hohen Ausbeuten.

Abbildung 4.6 zeigt einige Beispiele der in dieser Arbeit synthetisierten Reaktivester-Monomere.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der Synthese von Reaktivester-Monomeren auf der Basis von Acrylaten bzw. Methacrylaten.

## 4 Reaktivester



**Abbildung 4.6:** Synthetisierte Reaktivester-Monomere.

In Tabelle 4.1 sind die synthetisierten Monomere aufgeführt. Neben den erhaltenen Ausbeuten sind zusätzlich die Aggregatzustände der jeweiligen Monomere dargestellt.

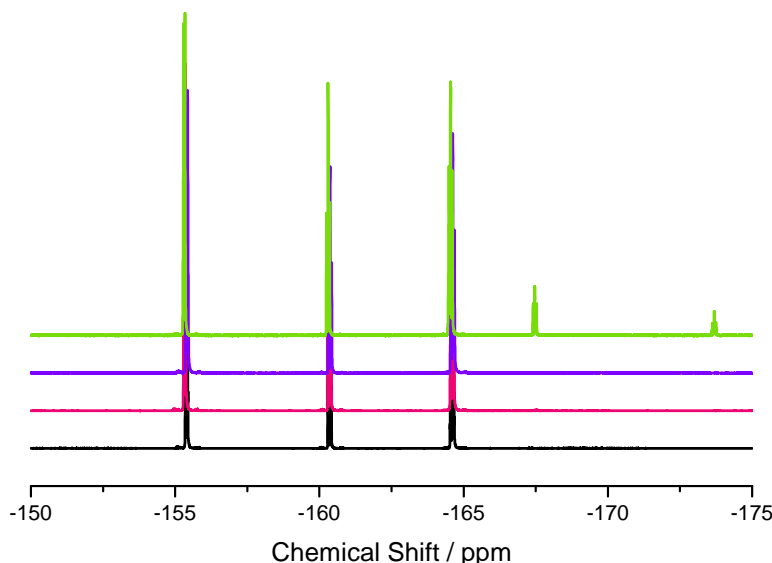
**Tabelle 4.1:** Auflistung der synthetisierten Reaktivester-Monomere.

Monomer	Ausbeute / %	Aussehen
PFFPA	88	farblose Flüssigkeit
TFPA	90	farblose Flüssigkeit
PCIPA	89	farblose Kristalle
TCIPA	56	farblose Kristalle
AOA	67	farblose Flüssigkeit
NHSA	75	farbloser Feststoff
HOBTA	55	gelblicher Feststoff
HONENA	70	farbloser Feststoff
HONANA	79	farbloser Feststoff
BrPA	85	farblose Flüssigkeit
PFPMA	73	farblose Flüssigkeit
TCIPMA	62	farblose Kristalle
AOMA	55	farblose Flüssigkeit
NHSMA	70	farbloser Feststoff

Anhand der aufgelisteten "optimalen" Eigenschaften der Reaktivester-Monomere, wurden die Monomere hinsichtlich ihrer Eigenschaften bewertet. Bei dem Vergleich der verschiedenen Monomere zeigte sich, dass die fluorierten Monomere und das AOA die Bedingungen am besten erfüllen.

Das in dieser Arbeit am häufigsten eingesetzte Monomer ist das Pentafluorphenyl(meth)acrylat (PFFPA/PFPMA). Es besitzt die Eigenschaften, die ein "optimales" Monomer ausmachen. Es wurde in hohen Ausbeuten von 88% bzw. 73% erhalten, das resultierende Polymer ist ungiftig und durch den flüssigen Aggregatzustand des Monomers lassen sich die entsprechenden Polymere leicht aufreinigen. Ein weiterer Vorteil dieses Monomers ist eine einfache Analyse durch  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektroskopie. Auf diese Weise konnte die Hydrolyse-Stabilität des Monomers überprüft werden. Dazu wurden in einem NMR-Röhrchen 15 mg des Monomers in 0,6 mL Dioxan- $\text{D}_8$  gelöst und es wurden 0,05 mL Wasser zugegeben. Abbildung 4.7 zeigt die  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektren, die nach unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden. Das schwarze Spektrum (aufgenommen nach 1 Tag), das rote Spektrum (aufgenommen nach 1 Monat) und das blaue Spektrum (aufgenommen nach 4 Monaten) zeigen reines Pentafluorphenylacrylat. Das Duplet der Fluor-Atome in ortho-Stellung erscheint bei -155,3 ppm, das para-ständige Fluor-Atom besitzt ein Triplet bei -160,3 ppm und das Signal der meta-ständigen Fluor-Atome erscheint als Doppelduplet bei -164,5 ppm.

## 4 Reaktivester



**Abbildung 4.7:** Untersuchung der Hydrolyse-Stabilität mittels <sup>19</sup>F NMR-Spektroskopie. Die Spektren zeigen das in Dioxan-D<sub>8</sub> gelöste PFPA unter Zugabe von Wasser. Das schwarze Spektrum zeigt das Spektrum nach 1 Tag; das rote Spektrum nach 1 Monat; das blaue Spektrum nach 4 Monaten und das grüne Spektrum nach 10 Monaten. Erst nach 10 Monaten zeigten sich erste Anzeichen einer Hydrolyse.

Erst bei der Messung nach 10 Monaten zeigen sich erste Anzeichen einer Hydrolyse des Pentafluorphenylesters. Es erscheinen neue Signale des freien Pentafluorphenols bei -173,7 ppm und -167,4 ppm. Das Signal der ortho-ständigen Fluor-Atome des freien Phenols bei -164,5 ppm ist von dem Spektrum des PFPA überlagert.

Das Tetrafluorphenylacrylat (TFPA) konnte ebenfalls mit einer hohen Ausbeute von 90% erhalten werden. Es besitzt durch die strukturelle Verwandtschaft zum PFPA auch entsprechend ähnliche Eigenschaften. Ein weiterer nennenswerter Vorteil dieses Monomers ist eine gut zugängliche Analytik sowohl durch <sup>19</sup>F NMR-, als auch mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie.

Ein weiteres flüssiges Monomer mit einer hohen Reaktivität ist das Acetonoximacrylat (AOA). Oxim-Ester sind in der organischen Synthese schon seit langem bekannt als Acylierungsmittel.<sup>52,53</sup> In dieser Arbeit wurden sie erstmals als Acrylat- bzw. Methacrylat-Reaktivester-Monomere dargestellt und hinsichtlich ihrer Eigen-

#### 4 Reaktivester

schaften untersucht. Die Synthese des Monomers erforderte aber größere Vorsicht, da dieser Ester leicht empfindlich gegen Hydrolyse ist. Bei der Aufarbeitung war die Extraktion mit Wasser, um das Ammoniumsalz und das überschüssige Säurechlorid zu entfernen, nicht möglich. Man reduzierte hier das Lösungsmittel im Vakuum und filtrierte anschließend das Ammoniumsalz ab. Die stark reduzierte Lösung wurde im Vakuum destilliert und man erhielt den flüssigen, farblosen Acrylsäureacetonoxim-ester (AOA) mit einer Ausbeute von 67%.

Die übrigen synthetisierten Monomere wurden anhand der Eigenschaften ihrer resultierenden Polymere bewertet (Kapitel 4.3).

### 4.3 Klassisch radikalische Polymerisation der Reaktivester-Monomere

#### Darstellung von Reaktivester-Polymeren

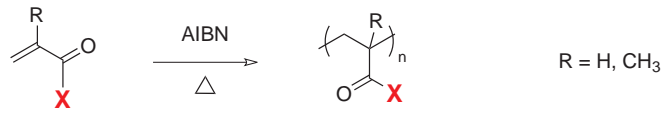
Um die Polymerisationsfähigkeit und die allgemeinen Eigenschaften der Reaktivester-Polymere zu bestimmen, wurden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Monomere durch klassische radikalische Polymerisationen in die entsprechenden Polymere überführt. Zusätzlich wurde das in der Polymerchemie am breitesten angewendete PNHSA-Reaktivester-System von RINGSDORF et al. mittels einer Fällungspolymerisation hergestellt, um einen relativen Vergleich der Eigenschaften zu diesem System durchführen zu können. Die wesentlichen Eigenschaften der Reaktivester-Polymere sind z.B. die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, die hydrolytische Stabilität und die Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Diese Eigenschaften sind entscheidend für die Auswahl der geeigneten Monomere und somit für das weitere Vorgehen im Rahmen dieser Arbeit.

Bei den Polymerisationen wurde das jeweilige Monomer und AIBN als thermischer Initiator in destilliertem Dioxan gelöst, dreimal an einer Schlenklinie entgast und die Reaktionslösung anschließend 12 Stunden bei 90°C gerührt. Die Polymere wurden in *n*-Hexan oder Diethylether gefällt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Abbildung 4.8 zeigt die mittels klassisch radikalischer Polymerisation dargestellten Reaktivester-Polymere. Die hergestellten Polymere unterteilen sich dabei in Acrylat-basierte Polymere (siehe Abbildung 4.8 oben) und Methacrylat-basierte Polymere (siehe Abbildung 4.8 unten).

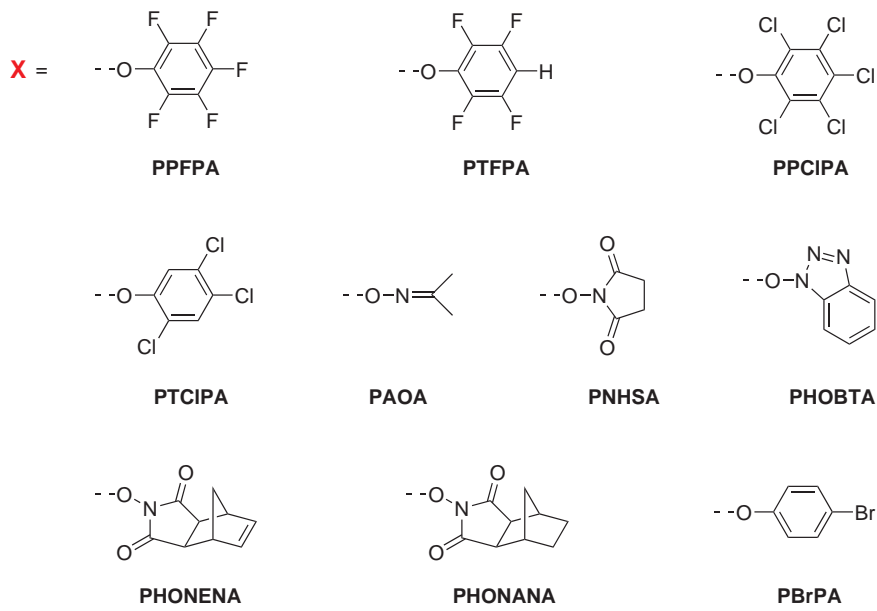
In Tabelle 4.2 sind die korrespondierenden Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen und Umsätze der hergestellten Polymere aufgeführt. Ein Vergleich der Molekulargewichte ist bei den hier durchgeführten klassisch radikalischen Polymerisationen nicht sinnvoll, da auf eine genaue Einwaage des Initiators verzichtet wurde. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass durch Fällungspolymerisation hergestelltes PNHSA nur sehr niedrige Molekulargewichte erreichen konnte. Die Polydispersitäten der hergestellten Polymere lagen in einem für unkontrollierte radikalische Polymerisationen üblichen Bereich von 1,30 bis 2,85. Die Ausbeuten der Polymere lagen trotz analoger Polymerisationsbedingungen in einem Bereich von 39% bis 92%.

Ein Vergleich der Polymerisationen zeigte, dass die halogenierten Phenyl-Derivate der Acrylate bzw. Methacrylate die höchsten Ausbeuten ergaben (siehe Tabelle 4.2, z.B. 1 - 4). Sehr geringe Umsätze wurden bei den Polymeren 7, 8 und 13 erhalten.

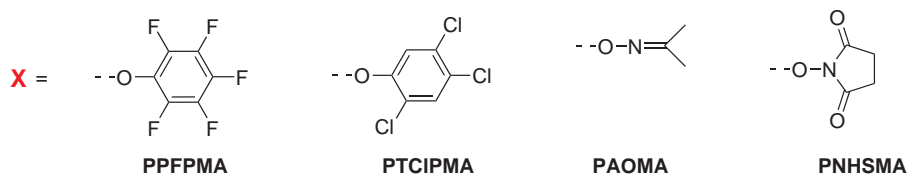
## 4 Reaktivester



Acrylat-Polymere:



Methacrylat-Polymere:



**Abbildung 4.8:** Übersicht über die mittels klassisch radikalischer Polymerisation hergestellten Acrylat- und Methacrylat-Polymere.

## 4 Reaktivester

**Tabelle 4.2:** Vergleich der Ausbeuten und der Polydispersitäten der synthetisierten Reaktivester-Polymere.

#	Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI	Umsatz [%]
1	PPFPA	31560	51650	1,63	87
2	PTFPA	27340	55620	2,04	89
3	PPCIPA	9740	16970	1,83	81
4	PTCIPA	35430	70120	1,98	86
5	PAOA	23010	28620	1,44	67
6	PNHSA	1010	1320	1,30	77
7	PHONENA	3670	10460	2,85	39
8	PHONANA	5140	6680	1,30	40
9	PBrPA	9870	18740	1,90	92
10	PPFPMA	25100	35000	1,42	84
11	PTCIPMA	29350	41260	1,41	52
12	PAOMA	62270	98590	1,58	65
13	PNHSMA	4700	7440	1,53	42

### Eigenschaften von Reaktivester-Polymeren

Um den Einsatzbereich der Polymere bestimmen zu können, wurden zunächst mit den hergestellten Polymeren Löslichkeitsstudien durchgeführt. In Tabelle 4.3 sind die Löslichkeiten der Polymere in gängigen organischen Lösungsmitteln zusammengefasst. Als Vergleich zu den hergestellten Polymeren ist wiederum das von RINGSDORF et al. beschriebene klassische Reaktivester-System PNHSA bzw. PNHSMA aufgeführt.



**Tabelle 4.3:** Löslichkeiten der hergestellten Reaktivester-Polymere (die in Klammern stehenden Werte gelten nur für niedrige Molekulargewichte).

LM	PPEPA	PTPEPA	PPCIPA	PTCIPA	PAOA	PNHSA	PHONENA	PHONANA	PBrPA	PPFPMA	PTCIPMA	PAOMA	PNHMA
MeOH	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-
DMSO	-	+	-	(+)	+	+	+	+	+	-	-	+	+
DMF	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+
EE	+	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-
Dioxan	+	+	+	+	+	-	+	(+)	+	+	+	+	-
Aceton	+	+	-	+	+	-	-	(+)	+	+	-	+	-
THF	+	+	+	+	(+)	-	+	(+)	+	+	+	+	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-
CHCl <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-
Et <sub>2</sub> O	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluol	+	+	+	+	(+)	-	-	-	+	+	+	-	-
<i>n</i> -Hexan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

## 4 Reaktivester

Nahezu alle hergestellten Polymere waren in THF, Dioxan,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich. Darüber hinaus zeigten die fluorierten Reaktivester-Polymere und die Reaktivesterpolymere des Acetonoxims auch gute Löslichkeiten in stark polaren aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. DMSO, DMF oder auch Aceton. Im Gegensatz zu den fluorierten Derivaten wiesen die chlorierten Systeme (z.B. PPCIPA und PTCIP-MA) schlechtere Löslichkeiten auf. Das könnte auf den größeren sterischen Anspruch der Cl-Atome im Vergleich zu den F-Atomen zurückzuführen sein. Dieser verringert die Beweglichkeit des Polymerrückgrats und somit auch die Löslichkeit. Das klassische System PNHSA zeigte demgegenüber keine Löslichkeit in den weniger polaren Lösungsmitteln, es löste sich einzig in DMF und DMSO. Schlecht löslich waren die gesamten Reaktivester-Polymere in Diethylether, Methanol oder Hexan, die daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Fällungsmittel verwendet wurden. Das Überblicken der unterschiedlichen Löslichkeiten der Polymere ist sehr nützlich, um weitere Reaktionen anhand dieser Eigenschaften zu planen. Zum Beispiel ist das Verhalten der Polymere ein wichtiger Aspekt in der Vorbereitung zu kontrollierten Polymerisationen. Hier ist es unerlässlich, die Polymerisation in einer homogenen Reaktionslösung durchzuführen. Somit müssen die Lösungseigenschaften des Polymers vorweg bekannt sein.

Um eine breite Anwendung in der Polymerchemie zu finden, sollten Reaktivester-Polymere, neben den genannten guten Löslichkeitseigenschaften, noch weitere Anforderungen erfüllen. In Tabelle 4.4 sind einige weitere Eigenschaften der hergestellten Polymere aufgeführt.

## 4 Reaktivester

**Tabelle 4.4:** Eigenschaften der verschiedenen Reaktivester-Polymere.

Polymer	Eigenschaften
PPFPA	hohe Reaktivität in polymeranalogen Umsetzungen mit Nukleophilen, stabil, gute Löslichkeitseigenschaften
PTFPA	hohe Reaktivität in polymeranalogen Umsetzungen mit Nukleophilen, detektierbar durch $^1\text{H}$ und $^{19}\text{F}$ NMR
PPCIPA	schlechte Löslichkeitseigenschaften
PTCIPA	giftig
PAOA	hohe Reaktivität in polymeranalogen Umsetzungen mit Nukleophilen, Monomer leicht Hydrolyse empfindlich
PNHSA	nur löslich in DMF und DMSO
PHONENA	neigt zu Vernetzung
PHONANA	2-stufige Monomer-Synthese
PBrPA	niedrige Reaktivität
PPFPMA	hohe Reaktivität in polymeranalogen Umsetzungen mit Nukleophilen, stabil, gute Löslichkeitseigenschaften
PTCIPMA	giftig
PAOMA	Monomer leicht Hydrolyse empfindlich
PNHSMA	nur löslich in DMF und DMSO

Herausragend unter den hergestellten Polymeren sind die Pentafluorphenol(meth)acrylate (PPFPA/PPFPMA). Neben einer guten Löslichkeit in einer Vielzahl an gängigen Lösungsmitteln, konnten die Polymere in hohen Umsätzen und hoher Reinheit erhalten werden. Die hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse ermöglicht darüber hinaus eine lange Lagerfähigkeit der reaktiven Polymere. Trotzdem zeigten diese Polymere eine hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen und konnten unter vollständigem Umsatz der reaktiven Ester-Gruppen reagieren. Die entsprechenden chlorierten Derivate (z.B. Pentachlorphenolacrylat) wiesen eine geringere Löslichkeit auf und haben - als schwerwiegenden Nachteil - eine höhere Toxizität.

Ein weiteres geeignetes Polymer stellt PAOA dar. Es lässt sich einfach und in hoher Reinheit erhalten, weist eine hohe Reaktivität und eine hohe Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln auf und lässt sich über einen langen Zeitraum aufbewahren. Zusätzlich ist es nicht giftig.

Aus diesen Gründen wurden hauptsächlich Pentafluorphenol(meth)acrylate (PPFPA/PPFPMA) und PAOA in der vorliegenden Arbeit verwendet. Die restlichen Polymere zeigten zumindest teilweise nachteilige Eigenschaften, die ihre Anwendung

#### 4 Reaktivester

gegenüber den oben genannten eingeschränkten.

Basierend auf diesen Erkenntnissen werden diese Polymere im Rahmen dieser Arbeit auf ihren Einsatz in polymeranalogen Umsetzungen untersucht.

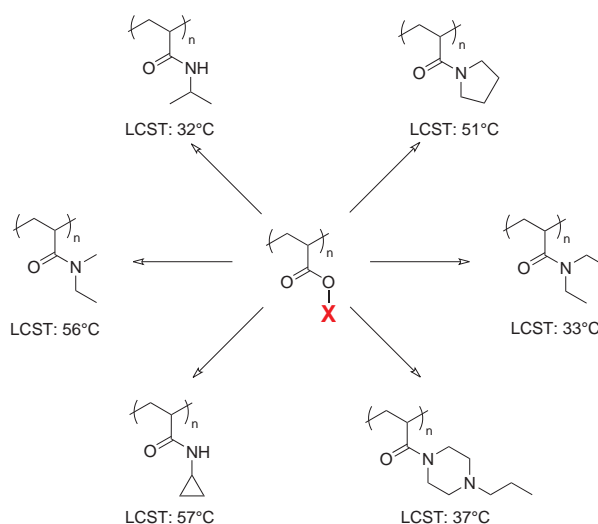
## 4.4 Polymeranaloge Umsetzung

Chemische Reaktionen an Makromolekülen unter Erhalt des Polymerisationsgrades werden polymeranaloge Umsetzungen genannt. Dabei reagieren funktionelle Gruppen in einer Polymer-Seitenkette oder an einer Polymer-Endgruppe intermolekular mit anderen Molekülen oder intramolekular mit der selben Kette. Die Fähigkeit eines Polymers vollständig umgesetzt zu werden, ist von mehreren Faktoren abhängig. Ein wesentlicher Faktor ist die Konstitution des Makromoleküls im Reaktionsmedium. In einem "guten" Lösungsmittel unterscheidet sich die polymeranaloge Umsetzung nur dann von einer Umsetzung von niedermolekularen Substanzen, wenn "Nachbargruppeneffekte" vorhanden sind. D.h. wenn sich eine funktionelle Gruppe im Makromolekül in der konstitutionellen und stereochemischen Umgebung von der des niedermolekularen Moleküls unterscheidet. Ein weiterer Unterschied liegt auch im Vorkommen von Nebenreaktionen. Bei der Reaktion von niedermolekularen Substanzen führen Nebenreaktionen lediglich zu einer Verminderung der Ausbeute. Bei einer polymeranalogen Umsetzung entsteht aber ein chemisch nicht einheitliches Produkt, was zu einem Copolymer führt. Ähnlich verhält es sich bei einem unvollständigem Umsatz, dies führt ebenso zu einem Copolymer. In einem "schlechten" Lösungsmittel sind aufgrund des hohen Knäuelungsgrads die Umsetzungen erschwert und es kann zusätzlich zu intramolekularen Ringschlüssen kommen.

Ein wichtiger Aspekt bei der polymeranalogen Umsetzung ist, dass wegen dieser verschiedenen "Polymer-Effekte" der Umsetzungsgrad oft unter 100% bleibt bzw. sogar wesentlich unter dieser Marke liegt. In manchen Fällen ist dies technisch erwünscht, da man zur Erzielung bestimmter Materialeigenschaften auf diese Weise die Zusammensetzung von Co- oder Terpolymeren gezielt variieren, bzw. einstellen kann.<sup>54</sup>

Durch polymeranaloge Umsetzungen ist es beispielsweise möglich, auf einfache Weise stimuli responsive Polymere zu erhalten. Der Ausdruck "stimuli responsiv" beschreibt Polymere, die auf minimale physikalische oder chemische Änderungen in ihrer Umgebung mit einer Änderung ihrer Eigenschaften reagieren. Sie lassen sich abhängig von ihrem Stimulus, auf den sie reagieren unterteilen (z.B. Temperatur,<sup>55,56</sup> pH-Wert,<sup>57-59</sup> Licht,<sup>60,61</sup> elektrische oder magnetische Felder<sup>62</sup>). In dieser Arbeit wurden Polymere verwendet, die auf eine Änderung der Umgebungstemperatur reagieren. Es handelt sich somit um thermo responsive Polymere. Das thermo responsive Verhalten beschreibt hier einen Phasenübergang in wässriger Lösung. Oberhalb einer kritischen Temperatur reihen die Wasserstoffbrücken-Bindungen nicht mehr aus, um das Polymer in gelöstem Zustand zu halten. Die Wasserstoffbrücken zwischen dem Polymer und den Wasser-Molekülen verringern sich und es entsteht eine Pha-

## 4 Reaktivester



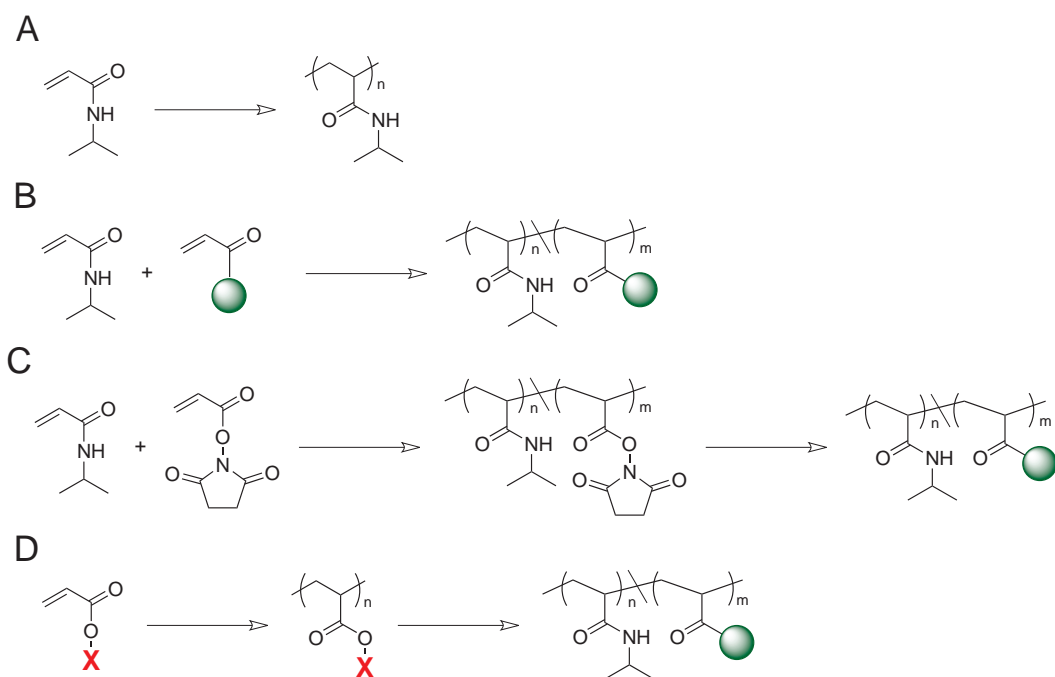
**Abbildung 4.9:** Unterschiedliche stimuli responsiver Polymere, darstellbar ausgehend von einem Reaktivester-Polymer.

senseparation, das Polymer verhält sich hydrophob, knäueln sich zusammen und fällt aus. Es handelt sich also um eine entropisch induzierte Entmischung. Die Temperatur, bei der das Polymer anfängt unlöslich zu werden, wird als "Lower Critical Solution Temperature" (LCST) ausgedrückt. Polymere, die auf diese Weise beeinflussbar sind, werden häufig auch als "intelligente" Polymere bezeichnet. Es gibt eine Reihe von Polymeren, die ein LCST-Verhalten in Wasser zeigen. Der wichtigste Vertreter ist das Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAm), mit einem LCST bei 32°C,<sup>63–65</sup> nahe der Körpertemperatur. Neben PNIPAm besitzen noch eine Reihe weiterer Poly(*N*-substituierter-acrylamide) thermo responsive Eigenschaften in wässriger Lösung. So z.B. Poly(*N,N*-diethylacrylamid),<sup>66</sup> Poly(*N*-isopropylmethacrylamid)<sup>67</sup> oder Poly(*N*-cyclopropylacrylamid),<sup>68</sup> die ihre LCST bei 33°C, 38–42°C und 57°C besitzen. Weitere Beispiele für unterschiedliche thermo responsive Polymere sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

Für diese stimuli responsiven Polymere gibt es eine Reihe von Anwendungen, wie z.B. als Biomaterialien,<sup>69</sup> als Systeme zur Freisetzung von Wirkstoffen<sup>70</sup> und als Substanzen für die Chromatographie.<sup>71</sup> Die meisten dieser Anwendungen basieren auf dem LCST-Verhalten von stimuli responsiven Polymeren in Lösung oder als vernetzte Polymer-Gele.

Zur Erweiterung ihrer Einsatzgebiete ist es notwendig, zusätzlich zu ihren responsiven Eigenschaften, noch weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung innerhalb der Polymerkette zu schaffen. Es gibt unterschiedliche Synthesewege zur Darstellung

## 4 Reaktivester



**Abbildung 4.10:** Synthesewege zu stimuli responsiven Polymeren. Route A: Homopolymerisation des gewünschten Monomers, Route B: Copolymerisation mit funktionalisierten Monomeren, Route C: Copolymerisation mit Reaktivester-Monomeren, Route D: Polymerisation eines Reaktivester-Monomers und anschließende polymeranaloge Umsetzung mit der gewünschten Konzentration an Nukleophilen.

von stimuli responsiven Polymeren mit weiteren Funktionalisierungsmöglichkeiten (siehe Abbildung 4.10).

Route A in Abbildung 4.10 beschreibt die Polymerisation aus dem homologen Monomer (hier als Beispiel  $N$ -Isopropylacrylamid). Man erhält ein responsives Polymer, welches aber keine weitere Möglichkeit einer Funktionalisierung besitzt. In Route B setzt man beispielsweise  $N$ -Isopropylacrylamid und das gewünschte, mit einer Funktionalität versehene Monomer ein. Durch die Copolymerisation erhält man ein funktionalisiertes Polymer mit stimuli responsiven Eigenschaften, jedoch ist man bei der Zusammensetzung von den entsprechenden Copolymerisationsparametern abhängig. Route C zeigt die Copolymerisation von dem homologen Monomer und einem Reaktivester-Monomer (hier als Beispiel das seit langem verwendete NHSA). In dem erzeugten Copolymer gibt es reaktive Stellen, die zu polymeranalogen Umsetzungen mit den gewünschten Funktionalitäten verwendet werden können. Jedoch muss man sich bei der Anzahl von reaktiven Stellen ebenfalls nach den Copolymerisationspa-

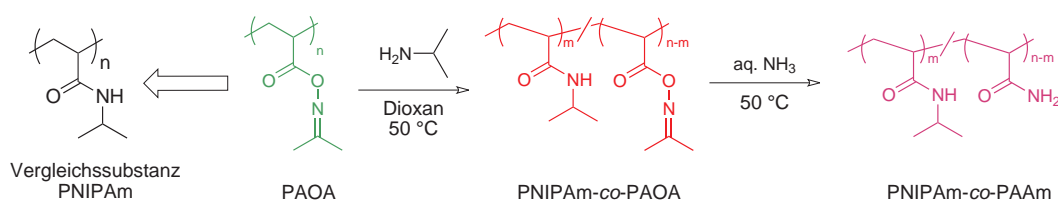
rametern der eingesetzten Monomeren richten. Es gibt also eine feststehende Anzahl an Funktionalisierungsmöglichkeiten in der Polymerkette. Durch die Verwendung eines Reaktivester-Polymers als Ausgangsmaterial (Route D) ist es möglich, sowohl die Konzentration der stimuli responsiven Einheiten, als auch die Anzahl der zusätzlich gewünschten Funktionalitäten zu wählen.

Durch die Verwendung von Reaktivester-Polymeren als Ausgangssubstanz kann man zum einen durch die gezielte Wahl der funktionellen Nukleophilen die Eigenschaften des gewünschten Copolymers bestimmen. Zum anderen können durch die Wahl an responsiven Einheiten, unterschiedliche LCST-Temperaturen eingestellt werden.

### Polymeranaloge Umsetzung von Poly(acetonoximacrylat)

In Kapitel 4.3 wurden eine Reihe von Reaktivester-Monomere und -Polymere anhand ihrer Eigenschaften ausgewählt. Dabei zeigte sich, dass besonders die Phenol-basierten Systeme für den Einsatz in der Polymerchemie geeignet erscheinen. 2006 untersuchte M. EBERHARDT den Einsatz dieser Art Polymere in polymeranalogen Umsetzungen.<sup>54</sup> Das in dieser Arbeit synthetisierte Acetonoxim-Monomer basiert auf einer völlig neuen, bisher noch nicht untersuchten Struktur. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die partielle polymeranaloge Umsetzung anhand dem Reaktivester Poly(acetonoximacrylat) genauer untersucht.

Abbildung 4.11 zeigt die Umsetzung von PAOA mit Isopropylamin. Dazu wurde PAOA in Dioxan gelöst und mit 0,19 Äquivalenten Isopropylamin umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 48 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum fast vollständig entfernt und die konzentrierte Copolymer-Lösung durch langsames Zutropfen in kalten Diethylether ausgefällt. Nach dem Zentrifugieren wurde das PNIPAm-co-PAOA erneut in Dioxan gelöst und wieder in kaltem Diethylether ausgefällt. Die Bildung der Isopropylamid-Gruppe wurde durch <sup>1</sup>H NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt.

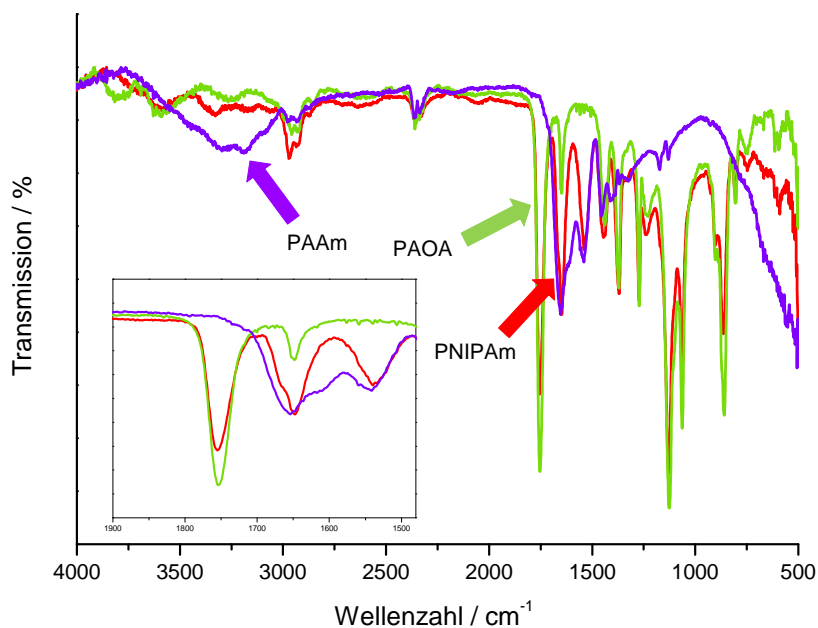


**Abbildung 4.11:** Polymeranaloge Umsetzung von AOA mit a) Isopropylamin und b) Ammoniak.



## 4 Reaktivester

Das grüne IR-Spektrum in Abbildung 4.12 zeigt das unumgesetzte PAOA. Sowohl die starke Ester-Bande des Reaktivester-Polymers ist bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar, als auch die Bande des Oxims ( $\text{C}=\text{N}$ ) bei  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Das rote Spektrum zeigt das PNIPAm-co-PAOA. Es ist ersichtlich, dass die Reaktivester-Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  noch vorhanden ist, sich aber in der Intensität verringert. Außerdem entsteht eine neue Bande bei  $1647\text{ cm}^{-1}$ , die dem neu gebildeten Amid entspricht.



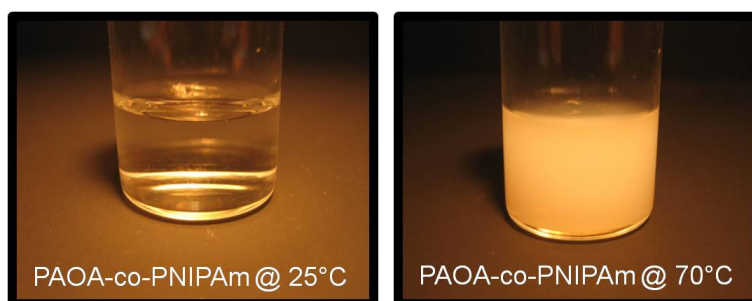
**Abbildung 4.12:** IR-Spektrum von PAOA (grün), PNIPAm-co-PAOA (rot), PNIPAm-co-PAAm (violett).

Die nicht umgesetzten reaktiven Stellen des Copolymers PNIPAm-co-PAOA wurden anschließend mit einem Überschuss an Ammoniak versetzt (siehe Abbildung 4.11). Dazu wurde zu dem Copolymer eine 0,5 M Ammoniak-Lösung in Dioxan gegeben und für 24 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Das entstandene Copolymer Poly(*N*-isopropylacrylamid)-co-Poly(acrylamid) (PNIPAm-co-PAAm) wurde durch Dialyse gegen destilliertes Wasser gereinigt. Durch IR-Spektroskopie konnte der vollständige Umsatz aller reaktiven Gruppen des PAOA nachgewiesen werden. Das violette Spektrum in Abbildung 4.12 zeigt, dass die Reaktivester-Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  vollständig verschwindet. Um dies deutlicher hervorzuheben, wurde der betreffende Bereich des Spektrums vergrößert dargestellt. Die Bildung des Poly(acrylamid) zeigt die breite

## 4 Reaktivester

Bande der (CO-NH<sub>2</sub>)-Valenzschwingung zwischen 3000 cm<sup>-1</sup> und 3500 cm<sup>-1</sup> und die scharfe Amid-Bande bei 1653 cm<sup>-1</sup>. Die Analyse mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie bestätigte die vollständige Bildung des PNIPAm-*co*-PAAm.

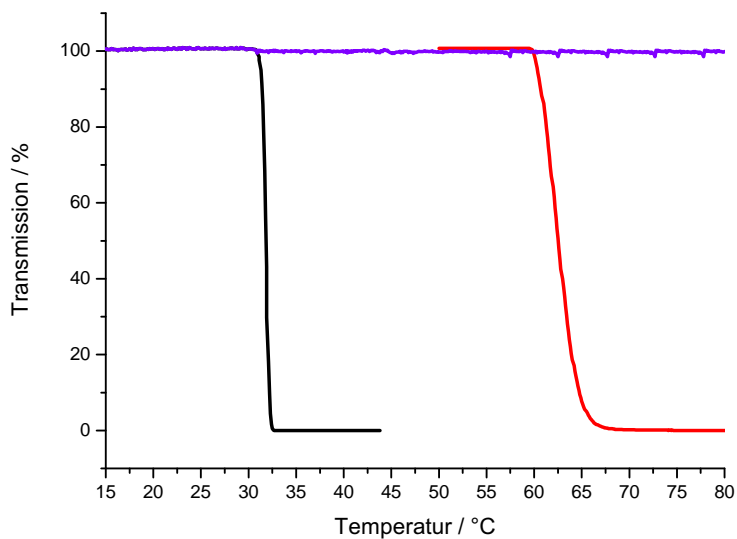
Nach der Umsetzung des Reaktivester-Polymers wurde das thermo responsive Verhalten der erhaltenen Polymere untersucht. Um die LCST der verschiedenen Polymere zu bestimmen, wurden Trübungskurven aufgenommen. Dazu wurden die Polymere in Wasser gelöst und in den Strahl eines 633 nm Lasers platziert. Die Transmission der Lösung wurde in Abhängigkeit von der Temperatur detektiert. Wie in Abbildung 4.11 gezeigt, wurde als Referenzsubstanz klassisch radikalisch polymerisiertes PNIPAm verwendet (LCST: 32°C).<sup>63–65,72</sup> Abbildung 4.13 zeigt die gemessenen Trübungskurven für das Referenzpolymer PNIPAm (schwarz), für das Copolymer PNIPAm-*co*-PAOA (rot) und für das Copolymer PNIPAm-*co*-PAAm (violett). Im Gegensatz zu dem Homopolymer des Acetonoximacrylats, ist PNIPAm-*co*-PAOA in Wasser löslich und konnte so hinsichtlich des thermo responsiven Verhaltens untersucht werden. Die rote Kurve in Abbildung 4.13 zeigt für die wässrige Lösung des synthetisierten Copolymers PNIPAm-*co*-PAOA eine starke Abnahme der optischen Transmission bei 61°C. Innerhalb eines engen Temperaturbereichs von <6°C, sinkt die Transmission auf 0% ab, was eine deutliche Phasenseparation anzeigt. Abbildung 4.14 zeigt die Polymer-Lösung unterhalb der LCST bei 25°C und nach der Phasenseparation bei 70°C.



**Abbildung 4.14:** LCST-Verhalten von PAOA-*co*-PNIPAm bei 25°C und bei 70°C.

Nach dem vollständigen Umsatz des Reaktivester-Copolymers durch polymeranaloge Umsetzung mit Ammoniak ändert sich das thermo responsive Verhalten erheblich. Die Trübungskurve des PNIPAm-*co*-PAAm ist in Abbildung 4.13 in violett abgebildet. Es ist deutlich sichtbar, dass bis 80°C keine Änderung der optischen Transmission zu erkennen ist, das Copolymer also keine LCST besitzt. Durch die Umsetzung mit NH<sub>3</sub> wird das Polymer zu hydrophil, um in Wasser eine Phasenseparation auf-

## 4 Reaktivester



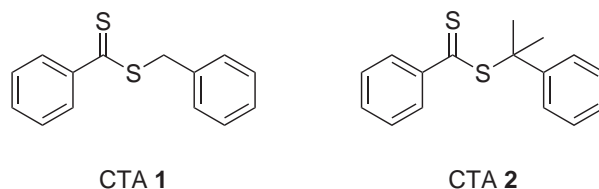
**Abbildung 4.13:** Trübungskurve zur Darstellung der LCST; schwarze Kurve: 100% PNIPAm (Referenz); rote Kurve: Copolymer aus 19% PNIPAm und 81% PAOA; violette Kurve: Copolymer aus 19% PNIPAM und 81% PAAm.

weisen zu können.

Die partielle Umsetzung von PAOA mit Isopropylamin resultierte in einem reaktiven und stimuli responsiven Copolymer PNIPAm-*co*-PAOA. Dies zeigt, dass man durch einfache polymeranaloge Umsetzungen Polymere erhält, die durch die Wahl des geeigneten Nukleophils unterschiedliche "Lower Critical Solution Temperatures" besitzen und weiterhin umsetzbare reaktive Gruppen zur weiteren Funktionalisierung aufweisen. Diese Systeme könnten beispielsweise in der biomedizinischen Chemie Anwendung finden, für Copolymere, die auf ein stimuli responsives Verhalten angewiesen sind und trotzdem weiterhin mit Wirkstoffen funktionalisiert werden könnten.

## 4.5 Kontrolliert radikalische Polymerisationen

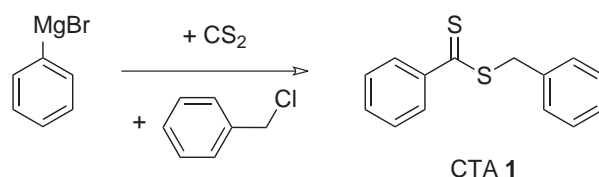
### 4.5.1 RAFT Polymerisation von Reaktivester-Monomeren



**Abbildung 4.15:** Verwendete CTAs zur kontrollierten Polymerisation von Acrylat- bzw. Methacrylat-Monomeren.

Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit verwendeten kontrolliert radikalischen Polymerisationen lag bei der RAFT Polymerisation, da sie eine Reihe von Vorteilen gegenüber z.B. der ATRP aufweist. Die RAFT Polymerisation ist eine präparativ leicht zugängliche Polymerisation. Die Durchführung ähnelt einer klassisch radikalischen Polymerisation, der nur zusätzlich ein entsprechender RAFT-CTA zugesetzt werden muss. Die verschiedenen RAFT Agenzien stehen mittlerweile für eine Vielzahl an Monomeren zur Verfügung und sind relativ flexibel einsetzbar. Dementgegen muß ein ATRP System, bestehend aus einem Übergangsmetall, einem Ligand und einem Initiator, exakt an die einzelnen Monomere angepasst werden.

Um eine erfolgreiche RAFT Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten durchführen zu können, wurden je nach Monomer unterschiedliche RAFT-Agenzien verwendet (siehe Abbildung 4.15). Für die Polymerisation von Acrylaten wurde stets Phenyldithiobenzylester (CTA 1) eingesetzt, für die Polymerisation von Methacrylaten wurde die radikalische Abgangsgruppe (R-Gruppe) variiert und der hierfür besser geeignete, sterisch anspruchsvollere Phenyldithiocumylester (CTA 2) verwendet.

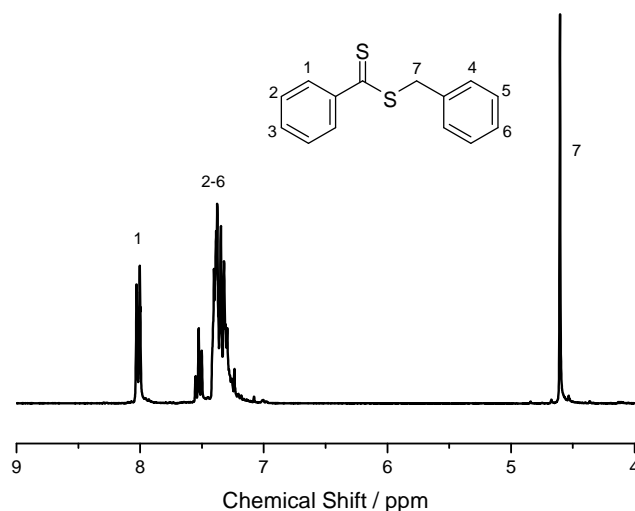


**Abbildung 4.16:** Synthese des Phenyldithiobenzylester (CTA 1).

In Abbildung 4.16 ist die Darstellung des CTA 1 gezeigt. Dazu wurde Phenylmagnesiumchlorid in trockenem THF vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Anschließend

## 4 Reaktivester

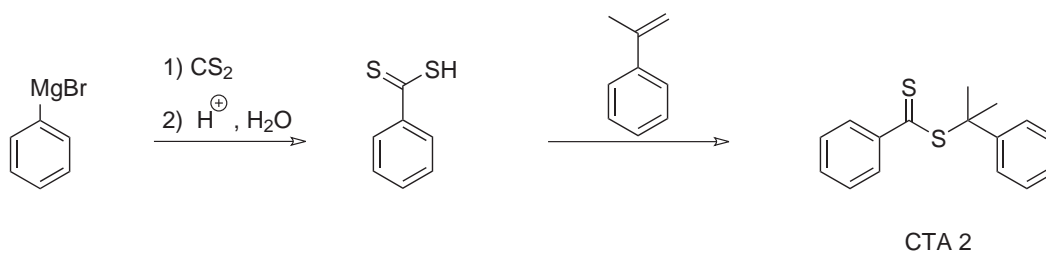
wurde CS<sub>2</sub> tropfenweise zugegeben, die anfangs braun-schwarze Grignard-Lösung verfärbte sich rot-violett. Nach 15 Minuten Rühren wurde Benzylchlorid zugegeben und für weitere 45 Minuten bei 50°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Eiswasser abgebrochen und mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote ölige Rückstand wurde durch Säulenchromatographie mit Petrolether als Eluent aufgereinigt. Es wurde eine rote viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 46% erhalten.



**Abbildung 4.17:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> von CTA I.

Die Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie belegte die Reinheit des erhaltenen CTA. Abbildung 4.17 zeigt das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> von CTA 1. Das Signal der ortho-ständigen Protonen in Nachbarschaft des Dithioesters erscheint als Duplet bei 8,15 ppm, neben den restlichen aromatischen Protonen zwischen 7,58 ppm und 7,21 ppm. Die Methylen-Protonen ergeben ein Singulet bei 4,60 ppm.

#### 4 Reaktivester



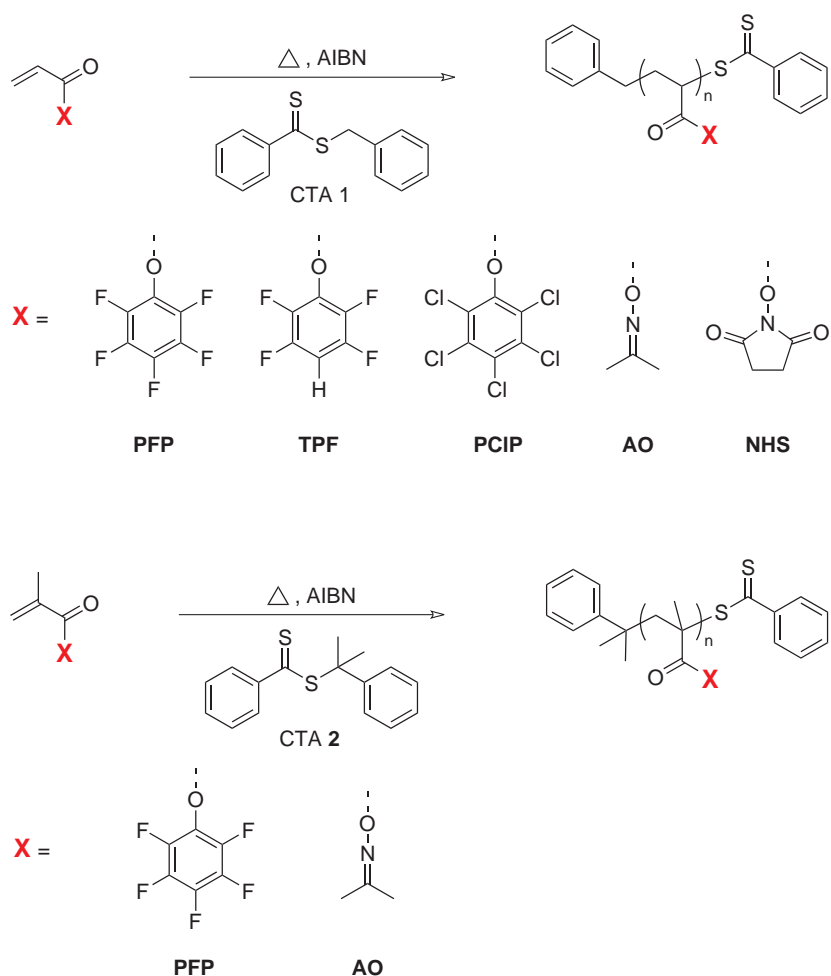
**Abbildung 4.18:** Phenylthiocumylester (CTA 2).

Abbildung 4.18 zeigt die Darstellung des CTA 2. Zu einer Lösung aus Phenylmagnesiumchlorid in THF wurde bei 40°C tropfenweise CS<sub>2</sub> zugegeben. Bei Zugabe des CS<sub>2</sub> verfärbte sich die Lösung rot-violett. Es wurde weitere 40 Minuten bei 40°C gerührt, die Reaktionslösung mit einer Eiswasser/HCl-Mischung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Nach dem Trennen der organischen von der wässrigen Phase wurde die Etherphase mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde die entstandene Dithiobenzoesäure in CCl<sub>4</sub> gelöst und  $\alpha$ -Methylstyrol zugegeben. Die Mischung wurde bei 70°C für 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende rot-violette Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie mit *n*-Hexan als mobile Phase und Kieselgel als stationäre Phase gereinigt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man eine violette viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 32%. Die Charakterisierung per <sup>1</sup>H NMR- und IR-Spektroskopie belegte die Reinheit des gewünschten Produkts.

In Kapitel 4.2 bzw. in Kapitel 4.3 wurde die Darstellung von Reaktivester-Monomeren und die klassisch radikalische Polymerisation von Reaktivester-Polymeren beschrieben. Basierend auf den Ergebnissen wurden Monomer/Polymer-Systeme identifiziert, die aufgrund ihrer Eigenschaften für die RAFT Polymerisation geeignet sein sollten. Die wesentlichen Eigenschaften waren:

- hohe Umsätze
- leichte Aufreinigung
- Löslichkeit in relevanten Lösungsmitteln
- hohe Reaktivität bezüglich polymeranaloger Umsetzungen.

## 4 Reaktivester



**Abbildung 4.19:** Verwendete Reaktivester-Monomere zur Polymerisation unter RAFT-Bedingungen.

Diese ausgewählten Monomere wurden im Folgenden in RAFT Polymerisationen untersucht.

Die dargestellten Polymere sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Zum Vergleich wurde wiederum das klassische NHSA eingesetzt.

Alle Polymerisationen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde die gewünschte Menge Monomer, das RAFT-Agenz und 0,1 äq. AIBN (rel. zu dem RAFT-CTA) als thermischer Initiator in destilliertem Dioxan gelöst und mehrmals an einer Schlenklinie entgast. Nach 12 Stunden rühren bei 80°C wurden die Reaktionslösungen langsam in *n*-Hexan bzw. Diethylether gefällt und die erhaltenen rosa farbenen Polymere im Hochvakuum getrocknet.

Die synthetisierten Polymere wurden mittels GPC und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie

## 4 Reaktivester

**Tabelle 4.5:** Auflistung der durch RAFT Polymerisation synthetisierten Reaktivester-Polymere. Die auf Acrylaten basierenden Polymere wurden mit CTA **1** polymerisiert, die auf Methacrylaten basierenden Polymere wurden mit CTA **2** polymerisiert. Das GPC-Elugramm des PNHSA wurde wegen der Unlöslichkeit in THF, in DMF als Eluent analysiert.

	PPFPA	PTFPA	PPCIPA	PAOA	PNHS	PPFPMA	PAOMA
$M_n$ [g/mol]	6620	13280	27520	35830	7930	14990	4300
$M_w$ [g/mol]	7570	15780	29410	41730	10030	20140	4940
PDI	1,14	1,18	1,27	1,16	1,26	1,34	1,15
Umsatz [%]	67	69	66	60	89	65	60
$M$ (theor.) [g/mol]	7420	13990	26280	17850	8700	31040	4080

hinsichtlich ihrer Reinheit und Struktur untersucht. Die erhaltenen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Das theoretische Molekulargewicht wurde nach folgender Formel errechnet:

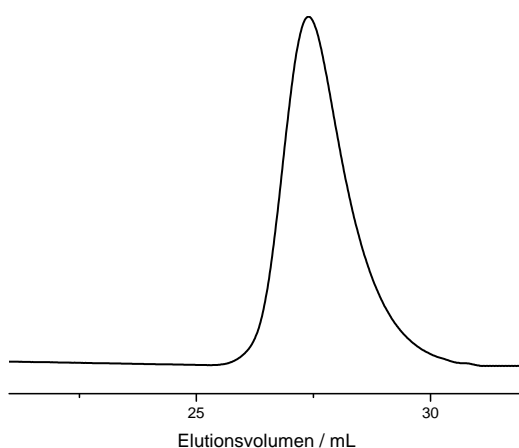
$$M_{\text{theor.}} = M_{\text{CTA}} + \frac{[M]}{[\text{CTA}] * \text{Umsatz}} * M_{\text{Monomer}} \quad (4.1)$$

Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 4.5 zeigt, dass alle Monomere erfolgreich kontrolliert dargestellt werden konnten. Die Polymere mit eingeschränkten Löslichkeitseigenschaften, wie PPCIPA und PNHSA, zeigten etwas breitere Verteilungen des Molekulargewichts von 1,27 und 1,26. Die Polydispersitäten der übrigen Polymere liegen in einem sehr niedrigen Bereich zwischen 1,14 und 1,18. In Abbildung 4.20 ist als ein repräsentatives Beispiel ein GPC-Elugramm von Poly(pentafluorphenylacrylat) (PPFPA) dargestellt. Das Molekulargewicht beträgt 6620 g/mol und die Polydispersität weist eine enge Verteilung von 1,14 auf. Dies ist ein Beleg für den kontrollierten Charakter der durchgeführten Polymerisation.

Die Umsätze der synthetisierten Polymere lagen in einem Bereich zwischen 60 und 69%, wobei das Vergleichspolymer PNHSA mit einem hohen Umsatz von 89% erhalten wurde. Die erreichten Molekulargewichte der Polymere stimmten gut mit den theoretisch berechneten Molekulargewichten überein.



## 4 Reaktivester



**Abbildung 4.20:** Das GPC-Eluogramm zeigt die Molekulargewichtsverteilung des mittels RAFT-Polymerisation dargestellten PPFPA mit einer Polydispersität von 1,14.

Die Strategie dieser Arbeit war, potentiell geeignete Monomere zunächst durch klassisch radikalischer Polymerisation zu polymerisieren. Nach der Untersuchung der erhaltenen Polymere sollte daraufhin die RAFT Polymerisation eingesetzt werden. Die in der Tabelle 4.5 aufgeführten Polymere zeigen alle die geforderten "optimalen" Eigenschaften der Reaktivester. Darüber hinaus konnten sie erfolgreich durch kontrolliert radikalische Polymerisation, mit engen Molekulargewichtsverteilungen, dargestellt werden.

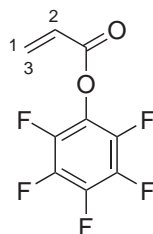
Durch die Anwendung der RAFT Polymerisation erhält man einige Vorteile. Durch den Einsatz von RAFT-CTAs gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, weitere Funktionalitäten, beispielsweise an der R-Gruppe, einzuführen. Dies liefert zum einen die Möglichkeit, endfunktionalisierte Blockcopolymere zu erhalten oder zum anderen steht die Funktionalität auch für weitere Reaktionen zur Verfügung. Durch dieses Prinzip können auch bereits synthetisierte Polymere im Nachhinein mit einer CTA-Funktionalität ausgestattet werden, die anschließend zu einer Blockcopolymersation mittels einem RAFT-Mechanismus zur Verfügung stehen kann.

Anhand dieser Vorteile wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auf die RAFT Polymerisation gelegt. Durch die Möglichkeiten der RAFT Polymerisation sollten unter Verwendung von Reaktivester-Monomeren zahlreiche komplexe Polymerarchitekturen darstellbar sein.

## 4.6 Experimenteller Teil

### 4.6.1 Synthese der Monomere

#### Pentafluorphenylacrylat (PFPA)



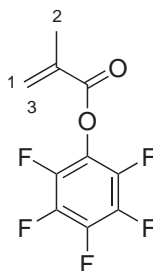
In einem Einhalskolben werden 25,0 g (136 mmol) Pentafluorphenol in 300 mL Dichlormethan gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 15,9 mL (136 mmol) 2,6-Lutidin zugegeben und anschließend vorsichtig 11,8 mL (145 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum ( $6 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei einer Ölbadtemperatur von  $35^\circ\text{C}$  destilliert. Bei  $26^\circ\text{C}$  Siedetemperatur wird eine farblose Flüssigkeit erhalten (28,5 g, 88 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.71 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.36 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.17 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -162.77 (dd, 2F, *m*-ArF), -158.39 (t, 1F, *p*-ArF), -153.02 (d, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1771 (COOR).

#### Pentafluorphenylmethacrylat (PFPMMA)



## 4 Reaktivester

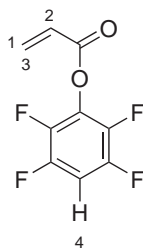
In einem Einhalskolben werden 7,5 g (40,7 mmol) Pentafluorphenol in 100 mL Dichlormethan gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 4,7 mL (40,7 mmol) 2,6-Lutidin zugegeben und anschließend vorsichtig 4,2 mL (43,4 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei einer Ölbadtemperatur von 45°C destilliert. Bei 30°C Siedetemperatur wird eine farblose Flüssigkeit erhalten (7,4 g, 73 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 6.43 (s, 1H, H<sup>3</sup>), 5.89 (s, 1H, H<sup>1</sup>), 2.07 (s, 3H, H<sup>2</sup>).

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= -162.90 (dd, 2F, *m*-ArF), -158.63 (t, 1F, *p*-ArF), -153.17 (d, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1771 (COOR).

### Tetrafluorphenylacrylat (TFPA)



In einem Einhalskolben werden 5,0 g (27,5 mmol) Tetrafluorphenol in 50 mL Dichlormethan gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 3,3 mL (28,2 mmol) 2,6-Lutidin zugegeben und anschließend vorsichtig 2,4 mL (29,9 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit dest. Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei einer Ölbadtemperatur von 54°C destilliert. Bei 30°C Siedetemperatur wird eine farblose Flüssigkeit erhalten (5,45 g, 90 % Ausbeute).

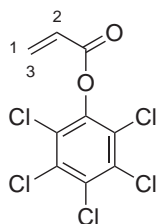
## 4 Reaktivester

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.92-7.09 (m, 1H,  $\text{H}^4$ ), 6.71 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.37 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.16 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -139.40-(-139.51) (m, 2F, *m*-ArF), -153.25-(-153.35) (m, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1768 (COOR).

### Pentachlorphenylacrylat (PCIPA)

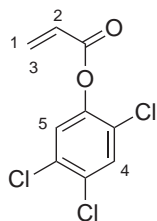


In einem Einhalskolben werden 36,2 g (136 mmol) Pentachlorphenol in 300 mL Dichlormethan gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 19,1 mL (136 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 11,8 mL (145 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält farblose Kristalle (38,8 g, 89 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.75 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.39 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.18 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1752 (COOR).

### 2,4,5-Trichlorphenylacrylat (TCIPA)



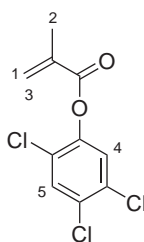
## 4 Reaktivester

In einem Einhalskolben werden 9,86 g (50 mmol) 2,4,5-Trichlorphenol in 100 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Zu der entstandenen braunen Lösung wird unter Eiskühlung 5,06 g (50 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 4,53 g (50 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und es bleibt ein brauner Niederschlag zurück. Das entstandene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend aus 40 mL Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 7,1 g (56%) hellbraune Kristalle die ebenfalls im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.55 (s, 1H, H<sup>5</sup>), 7.32 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 6.66 (dd, 1H, H<sup>3</sup>), 6.31 (dd, 1H, H<sup>2</sup>), 6.09 (dd, 1H, H<sup>1</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1749 (COOR).

### 2,4,5-Trichlorphenylmethacrylat (TCIPMA)



In einem Einhalskolben werden 5,9 g (30 mmol) 2,4,5-Trichlorphenol in 60 mL Dichlormethan gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 3,0 mL (30 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 3,1 mL (30 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und es bleibt ein brauner Niederschlag zurück. Das entstandene Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die erhaltenen hellbraunen Kristalle werden ebenfalls im Hochvakuum getrocknet (4,9 g, 62 % Ausbeute).

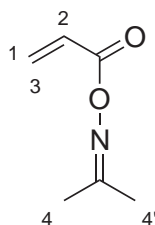
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.54 (s, 1H, H<sup>5</sup>), 7.33 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 6.39 (s, 1H,

## 4 Reaktivester

$H^3$ ), 5.81 (s, 1H,  $H^1$ ), 2.05 (s, 3H,  $H^2$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1740 (COOR).

### Acetonoximacrylat (AOA)

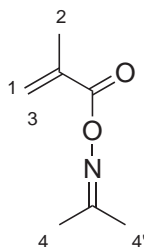


In einem Einhalskolben werden 9,5 g (130 mmol) Acetonoxim in 150 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Zu der entstandenen gelblichen Lösung wird unter Eiskühlung 13,2 g (130 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 11,8 g (130 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur abdestilliert. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert und das Rohprodukt im Hochvakuum ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei einer Ölbadtemperatur von 85°C destilliert. Bei 50°C Siedetemperatur wird 11,1 g (67 %) einer farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.38 (dd, 1H,  $H^3$ ), 6.07 (dd, 1H,  $H^2$ ), 5.78 (dd, 1H,  $H^1$ ), 1.94 (s, 1H,  $H^4$ ), 1.90 (s, 1H,  $H^{4'}$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1739 (COOR).

### Acetonoximmethacrylat (AOMA)



In einem Einhalskolben werden 20,0 g (270 mmol) Acetonoxim in 200 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Un-

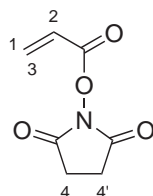
## 4 Reaktivester

ter Eiskühlung werden 37,9 mL (270 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 28,6 mL (270 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abfiltriert und das Rohprodukt im Hochvakuum ( $9 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei einer Ölbadtemperatur von  $80^\circ\text{C}$  destilliert. Bei  $63^\circ\text{C}$  Siedetemperatur wird 20,9 g (55 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.96 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ), 5.41 (d, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.91-1.77 (m, 9H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1738 (COOR).

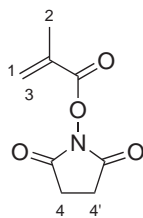
### **N-Hydroxysuccinimidacrylat (NHSA)**



In einem 100 mL- Einhalskolben werden 5,0 g (43 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid in 50 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert*.butyl-4-methylphenol) zugefügt. Zu der entstandenen farblosen Lösung wird unter Eiskühlung 4,5 g (43 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 3,9 g (43 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck fast vollständig abdestilliert, es bleibt eine farblose Lösung zurück. Das farblose flüssige Rohprodukt wird über Nacht zum Auskristallisieren im Eisfach aufbewahrt. Nach dem Absaugen wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält 3,7 g (51%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.67 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.30 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.14 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ), 2.83 (s, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ).

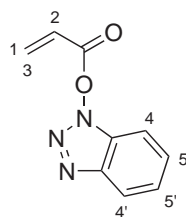
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1773 (COOR), 1730 ( $\text{COOR}_{\text{NHS}}$ ).

**N-Hydroxysuccinimidmethacrylat (NHSMA)**

In einem Einhalskolben werden 3,5 g (30 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid in 60 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert*.butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung werden 3,0 mL (30 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 3,1 mL (30 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wird für 3 Stunden unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und es bleibt ein brauner Niederschlag zurück. Das entstandene Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend aus Toluol umkristallisiert. Der erhaltene farblose Feststoff wird ebenfalls im Hochvakuum getrocknet (2,4 g, 70 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.37 (t, 1H,  $\text{H}^3$ ), 5.84 (t, 1H,  $\text{H}^1$ ), 2.81 (s, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 2.00 (t, 3H,  $\text{H}^2$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1760 (COOR), 1730 (COOR<sub>NHS</sub>).

**N-Hydroxybenzotriazolacrylat (HOBTA)**

In eine Lösung aus 1,8 g (25 mmol) Acrylsäure in 10 mL Dioxan wird 5,16 g (25 mmol) DCC in 15 mL Dioxan gegeben. Unter Eiskühlung wird langsam eine Lösung aus 3,4 g (25 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol in 15 mL Dioxan zugetropft. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird der entstandene Harnstoff abgesaugt und das Lösungsmittel



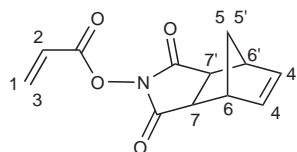
## 4 Reaktivester

im Vakuum abdestilliert. Der leicht gelbe Feststoff wird in Ethylacetat suspendiert (um noch enthaltenen Harnstoff zu entfernen), abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,6 g (55 %) eines gelblichen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 8.26 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.96 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.77-7.53 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{5'}$ ), 7.38 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.78 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.15 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1705 (COOR).

### **N-Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboximidacrylat (HONENA)**

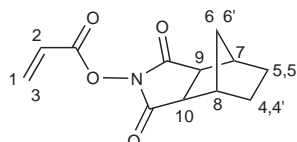


4,5 g (25 mmol) des endo-N-Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboximid werden in 65 mL Chloroform gegeben und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert.*butyl-4-methylphenol) zugefügt. Unter Eiskühlung wird 2,2 g (25 mmol) Triethylamin zugegeben. Zu der entstandenen farblosen Lösung wird anschließend vorsichtig 2,3 g (25 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Das farblose flüssige Rohprodukt wird über Nacht im Eisfach aufbewahrt und die entstandenen farblosen Kristalle aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 4,1 g (70%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.62 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.32-6.07 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ), 3.50-2.96 (m, 4H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{7'}$ ), 1.77 (d, 1H,  $\text{H}^5$ ), 1.52 (d, 1H,  $\text{H}^{5'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1798 (COOR), 1730 ( $\text{COOR}_{\text{Norbonen}}$ ).

### **N-Hydroxy-5-norbonan-2,3-dicarboximidacrylat (HONANA)**



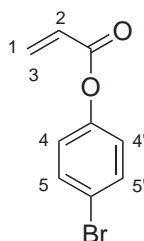
## 4 Reaktivester

60 mg (0,562 mmol) Palladium auf Aktivkohle wird in ein Schüttelgefäß eingewogen und mit Stickstoff gespült. Eine Lösung aus 10,0 g (56,2 mmol) endo-*N*-Hydroxy-5-norbonen-2,3-dicarboximid in 100 mL trockenem THF wird mit Stickstoff gespült und in das Schüttelgefäß überführt. Durch die Apparatur wird erst 5 Minuten Stickstoff geleitet, anschließend wird der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt und über Nacht geschüttelt. Die Suspension wird über eine mit Celtie 535 gefüllte Glasfritte filtriert und das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert. Das entstandene weiße Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Die erhaltenen 9,5 g (52,4 mmol) *N*-Hydroxy-5-norbonan-2, 3-dicarboximid werden in 100 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert*.butyl-4-methylphenol) zugefügt. Zu der entstandenen gelben Lösung wird unter Eiskühlung 5,4 g (52,4 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 4,8 g (52,4 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und es bleibt ein leicht gelber Feststoff zurück. Das entstandene Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend aus 50 mL Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 10,4 g (79%) eines farblose Pulvers.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 6.66 (dd, 1H, H<sup>3</sup>), 6.29 (dd, 1H, H<sup>2</sup>), 6.12 (dd, 1H, H<sup>1</sup>), 3.11 (s, 2H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>), 2.80 (s, 2H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 1.62-1.20 (m, 6H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1770 (COOR), 1737 (COOR<sub>Norbonan</sub>).

### Bromphenylacrylat (BrPA)



8,7 g (50 mmol) 4-Bromphenol werden in 100 mL Chloroform gelöst und einige Kristalle Inhibitor (2,6-Di-*tert*.butyl-4-methylphenol) zugefügt. Zu der entstandenen farblosen Lösung wird unter Eiskühlung 5,1 g (50 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend vorsichtig 4,5 g (50 mmol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach dreistündi-

## 4 Reaktivester

gem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung dreimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und es bleibt ein gelbes Öl zurück. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und Chloroform als Eluent gereinigt, man erhält 9,7 g (85%) einer farblosen Flüssigkeit.

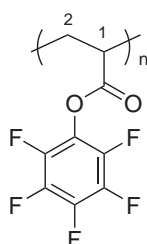
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.48 (dd, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{5'}$ ), 7.01 (dd, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 6.58 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ ), 6.28 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ), 5.99 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1742 (COOR).

### 4.6.2 Synthese der Polymere mittels klassisch radikalischer Polymerisation

Das verwendete AIBN wurde vor der Verwendung aus Diethylether umkristallisiert. THF und Dioxan wurde vor Benutzung mit Natrium/Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und frisch destilliert.

#### Poly(pentafluorphenylacrylat) (PPFPA)



In einem Schlenk Kolben werden 1,0 g (4,2 mmol) Pentafluorphenylacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 5 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 870 mg (87%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2.83-3.29 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.79-2.62 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ).

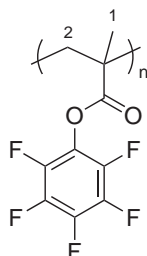
$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -162.59 (br, 2F, *m*-ArF), -157.15 (br, 1F, *p*-ArF), -153.56 (br, 2F, *o*-ArF).

## 4 Reaktivester

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1782 (COOR).

**GPC (THF):**  $M_n = 31560 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.63.

### **Poly(pentafluorophenylmethacrylat) (PPFPMA)**



In einem Schlenkkolben werden 1,1 g (4,2 mmol) Pentafluorophenylmethacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 5 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 924 mg (84%) eines farblosen Feststoffs.

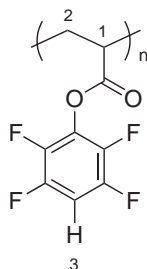
**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.92-2.70 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ), 1.27-1.50 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ).

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -161.34 (br, 2F, *m*-ArF), -156.20 (br, 1F, *p*-ArF), -151.78 (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1779 (COOR).

**GPC (THF):**  $M_n = 25100 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.42.

### **Poly(tetrafluorophenylacrylat) (PTFPA)**



## 4 Reaktivester

In einem Schlenkkolben werden 1,0 g (4,5 mmol) Tetrafluorphenylacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 5 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 894 mg (89%) eines farblosen Feststoffs.

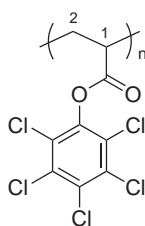
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.83-7.18 (m, 1H,  $\text{H}^3$ ), 2.69-3.26 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.76-2.63 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -153.40 (br, 2F, *m*-ArF), -139.56 (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1780 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 27340$  g/mol, PDI = 2.04.

### **Poly(pentachlorphenylacrylat) (PPCIPA)**

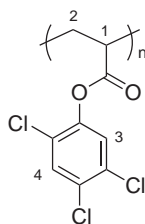


In einem Schlenkkolben werden 1,0 g (3,1 mmol) Pentachlorphenylacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 5 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 810 mg (81%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.08-3.51 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.92-2.89 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1778 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 9740$  g/mol, PDI = 1.83.

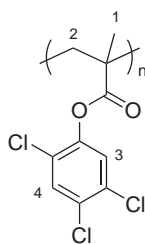
**Poly(2,4,5-trichlorphenylacrylat) (PTCIPA)**

In einem Schlenkkolben werden 7,5 g (30 mmol) 2,4,5-Trichlorphenylacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 6,45 g (86%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.43 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.15 (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 3.10-3.08 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 2.15-1.88 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1733 (COOR).

**GPC (THF):**  $M_n = 35430 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.98.

**Poly(2,4,5-trichlorphenylmethacrylat) (PTCIPMA)**

In einem Schlenkkolben werden 7,9 g (30 mmol) 2,4,5-Trichlorphenylmethacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 4,1 g

## 4 Reaktivester

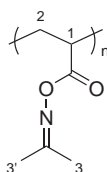
(52%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.45-7.37 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 2.34-2.31 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ), 1.53-1.23 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1763 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 29350$  g/mol, PDI = 1.41.

### Poly(acetonoximacrylat) (PAOA)



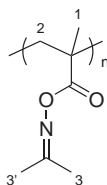
In einem Schlenk Kolben werden 3,8 g (30 mmol) Acetonoximacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in Diethylether gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in Diethylether gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 2,5 g (67%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2.54-2.30 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 2.01-1.54 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1750 (COOR), 1630 (C=N-).

**GPC** (THF):  $M_n = 23010$  g/mol, PDI = 1.44.

### Poly(acetonoximmethacrylat) (PAOMA)



## 4 Reaktivester

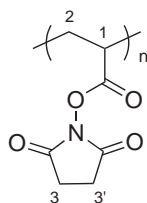
In einem Schlenkkolben werden 4,2 g (30 mmol) Acetonoximmethacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in Diethylether gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in Diethylether gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 93 mg (22%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2.05-1.95 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 1.37-1.02 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1750 (COOR), 1647 (C=N-).

**GPC** (THF):  $M_n = 62270$  g/mol, PDI = 1.58.

### **Poly(*N*-hydroxysuccinimidacrylat) (PNHSA)**



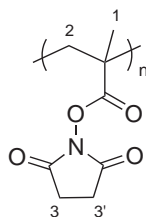
In einem Schlenkkolben werden 5,1 g (30 mmol) *N*-Hydroxysuccinimidacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird mehrmals mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 3,9 g (77%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2.79 (s, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 2.15-1.75 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1781 (COOR), 1732 (COOR<sub>NHS</sub>).

**GPC** (DMF):  $M_n = 1010$  g/mol, PDI = 1.30.



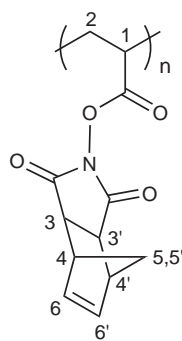
**Poly(*N*-hydroxysuccinimidmethacrylat) (PNHSMA)**

In einem Schlenkkolben werden 5,5 g (30 mmol) *N*-Hydroxysuccinimidmethacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird mehrmals mit THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,3 g (42%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.78 (s, 4H,  $\text{H}^3$   $\text{H}^{3'}$ ), 2.47-2.38 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1778 (COOR), 1729 (COOR<sub>NHS</sub>).

**GPC** (THF):  $M_n = 4700$  g/mol, PDI = 1.53.

**Poly(*N*-hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximidacrylat) (PHONENA)**

In einem Schlenkkolben werden 7,0 g (30 mmol) *N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximidacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Der nach 12 Stunden ausgefallene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung langsam in Diethylether getropft und das Polymer so ausgefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man

## 4 Reaktivester

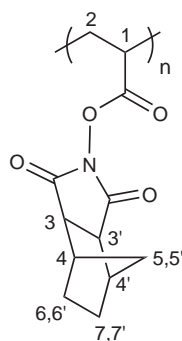
erhält 2,7 g (39%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.15 (s, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 3.39-2.77 (m, 5H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4'$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ), 1.97-1.47 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5'$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1778 (COOR), 1731 (COOR<sub>Norbonen</sub>).

**GPC** (THF):  $M_n = 3670$  g/mol, PDI = 2.85.

### **Poly(*N*-hydroxy-5-norbonan-2,3-dicarboximidacrylat) (PHONANA)**

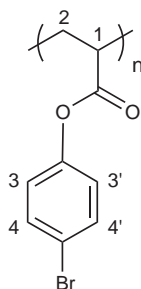


In einem Schlenkkolben werden 7,1 g (30 mmol) *N*-Hydroxy-5-norbonan-2,3-dicarboximidacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Der nach 12 Stunden ausgefallene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung langsam in Isopropanol getropft und das Polymer so ausgefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 705 mg (10%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.30-2.68 (m, 5H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 2.17-1.55 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{7'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1777 (COOR), 1731 (COOR<sub>Norbonan</sub>).

**GPC** (THF):  $M_n = 5140$  g/mol, PDI = 1.30.

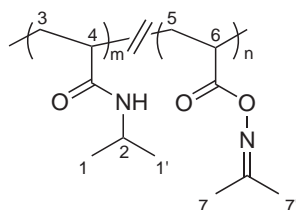
**Poly(bromphenylacrylat) (PBrPA)**

In einem Schlenkkolben werden 6,8 g (30 mmol) Bromphenylacrylat und eine Spatelspitze AIBN in 15 mL Dioxan gelöst. Die Lösung wird an der Schlenklinie dreimal entgast, mit Argon zurückgefüllt und anschließend für 12 Stunden bei 90°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in *n*-Hexan gefällt. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 6,3 g (92%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30 (d, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 6.80 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 2.87-1.81 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1738 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 9870$  g/mol, PDI = 1.90.

**4.6.3 Polymeranaloge Umsetzung****PNIPAm-co-PAOA**

500 mg PAOA werden in 2 mL Dioxan gelöst und 0,19 Äquivalente Isopropylamin werden zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 48 Stunden bei 50°C gerührt. Das umgesetzte Polymer wird langsam in Diethylether gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer noch zweimal in Dioxan gelöst und erneut in Diethylether gefällt.

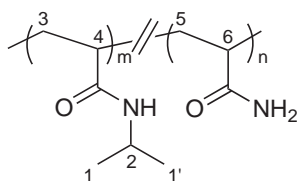
## 4 Reaktivester

Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet und man erhält 370 g (74%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.85-4.00 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 2.29-2.63 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ), 0.92-2.11 (m, 17H,  $\text{H}^1, \text{H}^{1'}, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^7, \text{H}^{7'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1750 (COOR), 1647 (CONH), 1645 (C=N).

### PNIPAm-co-PAAm



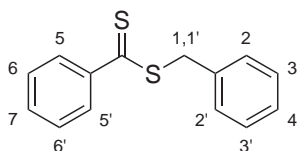
90 mg PNIPAm-co-PAOA werden in 2 mL 0,5 M Ammoniak-Lösung in Dioxan gelöst und bei 50°C für 24 Stunden gerührt. Das Polymer wurde durch Dialyse gegen destilliertes Wasser aufgereinigt. Das Wasser wird unter verminderten Druck entfernt und das Polymer im Vakuum getrocknet. Man erhält 50 mg (56%) eines farblosen Polymers.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.04-4.14 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 2.38-2.63 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ), 0.96-2.15 (m, 11H,  $\text{H}^1, \text{H}^{1'}, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3500-3000 ( $\text{NH}_2$ ), 1653 (CONH).

### 4.6.4 Synthese der Chain-Transfer-Agents

#### Phenyldithiobenzylester (CTA I)



21,5 mL einer 1,83 molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF (39 mmol) werden mit 30 mL trockenem THF verdünnt. Diese Lösung wird auf 40°C erwärmt und tropfenweise mit 4,3 mL (71 mmol)  $\text{CS}_2$  versetzt. Bei Zugabe des  $\text{CS}_2$  verfärbte sich die

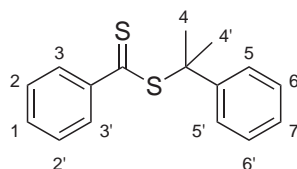
## 4 Reaktivester

anfangs braun-schwarze Lösung nach rot-violett. Man rührt für 15 Minuten bei 40°C und tropft danach 5 mL (43 mmol) Benzylchlorid hinzu. Die Temperatur des Ölbad es wird auf 50°C erhöht und die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung versetzt man diese mit 50 mL Eiswasser und extrahiert mit Diethylether. Die Etherphase wird zuerst mit Wasser und dann mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert. Es wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend wird das Lösemittel entfernt und der verbleibenden Rückstand durch Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Petrolether) gereinigt. Man erhält ein eine rote viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 4,3 g (46 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 8.15 (d, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>), 7.58-7.21 (m, 8H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>, H<sup>7</sup>), 4.60 (s, 2H, H<sup>1</sup>, H<sup>1'</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 2954 (=C-H), 743, 697 (C-S).

### Phenyldithiocumylester (CTA 2)



Zu 43 mL (78 mmol) einer 1,83 molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF und 60 mL trockenem THF wird bei 40°C tropfenweise 8,6 mL (142 mmol) CS<sub>2</sub> zugegeben. Bei Zugabe des CS<sub>2</sub> verfärbt sich die anfangs braun-schwarze Lösung nach rot-violett. Man rührt für weitere 40 Minuten bei 40°C. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Eiswasser/HCl-Mischung versetzt und die Reaktionslösung wird mit 150 mL Diethylether extrahiert. Die Wasserphase sollte einen pH-Wert von 1 bis 2 haben, ansonsten ist weitere HCl zuzugeben. Nach dem Trennen der organischen von der wässrigen Phase extrahiert man die Etherphase mit 200 mL gesättigter NaCl-Lösung. Nach Entfernen des Ethers im Vakuum trocknet man das Produkt bei Raumtemperatur im Hochvakuum für 30 Minuten. 5,13 g (33 mol) der entstandenen Dithiobenzoesäure löst man in 19 mL CCl<sub>4</sub>, gibt 4,95 g (42 mmol)  $\alpha$ -Methylstyrol zu und rührt die Mischung bei 70°C für 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende rot-violette Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: *n*-Hexan) gereinigt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält eine violette viskose Flüssigkeit

## 4 Reaktivester

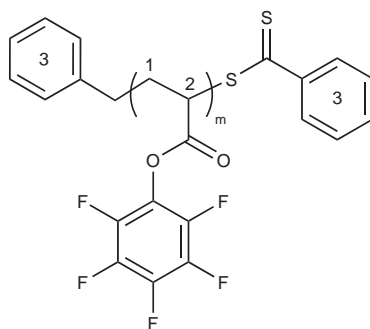
mit einer Ausbeute von 2,86 g (32%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.84 (d, 2H,  $\text{H}^3, \text{H}^{3'}$ ), 7.51 (d, 2H,  $\text{H}^5, \text{H}^{5'}$ ), 7.45 (t, 2H,  $\text{H}^2, \text{H}^{2'}$ ), 7.33-7.20 (m, 6H,  $\text{H}^1, \text{H}^6, \text{H}^{6'}, \text{H}^7$ ), 1.99 (s, 6H,  $\text{H}^4, \text{H}^{4'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 2965 (=C-H), 1493, 1440 (aromat. Ringschwingung), 745, 700 (C-S).

### 4.6.5 Synthese der Polymere mittels RAFT Polymerisation

#### Poly(pentafluorphenylacrylat) (PPFPA)



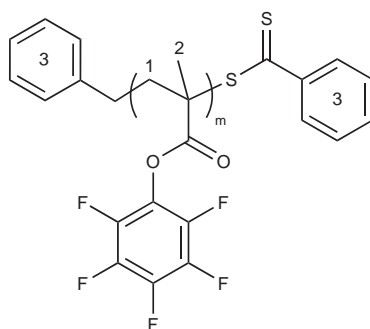
5,0 g (21 mmol) PFPFA, 254,0 mg (1,0 mmol) CTA **1** und 16,0 mg (0,1 mmol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 5 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,4 g eines rosa Feststoffs (67%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.06-8.04 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 3.07 (br, 1H,  $\text{H}^2$ ), 1.78-2.62 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -162.60 (br, 2F, *m*-ArF), -157.17 (br, 1F, *p*-ArF), -153.55 (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1782 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 6620$  g/mol, PDI = 1.14.

**Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (PPFPMA)**

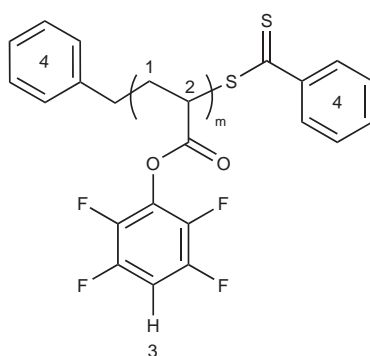
2,0 mg (7,9 mmol) PFPMA, 27,2 mg (0,1 mmol) CTA **2** und 1,6 mg (10  $\mu$ mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,3 g eines rosa Feststoffs (65%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.10-7.72 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 1.93-2.74 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.30-1.53 (m, 3H,  $\text{H}^2$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -161.33 (br, 2F, *m*-ArF), -156.20 (br, 1F, *p*-ArF), -151.77 (br, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1780 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 14990$  g/mol, PDI = 1.34.

**Poly(tetrafluorphenylacrylat) (PTFPA)**

1,0 g (4,5 mmol) TFPFA, 25,4 mg (0,1 mmol) CTA **1** und 1,6 mg (0,01 mmol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an

## 4 Reaktivester

der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 693 mg eines rosa Feststoffs (69%).

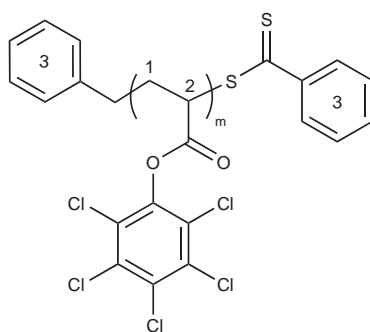
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.11-7.55 (m, 10H,  $\text{H}^4$ ), 6.94 (br, 1H,  $\text{H}^3$ ), 3.14 (br, 1H,  $\text{H}^2$ ), 2.63-2.07 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -153.40 (br, 2F, *m*-ArF), -139.55 (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1779 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 13280$  g/mol, PDI = 1.18.

### Poly(pentachlorphenylacrylat) (PPCIPA)



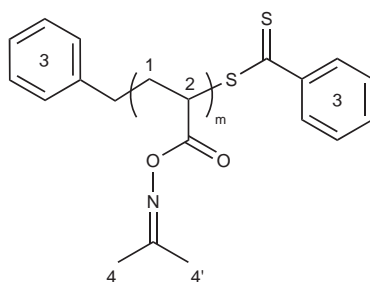
1,4 g (4,5 mmol) PCIPA, 25,4 mg (0,1 mmol) CTA **1** und 1,6 mg (0,01 mmol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 924 mg eines rosa Feststoffs (66%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.09-7.59 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 3.08-3.51 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 1.92-2.89 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1778 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 27520$  g/mol, PDI = 1.27.



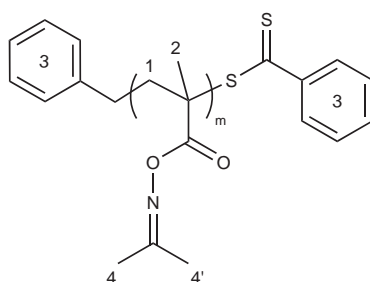
**Poly(acetonoximacrylat) (PAOA)**

1,0 g (7,9 mmol) AOA, 23,1 mg (94  $\mu\text{mol}$ ) CTA 1 und 0,8 mg (5  $\mu\text{mol}$ ) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 600 mg eines rosa Feststoffs (60%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.03-7.62 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 2.47 (br, 1H,  $\text{H}^2$ ), 1.35-2.24 (m, 8H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{4'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1750 (COOR), 1630 (C=N-).

**GPC** (THF):  $M_n = 35830$  g/mol, PDI = 1.16.

**Poly(acetonoximmethacrylat) (PAOMA)**

500 mg (3,6 mmol) AOMA, 21,5 mg (79  $\mu\text{mol}$ ) CTA 2 und 1,4 mg (8,3  $\mu\text{mol}$ ) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend zweimal in kaltem Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 300 mg eines rosa Feststoffs (60%).

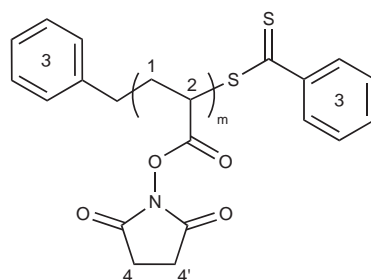
## 4 Reaktivester

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.07-7.69 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 2.07-1.95 (m, 8H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4'$ ), 1.36-1.01 (m, 3H,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1750 (COOR), 1647 (C=N-).

**GPC** (THF):  $M_n = 4300$  g/mol, PDI = 1.15.

### Poly(*N*-hydroxysuccinimidacrylat) (PNHSA)



500 mg (3,0 mmol) NHSA, 16,0 mg (66  $\mu\text{mol}$ ) CTA **1** und 1,1 mg (7  $\mu\text{mol}$ ) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 3 mL abs. Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurück gefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt, anschließend in kaltem Diethylether gefällt, in DMF gelöst und erneut in Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 445 mg eines rosa Feststoffs (89%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.05-7.61 (m, 10H,  $\text{H}^3$ ), 2.79 (s, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4'$ ), 2.15-1.75 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 17781 (COOR), 1732 ( $\text{COOR}_{\text{NHS}}$ ).

**GPC** (DMF):  $M_n = 7930$  g/mol, PDI = 1.26.

# 5 Basenlabile Hydrogele

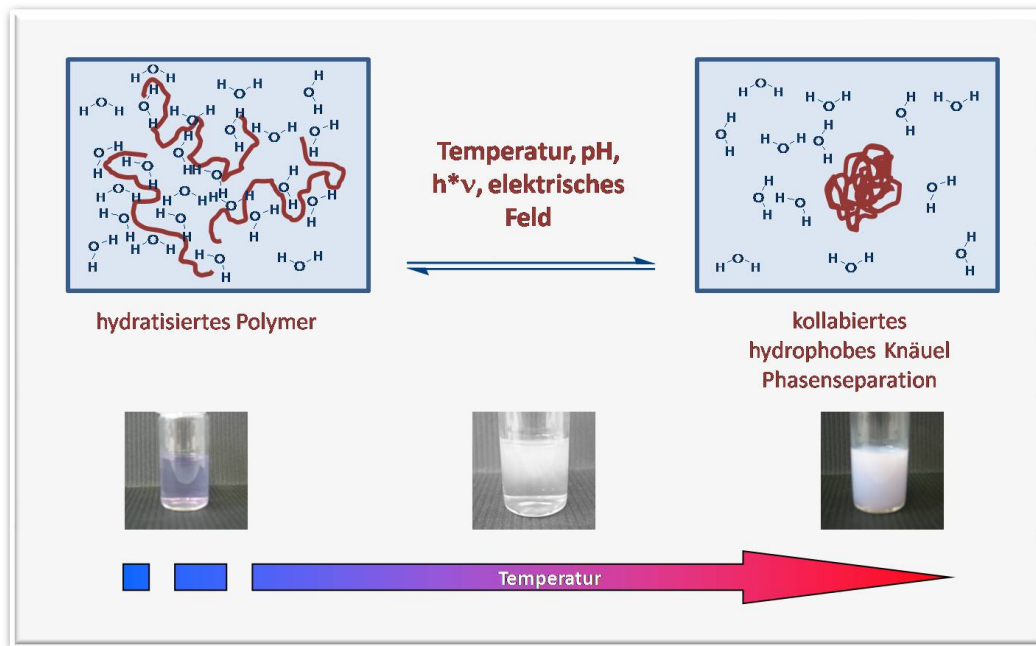
## 5.1 Grundlagen

Unter einem Polymer-Gel versteht man ein dreidimensionales Netzwerk, welches durch seine Vernetzungsstellen in Lösungsmitteln unlöslich ist, aber in ihnen quellen kann. Ein Sonderfall stellen Hydrogele dar. Bei Hydrogelen besteht mindestens ein Teil des Netzwerkes aus hydrophilen Gruppen. In wässriger Lösung können die Hydrogele Wasser und darin gelöste Teilchen aufnehmen. Die Masse des aufgenommenen Lösungsmittel kann ein Vielfaches der Masse des vernetzten Polymeren betragen.

Gele können prinzipiell durch zwei unterschiedliche Arten gebildet werden. Physikalische Vernetzung der Gele entsteht z.B. durch Verschlaufungen der Polymerketten, Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals Wechselwirkungen. In chemisch vernetzten Systemen werden die Vernetzungspunkte zwischen den Polymerketten durch kovalente Bindungen erzeugt und die Vernetzung ist daher irreversibel. Die Vernetzungsreaktion kann zum einen durch vernetzbare Copolymere erfolgen, die thermisch oder durch Lichteinstrahlung vernetzt werden können. Der Vorteil hierbei ist, dass sich die Polymer-Gele einfach formen und strukturieren lassen. Zum anderen kann man chemisch vernetzte Gele in einem Reaktionsschritt durch die Copolymerisation des Monomeren mit einem Vernetzer (wie z.B. *N,N'*-Methylenbis(acrylamid)<sup>73</sup>) darstellen.

Durch die Aufnahme und Abgabe von Quellungsmitteln resultiert eine Volumenänderungen des Gels. Diese Änderung wird zum einen durch die Struktur des Polymer-Gels und zum anderen von äußeren Einflüssen, wie der Temperatur, beeinflusst. Hydrogele aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAm) finden aufgrund ihrer stimuli responsiven Eigenschaften<sup>72</sup> großes Interesse, z.B. als "Drug-Delivery"-Systeme.<sup>74</sup> Das beruht auf der "Lower Critical Solution Temperature" ("LCST") von PNIPAm bei 32°C,<sup>63,64</sup> nahe der Körpertemperatur. Das thermoresponsive Verhalten beschreibt einen Phasenübergang in wässriger Lösung. Oberhalb einer kritischen Temperatur reichen die Wasserstoffbrücken-Bindungen nicht mehr aus, um das Polymer in ge-

## 5 Basenlabile Hydrogele



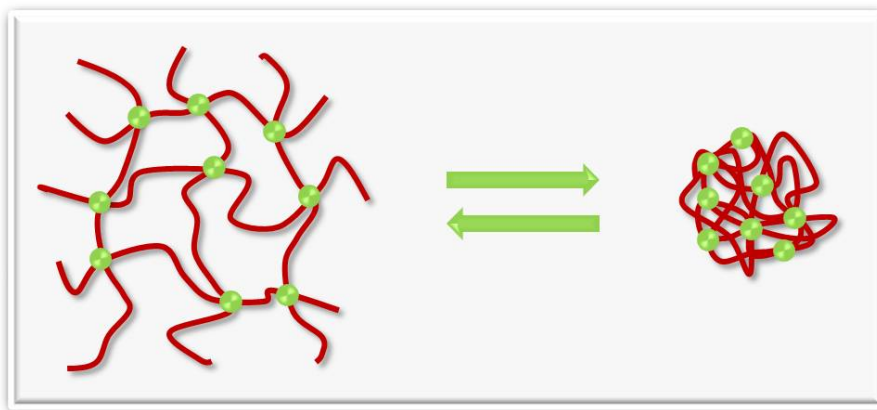
**Abbildung 5.1:** Darstellung stimuli responsiven Verhaltens von Polymeren.

löstem Zustand zu halten. Die Wasserstoffbrücken zwischen dem Polymer und den Wasser-Molekülen brechen und es entsteht eine Phasenseparation, das Polymer verhält sich hydrophob, knäueln sich zusammen und fällt aus (Abbildung 5.1).

Neben PNIPAm besitzen noch eine Reihe weiterer Poly(*N*-substituierte-acrylamide) thermoresponsive Eigenschaften in wässriger Lösung. Wie z.B. Poly(*N,N*-diethylacrylamid),<sup>66</sup> Poly(*N*-isopropylmethacrylamid)<sup>67</sup> oder Poly(*N*-cyclopropylacrylamid),<sup>68</sup> die ihren LCST bei 33°C, 38-42°C und 57°C besitzen.

Die Verhalten der Gele basiert auf den Eigenschaften der entsprechenden linearen Polymeren in Lösung. So sind die Stimuli, auf die Gele reagieren, die gleichen, wie bei ihren analogen linearen Polymeren. Dies äußert sich in einer ausgeprägten Volumenänderung des Gels (vom gequollenen Zustand zum kollabierten Zustand). Diese Volumenänderung ist reversibel, d.h der Phasenübergang kann wiederholt ausgelöst werden, ohne die chemischen oder physikalischen Eigenschaften des Gels zu verändern. Solch ein Phasenübergang kann durch unterschiedliche externe Stimuli induziert werden, wie z.B. die Änderung der Temperatur<sup>75</sup> oder dem pH-Wert.<sup>76</sup>

Entsprechend dem linearen PNIPAm, weist auch das PNIPAm-Hydrogel ein thermoresponsives Verhalten auf. Die "Volume Phase Transition Temperature" (VPTT) des PNIPAm-Gels ist vergleichbar mit dem LCST des linearen PNIPAm.<sup>77,78</sup> Bei Temperaturen oberhalb VPTT, wird aus dem gequollenen, hydrophilen Gel ein zusammen-



**Abbildung 5.2:** Schema zur “Volume Phase Transition Temperature“ (VPTT) bei Hydrogelen.

mengeschrumpftes relativ hydrophobes Gel (Abbildung 5.2). Außer den PNIPAM-Hydrogelen finden auch andere Poly(*N*-substituierte-acrylamid)-Hydrogele Verwendung.<sup>79,80</sup>

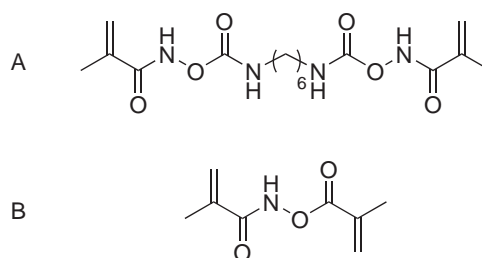
### 5.2 Abbaubare Gele

Synthetische biokompatible Hydrogele stellen interessante Materialien dar. Sie finden Verwendung in biomedizinischen Bereichen, als “drug delivery“ Komponenten, Kontaktlinsen oder als plastische Implantate. Falls die synthetischen Hydrogele zusätzlich zu ihrer Bioverträglichkeit auch bioabbaubar sind, vergrößert sich ihr Anwendungsbereich beträchtlich. Sie werden unter anderem zur oralen Wirkstoff-Zufuhr verwendet,<sup>81</sup> aber auch beispielsweise zur Behandlung mit Implantaten, die nach der Wirkstoff-Freisetzung nicht mehr entfernt werden müssen.<sup>82</sup>

Jedoch werden die meisten Hydrogele durch chemisch inerte Vernetzer verknüpft, wie das zuvor erwähnte *N,N'*-Methylenbis(acrylamid). Es gibt nur wenige Beispiele für chemisch labile Vernetzungsstellen, wobei es sich hier bei den meisten um säure-labile Vernetzer handelt. Sie basieren hauptsächlich auf Acetal-Gruppen<sup>83–85</sup> oder *tert*-Butylester.<sup>86</sup> Basen-labile Vernetzer sind weit weniger bekannt. ZHANG et al. und ULBRICH et al. berichteten von Carbamat-basierenden Vernetzern, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind.<sup>87,88</sup>

Wie in Kapitel 4.2 schon erwähnt wurde, eignet sich der Ester des Pentafluorphenols hervorragend als Reaktivester-Monomer. Er lässt sich kontrolliert polymerisieren und man erhält ein Hydrolyse-stabiles Polymer, welches über sehr lange Zeit la-

## 5 Basenlabile Hydrogele

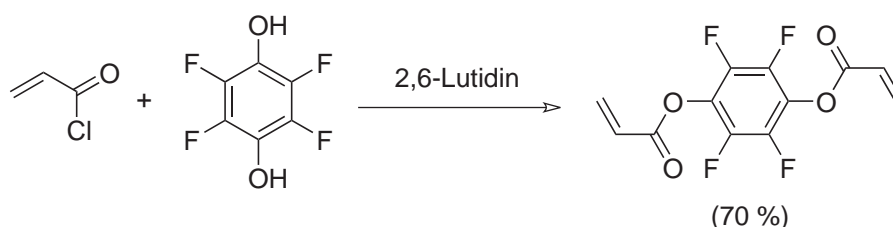


**Abbildung 5.3:** Carbamat-basierende, basen-labile Vernetzer. A: von Zhang et al. synthetisierter Vernetzer B: von Ulbrich et al. synthetisierter Vernetzer.

gerfähig ist, trotzdem selektiv und quantitativ mit Nukleophilen reagiert und gute Löslichkeitseigenschaften zeigt. Um den Einsatzbereich des Pentafluorphenol-Esters noch weiter auszudehnen, sollte aus diesem Grundgerüst ein reaktiver Vernetzer synthetisiert werden. Das 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat (TFPDA) sollte in der Lage sein, als chemischer Vernetzer zu fungieren und vernetzte Polymerstrukturen unter milden, basischen Bedingungen vollständig wieder zu spalten. Mit dem reaktiven Vernetzer sollten sich eine Vielzahl an basenlabilen Gelen darstellen lassen, jedoch soll der Schwerpunkt auf der Synthese und Analyse eines stimuli-responsiven Gels liegen.

### 5.3 Synthese und Copolymerisation des reaktiven Vernetzers 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat

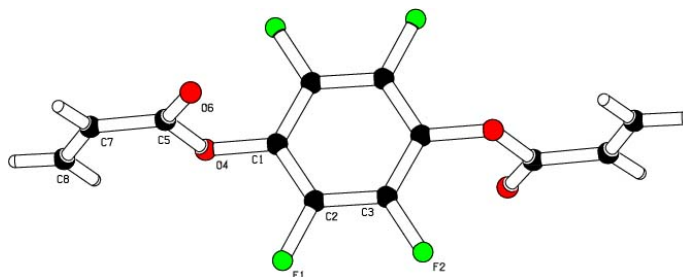
Zur Darstellung des labilen Vernetzers 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat, wurde Tetrafluorhydrochinon mit Acrylsäurechlorid verestert (Abbildung 5.4). Entstandenes HCl wurde mit 2,6-Lutidin abgefangen. Es wurde Lutidin als eine sterisch anspruchsvolle Base verwendet, um eine *in situ*-Polymerisation zu verhindern, wie sie bei Verwendung von Pyridin beobachtet worden ist.<sup>89</sup> Das entstandene Lutidin-Hydrochlorid-Salz sowie überschüssiges Acrylsäurechlorid wurden durch Extraktion mit Wasser entfernt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit Dichlormethan als mobile Phase und Kieselgel als stationäre Phase aufgereinigt. Man erhielt farblose Kristalle des TFPDA in 70 %iger Ausbeute.



**Abbildung 5.4:** Darstellung des reaktiven Vernetzers 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat.

Die Reinheit des reaktiven Vernetzers wurde durch <sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR und IR Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H NMR Spektrum zeigt drei Protonen der Vinylgruppe des TFPDA als Doppel-Duplets bei 6,70 ppm, 6,36 ppm und 6,16 ppm. Durch die Anwesenheit der Fluor-Substituenten in dem Vernetzer, bietet sich zur weiteren Überprüfung das <sup>19</sup>F NMR an. Die vier chemisch äquivalenten Fluor-Atome erscheinen als scharfes Singulet bei -155,62 ppm (Spektrum c in Abbildung 5.13). Dies ist eine deutliche Verschiebung zu dem Singulet Signal des Tetrafluorhydrochinons bei -166,67 ppm (Spektrum a in Abbildung 5.13). Daraus ist die vollständige Umsetzung beider Hydroxy-Funktionalitäten zu einem reaktiven Ester ersichtlich. IR Spektroskopie zeigt bei 1755 cm<sup>-1</sup> die Bande des Reaktivesters. Es konnte hier keine Bande der freien OH-Gruppe beobachtet werden, so dass auch das IR Spektrum auf eine vollständige Reaktion hinweist. Die hohe Reinheit des gewünschten Produkts wurde auch durch die ausgezeichnete Kristallisation des Monomers belegt. Der atomare Aufbau wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 5.5).

## 5 Basenlabile Hydrogele



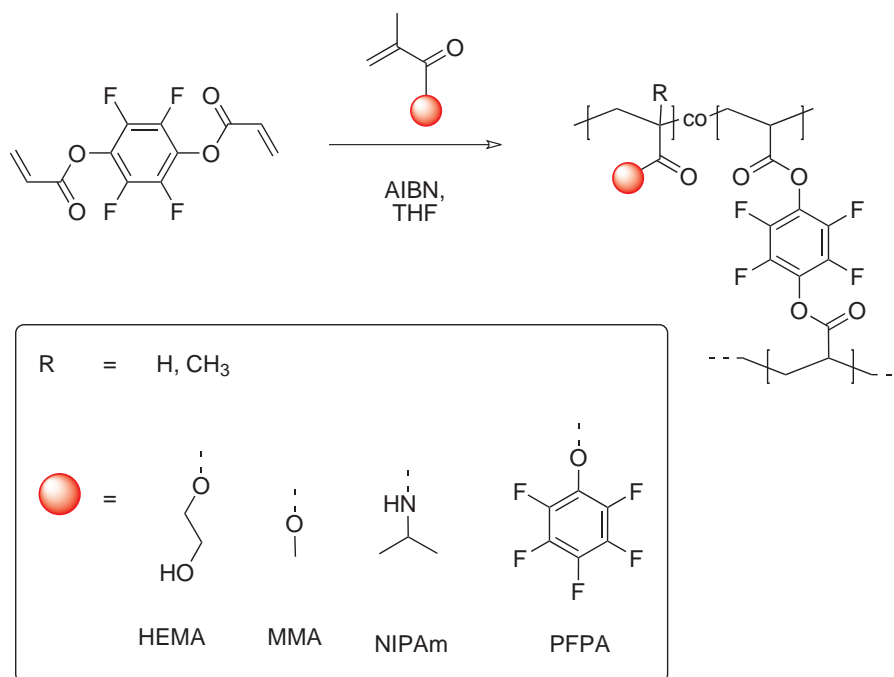
**Abbildung 5.5:** Röntgenstrukturanalyse von TFPDA.

Dieser reaktive Vernetzer wurde dazu verwendet, unterschiedliche basenlabile Polymergele zu synthetisieren. Als Monomere wurden Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methymethacrylat (MMA), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAm) und Pentafluorphenylacrylat (PFPA) eingesetzt. Die verschiedenen Monomere sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

Der Vernetzer wurde in Verhältnissen von 0,5 mol%, 1 mol%, 2 mol% und 4 mol%, relativ dem entsprechenden Monomer, zugegeben. Das jeweilige Monomer, TFPDA und AIBN wurden in trockenem THF gelöst und drei mal entgast. Die Reaktionslösungen wurden in einem vorgeheiztem Ölbad für 20 Minuten bei 90°C polymerisiert. Nach dem Abkühlen wurde unumgesetztes Monomer mit THF herausgewaschen. Man erhielt die gewünschten vernetzten Polymere als farblose, formstabile Gele.



## 5 Basenlabile Hydrogele

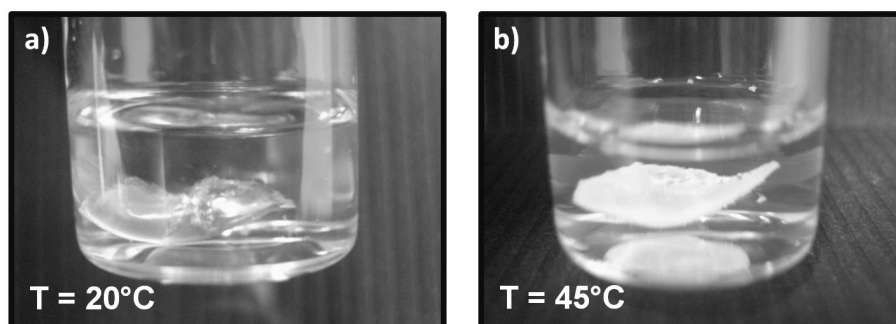


**Abbildung 5.6:** Syntheschema verschiedener Netzwerke unter Verwendung von einem reaktiven Vernetzer.

## 5.4 Eigenschaften und Charakterisierung des basenlabilen Gels

Im Folgenden lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung des PNIPAm-Gels, da Hydrogele aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) aufgrund ihrer stimuli responsiven Eigenschaften große Anwendungsbereiche finden.<sup>74</sup> Lineares PNIPAm zeigt ein thermoresponsives Verhalten bei 32°C.<sup>63,64</sup> Diese Eigenschaft lässt sich auch auf das entsprechende Hydrogel übertragen. Man erhält eine "volume phase transition temperature" (VPTT) in dem gleichen Temperaturbereich.<sup>77,78</sup> Abbildung 5.7 verdeutlicht die stimuli responsiven Eigenschaften des PNIPAm-Hydrogels. Bild a) zeigt das gequollene Hydrogel bei 20°C. Bei Erhöhung der Temperatur auf 45°C, liegt das Gel nicht mehr hydratisiert vor. Durch die Temperaturerhöhung brechen die Wasserstoffbrückenbindungen, das Polymer verhält sich hydrophob und entquillt.

## 5 Basenlabile Hydrogele



**Abbildung 5.7:** PNIPAm-Hydrogel, gequollen in destilliertem Wasser. a) bei 20°C und b) bei 45°C.

Als erste Charakterisierungsmethode der Hydrogele wurde das Quell-Verhalten untersucht. Durch das hydrophile Polymergerüst quillt das PNIPAm-Hydrogel in Wasser unter beträchtlicher Volumenzunahme, ohne aber ihren stofflichen Zusammenhalt zu verlieren. Erhöht man die Temperatur über die VPTT, sollte das zusammen geknäuelte Polymer-Gel bedeutend weniger Wasser aufnehmen können. Als Quellungsmittel wurden außer destilliertem Wasser bei 20°C (unterhalb des VPTT) und bei 45°C (oberhalb des VPTT) auch THF verwendet.

**Tabelle 5.1:** Zusammensetzung und Quellungsgrade von PNIPAm-Gelen.

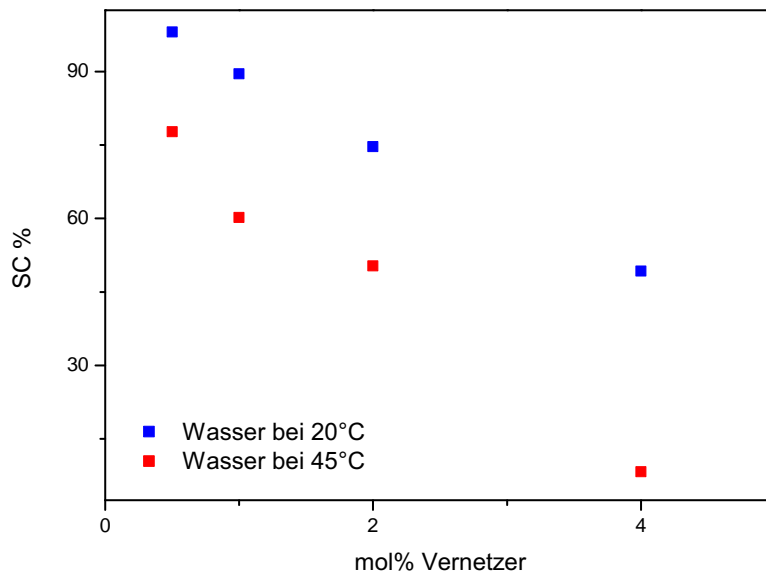
Gel	NIPAm [mmol]	TFPDA [mmol]	NIPAm : TFPDA	H <sub>2</sub> O (20°C) SC / %	H <sub>2</sub> O (45°C) SC / %	THF SC / %
A	8,8	0,044	200 : 1	98	75	92
B	8,8	0,088	100 : 1	90	58	89
C	8,8	0,176	50 : 1	75	40	85
D	8,8	0,352	25 : 1	49	5	80

Der Gleichgewichtswassergehalt (SC) der Hydrogele wurde in destilliertem Wasser bestimmt. Die Gele wurden bis zur Gewichtskonstanz im Quellungsmittel gequollen und dann im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der SC ergibt sich dann aus der Gewichtsdivergenz nach Formel 5.1:

$$SC(\%) = \left[ \frac{m(G_s) - m(G_d)}{m(G_s)} \right] * 100 \quad (5.1)$$

wobei SC=Gehalt an Quellungsmittel,  $m(G_s)$ =Masse des gequollenen Gels und  $(G_d)$ =Masse des getrockneten Gels ist. Tabelle 5.1 zeigt das Quell-Verhalten der Gele mit unterschiedlichen Monomer/Vernetzer-Verhältnissen. Es ist deutlich erkennbar, dass der

## 5 Basenlabile Hydrogele

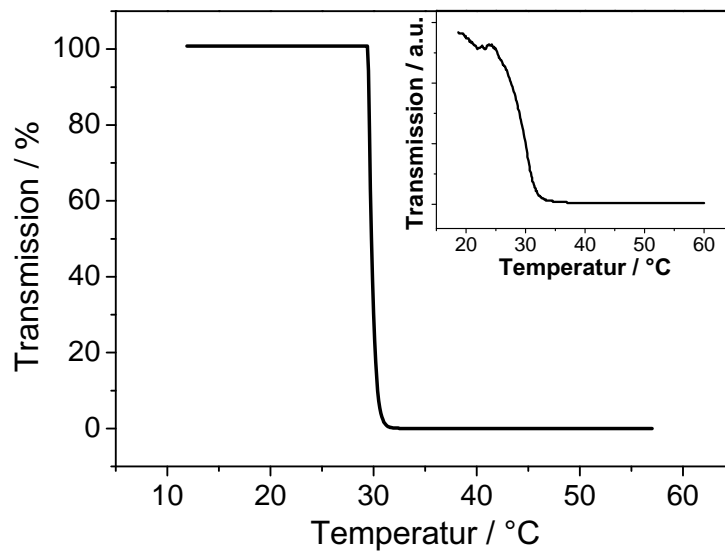


**Abbildung 5.8:** Gehalt an Quellungsmittel bei unterschiedlichen Vernetzer-Konzentrationen.

Quellungsgrad direkt abhängig ist von der Vernetzer-Konzentration. Je höher der Anteil an eingebautem Vernetzer, desto weniger Quellungsmittel kann das Gel aufnehmen. Bei gleichbleibenden Monomer-Anteil und steigendem Vernetzer-Anteil nimmt die Dichte der Vernetzungspunkte und somit die Starrheit des Netzwerkes zu. Die Folge ist eine sinkende Elastizität und Quellungsmittel-Aufnahme. Diese Tendenz zeigt sich sowohl in THF, als auch in Wasser, wobei sie in THF nur schwach ausgeprägt ist. Bei der Erhöhung der TFPDA-Konzentration von 0,5% auf 4% verringert sich der Gehalt an THF nur von 92% auf 80%, während in Wasser die Quellungsmittel-Aufnahme von 98% auf 49% sinkt. Vergleicht man den Wasser-Gehalt unter- und oberhalb der VPTT, ist der stärkste thermoresponsive Effekt bei Polymer-Probe D (4% TFPDA) zu beobachten. Der SC sinkt um 90% bei dem Phasenübergang von einem gequollenen in einen geschrumpften, hydrophoben Zustand, während bei Probe A (0,5% TFPDA) nur eine Verringerung von 24% zu erkennen ist. Diese Tendenz ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

Um das thermische Verhalten der Hydrogele in Wasser genauer zu untersuchen, wurden Trübungsmessungen durchgeführt. Dabei wurde ein Laser mit 633 nm Wellenlänge durch eine Küvette mit der zu analysierenden Probe gestrahlt und tempe-

## 5 Basenlabile Hydrogele



**Abbildung 5.9:** LCST-Kurve von Gel C (rechte Kurve) und von dem aufgelösten Gel (lineares PNIPAm).

raturabhängig die Transmission aufgezeichnet. Abbildung 5.9 zeigt auf der rechten Seite die Transmission des PNIPAm-Gels in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und 60°C. In dem Diagramm ist die Transmission des gequollenen Gels in Wasser gegen die steigende Temperatur aufgetragen. Das Hydrogel zeigt einen Phasenübergang bei 28°C, nahe der LCST von linearem PNIPAm.

## 5.5 Löslichkeit des Hydrogels unter basischen Bedingungen

2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat kann als labiler Vernetzer unter basischen Bedingungen verwendet werden. Zur genaueren Untersuchung wurde das Gel mit dem höchsten Vernetzeranteil (Hydrogel D, 4 mol% Vernetzer) verwendet. Das in THF gequollene PNIPAm-Gel wurde mit unterschiedlichen nukleophilen Reagenzien umgesetzt, wie z.B. Ammoniak, Natriumhydroxid und verschiedenen primären und sekundären Aminen. Das Gel wird von jeder Art Nukleophil vollständig gelöst, solange die Amine nicht sterisch zu anspruchsvoll sind, wie beispielsweise bei *N,N*-Diisopropylamin.

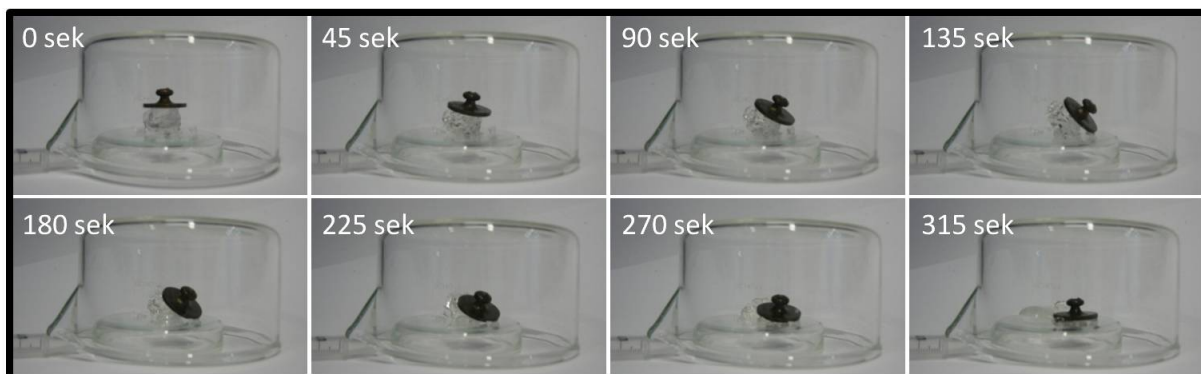
Um den schnellen Löslichkeitsprozess zu visualisieren, wurde ein in THF gequollenes Gel durch ein Gewicht beschwert und einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre ausgesetzt. Abbildung 5.10 zeigt Ausschnitte aus dem Verlauf der Auflösungs-Reaktion. Das Netzwerk war nach ca. fünf Minuten zerstört.

Klassische Gele haben den Nachteil, dass durch die Unlöslichkeit des vernetzten Polymers keine Analytik durchführbar ist. Aber durch den Einsatz labiler Vernetzer ist es möglich, das resultierende Polymer zu analysieren. Somit wurde, um die vollständige Löslichkeit des Hydrogels zu belegen, anschließend das gelöste Gel mittels GPC analysiert. Daraus ergab sich ein Molekulargewicht von  $M_n=4730$  g/mol und eine Polydispersität von  $M_w/M_n=1,4$ .

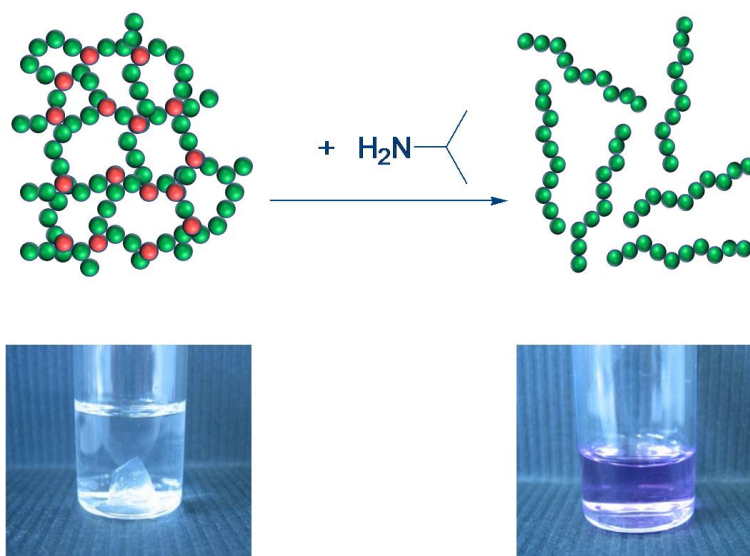
Das lineare PNIPAm wurde auch auf seine stimuli-responsiven Eigenschaften untersucht. Abbildung 5.9 zeigt die Transmission der Lösung in einem Temperaturbereich zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$ . Unterhalb der LCST liegt die Polymerlösung als klare Lösung vor und weist eine Transmission von 100% auf. Bei  $30^\circ\text{C}$  zeigt sich das thermoresponsive Verhalten, die Transmission nimmt in einem sehr engen Temperaturbereich stark ab und man erhält eine trübe Lösung (0% Transmission). Der steile Verlauf der Kurve weist auf eine homogene Lösung, und somit auf eine vollständige Auflösung der Vernetzungspunkte hin.

Während des Lösungsprozesses des Hydrogels mit einem primären Amin, z.B. *N*-Isopropylamin, fällt Tetrafluorhydrochinon als Nebenprodukt an. Findet die Reaktion unter Luft-Sauerstoff statt, entsteht aus dem farblosen gequollenen Gel eine violette Polymerlösung (Abbildung 5.11). Der anwesende Sauerstoff ist in der Lage, das Hydrochinon teilweise zum entsprechenden Benzochinon zu oxidieren. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Hydrochinonen und Benzochinonen entsteht als Zwischenprodukt der tieffarbige, schwer wasserlösliche Charge-Transfer-Komplex

## 5 Basenlabile Hydrogele



**Abbildung 5.10:** Auflösung des PNIPAm-Gels mittels  $\text{NH}_3$ .



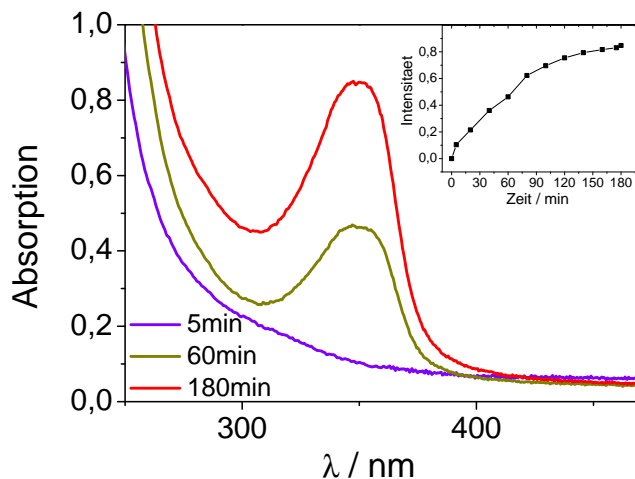
**Abbildung 5.11:** Farbänderung der Lösung nach der Zugabe von *N*-Isopropylamin.

Chinhydron. Die Änderung der Farbe in der Lösung zeigt also die Auflösung des vernetzten Polymers zusätzlich an.

Diese Auflösung lässt sich mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgen. Abbildung 5.12 zeigt ein UV/Vis-Spektrum, in dem zu Beginn der Auflösung ein Peak bei 350 nm erscheint, welcher im Verlauf der Reaktion zunimmt. Die Intensität des Peaks strebt nach 200 min einem Maximum zu, welches ein Hinweis auf die vollständige Auflösung des Gels ist. Wiederholt man diesen Auflösungsprozess unter Sauerstoff-Ausschluss, z.B. unter Argon, ist auch nach mehreren Tagen keine violett-Färbung zu beobachten.

Durch die Anwesenheit von Fluor-Substituenten, eröffnet sich mit dem  $^{19}\text{F}$  NMR eine einfache Analyse-Möglichkeit. Sowohl die Vollständigkeit der Synthese des ba-

## 5 Basenlabile Hydrogele

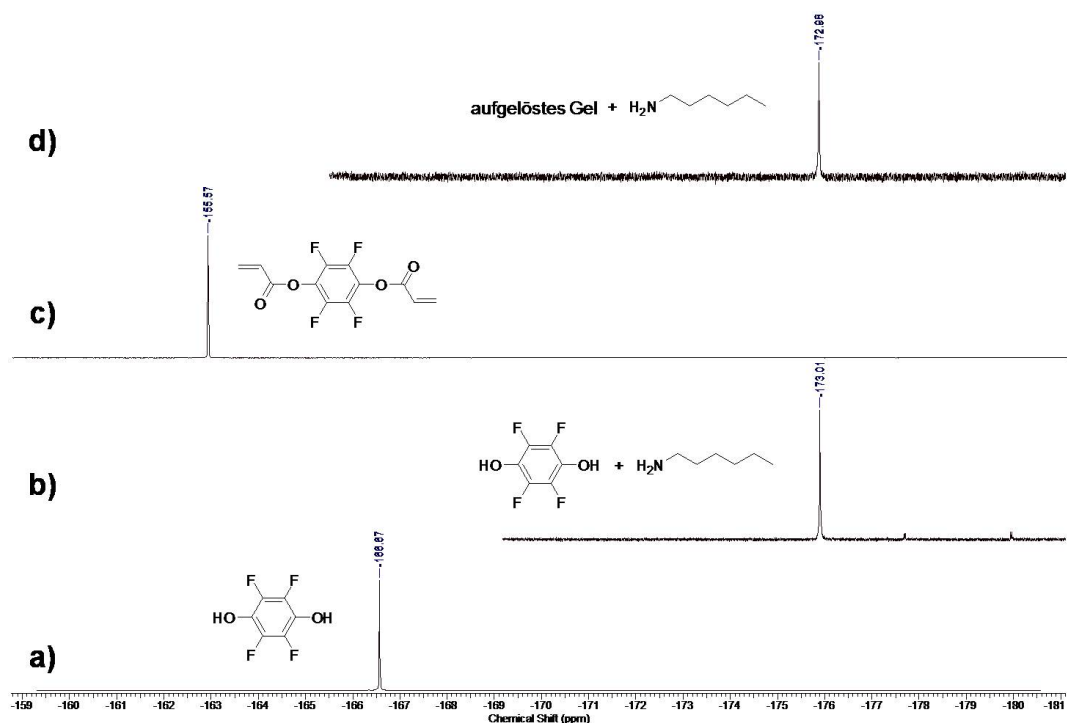


**Abbildung 5.12:** UV/Vis-Spektrum der Auflösung des Hydrogels unter Sauerstoff-Atmosphäre.

senlabilen Vernetzers (siehe Kapitel 5.3), als auch weitere Untersuchung des Charge-Transfer-Komplexes wurde mittels  $^{19}\text{F}$  NMR verfolgt.

Um die Farbbildung weiterhin zu untersuchen, wurde das Edukt Tetrafluorhydrochinon in THF unter Sauerstoffatmosphäre mit *N*-Hexylamin versetzt. Auch hier ergab sich eine tief violette Färbung des Komplexes von Hydrochinon mit oxidiertem Benzochinon. Das in Abbildung 5.13 abgebildete  $^{19}\text{F}$  NMR zeigt eine Verschiebung von -166,7 ppm in Spektrum **a** des Tetrafluorhydrochinons zu dem gebildeten Charge-Transfer-Komplex bei -173,0 ppm in Spektrum **b**. Außerdem wurde die violette Lösung des mit *N*-Hexylamin aufgelöste PNIPAm-Gels mittels  $^{19}\text{F}$  NMR analysiert. Es resultierte ein einzelner scharfer Peak in Spektrum **d** ebenfalls bei -173,0 ppm. Das Erscheinen der einzelnen Peaks bei -173,0 ppm in Spektrum **b** und **d** resultiert aus der vollständigen Umsetzung des Hydrochinons zu dem farbigen Chinhydron-Komplex.

## 5 Basenlabile Hydrogele



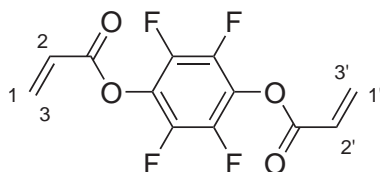
**Abbildung 5.13:**  $^{19}\text{F}$  NMR. a) Tetrafluorhydrochinon; b) Tetrafluorhydrochinon mit N-Hexylamin; c) TFPDA; d) mit N-Hexylamin aufgelöstes PNIPAm-Gel.

Die Farbänderung während der Auflösung des Hydrogels könnte evtl. als chemischer Sensor Anwendung finden. Durch einfache optische Detektion wird ein Defekt des Hydrogels angezeigt. Überlegungen könnten zu Einlagen in Lebensmittelverpackungen führen. Beispielsweise könnte in bereits verwendete Laminat-Einlagen,<sup>90</sup> die eine saubere Trennung zwischen Lebensmitteln und Verpackung gewährleisten, eine Hydrogel-Schicht eingearbeitet werden. Die beispielsweise durch die Alterung von Fisch entstehenden Amine, reagieren mit dem Vernetzer des Hydrogels und es entsteht eine violette Färbung. Dies kann als Indikator zur Frische des Lebensmittels dienen. Nach dem Farbumschlag ist das Lebensmittel nicht mehr zu verwenden.



## 5.6 Experimenteller Teil

### 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat



10 g (60 mmol) Tetrafluorhydrochinon werden in 200 mL Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe von 14 mL (120 mmol) 2,6-Lutidin wird die Lösung auf 0°C abgekühlt und 11 mL (135 mmol) Acrylsäurechlorid werden langsam zugetropft. Die Lösung wird für 3 Std. unter Eiskühlung und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wird abgesaugt. Die Reaktionslösung wird drei mal mit destilliertem Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende leicht braune Feststoff wird durch Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Dichlormethan) gereinigt. Die Lösung wird eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt. Man erhält farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 12,2 g (70 %).

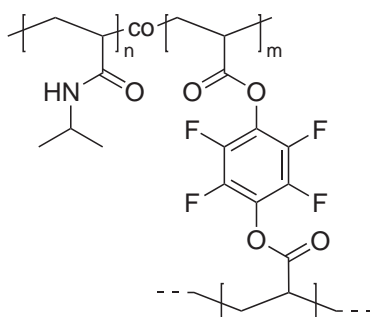
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 6.70 (dd, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>), 6.36 (dd, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>), 6.16 (dd, 2H, H<sup>1</sup>, H<sup>1'</sup>).

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= -153.62 (s, 4F, ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1755 (COOR).

Röntgenstrukturanalyse: Raumgruppe C 2/c (monoklin).

### PNIPAm-Hydrogel

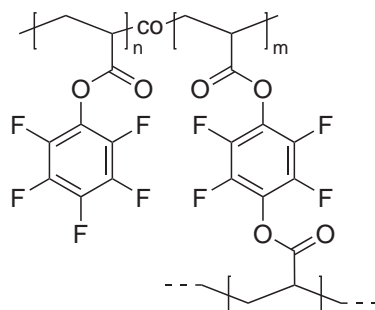


## 5 Basenlabile Hydrogele

In einem typischen Reaktionsansatz werden 24,1 mg (0,88 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat, 1,0 g (8,8 mmol) *N*-Isopropylacrylamid und 3,1 mg (0,019 mmol) AIBN in einen Schlenkkolben eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon geflutet. Der Kolben wird für 20 Minuten in ein 90°C heißes Ölbad getaucht. Nach dem Abkühlen wird der Kolben geöffnet. Das erhaltene Gel wird über Nacht in THF geschwenkt, um überschüssiges Monomer zu entfernen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 820 mg (80 %) eines farblosen Gels.

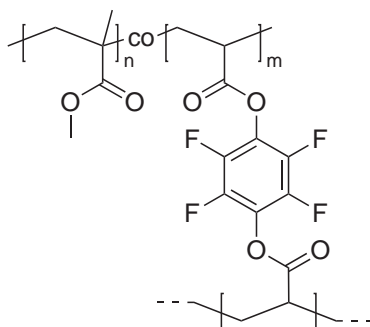
**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1775 (COOR), 1646 (CONH).

### PPFPA-Hydrogel



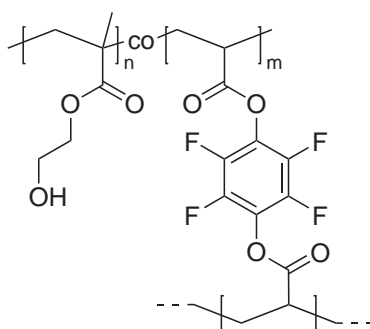
In einem typischen Reaktionsansatz werden 24,1 mg (0,88 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat, 2,1 g (8,8 mmol) Pentafluorphenylacrylat und 3,1 mg (0,019 mmol) AIBN in einen Schlenkkolben eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon geflutet. Der Kolben wird für 20 Minuten in ein 90°C heißes Ölbad getaucht. Nach dem Abkühlen wird der Kolben geöffnet. Das erhaltene Gel wird über Nacht in THF geschwenkt, um überschüssiges Monomer zu entfernen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,6 g (75 %) eines farblosen Gels.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1781 (COOR).

**PMMA-Hydrogel**

In einem typischen Reaktionsansatz werden 24,1 mg (0,88 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat, 880 mg (8,8 mmol) Methylmethacrylat und 3,1 mg (0,019 mmol) AIBN in einen Schlenkkolben eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon geflutet. Der Kolben wird für 20 Minuten in ein 90°C heißes Ölbad getaucht. Nach dem Abkühlen wird der Kolben geöffnet. Das erhaltene Gel wird über Nacht in THF geschwenkt, um überschüssiges Monomer zu entfernen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 634 mg (72 %) eines farblosen Gels.

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1773 ( $\text{COOR}_{\text{Vernetzer}}$ ), 1725 ( $\text{COOR}$ ).

**PHEMA-Hydrogel**

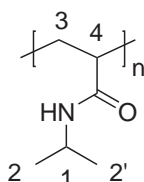
In einem typischen Reaktionsansatz werden 24,1 mg (0,88 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat, 1,1 g (8,8 mmol) Hydroxyethylmethacrylat und 3,1 mg (20  $\mu\text{mol}$ ) AIBN in einen Schlenkkolben eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon geflutet. Der Kolben wird für 20 Minuten in ein 90°C heißes Ölbad getaucht. Nach dem Abkühlen wird der Kolben

## 5 Basenlabile Hydrogele

geöffnet. Das erhaltene Gel wird über Nacht in THF geschwenkt, um überschüssiges Monomer zu entfernen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 903 mg (79 %) eines farblosen Gels.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1780 ( $\text{COOR}_{\text{Vernetzer}}$ ), 1723 ( $\text{COOR}$ ).

### Auflösung des PNIPAm-Hydrogels



100 mg des PNIPAm-Hydrogels werden in 2 mL THF gequollen. Nach der Zugabe von 0,5 mL (5,9 mmol) *N*-Isopropylamin wird das Gel 5 Minuten leicht geschwenkt und man erhält eine klare violette Lösung mit quantitativer Ausbeute. Es wurde zur Untersuchung der Auflösbarkeit des Gels ein  $^{19}\text{F}$  NMR von der unaufgereinigten Lösung gemessen, um die Form des Nebenproduktes zu untersuchen.

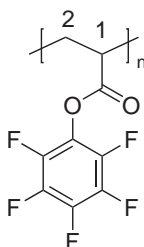
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.18 (s, 1H,  $\text{H}^1$ ), 2.43-0.59 (m, 9H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -173.0 (s, 4F, ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1640 (CONH).

**GPC** (THF):  $M_n = 4700$  g/mol, PDI = 1.35.

### Auflösung des PPFPA-Hydrogels



100 mg des PPFPA-Hydrogels werden in 2 mL THF gequollen. Nach der Zugabe von 0,5 mL (5,9 mmol) *N*-Isopropylamin wird das Gel 5 Minuten leicht geschwenkt und

## 5 Basenlabile Hydrogele

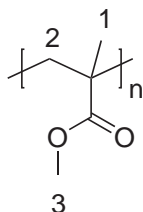
man erhält eine klare violette Lösung mit quantitativer Ausbeute.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.81-3.28 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.78-2.62 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1628 (CONH).

**GPC** (THF):  $M_n = 6850$  g/mol, PDI = 1.83.

### Auflösung des PMMA-Hydrogels



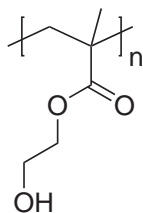
100 mg des PMMA-Hydrogels werden in 2 mL THF gequollen. Nach der Zugabe von 0,5 mL (5,9 mmol) *N*-Isopropylamin wird das Gel 5 Minuten leicht geschwenkt und man erhält eine klare violette Lösung mit quantitativer Ausbeute.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.58 (s, 3H,  $\text{H}^3$ ), 1.53-2.11 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ), 0.70-1.31 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1725$  (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 43870$  g/mol, PDI = 1.62.

### Auflösung des PHEMA-Hydrogels



100 mg des PHEMA-Hydrogels werden in 2 mL THF gequollen. Nach der Zugabe von 0,5 mL (5,9 mmol) *N*-Isopropylamin wird das Gel 12 Stunden leicht geschwenkt. Das Gel konnte nicht vollständig aufgelöst werden.

# 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

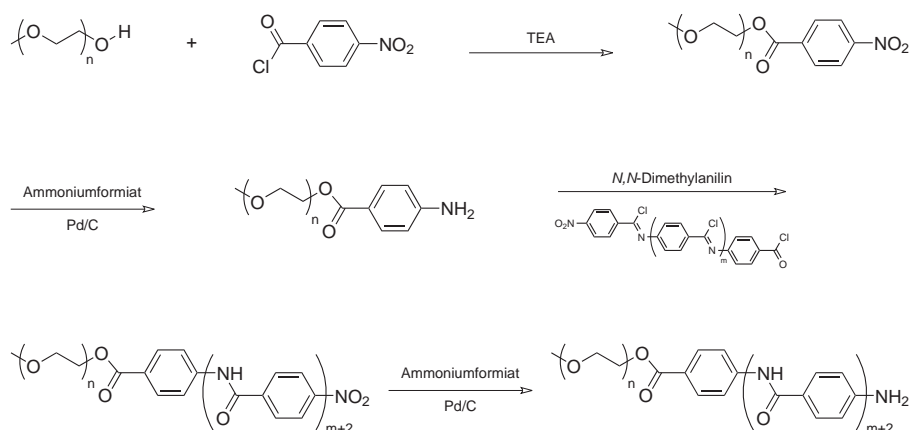
## 6.1 Grundlagen

Rod-Coil-Blockcopolymeren bestehen zumeist aus einem starren stabförmigen Block (Rod), der kovalent an eine flexible Polymerkette (Coil) gebunden ist. Der stabförmige Block erhält seine Steifigkeit meist durch helikale Strukturen<sup>91</sup> oder durch eingeschränkte Drehbarkeit der Bindungen.<sup>92</sup> Der wichtigste Unterschied zwischen coil-coil und rod-coil Blockcopolymeren besteht darin, dass die steifen Blöcke bei der Aggregation ihre Form beibehalten und dadurch der Kern eines Aggregats eine vom coil-coil-Aggregat völlig unterschiedliche Geometrie hat. Im Falle von Polyaramiden resultiert die übergeordnete Struktur aus ihren starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amid-Gruppen.<sup>93</sup> Aus dieser starken Aggregation erhält man Geometrien, die sich von coil-coil-Aggregaten völlig unterscheiden und somit zu neuen Materialien und Anwendungen führen können.

Durch die stark ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen gehören die Polyaramide zu den härtesten synthetischen Materialien. Aus der Kombination der hohen Kettensteifigkeit und der Fähigkeit intermolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden, resultiert eine Unlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln. Zur Verarbeitung verwendet man konzentrierte Schwefelsäure oder Dimethylacetamid, die in der Lage sind die Wasserstoffbrücken aufzulösen.<sup>94</sup>

Zur Darstellung von Rod-Coil-Blockcopolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit Blockcopolymeren aus Poly(ethylenglycol) (PEG) und Oligo(*p*-benzamid) (OPBA) verwendet. Eine an PEG geträgerte Synthese von OPBA bis zum Trimeren wurde bereits von KÖNIG et al. in der Literatur beschrieben.<sup>95</sup> Von supramolekularen Organisationen dieser Blockcopolymeren wurde aber nicht berichtet. KILBINGER et al. vertieften die Untersuchungen an diesen Systemen und synthetisierten Rod-Coil-Blockcopolymeren aus PEG und Oligo(*p*-benzamid)en, die bis zu acht Wiederholungseinheiten aufwiesen (siehe Abbildung 6.1).<sup>96,97</sup>

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

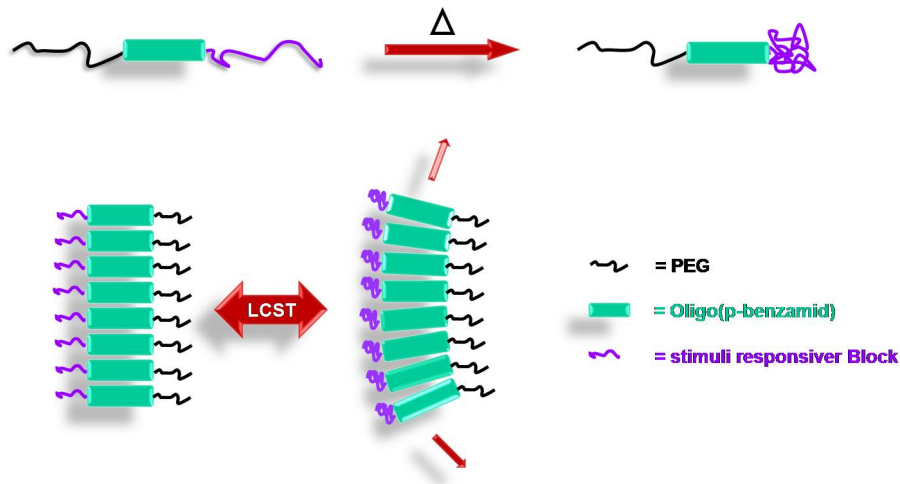


**Abbildung 6.1:** Synthese-Schema für die Darstellung von PEG-*b*-OPBA.

Hierbei gingen sie von Poly(ethylenglycol)-monomethylether aus, welches durch die Umsetzung mit Nitrobenzoylchlorid zum entsprechenden Ester umgesetzt wurde. Das Nitro-terminierte Polymer wurde mit Ammoniumformiat und Pd/C zum Amin reduziert. Das Amin-terminierte Polymer konnte mit verschiedenen langen Precursor-Oligo(*p*-benzamid)en umgesetzt werden und man erhielt so die gewünschte Anzahl an Wiederholungseinheiten im Molekül. Die erhaltenen Rod-Coil-Blockcopolymere konnten anschließend erneut zum Amin reduziert werden.<sup>98</sup>

Die Rod-Coil-Blockcopolymere aus PEG und Oligo(*p*-benzamid)en sollten im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangs-Materialien zur Synthese von stimuli responsiven Aggregaten in Lösung verwendet werden. Die Geometrie der Aggregate sollte durch den Einfluss externer Stimuli kontrolliert verändert werden können. Es resultieren daraus ABC-Triblockcopolymere, mit einem kettensteifen OPBA B-Block und den Löslichkeits-vermittelnden Blöcken A (PEG) und C (stimuli responsives Polymer).

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.2:** Mögliches Aggregationsverhalten der ABC-Triblockcopolymeren mit C als stimuli responsiver Block.

Als stimuli responsives System sollte ein thermo responsives Polymer verwendet werden, welches durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung seinen Volumenanspruch selektiv vergrößern oder verkleinern kann. Wie in Kapitel 4.4 und 5.1 bereits beschrieben, besitzt beispielsweise PNIPAm diese Eigenschaft und phasensepariert bei einer Temperatur von  $32^{\circ}\text{C}$ .<sup>63–65,72</sup> Es ist anzunehmen, dass dies einen starken Effekt auf die Gesamtgeometrie des Polymeraggregats hat (siehe Abbildung 6.2). Der stimuli responsive C-Block der Triblockcopolymeren sollte zum einen über eine "Grafting from" Polymerisation von Monomeren, die direkt zu thermo responsiven Polymeren führen, und zum anderen durch eine "Grafting from" Polymerisation von Reaktivester-Monomeren dargestellt werden. Durch eine polymeranaloge Umsetzung der Reaktivesterpolymere können dann die unterschiedlichsten responsiven Systeme erhalten werden.

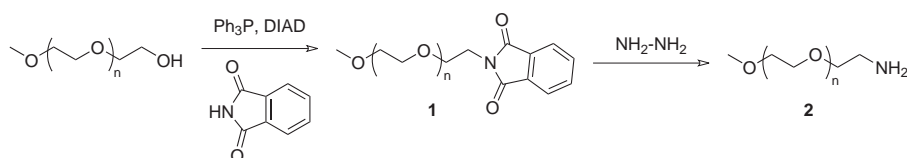


## 6.2 Synthese von Modell-Systemen

Da die Synthese von ABC-Triblockcopolymeren mit Oligo(*p*-benzamid)en schon bei geringen OPBA-Wiederholungseinheiten zu schwer löslichen Aggregaten führt, wurde zunächst ein Modell-System synthetisiert, um anhand dieser Modellverbindung verschiedene Polymerisationsarten und -bedingungen zu untersuchen. Anschließend sollten die hierbei gewonnenen Erkenntnisse auf die OPBA-Blockcopolymere übertragen werden.

Als solche Modellverbindungen wurden Amino-endfunktionalisierte Poly(ethylenglycole) (Amino-PEG) synthetisiert, welche, ebenso wie die OPBA, durch eine Amino-Gruppe am Ende zu weiteren Umsetzungen verwendet werden können. Hieraus sollten sowohl polymere Initiatoren für die ATRP als auch polymere Kettentransfer-Agenzien für die RAFT Polymerisation synthetisiert werden.

### Synthese von Amino-PEGs als Modellverbindungen

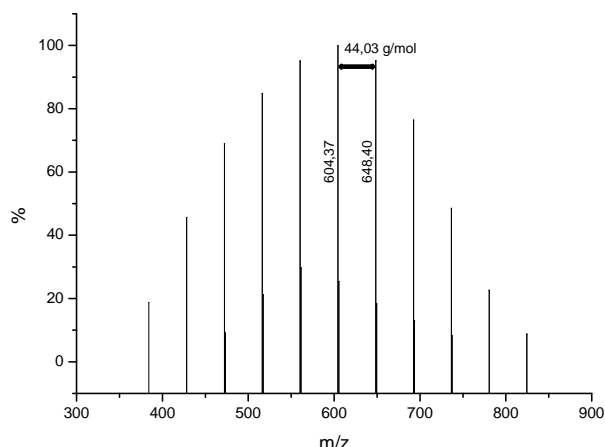


**Abbildung 6.3:** Darstellung von Amino-endfunktionalisierten Poly(ethylenglycolen) (Amino-PEG) (2) als Modell-Verbindungen.

Als Ausgangspolymer für diese Synthesen wurden Poly(ethylenglycol)-monomethylether mit Molekulargewichten von 550 g/mol bzw. 2000 g/mol verwendet. Abbildung 6.3 zeigt die Darstellung der Modell-Verbindung Amino-PEG (2) in zwei Syntheseschritten.<sup>99</sup>

In einem ersten Syntheseschritt wurde mit Hilfe einer Mitsunobu-Reaktion der endständige Alkohol des PEGs durch eine Phthalimid-Gruppe substituiert (1). Dazu wurde Poly(ethylenglycol)-monomethylether, Phthalimid und Triphenylphosphin in THF vorgelegt und eine Lösung aus Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in THF langsam zugetropft. Anschließend wurde die leicht gelbe Lösung für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt in destilliertem Wasser gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert und anschließend eingengt. Zum Trocknen des Phthalimido-PEG wurde

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.4:** ESI-Massenspektrum von Amino-endfunktionalisiertem Poly(ethylenglycol) (2).

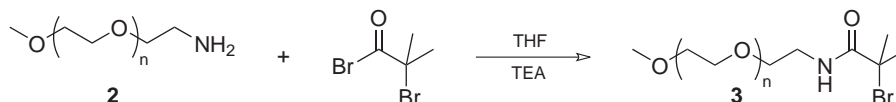
das Produkt in Wasser/Toluol azeotrop destilliert und nach weiterem Trocknen im Hochvakuum erhielt man das gewünschte Produkt in sehr guten Ausbeuten von 90% als ein farbloses viskoses Öl.

Das entstandene Phthalimido-PEG (1) wurde anschließend mit einer Hydrazinolyse zu dem gewünschten Amino-PEG (2) umgesetzt. Das Phthalimido-PEG wurde dazu in Ethanol gelöst und eine Lösung aus Hydrazinhydrat in destilliertem Wasser wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 Stunden bei 85°C und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter Eiskühlung mit konzentrierter HCl auf pH=3 eingestellt und der entstandene Niederschlag abgetrennt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9 eingestellt und die basische Lösung anschließend mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ölige Amino-PEG wurde in destilliertem Wasser aufgenommen und mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Es konnte das Amino-PEG (2) als ein farbloses, viskoses Öl in einer sehr hohen Ausbeute von 95% erhalten werden. Die Reinheit des Produktes wurde sowohl durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie, als auch durch ESI-Massenspektroskopie bestätigt (siehe Abbildung 6.4). In dem ESI-Massenspektrum können alle Signale dem gewünschten Produkt zugeordnet werden, die Differenz zwischen den einzelnen Wiederholungseinheiten beträgt, wie errechnet, 44 g/mol.

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

Ausgehend von dem so synthetisierten Amino-PEG (**2**) wurde zunächst ein Makro-Initiator für ein ATRP Modellsystem dargestellt.

### ATRP Modellsysteme auf der Basis von PEG-Makro-Initiatoren



**Abbildung 6.5:** Darstellung des Poly(ethylen glycol)-Initiators (**3**) für die ATRP.

Für die Darstellung der gewünschten ATRP Makro-Initiatoren (siehe Abbildung 6.5) wurde das Amino-PEG (**2**) mit Triethylamin in THF gelöst und langsam mit Bromisobuttersäurebromid versetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die organische Phase mit destilliertem Wasser extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt den ATRP-Makro-Initiator als viskoses Öl, wiederum mit einer sehr hohen Ausbeute von 89%. Die Reinheit des Produktes wurde durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, sowohl mit dem dargestellten ATRP-Makro-Initiator **3**, als auch mit einem "Standard"-Initiator wie 2-Bromisobuttersäureethylester, um Reaktivesterpolymere mittels ATRP zu erhalten. Hierfür wurden sowohl die verwendeten Lösungsmittel (z.B. THF, DMSO, DMF), die Liganden (z.B. PMDETA,  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , BiPy, TMTACTD) als auch die Reaktivester-Monomere (z.B. PFPA, PCIPA, AOA) variiert (Abbildung 6.6).

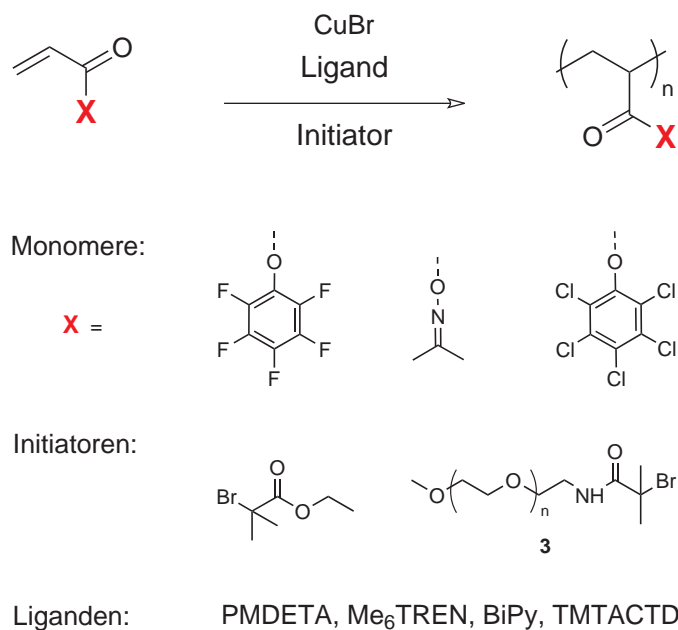
Es konnten trotz der vielfältigen Variationen und einer peniblen Reaktionsführung keine kontrollierten Blockcopolymere durch ATRP erhalten werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang zu der Literatur, in der bis dato keine kontrollierten Polymerisationen mittels ATRP dieser Monomere bekannt sind.

Die ATRP unter Verwendung von ATRP-Makro-Initiator **3** mit NIPAm als Monomer lieferte zwar Blockcopolymere, die aber in keinen engverteilten, monomodalen Polydispersitäten resultierte.

### ATRP Versuche mittels der ARGET-Variante

Zusätzlich zu der konventionellen ATRP wurde eine neue Variante der ATRP verwendet, die "Activators regenerated by electron transfer (ARGET)"- ATRP. Diese ist

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



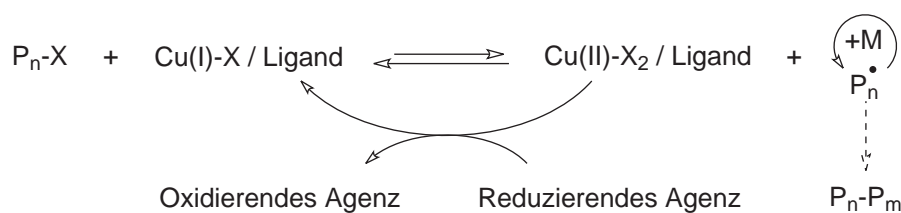
**Abbildung 6.6:** Variationen der durchgeführten Versuche zur ATRP.

tolerant gegenüber Luft und man verwendet die leichter zugänglichen Kupfer(II)-Salze als Katalysatoren.<sup>100</sup> Die Cu(II)-Komplexe werden hierbei langsam und gleichmäßig durch zugesetzte Reduktionsmittel, wie z.B. Ascorbinsäure, zu Cu(I)-Komplexen reduziert, die als Katalysatoren während der Polymerisation wirken. Ein weiterer Vorteil der ARGET ATRP ist die starke Reduzierung der Kupfer-Konzentration in der Polymerisation. So ist es möglich, mit einer Katalysator-Konzentrationen unter 10 ppm, kontrollierte Polymerisationen durchzuführen. Mit dieser Methode konnten u.a. MA, *n*-Butylacrylat, MMA und Styrol erfolgreich polymerisiert werden.<sup>101,102</sup>

Die Polymerisation nach ARGET Bedingungen wurde zunächst gemäß Literaturangaben mit MA durchgeführt.<sup>100</sup> Dazu wurde das Monomer, CuBr<sub>2</sub> als Katalysator, Me<sub>6</sub>TREN als Ligand und 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator in DMF gelöst und dreimal entgast. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure verwendet, welches ebenso in DMF gelöst und entgast wurde. Nach dem Zuspritzen der Reduktionslösung wurde für 1 Stunde bei 60°C gerührt. Anschließend wurde das Polymer in Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Das PMA wurde mit einem Umsatz von 48% erhalten. Die Untersuchung mittels GPC ergab ein Molekulargewicht von 45230 g/mol und eine Polydispersität von 1,4. Diese Ergebnisse stimmen weitestgehend mit den Literaturangaben überein, die bei der Polymerisation von MA von einer etwas schlechteren Polydispersität von 1,52 berichtet.<sup>100</sup>

Die erhaltenen Erkenntnisse wurden im folgenden auf die ARGET Polymerisation

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



Monomer	$M_n$ / g/mol	PDI	Initiator
MA	$4,5 \cdot 10^4$	1,4	2-Bromisobuttersäureethylester
PFFA	$1,9 \cdot 10^5$	5,3	2-Bromisobuttersäureethylester
NIPAm	$1,6 \cdot 10^4$	2,7	2-Bromisobuttersäureethylester
NHSA	$1,4 \cdot 10^3$	5,5	2-Bromisobuttersäureethylester
MA	$4,1 \cdot 10^4$	1,1	PEG-Makro-Initiator (3)
PFFA	$1,9 \cdot 10^5$	5,3	PEG-Makro-Initiator (3)
NIPAm	$1,6 \cdot 10^4$	2,7	PEG-Makro-Initiator (3)
NHSA	$1,6 \cdot 10^3$	3,4	PEG-Makro-Initiator (3)

**Abbildung 6.7:** Verschiedene Experimente zur ARGET ATRP.

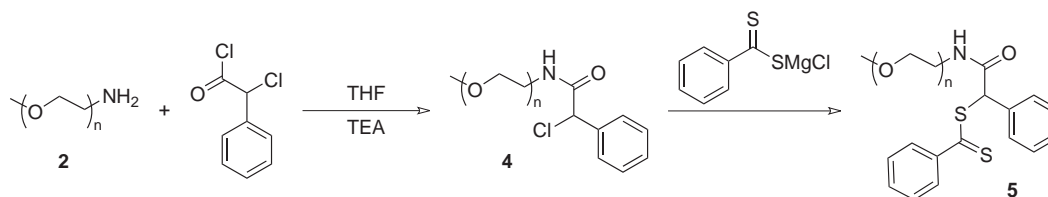
der Reaktivstermonomere übertragen (Abbildung 6.7). Unter Verwendung des Poly(ethylenglycol)-Initiators **3** und der Monomere PFFA, NIPAm oder NHSA konnten allerdings keine monomodalen Blockcopolymere dargestellt werden.

Da es trotz einer vielfältigen Variation der Reaktionsbedingungen und der Monomere nicht möglich war, kontrolliert Reaktivsterpolymere darzustellen, wurde von der ATRP abgesehen und statt dessen versucht, die gewünschten Blockcopolymere durch RAFT Polymerisationen darzustellen. Dazu wurde, ebenfalls auf der Basis von dem zuvor beschriebenen Amino-PEG, fortgefahren.

### RAFT Modellsysteme auf der Basis von Amino-PEG

Für die Synthese von den Modellsystemen auf der Basis von Amino-PEG wurde ein Makro-CTA synthetisiert, dessen Struktur für die Polymerisation von Acrylat-Monomeren geeignet ist (siehe Abbildung 6.8).<sup>103</sup>

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



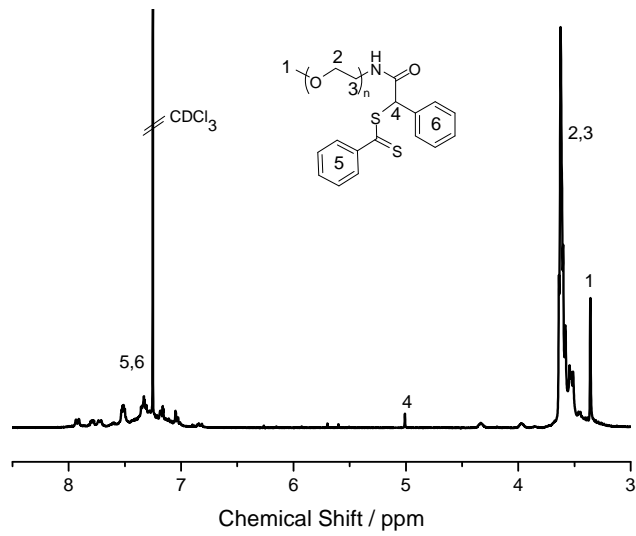
**Abbildung 6.8:** Darstellung des Modell-CTA (5) aus Amino-PEG (2).

Dazu wurde das Amino-PEG und Triethylamin als Hilfsbase in Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt.  $\alpha$ -Chlorphenylacetylchlorid, ebenfalls in Chloroform gelöst, wurde langsam zu der Reaktionsmischung getropft und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit destilliertem Wasser extrahiert und im Vakuum eingeeengt. Das so erhaltene Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Das Zwischenprodukt **4** wurde als ein farbloses viskoses Öl in einer sehr guten Ausbeute von 89% erhalten. Nach der Überprüfung der Reinheit mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie wurde **4** in THF gelöst. Ebenso wurde eine Lösung aus Phenylmagnesiumchlorid mit CS<sub>2</sub> in THF für eine Stunde bei 40°C gerührt. Anschließend wurde die Lösung der CTA-Vorstufe **4** langsam zugetropft und bei 80°C für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und durch Chloroform ersetzt. Die organische Phase wurde mit destilliertem Wasser extrahiert und im Vakuum eingeeengt. Die Fällung erfolgte durch langsames Eintropfen der Reaktionslösung in *n*-Hexan, nach Zentrifugieren und Abfiltrieren wurde das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt den Modell-CTA (**5**) als ein rotes viskoses Öl mit einer guten Ausbeute von 68%. <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie bestätigte die Reinheit des Makro-CTA. Das Spektrum in Abbildung 6.9 zeigt die CTA-Endgruppe als ein breites Multiplet der aromatischen Protonen zwischen 6,99 ppm und 7,97 ppm und das Singulet des Methin-Protons bei 5,01 ppm. Die Methylen-Protonen des PEG erscheinen bei 3,40 ppm bis 3,75 ppm, neben dem Singulet der CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 3,36 ppm.

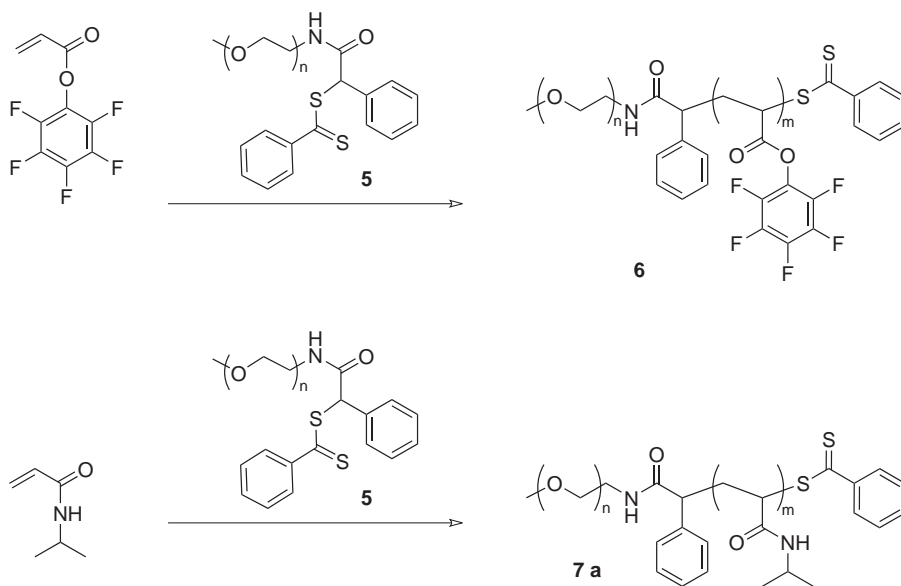
Der erhaltene Makro-CTA wurde im Anschluss für die RAFT Polymerisation von PFFPA bzw. NIPAm eingesetzt (siehe Abbildung 6.10). Dazu wurde das entsprechende Monomer, CTA **5** und AIBN in abs. Dioxan gelöst und dreimal an einer Schlenklinie entgast. Die Lösungen wurden daraufhin 24 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend in kaltem *n*-Hexan (für PFFPA) bzw. Diethylether (für PNIPAm) gefällt. Die erhaltenen Polymere **6** und **7a** wurden im Vakuum getrocknet und mittels GPC und <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie charakterisiert.

PEG-*b*-PFFPA **6** wurde als rosa farbener Feststoff in 41% Ausbeute erhalten. Die rote

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

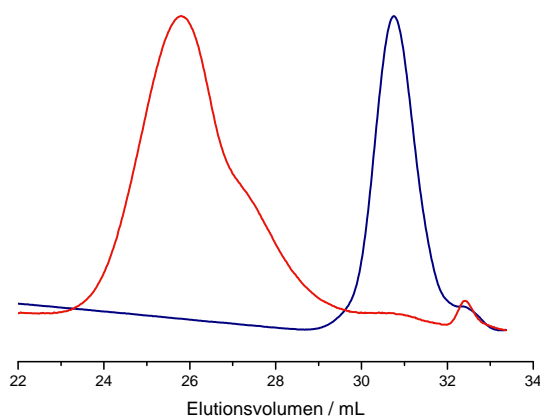


**Abbildung 6.9:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von Modell-CTA (**5**).



**Abbildung 6.10:** Synthese der Blockcopolymeren PEG-*b*-PPFPA (**6**) und PEG-*b*-PNIPAm (**7a**).

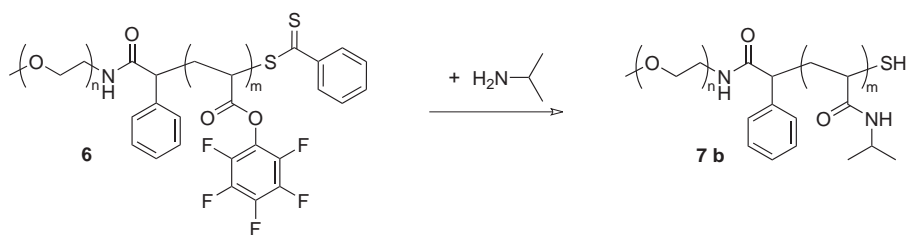
## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.11:** Vergleich der GPC-Elugramme von Amino-PEG **2** (blau) und PEG-*b*-PPFPA **6** (rot) in THF.

GPC-Elutionskurve in Abbildung 6.11 zeigt ein Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 19400 g/mol und einer Polydispersität von 1,45. Das Blockcopolymer **6** wurde mit einer relativ breiten Verteilung erhalten, jedoch ist aus dem GPC-Elugramm ersichtlich, dass das Ausgangspolymer **2** vollständig initiiert wurde, da kein Eduktpolymer zu erkennen ist.

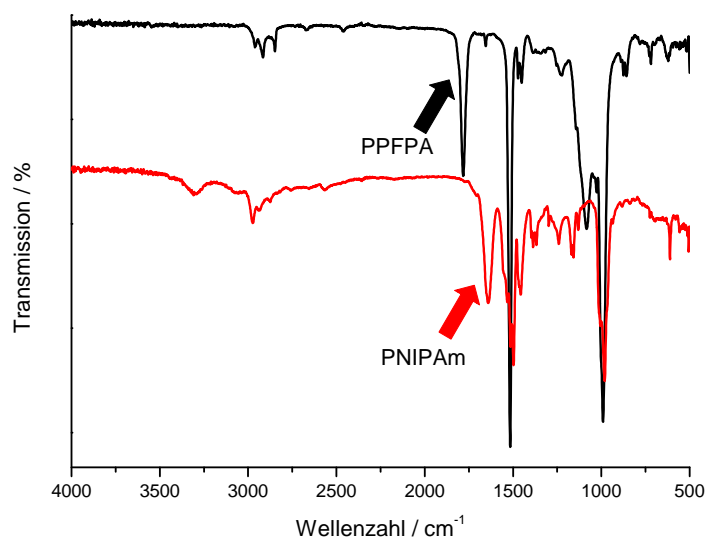
Das erhaltene PEG/Reaktivester-Blockcopolymer **6** wurde im Anschluss durch eine polymeranaloge Umsetzung zu einem stimuli responsiven Polymer umgesetzt (siehe Abbildung 6.12).



**Abbildung 6.12:** Polymeranaloge Umsetzung von PEG-*b*-PPFPA **6** mit Isopropylamin zu PEG-*b*-PNIPAm (**7b**).

Dazu wurde das PEG-*b*-PPFP **6** in THF gelöst und mit Isopropylamin versetzt. Die Lösung wurde bei 50°C für 12 Stunden gerührt und anschließend langsam in *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 92% eines farblosen Feststoffs. Das Vorhandensein des polymeren PNIPAm wur-





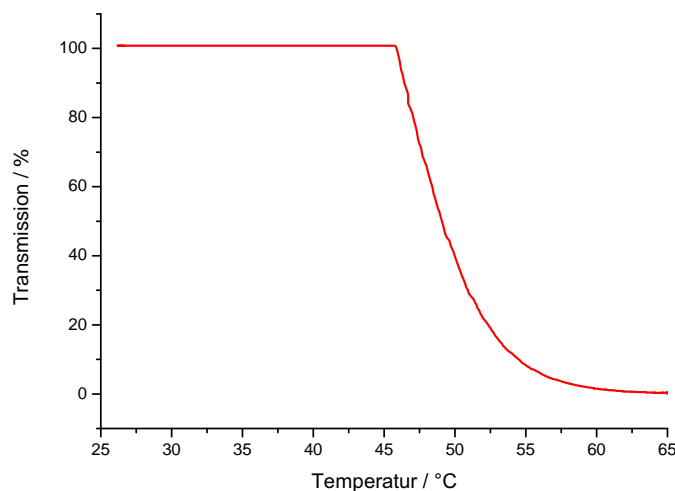
**Abbildung 6.13:** IR-Spektrum des PEG-*b*-PPFPA **6** (schwarz) und des durch polymeranaloge Umsetzung dargestellte PEG-*b*-PNIPAm **7b** (rot).

de durch <sup>1</sup>H NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt. Durch die Auftragung der IR-Spektren vor und nach der polymeranalogen Umsetzung konnte die Vollständigkeit der polymeranalogen Reaktion belegt werden (Abbildung 6.13). Die Reaktivester-Bande des Polymers PEG-*b*-PPFPA **6** (schwarzes Spektrum) bei 1780 cm<sup>-1</sup> verschwindet nach der Reaktion mit dem Amin vollständig und es entsteht die gewünschte Amid-Bande des PEG-*b*-PNIPAm **7b** (rotes Spektrum) bei 1645 cm<sup>-1</sup>.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens des erfolgreich hergestellten, stimuli responsiven Blockcopolymers **7b** erfolgte durch die Aufzeichnung einer Trübungskurve (Abbildung 6.14). Dazu wurde das Polymer in Wasser gelöst und in den Strahl eines Lasers plaziert. Daraufhin wurde die Transmission der Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet.

Dies ergab einen LCST für Polymer **7b** von 46°C. Die Erhöhung des LCST gegenüber dem Literaturwert von 32°C, ist begründet durch den hydrophilen PEG-Anteil des Polymers. Durch die hydrophilere Umgebung des LCST-Blocks findet die Phasenseparation erst bei einer höheren Temperatur statt. Durch die kontrollierte "Grafting from-Polymerisation" von PFPFA, gefolgt von einer polymeranalogen Umsetzung von **6** mit Isopropylamin, war es somit möglich, das gewünschte, stimuli responsive Diblockcopolymer **7b** darzustellen.

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.14:** Trübungskurve einer wässrigen Lösung von PEG-*b*-PNIPAm (**7b**).

Das direkt durch die Polymerisation von NIPAm dargestellte Blockcopolymer PEG-*b*-PNIPAm (**7a**) (Abbildung 6.10) wurde in einer guten Ausbeute von 83% erhalten. Abbildung 6.15 zeigt ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des synthetisierten Blockcopolymer **7a**. Das Methin-Proton des Isopropylamin-Gruppe erscheint bei 3,9 ppm bis 4,1 ppm, die Methylen-Protonen des PEG bei 3,5 ppm bis 3,7 ppm und die Methyl-Endgruppe des PEG bei 3,6 ppm. Neben den Rückgrat-Methylen-Protonen zwischen 1,2 ppm und 2,4 ppm, sind die Methyl-Gruppen des PNIPAm bei 0,9 ppm bis 1,2 ppm sichtbar. Die Untersuchung mittels GPC ergab ein Molekulargewicht von 6500 g/mol und eine Polydispersität von 1,7. Jedoch zeigte das GPC-Elugramm eine bimodale Verteilung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine 100% Blockeffizienz vorlag.

Das erhaltene Blockcopolymer wurde daraufhin auf seine thermo responsiven Eigenschaften untersucht. Um den LCST von Blockcopolymer **7a** zu bestimmen, wurde erneut eine Trübungskurve aufgezeichnet. Dies ergab einen LCST für Polymer **7a** von 34°C. Dieser ist nur leicht erhöht gegenüber der Literatur-LCST von PNIPAm bei 32°C.<sup>72</sup> Bedingt durch die erhaltene bimodale Verteilung liegt daher ein Teil des PNIPAm als Homopolymer vor und zeigt eine LCST nahe des Literatur-Werts.

Da es mittels der Polymerisation von Aktivstermonomeren und einer anschließender polymeranalogen Umsetzung möglich war, stimuli responsive Blockcopolymer darzustellen, wurde die RAFT Polymerisation für die Synthese der gewünschten ABC-Rod-Coil-Blockcopolymer verwendet.

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

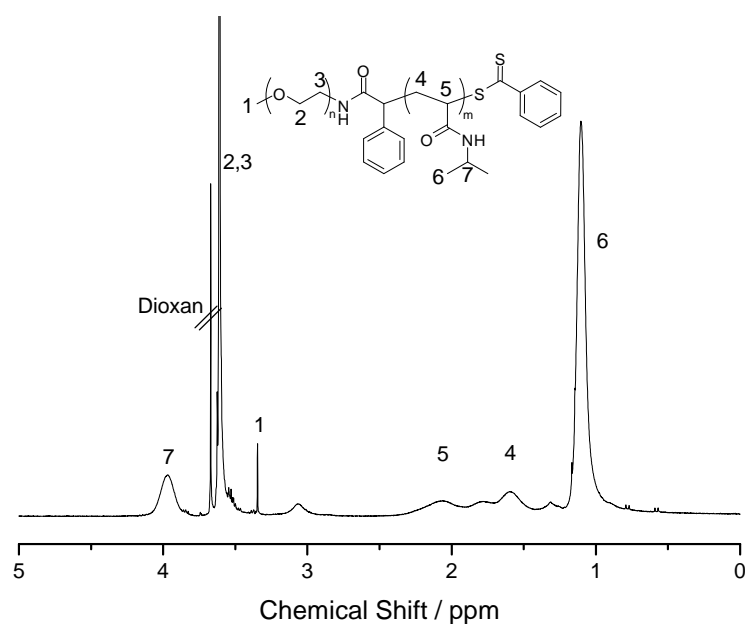
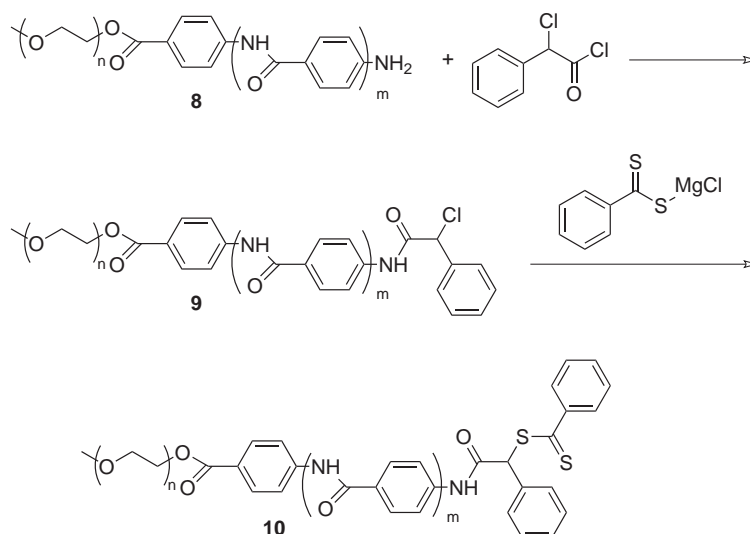


Abbildung 6.15: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von PEG-*b*-PNIPAm (7a) in CDCl<sub>3</sub>.

### 6.3 Anbindung von stimuli responsiven Polymeren an Oligo(*p*-benzamid)e

Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 wurden aus den Amino-endfunktionalisierten PEG-*b*-Oligo(*p*-benzamid)en, analog zur Synthese des PEG-CTA 5, Makro-RAFT-Agenzien synthetisiert. Abbildung 6.16 zeigt die Darstellung des OPBA-CTA (10). Hierbei wurde sowohl die Länge der Poly(ethylenglycol)e (2000 g/mol bzw. 5000 g/mol), als auch die Anzahl der OPBA (3 und 4 Wiederholungseinheiten) variiert. Die entsprechenden OPBA-Blockcopolymeren wurden von dem Arbeitskreis KILBINGER zur Verfügung gestellt.

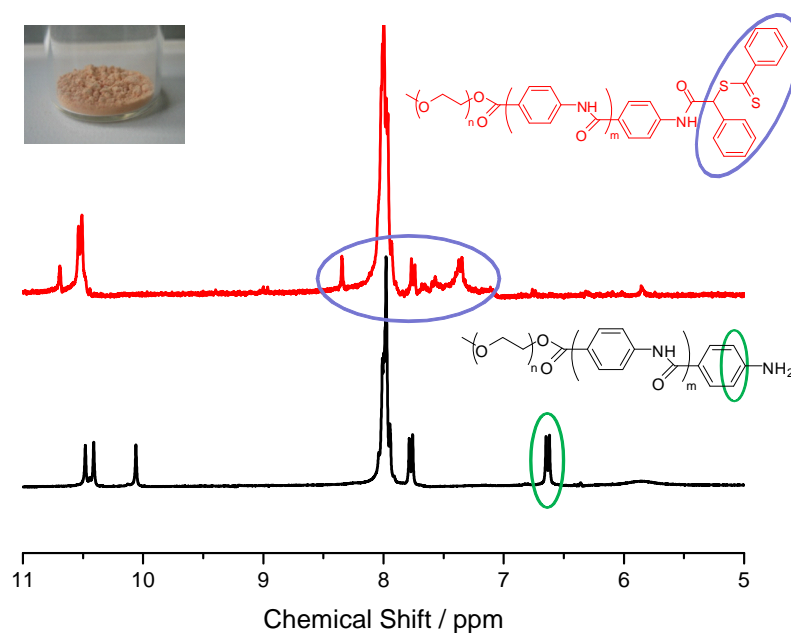
Synthese der Oligo(*p*-benzamid)-CTAs

**Abbildung 6.16:** Darstellung des OPBA-CTA (**10**) aus einem PEG-*b*-Oligo(*p*-benzamid) (**8**).

Das Amin funktionalisierte Ende des OPBA **8** wurde zunächst gemäß Abbildung 6.16 mit einem Säurechlorid zu dem entsprechenden Amid **9** umgesetzt. Das OPBA wurde dazu in Dichlormethan gelöst und unter Zugabe von Triethylamin als Hilfsbase auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam  $\alpha$ -Chlorphenylacetylchlorid zu der Reaktionslösung gegeben und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde durch langsames Eintropfen in Diethylether und anschließender Zentrifugation erhalten. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man ein gelbliches Polymer in 86% Ausbeute.  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigte die Reinheit der gewünschten CTA-Vorstufe.

In der zweiten Reaktionsstufe wurde Phenylmagnesiumchlorid in getrocknetem THF unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und langsam  $\text{CS}_2$  zugetropft, um somit das benötigte Grignard-Reagenz, gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung 6.16, herzustellen. Die entstandene rote Lösung wurde für eine Stunde bei 40°C gerührt. Zu dem roten Grignard-Reagenz wurde daraufhin PEG-*b*-Oligo(*p*-benzamid)-CTA Vorstufe **9**, gelöst in THF, langsam zugegeben. Das Gemisch wurde bei 80°C für 12 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch Chloroform ersetzt. Die organische Phase wurde mit destilliertem Wasser extrahiert und im Vakuum eingengt. Die Aufreinigung erfolgte durch mehrmaliges langsames Eintropfen in kalten Diethylether. Nach dem Zentrifugieren wurde das erhaltene Pro-

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



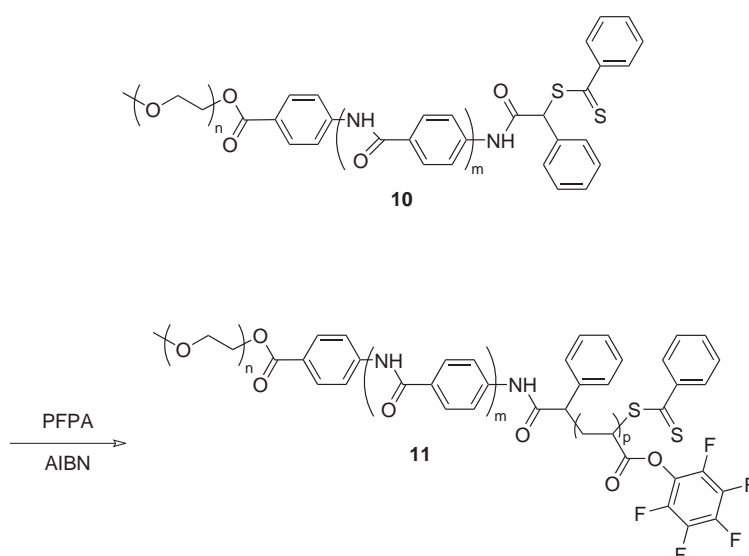
**Abbildung 6.17:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum in DMSO von OPBA **8** (schwarzes Spektrum) und OPBA-CTA **10** (rotes Spektrum).

dukt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält den OPBA-CTA (**10**) als einen rosa farbigen Feststoff in 92% Ausbeute.

Die Anbindung des Dithioesters an das OPBA wurde durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegt (siehe Abbildung 6.17). Sowohl im Spektrum des OPBA **8** (schwarz), als auch im Spektrum des OPBA-CTA **10** (rot) sind - neben den Signalen des PEG-Blocks bei 3,2 ppm bis 4,4 ppm (nicht abgebildet) - auch die Protonen der NH-Gruppen im tiefen Feld, bei 10,4 ppm bis 10,8 ppm, zu sehen. Ein deutliches Signal des OPBA ist das Duplet der endständigen aromatischen Protonen in Nachbarschaft zu der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei 6,6 ppm. Nach der Umsetzung verschwindet dieses aromatische Signal, was die Vollständigkeit der Reaktion im Rahmen der NMR-Genauigkeit belegt. Durch das Vorhandensein der neu eingeführten CTA-Endgruppe erscheint ein Multiplet an aromatischen Signalen in einem Bereich von 7,1 ppm bis 8,5 ppm. Die Anwesenheit der schwefelhaltigen Endgruppe wurde darüber hinaus durch Elementaranalyse bestätigt. Ein weiterer Hinweis auf die CTA-Endgruppe liefert die rötliche Färbung des Polymers (Abbildung 6.17).

### 6.3.1 “Grafting from“ Polymerisation von PFPA auf ein OPBA-CTA

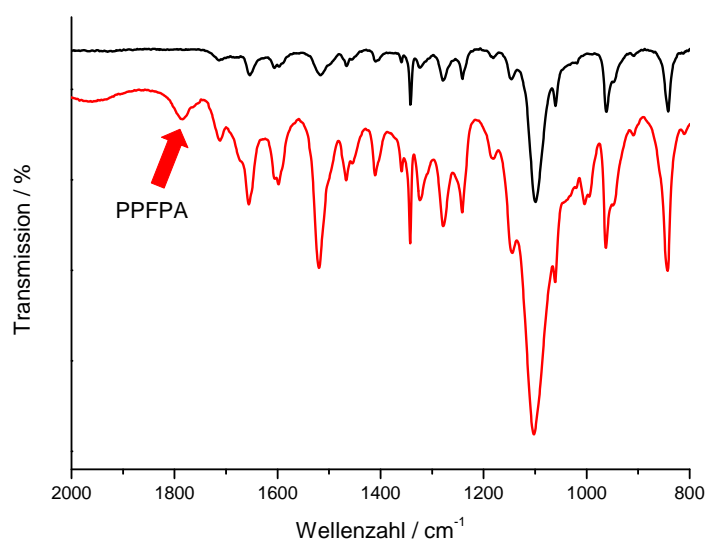
Der synthetisierte OPBA-CTA **10** wurde daraufhin für die RAFT-Polymerisation des Reaktivester-Monomers PFPA verwendet. Da die Aggregation der OPBAs bei niedrigen Wiederholungseinheiten noch relativ schwach ist, konnten die Polymerisationen in THF durchgeführt werden. Verwendet man OPBA mit mehr als 5 Wiederholungseinheiten, sind weitere Reaktionen nur noch in stark polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. in DMF oder auch DMSO, möglich. Allerdings kann PFPA nicht gemäß dem RAFT Prozess in DMF oder DMSO polymerisiert werden, so dass eine Funktionalisierung mit PFPA nur mit niedermolekularen OPBAs durchführbar ist.



**Abbildung 6.18:** Blockcopolymerisation von OPBA-CTA **10** mit PFPA zu PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA **11**.

Für die RAFT Polymerisation wurden OPBA-CTAs mit unterschiedlichen PEG-Molekulargewichten und verschiedenen OPBA Wiederholungseinheiten verwendet (siehe Tabelle 6.1). Die CTAs wurden mit 100 Äquivalenten PFPA und 1/10 Äquivalenten AIBN in destilliertem THF gelöst und an einer Schlenklinie mehrmals entgast. Nach 24 Stunden Rühren des Reaktionsansatzes bei 80°C wurden die Polymerlösungen langsam in Diethylether getropft und die Blockcopolymere so ausgefällt. Nach Zentrifugieren und Trocknen im Hochvakuum wurden leicht orange farbene Polymere erhalten. Die Charakterisierung der hergestellten Polymere erfolgte sowohl mittels NMR- und IR-Spektroskopie als auch mittels der Größenausschlusschromatographie

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



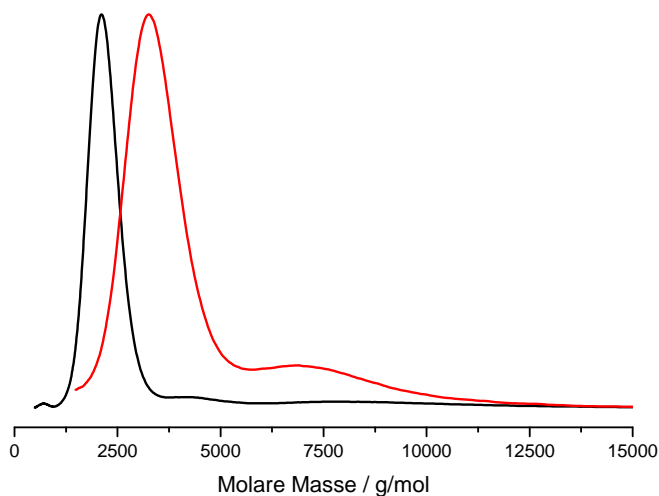
**Abbildung 6.19:** IR-Spektrum von PEG-*b*-OPBA **8** (schwarz) und PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA **II** (rot).

(GPC). Die Signale der Reaktivester-Rückgrat-Protonen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum sind teilweise durch die PEG-Signale überlagert und können somit nicht zur eindeutigen Analyse der erhaltenen Polymere herangezogen werden.

In Abbildung 6.19 ist das IR-Spektrum von einem PEG(2000)-*b*-OPBA<sub>4</sub>-*b*-PPFPA Blockcopolymer dargestellt. Die Bande des Reaktivester-Polymers ist durch die stark elektronenziehende Pentafluorphenol Gruppe zu einer höheren Wellenzahl verschoben. Sie erscheint bei 1785 cm<sup>-1</sup>, neben der Ester-Bande des OPBA bei 1712 cm<sup>-1</sup> und der Amid-Bande bei 1656 cm<sup>-1</sup>. Bei einer niedrigeren Frequenz ist die breite Bande der Ether-Gruppen im PEG gut zu erkennen (1102 cm<sup>-1</sup>). Das bedeutet, alle wesentlichen funktionellen Gruppen des Triblockcopolymers konnten mittels IR-Spektroskopie belegt werden, so dass von dem Vorliegen der gewünschten Verbindung ausgegangen werden kann.

Die durchgeführte Charakterisierung der erhaltenen Triblockcopolymere mittels Größenausschlusschromatographie bestätigte das Vorliegen der gewünschten Verbindungen. Allerdings zeigte sich hierbei auch, dass keine hohen Molekulargewichtszuwächse erreicht werden konnten. Die Molekulargewichtszunahme der Polymere lag in einem Bereich von ca. 400 g/mol bis ca. 2500 g/mol. Die korrespondierenden Polydispersitäten der Polymere lagen ausnahmslos in dem Bereich von ca. 1,2 bis 1,6, d.h. die erreichten Polydispersitäten sind sehr niedrig. Das GPC-Eluogramm in Ab-

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.20:** GPC-Elugramm in DMF von PEG(2000)-*b*-OPBA<sub>3</sub> **8** (schwarz) und PEG(2000)-*b*-OPBA<sub>3</sub>-*b*-PPFPA **11** (rot).

Abbildung 6.20 zeigt exemplarisch den Vergleich eines PEG(2000)-*b*-OPBA<sub>3</sub> (schwarzes Elugramm) mit einem PEG(2000)-*b*-OPBA<sub>3</sub>-*b*-PPFPA (rotes Elugramm). Das Molekulargewicht steigt von 2480 g/mol auf 3280 g/mol an und zusätzlich entsteht ein breiter Peak bei höheren Molekulargewichten. Der Vergleich der Elugramme zeigt, dass kein Ausgangspolymer mehr vorhanden ist, d.h. alle Makro-CTAs wurden initiiert – es liegt eine nahezu 100%ige Blockeffizienz vor.

Dieses Aussehen ist charakteristisch für alle in Tabelle 6.1 aufgeführten Polymere. Der zu höheren Molekulargewichten verschobene breite Peak ist vermutlich auf eine Aggregation der hergestellten Blockcopolymere zurückzuführen. Diese Aggregate sind möglicherweise auch die Ursache der recht geringen Molekulargewichtszuwächse. Befindet sich das wachsende Kettenende während der RAFT-Polymerisation an einem in Aggregaten vorliegenden OPBA, kann aus sterischen Gründen die Polymerisation des voluminösen PFFPA behindert sein, so dass eine niedrige, aber kontrollierte Polymerisationsgeschwindigkeit resultiert. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Polymerisationen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mittels der hier aufgeführten Syntheseroute möglich war, die gewünschten Triblockcopolymere **11** mittels einer "Grafting from" Polymerisation von PFFPA aus einem PEG-*b*-OPBA-Makro-CTA darzustellen. Die Polydispersitäten der hergestellten Triblockcopolymere sind ausnahmslos sehr



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

**Tabelle 6.1:** RAFT-Polymerisation von OPBA-CTA **10** mit PFFPA zu Blockcopolymer PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA **11**.

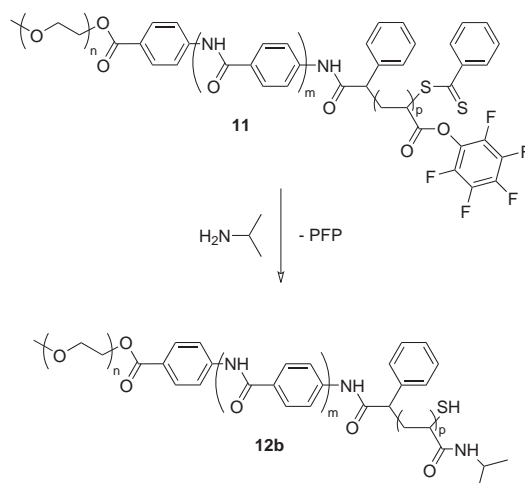
PEG / g/mol	OPBA Wdh.einh.	M <sub>n</sub> / g/mol (PEG- <i>b</i> -OPBA)	PDI	M <sub>n</sub> / g/mol (PEG- <i>b</i> -OPBA- <i>b</i> -PPFPA)	PDI	Ums. / %
2000	3	2480	1,1	2840	1,4	8
2000	3	2480	1,1	3280	1,1	9
2000	4	2610	1,4	3100	1,6	11
2000	4	2610	1,4	4020	1,2	23
2000	4	2610	1,4	4300	1,3	16
2000	4	2610	1,4	4520	1,2	12
2000	4	2610	1,4	4570	1,2	9
5000	4	5600	1,2	7140	1,2	32

gering und die Blockeffizienzen nahezu bei 100% - dies belegt den kontrollierten Charakter der hier eingesetzten RAFT-Polymerisation.

### **Polymeranaloge Umsetzung von PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA**

Die reaktiven Gruppen im Blockcopolymer **11** sollten daraufhin durch polymeranaloge nukleophile Substitutionen zu stimuli responsiven Einheiten umgewandelt werden (siehe Abbildung 6.21). Das jeweilige reaktive Blockcopolymer wurde dazu in THF gelöst und mit einem Überschuss (relativ zu den reaktiven Einheiten) an Isopropylamin als Nukleophil versetzt. Die Lösung wurde bei 50°C für 24 Stunden gerührt und anschließend langsam in kalten Diethylether getropft. Nach dem Zentrifugieren und Trocknen des Polymers erhielt man einen farblosen Feststoff.

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



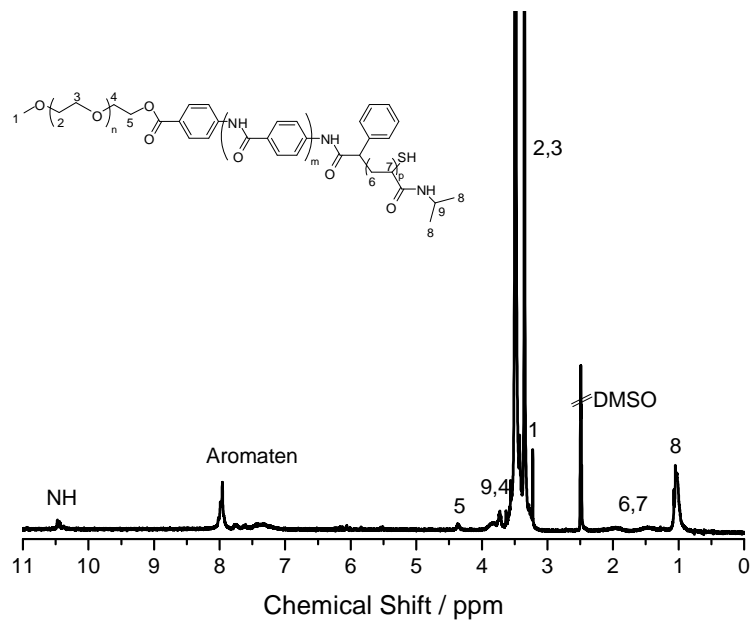
**Abbildung 6.21:** Polymeranaloge Umsetzung des PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA (**11**) mit Isopropylamin zu PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm (**12b**).

Die erhaltenen Polymere wurden sowohl durch NMR- und IR-Spektroskopie, als auch hinsichtlich ihrer thermo responsiven Eigenschaften untersucht. Die IR- und  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektren zeigten den vollständigen Umsatz der Reaktivester-Polymere mit Isopropylamin zu dem gewünschten Produkt.  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegt das Vorhandensein des PNIPAm-Polymers mit den Signalen der Methyl-Protonen bei 1,05 ppm, des Polymer-Rückgrats bei 1,29 ppm bis 2,12 ppm und des Methin-Protons bei 3,83 ppm. Die Peaks des PEGs erscheinen als Multiplet zwischen 3,22 ppm bis 4,37 ppm und die aromatischen Protonen der OPBA sind zwischen 7,51 ppm und 8,13 ppm sichtbar.

Die erhaltenen Blockcopolymere wurden daraufhin auf ihre thermo responsiven Eigenschaften untersucht. Um die LCST der Blockcopolymere **12b** zu bestimmen, wurden zum einen Trübungskurven aufgezeichnet, zum anderen wurden wässrige Lösungen der hergestellten Polymere mittels DSC analysiert. Für die Trübungsmessungen wurden homogene wässrige Polymerlösungen in den Strahl eines Lasers platziert. Daraufhin wurde die Transmission der Polymerlösung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Die Analysen der wässrigen Lösungen sowohl durch "Differential Scanning Calorimetry" (DSC), als auch durch Trübungsmessungen, ergaben keine Hinweise auf einen Phasenübergang.

Die gewünschten Zielverbindungen konnten mittels der in dieser Arbeit entwickelten Synthesestrategie erstmalig synthetisiert und charakterisiert werden, sie wiesen jedoch nicht die gewünschten stimuli responsiven Eigenschaften auf. Eine Ursache

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



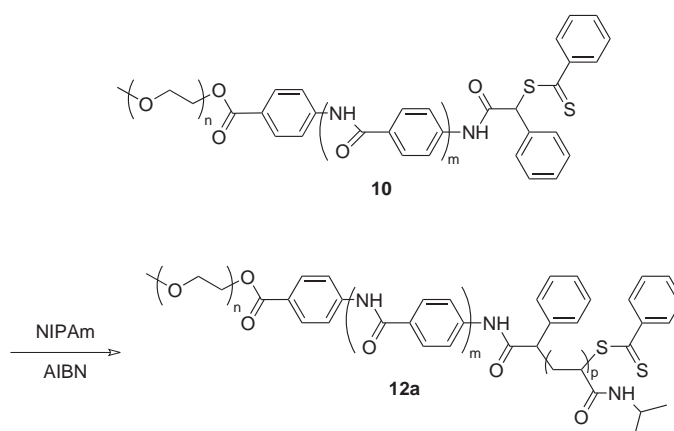
**Abbildung 6.22:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in DMSO von einem durch polymeranaloge Umsetzung dargestelltem PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm (12b).

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

hierfür könnte zum einen die zu starke Aggregationstendenz der synthetisierten Rod-Coil Systeme sein, zum anderen könnten die hergestellten PNIPAM-Blöcke auch einen zu niedrigen Polymerisationsgrad aufweisen, so dass die thermischen Eigenschaften der Triblockpolymere einzig durch die Aramidblöcke dominiert werden.

Da die unterschiedlichen PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAM Blockcopolymere keine detektierbaren stimuli responsiven Eigenschaften aufwiesen, wurde der hier synthetisierte OPBA-CTA zusätzlich dazu verwendet, direkt NIPAM zu auf den Makro-CTA "aufzupolymerisieren" (siehe Abbildung 6.23), um somit thermo responsive Rod-Coil Systeme zu erhalten.

### 6.3.2 “Grafting from“ Polymerisation von NIPAm auf ein OPBA-CTA



**Abbildung 6.23:** Blockcopolymerisation von OPBA-CTA **10** mit NIPAm zu PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm **12a**

Für die Synthese der Zielverbindungen wurden ebenfalls die zuvor beschriebenen OPBA-CTAs **10** mit verschiedenen PEG-Molekulargewichten und unterschiedlichen OPBA Wiederholungseinheiten verwendet. Die CTAs wurden mit 100 Äquivalenten NIPAm und 1/10 Äquivalenten AIBN in destilliertem THF gelöst und an einer Schlenklinie mehrmals entgast. Nach 24 Stunden Rühren bei 80°C wurden die Polymerlösungen langsam in Diethylether getropft und so die Blockcopolymere ausgefällt. Nach Zentrifugieren, Filtration und Trocknen im Hochvakuum konnten leicht orange farbene Polymere erhalten werden. Die RAFT Polymerisation mit NIPAm wurde ebenfalls erfolgreich in DMF durchgeführt, so dass es unter Verwendung dieses Monomers möglich sein könnte, auch OPBA-Blöcke mit höheren Wiederholungseinheiten einzusetzen. Um das Vorliegen der gewünschten Verbindungen zu bestätigen, wurden die erhaltenen Triblockcopolymere sowohl durch GPC als auch mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie analysiert. Auf eine Charakterisierung mit IR-Spektroskopie wurde verzichtet, da sich die Amid-Bande der OPBA-Einheit mit der Amid-Bande des PNIPAm überschneidet und somit keine strukturellen Aussagen getroffen werden können.

Das Vorliegen der PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm Blockcopolymere konnte mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Als Beispiel ist hier ein Triblockcopolymer, basierend auf 4 Wiederholungseinheiten OPBA und einem PEG mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol dargestellt (Abbildung 6.24). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt die

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

Amid-Protonen bei 10,3 ppm bis 10,7 ppm und die aromatischen Protonen in einem Bereich zwischen 6,9 ppm und 8,4 ppm, wobei die aromatischen Protonen des OPBA gesondert als relativ scharfer Peak bei 7,9 ppm detektiert werden können. Das schwache Signal bei 4,4 ppm kann dem H<sup>5</sup> des PEG zugeordnet werden, während die restlichen Protonen des PEG bei 3,6 ppm bis 3,2 ppm sichtbar sind. Die Protonen des PNIPAm erscheinen, wie zu erwarten, als Singulet bei 3,8 ppm (H<sup>9</sup>) und 1,0 ppm (H<sup>8</sup>) und die Rückgrat-Protonen als Multiplet zwischen 1,2 ppm bis 2,2 ppm.

Die GPC-Eluogramme für die Blockcopolymeren **12a** ergaben Molekulargewichtszunahmen in einem Bereich von ca. 1300 g/mol bis ca. 4500 g/mol, die korrespondierenden Polydispersitäten liegen bei 1,1 bis 1,9. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die "Grafting from" Polymerisation von NIPAm auf PEG-*b*-OPBA-CTAs höhere Molekulargewichte, bei gleichzeitig recht niedrigen Polydispersitäten, erhalten werden konnten. Die erzielten Molekulargewichte sind ausnahmslos höher, als bei den zuvor beschriebenen PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA Polymeren.

Wie zuvor schon bei der Analyse der PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA Polymere **11** festgestellt, zeigen auch hier aller synthetisierten PNIPAm-Blockcopolymeren in der GPC zusätzlich einen breiten Peak bei sehr hohen Molekulargewichten. Auch in diesem Fall kann der Peak vermutlich auf eine Aggregation der Rod-Coil Triblockcopolymeren zurückzuführen sein.

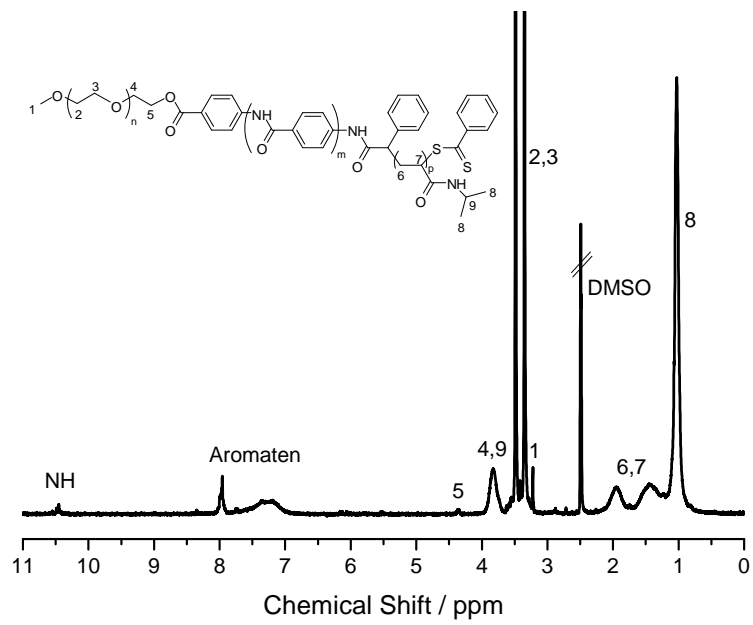
Die Ergebnisse der unterschiedlichen durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

**Tabelle 6.2:** RAFT-Polymerisation von OPBA-CTA **10** mit NIPAm zu Blockcopolymer PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm **12a**.

PEG / g/mol	OPBA Wdh.einh.	M <sub>n</sub> / g/mol (PEG- <i>b</i> -OPBA)	PDI	M <sub>n</sub> / g/mol (PEG- <i>b</i> -OPBA- <i>b</i> -PNIPAm)	PDI	Ums. / %
2000	3	2480	1,1	3350	1,2	15
2000	3	2480	1,1	3430	1,2	12
2000	4	2610	1,4	4270	1,7	58
2000	4	2610	1,4	4560	1,5	53
2000	4	2610	1,4	5215	1,9	26
5000	4	5600	1,2	8500	1,8	40
5000	4	5600	1,2	9080	1,1	26

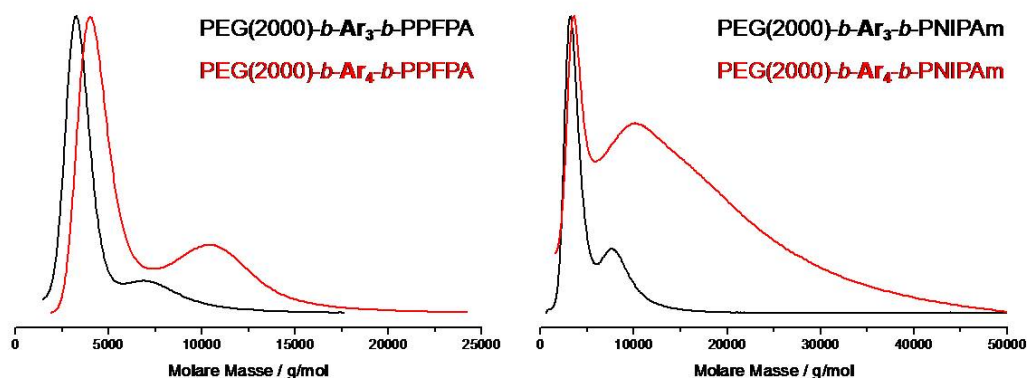
Um festzustellen, ob die hergestellten PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm Blockcopolymeren

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.24:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in DMSO von PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm (12a).

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en



**Abbildung 6.25:** GPC-Elugramme in DMF von den Blockcopolymeren PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA und PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm mit steigendem OPBA-Anteil.

thermo responsive Eigenschaften aufweisen, wurden wiederum Trübungsmessungen und DSC-Untersuchungen durchgeführt. Für die Trübungsmessungen wurden homogene Polymerlösungen in Wasser hergestellt und in den Strahl eines Lasers platziert. Daraufhin wurde die Transmission der Polymerlösung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Dabei konnten keine Trübungen der Polymerlösungen und somit keine LCSTs detektiert werden.

Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.3.1 zeigen auch die hier dargestellten Triblockcopolymere, trotz einer Vergrößerung des PNIPAm-Blocks, kein LCST-Verhalten. Die Ursache hierfür ist vermutlich wiederum die starke Aggregation der hergestellten Rod-Coil-Triblockcopolymere, die die thermo responsiven Eigenschaften der PNIPAm-Blöcke, und somit eine LCST, unterbinden. Das starke Aggregationsverhalten der hergestellten Polymere zeigt sich deutlich bei einem Vergleich der GPC-Elugramme. In Abbildung 6.25 sind GPC-Elugramme von den Blockcopolymeren PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA und PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm mit steigendem OPBA-Anteil dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei einer Vergrößerung der OPBA-Blöcke von 3 auf 4 die Aggregationstendenz der Polymere stark zunimmt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die PNIPAm-haltigen Polymere eine höhere Aggregationstendenz aufweisen, als die PPFPA-haltigen Polymere. Diese Darstellung belegt die Annahme, dass durch eine Aggregation der OPBAs die Polymerisation der Acrylatmonomere behindert wird. Befindet sich das wachsende Kettenende während der RAFT-Polymerisation an einem in Aggregaten vorliegenden OPBA, wird aus steri-



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

schen Gründen die Polymerisation der voluminösen Monomere (PFPA und NIPAm) eingeschränkt.

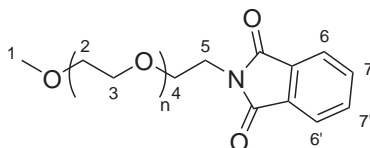
Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals Rod-Coil-Triblockcopolymeren mit einem kettensteifen OPBA-Block und flexiblen Blöcken aus PEG und PPFPA bzw. PNIPAm dargestellt und charakterisiert werden. Der hergestellte makromolekulare CTA besitzt die Grundstruktur eines Literatur bekannten CTAs,<sup>103</sup> der in der Lage ist, Acrylatbasierte Monomere wie z.B. *N,N*-Dimethylacrylamid und Methylacrylat, unter kontrollierten Bedingungen zu polymerisieren.<sup>103</sup> Die erhaltenen niedrigen Polydispersitäten und die Blockeffizienz der "Grafting from" Polymerisationen von PPFPA bzw. NIPAm belegen, dass die Polymerisationen, trotz recht niedriger Umsätze, unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden konnten. Die hergestellten Rod-Coil-Triblockcopolymeren weisen eine erstaunlich hohe Aggregationstendenz auf, die durch eine Untersuchung mittels GPC bestätigt wurde. Dabei zeigte sich darüber hinaus, dass durch eine Verlängerung des OPBA-Blockes die Aggregationsneigung der Polymeren stark zunimmt.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die nachträgliche Funktionalisierung eines Polymeren zu einem Makro-CTA, zur Synthese eines Reaktivester-Blockcopolymeren führen kann.

Durch die Verwendung der RAFT Polymerisation sind aber noch weitere Methoden zur Kombination verschiedener Polymerblöcke möglich.

## 6.4 Experimenteller Teil

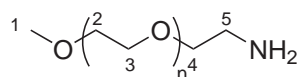
### Phthalimido-Poly(ethylenglycol) (Phthalimido-PEG) (1)



16,6 g (30,1 mmol) PEG-monomethylether (550 g/mol), 6,7 g (45,3 mmol) Phthalimid und 11,8 g (45,3 mmol) Triphenylphosphin werden in 45 mL THF vorgelegt und eine Lösung aus 9,0 mL (45,3 mmol) DIAD in 18 mL THF wird innerhalb von 20 Minuten langsam zugetropft. Anschließend wird die leicht gelbe Lösung für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt in destilliertem Wasser für 30 Minuten gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert und anschließend abdestilliert. Zum Trocknen des Phthalimido-PEG wurde das Produkt erneut in Wasser gelöst und nach der Zugabe von Toluol azeotrop destilliert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 18,4 g (90%) eines farblosen viskosen Öls.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.79-7.87 (m, 2H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ), 7.66-7.74 (m, 2H,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{7'}$ ), 3.87 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 3.46-3.81 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 3.55 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ).

### Amino-Poly(ethylenglycol) (Amino-PEG) (2)



18,4 g (27,2 mmol) Phthalimido-PEG (569 g/mol) wird in 150 mL Ethanol gelöst, eine Lösung aus 13,6 g (271,6 mmol) Hydrazinhydrat in 4 mL destilliertem Wasser wird zugespritzt und die Reaktionslösung wird für 5 Stunden bei 85°C und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird unter Eiskühlung mit konzentrierter HCl auf pH=3 eingestellt, der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und das Ethanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit einer wässrigen NaOH-Lösung auf

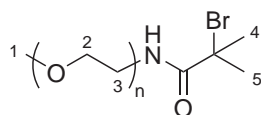
## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

pH=9 gebracht und die Lösung dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ölige Amino-PEG wird in destilliertem Wasser aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird abdestilliert und nach der Zugabe von Toluol azeotrop destilliert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 14,2 g (95%) eines farblosen viskosen Öls.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 4.40 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.47-3.88 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.47-3.54 (m, 2H, H<sup>4</sup>), 3.35 (s, 3H, H<sup>1</sup>), 2.93-3.08 (m, 2H, H<sup>5</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1099 (C-O-C).

### Poly(ethylenglycol)-Initiator (3)

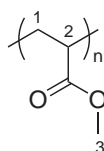


1,0 g (1,9 mmol) Amino-PEG und 2,5 mL (18,1 mmol) Triethylamin werden in 30 mL THF gelöst. 2,3 mL (18,1 mmol) Bromisobuttersäurebromid werden unter Eiskühlung langsam zugespritzt und bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Nachdem das THF unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird das Produkt in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird mit destilliertem Wasser extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1,2 g (89%) eines viskosen Öls.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm)= 3.25-3.74 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.22 (s, 3H, H<sup>1</sup>), 1.84 (s, 6H, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1110 (C-O-C).

### Poly(methylacrylat) (PMA) durch ARGET ATRP



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

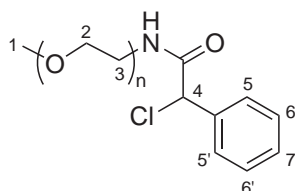
2,4 mg (11  $\mu$ mol) CuBr<sub>2</sub>, 3,6 mL (40 mmol) MA, 14,7  $\mu$ L (0,1 mmol) 2-Bromisobuttersäureethylester und 26,4 mg (0,1 mmol) Me<sub>6</sub>TREN werden in 3 mL DMF gelöst und dreimal entgast. Aus 88,5 mg (0,5 mmol) Ascorbinsäure gelöst in 5 mL DMF wird eine Stammlösung hergestellt und ebenfalls dreimal entgast. 0,5 mL dieser Stammlösung werden zu der Reaktionslösung gegeben und für eine Stunde bei 60°C gerührt. Das Polymer wird durch langsames Fällern in Methanol erhalten. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man ein farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 48%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 3.61 (s, 3H, H<sup>3</sup>), 2.30 (br, 1H, H<sup>2</sup>), 1.55-1.93 (m, 2H, H<sup>1</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1730 (COOR).

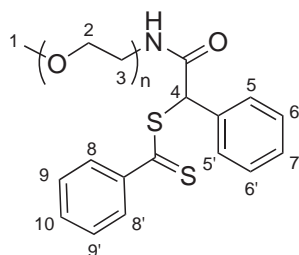
GPC (THF): M<sub>n</sub>= 45230 g/mol, PDI = 1.43.

### PEG-CTA Vorstufe (4)



2,0 g (3,6 mmol) Amino-PEG und 0,5 mL (3,6 mmol) Triethylamin werden in 12 mL Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt. 1,8 g (8,5 mmol)  $\alpha$ -Chlorphenylacetylchlorid (90%ig) wird in 11 mL Chloroform gelöst, langsam zu der Reaktionsmischung getropft und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mehrmals mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert, bis der pH=9 erreicht ist. Anschließend wird die organische Phase mit destilliertem Wasser extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,3 g (89%) eines farblosen viskosen Öls.

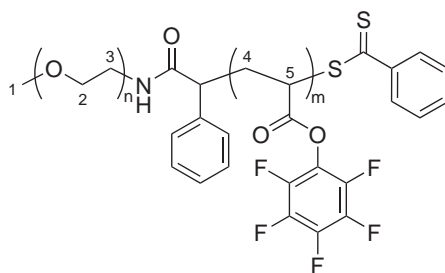
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm)= 7.25-7.55 (m, 5H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>, H<sup>7</sup>), 5.74, 5.59 (2s, 1H, H<sup>4</sup>), 3.32-3.54 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.22 (s, 3H, H<sup>1</sup>).

**PEG-CTA (5)**

4,4 mL (8,8 mmol) Phenylmagnesiumchlorid wird in 5 mL getrocknetem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und es werden langsam 0,5 mL (8,8 mmol) CS<sub>2</sub> zuge-  
 tropft. Die entstandene rote Lösung wird für eine Stunde bei 40°C gerührt. 2,7 g  
 (3,7 mmol) der PEG-CTA Vorstufe (4) wird in 5 mL getrocknetem THF gelöst und  
 langsam zur Reaktionslösung gespritzt. Das Gemisch wird bei 80°C für 12 Stunden  
 gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert und durch  
 10 mL Chloroform ersetzt. Die organische Phase wird mit destilliertem Wasser extra-  
 hiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Die Aufreinigung  
 erfolgt durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan. Nach dem Zentrifugieren wird das  
 erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,1 g (68%) eines roten  
 viskosen Öls.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.99-7.97 (m, 10H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>,  
 H<sup>9</sup>, H<sup>9'</sup>, H<sup>10</sup>), 5.01 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 3.40-3.75 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.36 (s, 3H, H<sup>1</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1652 (CONH), 1102 (C-O-C).

**PEG-*b*-PPFPA (6)**

1,45 g (6,1 mmol) PFFPA, 53,0 mg (61 μmol) PEG-CTA und 1,0 mg (6,1 μmol) AIBN wer-  
 den in einem Schlenkkolben in 5 mL destilliertem Dioxan gelöst. Der Kolben wird

## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

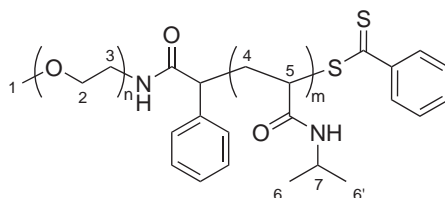
dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Polymer-Lösung langsam in kaltes *n*-Hexan getropft und so ausgefällt. Anschließend wird das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 611 mg eines rosa Feststoffs (41%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.56-3.66 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.37 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ), 2.67-3.21 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ), 1.15-2.66 (m, 2H,  $\text{H}^4$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1782 (COOR), 1083 (C-O-C).

**GPC** (THF):  $M_n = 19400$  g/mol, PDI = 1.45.

### Polymeranaloge Umsetzung zu PEG-*b*-PNIPAm (7b)

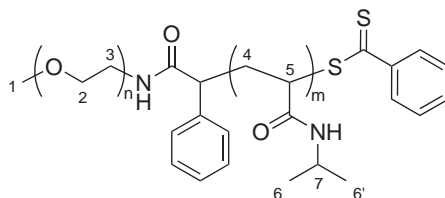


300 mg (47  $\mu\text{mol}$ ) PEG-*b*-PPFP werden in 3 mL THF gelöst und mit 60 mg (1,0 mmol) Isopropylamin versetzt. Die Lösung wird bei 50°C für 12 Stunden gerührt und anschließend langsam in *n*-Hexan ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 276 mg eines farblosen Feststoffs (92%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.80-4.16 (br, 1H,  $\text{H}^7$ ), 3.56-3.67 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.36 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ), 1.43-2.48 (m, 3H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ), 0.45-1.20 (br, 6H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1641 (CONH), 1085 (C-O-C).

### PEG-*b*-PNIPAm (7a)



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

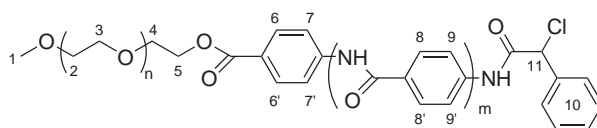
663 mg (5,9 mmol) NIPAm, 300 mg (0,131 mmol) PEG-CTA und 4,6 mg (28  $\mu$ mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 5 mL destilliertem Dioxan gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Polymer-Lösung langsam in kalten Diethylether getropft und so ausgefällt. Anschließend wird das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 800 mg eines rosa Feststoffs (83%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.86-4.10 (br, 1H,  $\text{H}^7$ ), 3.48-3.65 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.35 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ), 1.21-2.37 (m, 3H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ), 0.88-1.21 (br, 6H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1644 (CONH), 1076 (C-O-C).

**GPC (THF):**  $M_n = 6500$  g/mol, PDI = 1.69.

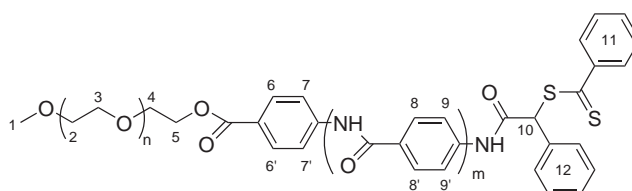
### PEG-*b*-Oligo(*p*-benzamid)-CTA Vorstufe (9)



2,6 g (1,0 mmol) Oligo(*p*-benzamid) und 0,2 mL (1,0 mmol) Triethylamin werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird 0,5 g  $\alpha$ -Chlorphenylacetylchlorid (2,5 mmol, 90%ig) langsam zu der Reaktionsmischung getropft und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wird durch langsames Eintropfen in Diethylether und anschließender Zentrifugation erhalten. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,4 g (86%) eines gelblichen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm)= 10.39-10.64 (m, NH), 7.30-8.41 (m, 13H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{6'}$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{7'}$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{8'}$ ,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{9'}$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 5.91 (s, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 4.37 (s, 2H,  $\text{H}^5$ ), 3.71 (s, 2H,  $\text{H}^4$ ), 3.24-3.65 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ), 3.22 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ).

### Oligo(*p*-benzamid)-CTA (10)



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

1,3 mL (2,1 mmol) Phenylmagnesiumchlorid wird in 5 mL getrocknetem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und es werden langsam 0,2 mL (2,5 mmol) CS<sub>2</sub> zuge-  
tropft. Die entstandene rote Lösung wird für eine Stunde bei 40°C gerührt. 2,3 g  
(0,8 mmol) der PEG-*b*-Oligo(*p*-benzamid)-CTA Vorstufe (9) wird in 20 mL THF ge-  
löst und langsam zur Reaktionslösung gespritzt. Das Gemisch wird bei 80°C für  
12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert  
und durch 50 mL Chloroform ersetzt. Die organische Phase wird mit destilliertem  
Wasser extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Die  
Aufreinigung erfolgt durch langsames Eintropfen in Diethylether. Nach dem Zentri-  
fugieren wird das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,2 g  
(92%) eines rosa farbenen Feststoffs.

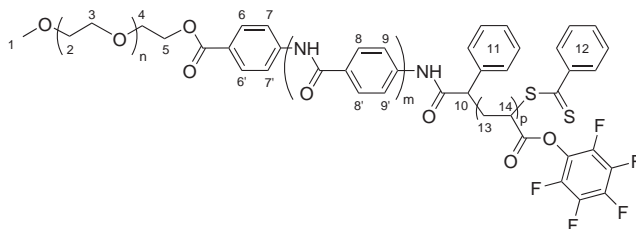
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.40-10.80 (m, NH), 7.05-8.46 (m, 18H, H<sup>6</sup>,  
H<sup>6'</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>9'</sup>, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>), 5.86 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 4.37 (s, 2H, H<sup>5</sup>), 3.74 (s, 2H,  
H<sup>4</sup>), 3.25-3.66 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.22 (s, 3H, H<sup>1</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1713 (COOR), 1649 (CONH), 1102 (C-O-C).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 2795 g/mol, PDI = 1.44.

Elementaranalyse: C: 52,9%; H: 7,5%; N: 2,3%; S: 1,4% (theor.: C: 58,7%; H: 7,6%; N:  
2,4%; S: 2,2%).

### PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA (11)



152,0 mg (52 μmol) OPBA-CTA, 1,2 g (5,2 mmol) PFFPA und 1,8 mg (10 μmol) AIBN  
werden in einem Schlenk Kolben in 5 mL destilliertem THF gelöst. Der Kolben wird  
dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird  
24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Polymerlösung in kalten  
Diethylether getropft und so ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum ge-  
trocknet. Man erhält 160 mg eines rosa Feststoffs (12%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.38-10.79 (m, NH), 7.17-8.41 (m, 18H, H<sup>6</sup>,



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

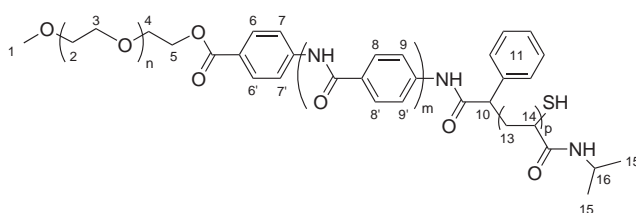
$H^6, H^7, H^7, H^8, H^8, H^9, H^9, H^{11}, H^{12}$ ), 5.83 (s, 1H,  $H^{10}$ ), 4.36 (s, 2H,  $H^5$ ), 3.73 (s, 2H,  $H^4$ ), 3.25-3.66 (m, 4H,  $H^2, H^3, H^{14}$ ), 3.22 (s, 3H,  $H^1$ ), 1.47-2.33 (br, 2H,  $H^{13}$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm)= -162.11 (br, 2F, *m*-ArF), -165.90 (br, 1F, *p*-ArF), -172.37 (br, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1785 (COOR), 1712 (COOR), 1656 (CONH), 1102 (C-O-C).

GPC (THF):  $M_n = 4520$  g/mol, PDI = 1.2.

### Polymeranaloge Umsetzung zu PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm (12b)

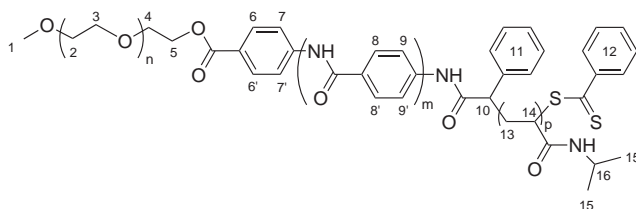


100 mg ( $4,9 \cdot 10^{-5}$  mol) PEG-*b*-OPBA-PPFPA (11) werden in 5 mL THF gelöst und mit 1 mL Isopropylamin versetzt. Die Lösung wird für 12 Stunden bei 50°C gerührt und anschließend in Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 64 mg eines farblosen Feststoffs (64%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm)= 10.51-10.34 (m, NH), 7.51-8.13 (m, 13H,  $H^6, H^6, H^7, H^7, H^8, H^8, H^9, H^9, H^{11}$ ), 4.37 (s, 2H,  $H^5$ ), 3.96-3.77 (br, 1H,  $H^{16}$ ), 3.73 (s, 2H,  $H^4$ ), 3.24-3.62 (m, 4H,  $H^2, H^3$ ), 3.22 (s, 3H,  $H^1$ ), 1.29-2.12 (m, 3H,  $H^{13}, H^{14}$ ), 1.05 (s, 6H,  $H^{15}, H^{15'}$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1714 (COOR), 1650 (CONH), 1101 (C-O-C).

### PEG-*b*-OPBA-*b*-PNIPAm (12a)



## 6 Funktionalisierung von Oligo(*p*-benzamid)en

76,0 mg (27  $\mu$ mol) OPBA-CTA, 300,0 mg (2,7 mmol) NIPAm und 0,9 mg (5  $\mu$ mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 4 mL destilliertem THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Polymerlösung in kaltem Diethylether getropft und so ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 98 mg eines rosa Feststoffs (53%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm)= 10.31-10.69 (m, NH), 6.89-8.41 (m, 18H, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>9'</sup>, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>), 4.36 (s, 2H, H<sup>5</sup>), 3.83 (s, 3H, H<sup>4</sup>, H<sup>16</sup>), 3.24-3.66 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 3.22 (s, 3H, H<sup>1</sup>), 1.19-2.16 (m, 3H, H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup>), 1.03 (s, 6H, H<sup>15</sup>, H<sup>15'</sup>).

**IR(ATR)**:  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1712 (COOR), 1649 (CONH), 1101 (C-O-C).

**GPC** (THF):  $M_n$  = 4560 g/mol, PDI = 1.5.

# 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

## 7.1 Grundlagen Aliphatischer Polyester

### 7.1.1 Historischer Überblick

Die Grundlagen zur Herstellung von Polyestern durch Polykondensation wurden im Jahr 1928 von CAROTHERS bei DUPONT gelegt. Dabei beschäftigte er sich unter anderem mit der systematischen Untersuchung von Polymerisationsmechanismen zur Synthese von Polyamiden und Polyestern.<sup>104,105</sup> Weitere grundlegende kinetische Studien hierzu wurden in den darauffolgenden Jahrzehnten von seinem früheren Assistenten FLORY durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass aliphatische Polyester eine Reihe von Nachteilen aufwiesen. Zu dieser Zeit befand man die Hydrolyse-Instabilität, die niedrigen Schmelzpunkte und die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln eher als hinderlich für potentielle Anwendungen. Daher verzögerten sich weitere Forschungen an diesen Polymeren, bis 1946 Fasern und Filme aus Poly(ethylenterephthalat) hergestellt werden konnten.<sup>106</sup> Dies führte zu einem erneuten Interesse an aliphatischen Polyestern. Die zuvor als nachteilig gesehene Hydrolyse-Instabilität, erwies sich mittlerweile als wichtige Eigenschaft für den Einsatz der Polymere als biomedizinische Materialien und als abbaubare Werkstoffe.

In den 50er Jahren wurden die Grundlagen zur "lebenden" ringöffnenden Polymerisation von aliphatischen Polyestern gelegt,<sup>107</sup> die zu einstellbaren Molekulargewichten und gewünschten Endgruppen führte. Bis ca. 1975 wurden intensive Studien zur Effizienz von Initiatoren und Katalysatoren betrieben, die schließlich in der "lebenden" Polymerisation resultierten. Dies führte 1977 zu der "Koordinations-Insertions-Polymerisation", die mit kovalent gebundenen Metall-Alkoxiden ( $R_nMtOR'_{n-x}$ , wobei Mt: Zn, Al, Sn, Ti, etc.) initiiert wird.<sup>108</sup>

Die bekanntesten synthetischen aliphatischen Polyester sind Poly(L-lactid) (PLA) und Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (P( $\epsilon$ -CL)), die hauptsächlich durch die ringöffnende Polymerisati-

on (ROP) ihrer entsprechenden zyklischen Monomere L,L-Dilactid und  $\epsilon$ -Caprolacton dargestellt werden. Durch diese Polymerisationsmethode erreicht man eine hohe Kontrolle über das Molekulargewicht und eine geringe Polydispersität. Außer der ringöffnenden Polymerisation haben auch mittlerweile enzymatische Polymerisationen und die Synthese mit Hilfe von Bakterien Verwendung gefunden.

In der Industrie findet sich ein breites Anwendungsspektrum für aliphatische Polyester. Die Eigenschaften der Polymere können auf verschiedenste Anwendungen zugeschnitten werden. So können Eigenschaften konventioneller Kunststoffe erreicht werden, welche zusätzlich biologisch abbaubar sind. Durch die Wahl der Synthesemethode und der Zusammensetzung der aliphatischen Polyester (z.B. Copolymerisation) ist es möglich die Hydrophobizität, Kristallinität, Abbaubarkeit, Löslichkeit, Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur in einem bestimmten Bereich zu variieren.

### 7.1.2 Cyclische Monomere

Einer der wichtigsten Vertreter biologisch abbaubarer Polyester ist Polylactid (siehe Tabelle 7.1). Durch seine guten mechanischen Eigenschaften wird er sowohl als Verpackungsmaterial, als auch in der pharmazeutischen und medizinischen Industrie, als chirurgisches Nahtmaterial,<sup>109</sup> Wundabdeckung<sup>110</sup> und "drug delivery" System<sup>111</sup> verwendet. Die Eigenschaften der Polylactide sind stark abhängig von den isomeren Formen der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffe innerhalb der Kette.

Der Rohstoff aus dem Polylactid hergestellt wird, ist die Milchsäure. Sie kann aus vielen nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Zucker, Stärke) gewonnen werden. PLA war der erste, auf nachwachsenden Rohstoffen basierende aliphatische Polyester, der auf dem Markt erhältlich war.

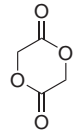
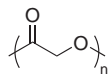
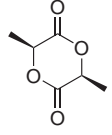
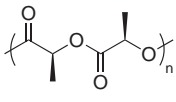
Eine weitere Poly( $\alpha$ -hydroxycarbonsäure) ist Polyglycolid. Er ist der einfachste lineare aliphatische Polyester. Durch seine hohe Kristallinität<sup>112</sup> (45-55%) und hohe Festigkeit lässt er sich z.B. als Knochenersatzmaterial verwenden.<sup>113</sup>

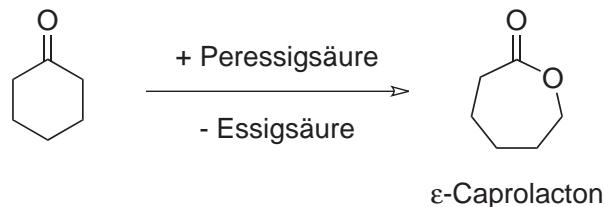
Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete cyclische Ester ist das  $\epsilon$ -Caprolacton (siehe Tabelle 7.2). Das Monomer wird durch eine Baeyer-Villiger-Oxidation aus Cyclohexanon hergestellt. Behandelt man das Keton mit Wasserstoffperoxid oder einer Persäure, so kann unter Sauerstoffinsertion die Oxidation zum Ester erfolgen.

Poly( $\epsilon$ -caprolacton) wird hauptsächlich durch ringöffnende Polymerisation hergestellt. Aufgrund der polaren Estergruppen und im Gegensatz dazu unpolaren Koh-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

**Tabelle 7.1:** Cyclische Diester und ihre entsprechenden Polymere.

Monomer	Polymer
 Glycolid	 Polyglycolid
 L-Lactid	 Poly(L-lactid)




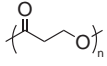

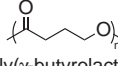

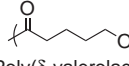

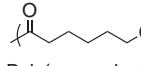

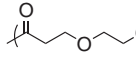
**Abbildung 7.1:** Baeyer-Villiger-Oxidation: Darstellung von  $\epsilon$ -Caprolacton.

lenstoffkette, ist  $P\epsilon$ -CL sehr gut mischbar und kompatibel mit vielen Polymeren. Daher wird  $P\epsilon$ -CL in einer Reihe von Polymerblends verarbeitet. Wegen seiner geringen Schmelztemperatur und seines wachsartigen Charakters bei Raumtemperatur, findet er beispielsweise Verwendung als Weichmacher in vielen Copolymeren (z.B. in Klebstoffen und Farben).<sup>114</sup>

Im Vergleich zu anderen aliphatischen Polyestern besitzt  $P\epsilon$ -CL eine lange Abbauzzeit (ca. 48 Monate).<sup>115</sup> Diese Eigenschaft ist eher nachteilig für medizinische Anwendungen.

Als weiteres Monomer wird in dieser Arbeit  $\delta$ -Valerolacton ( $\delta$ -VL) verwendet.  $\delta$ -VL besitzt eine Methylengruppe weniger als  $\epsilon$ -CL. Daher ähneln sich die Eigenschaften von  $\epsilon$ -CL und  $\delta$ -VL. Weitere verschiedene cyclische Lactone und ihre entsprechenden Polymere, sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

**Tabelle 7.2:** Cyclische Ester und ihre entsprechenden Polymere.

Monomer	Polymer
 $\beta$ -Propiolacton	 Poly( $\beta$ -propiolacton)
 $\gamma$ -Butyrolacton	 Poly( $\gamma$ -butyrolacton)
 $\delta$ -Valerolacton	 Poly( $\delta$ -valerolacton)
 $\epsilon$ -Caprolacton	 Poly( $\epsilon$ -caprolacton)
 1,5-Dioxepan-2-on	 Poly(1,5-dioxepan-2-on)

### 7.1.3 Polymerisationsmethoden

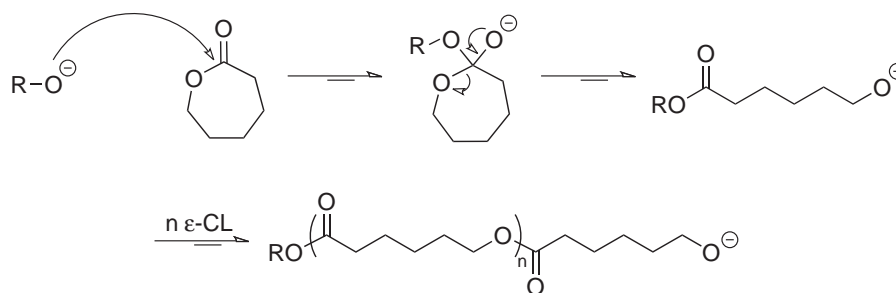
Für die Darstellung von Polyestern gibt es eine Reihe von verschiedenen Synthesemethoden. Eine Methode stellt die Polykondensation dar. Die Polykondensation zählt zu den Stufenwachstumsreaktionen. Diese Polymerisationsart ist mit einigen Nachteilen verbunden. Um mittels einer Stufenwachstumsreaktion hohe Molekulargewichte zu erreichen, benötigt man hohe Umsätze, lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen. Diese Polymerisationsbedingungen sind für die Synthese von abbaubaren aliphatischen Polyestern nicht geeignet, so dass andere Methoden entwickelt wurden.

Die wichtigste Art der Darstellung aliphatischer Polyester ist die ringöffnende Polymerisation von cyclischen Estern bzw. Diestern. Diese Kettenwachstumsreaktion besitzt gegenüber der Polykondensation einige Vorteile. Die Molekulargewichte sind über das Monomer/Initiator-Verhältnis einstellbar, es können hohe Molekulargewichte mit einer niedrigen Polydispersität dargestellt werden und man kann meist unter relativ milden Reaktionsbedingungen arbeiten. Eine Methode zur ringöffnenden Po-

lymerisation von cyclischen Lactonen verläuft über einen anionischen Mechanismus.

### Anionische Polymerisation

Im anionischen ringöffnenden Mechanismus von cyclischen Estern zu aliphatischen Polyestern werden negativ geladene Initiatoren (wie z.B. Alkoxide der Alkalimetalle oder Alkalisalze von organischen Säuren) eingesetzt. Abbildung 7.2 zeigt den Mechanismus der anionischen ROP. Der nukleophile Angriff eines Initiators kann entweder am Carbonyl-Kohlenstoff oder am Alkoxy-Kohlenstoff des Monomers erfolgen. Die Regioselektivität hierbei ist abhängig von der Ringgröße des Lactons. Bei höhergliedrigen Monomeren, wie z.B.  $\delta$ - oder  $\epsilon$ -Lactonen, erfolgt der nukleophile Angriff des Anions am Carbonyl-Kohlenstoff.<sup>114</sup> Daraus resultiert eine Acyl-Sauerstoff-Spaltung, der Ring des Lactons öffnet sich und es entsteht ein Alkoxid-Kettenende als wachsende Spezies.<sup>116,117</sup> Die Wachstumsreaktion verläuft so lange bis alle Monomere verbraucht sind. Es handelt sich somit bei der anionischen ROP um eine "lebende" Polymerisation.

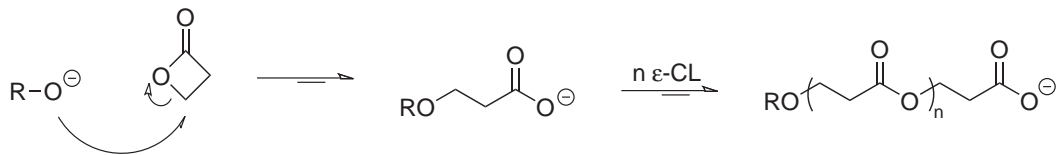


**Abbildung 7.2:** Anionischer ROP-Mechanismus. Der Angriff des Nukleophils erfolgt hier am Carbonyl-Kohlenstoff des cyclischen Lactons.

Die anionische ringöffnende Polymerisation von  $\beta$ -Lactonen verläuft zumeist über eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung (Abbildung 7.2). Diese Reaktion wurde erstmals von PENCECK ET AL. mechanistisch untersucht.<sup>118,119</sup> Hier greift das Nukleophil den Alkoxy-Kohlenstoff des Monomers an. Der Ring öffnet sich und es bildet sich eine anionische Carboxylat-Endgruppe, die wiederum das reaktive Kettenende bildet.

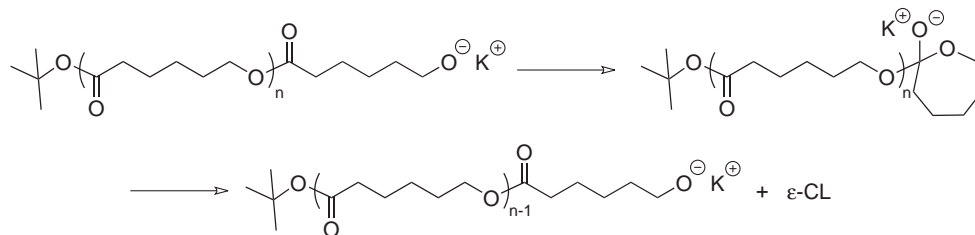
Als Nebenreaktionen können bei anionischen ringöffnenden Polymerisationen sowohl inter- als auch intramolekulare Umesterungen vorkommen. Abbildung 7.4 zeigt das sogenannte "back-biting". Hierbei reagiert ein reaktives Kettenende intramolekular mit einer Estergruppe der wachsenden Kette. Es entstehen cyclische Oligomere, das Molekulargewicht des Polymers nimmt ab und man erhält eine breite Moleku-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.3:** Anionischer ROP-Mechanismus. Der Angriff des Nucleophils erfolgt hier am Alkoxy-Kohlenstoff des cyclischen Lactons.

largewichtsverteilung. Durch eine geeignete Wahl des Gegenions des Initiators ist es möglich, die Oligomer-Bildung wesentlich zu reduzieren.<sup>120</sup>



**Abbildung 7.4:** "Back-biting" (intramolekulare Umesterung) bei der Darstellung von aliphatischen Polyestern (anionische Polymerisation).

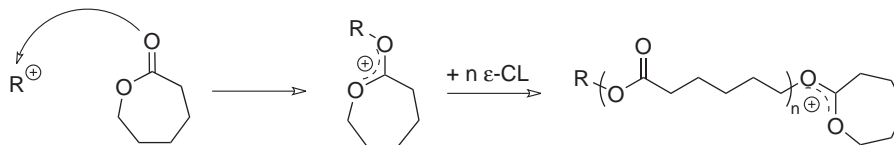
### Kationische Polymerisation

Zusätzlich zu der anionischen Polymerisationsmethoden, können eine Vielzahl der Lactone auch kationisch ringöffnend polymerisiert werden. Als Initiatoren können Alkylierungs- und Acylierungsmittel, sowie Lewis-Säuren und Protonensäuren verwendet werden.<sup>121</sup> KRICHELDORF ET AL. untersuchten in den 80er Jahren ausführlich die Initiatorwirkung einiger Alkylierungsmittel, wie z.B. Methyltriflat, für die kationische Polymerisation unterschiedlicher Lactone.<sup>122-125</sup> Zur gleichen Zeit veröffentlichten PENCZEK ET AL. ihre Arbeiten zur Initiierung mit Acylierungsmitteln z.B. für die Polymerisation mit Caprolacton und Propiolacton.<sup>126</sup> Es wurden auch eine Vielzahl an Lewis-Säuren zur kationischen ringöffnenden Polymerisation verwendet, wie beispielsweise zur Polymerisation von 1,5-Dioxepan-2-on.<sup>127</sup>

Bei der kationischen ROP findet der Angriff des elektrophilen Initiators am exocyclischen Sauerstoff statt (siehe Abbildung 7.5). Das dabei entstandene Dioxocarbeniumion wird durch eine Delokalisierung der positiven Partialladung stabilisiert und greift ein weiteres Monomer, ebenfalls am exocyclischen Sauerstoff, an.



## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.5:** Kationischer ROP-Mechanismus für die Darstellung aliphatischer Polyester.

Der Nachteil der kationischen ROP liegt in ihren zahlreichen Nebenreaktionen. So ist es synthetisch schwer durchführbar, gezielte und hohe Molekulargewichte zu erreichen. Auch die Initiierung mittels Lewis-Säuren folgt nicht unbedingt einem kationischen Mechanismus. Schon bei kleinsten Verunreinigungen verläuft diese Reaktion mit z.B.  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{ZnCl}_2$  nach dem im folgenden erklärten Koordinations-Insertions-Mechanismus.

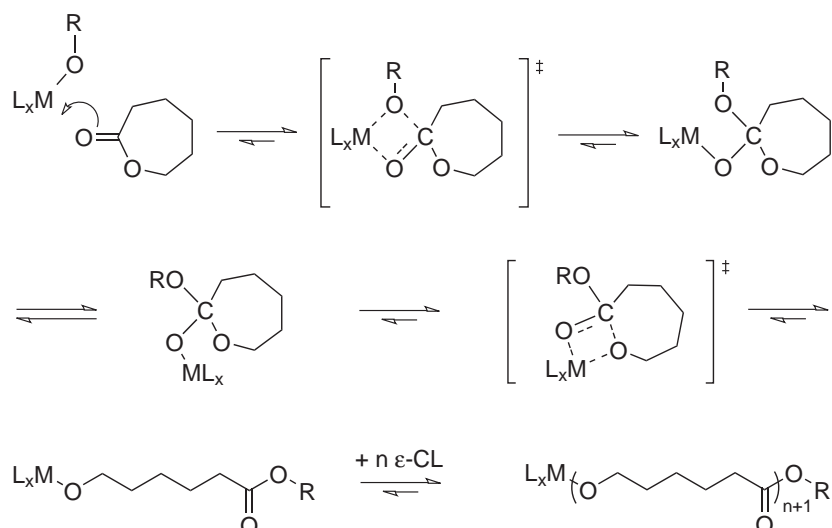
### Koordinations-Insertions-Mechanismus

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Polyester gemäß dem Koordinations-Insertions-Mechanismus synthetisiert. Diese Polymerisationsart findet die größte Anwendung in Forschung und Industrie, da keine ionischen Zwischenstufen entstehen und dadurch verursachte, unerwünschte Nebenreaktionen nahezu ausbleiben. Die erreichbaren Molekulargewichte sind vergleichbar mit denen aus radikalischen Polymerisationen.

In Abbildung 7.6 ist der Mechanismus der Koordinations-Insertions-Polymerisation dargestellt. Im ersten Schritt koordiniert das Monomer über den Carbonyl-Sauerstoff an das Initiator-molekül, wobei sich intermediär ein 4-gliedriger Übergangszustand bildet. Schließlich wird das koordinierte Monomer unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung in die kovalente Metalloxidbindung insertiert.<sup>112,128</sup> Dies wiederholt sich bei Abwesenheit von Verunreinigungen solange weiteres Monomer verfügbar ist, da die kovalente Metall-Sauerstoffbindung des Initiators aktiv bleibt. Diese Polymerisationsart lässt sich daher als "lebend" bezeichnen.

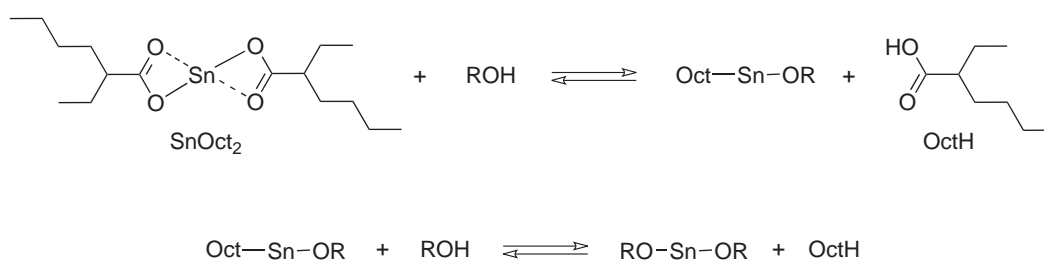
Als Initiatoren für den Koordinations-Insertions-Mechanismus werden Organometallverbindungen mit freien p- oder d-Orbitalen verwendet. Die wichtigsten Vertreter sind Alkoxy-Verbindungen des Zinns und des Aluminiums, aber auch Antimon-, Blei-, Germanium-, Magnesium-, Titan- und Zink-Verbindungen finden Verwendung.<sup>114</sup> Außerdem wurden verschiedene Lanthaniden-Komplexe erfolgreich als Initiatoren eingesetzt.<sup>120</sup>

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



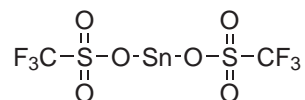
**Abbildung 7.6:** Koordinations-Insertions-Mechanismus für die Darstellung aliphatischer Polyester.

Neben den Metallalkoxiden können auch Metallcarboxylate für die ringöffnende Polymerisation eingesetzt werden. Die meist untersuchte Verbindung ist das Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat) (bzw. Zinn-octanoat ( $Sn(Oct)_2$ )).<sup>129</sup> Über den Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von  $Sn(Oct)_2$  wurde lange kontrovers diskutiert. Relativ zu den Alkoxy-Verbindungen besitzen Metallcarboxylate eine niedrigere Nukleophilie und fungieren vermutlich eher als Pre-Katalysatoren, die einen Co-Katalysator benötigen. Wie in Abbildung 7.7 gezeigt, verläuft der propagierte Reaktionsmechanismus vermutlich über einen protischen Co-Initiator, wie z.B. einen Alkohol.<sup>129–131</sup> In einem vorgelagerten Schritt wird zunächst die katalytisch aktive Spezies aus dem Metallcarboxylat und einem Überschuss Alkohol gebildet.



**Abbildung 7.7:** Gleichgewichtsreaktion von einem Metallcarboxylat mit einem Coinitiator (hier am Beispiel von  $Sn(Oct)_2$ ).

Durch den Austausch der 2-Ethyl-hexanoat-Liganden mit Alkoholen entsteht der aktive Zinn-Alkoholat-Katalysator. An diese neu gebildete Spezies koordiniert das



**Abbildung 7.8:** Der in dieser Arbeit verwendete Katalysator Sn(OTf)<sub>2</sub>.

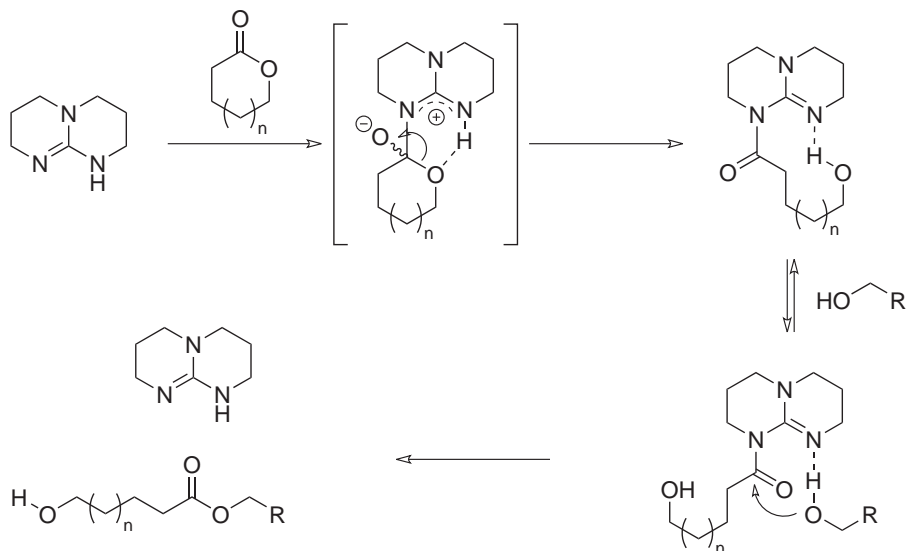
cyclische Monomer mit der Carbonylgruppe an den Katalysator und insertiert anschließend die Alkoholat-Gruppe in die aktivierte Acyl-Sauerstoff-Bindung (Abbildung 7.7). Der Ring des Monomers öffnet sich und es entsteht ein lineares Monomer mit einer Alkoholat-Ester-Endgruppe. Der Zinn-Katalysator auf der anderen Seite des Moleküls koordiniert erneut an ein cyclisches Monomer. Die Kette wächst so lange weiter bis das Kettenwachstum durch die Protonierung des Zinn-Polyester-Komplexes durch ein weiteres Alkohol-Molekül gestoppt wird und es entsteht die "schlafende Spezies", ein Polyester mit einer Alkohol-Endgruppe. Diese "schlafende Spezies" kann erneut mit einem Zinn-Katalysator einen Liganden-Austausch zum Zinn-Alkoholat durchführen und so eine andere wachsende Kette terminieren bzw. einen Zinn(II)-bis-(2-ethylhexanoat)-Katalysator aktivieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Katalysator für die ROP Sn(OTf)<sub>2</sub> verwendet (Abbildung 7.8). Der Mechanismus verläuft analog zu dem oben beschriebenen System. Die Verwendung von Triflat Substituenten erhöht die Lewis-Säure-Stärke des Zinn-Katalysators im Vergleich zu Sn(Oct)<sub>2</sub>. Somit ist ein effizienterer Austausch der Liganden mit dem Alkohol gewährleistet und die Polymerisation kann unter milderen Bedingungen durchgeführt werden.<sup>132</sup>

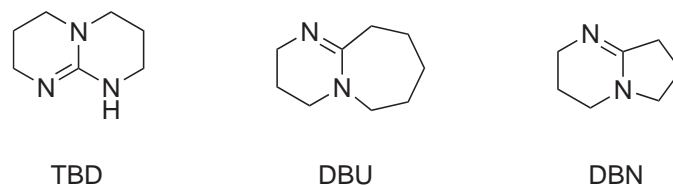
### Metall-freie organokatalytische ROP

Eine weitere Möglichkeit cyclische Lactone zu polymerisieren ist die ringöffnende Polymerisation mit organischen Katalysatoren.<sup>121</sup> Starke Amidin-Basen, wie z.B. TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en), DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) oder wie DBN (1,5-Diazabicyclo[3.3.0]non-5-en) beschleunigen als Basen-Katalysatoren viele Reaktionen, aber durch ihre Nukleophilie sind sie auch in der Lage als Katalysatoren für die ROP zu fungieren.<sup>133</sup> Abbildung 7.9 zeigt die Strukturen einiger organischer Katalysatoren.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.10:** Bifunktionelle Aktivierung des Monomers und des Initiators mit TBD.



**Abbildung 7.9:** Beispiele für Amidin-Basen, die als organische Katalysatoren in der ROP verwendet werden können. TBD: 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DBN: 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]non-5-en

WAYMOUTH und HEDRICK beschrieben die ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\delta$ -Valerolacton und L-Lactid unter Verwendung von TBD als Katalysator und erhielten bei Ihren Untersuchungen enge Molekulargewichtsverteilungen, was auf einen kontrollierten Polymerisations-Mechanismus hindeutet. Der vorgeschlagene Polymerisations-Mechanismus ist in Abbildung 7.10 gezeigt.<sup>134</sup>

Hierbei greift der Imin-Stickstoff nukleophil an der Carbonylgruppe des Lactons an und bildet einen cyclischen Übergangszustand, in dem ein weiterer Stickstoff ein Proton auf das Alkoxid transferiert. Anschließend wird die Wasserstoffbindung des alkoholischen Initiators aktiviert und somit wird die Veresterung des Alkohols mit dem Lacton erleichtert. Es entsteht ein aliphatischer Ester und das regenerierte TBD. Um Umesterung im Polymerrückgrad zu vermeiden, wird am Ende der Polymerisation der basische Katalysator mit Benzoesäure neutralisiert.

Mit der Metall-freien organokatalytischen ROP erhält man unter milden Reaktionsbedingungen und in kurzen Reaktionszeiten engverteilte Polymere, die durch ihre OH-Endfunktionalität zu Blockcopolymeren umgesetzt werden können. Durch die Verwendung eines Metall-freien Katalysators eröffnen sich noch weitere Anwendungsgebiete für aliphatische Polyester, wie z.B. in biomedizinischen oder mikroelektronischen Bereichen.<sup>135</sup>

### 7.1.4 Funktionalisierung von Polyestern

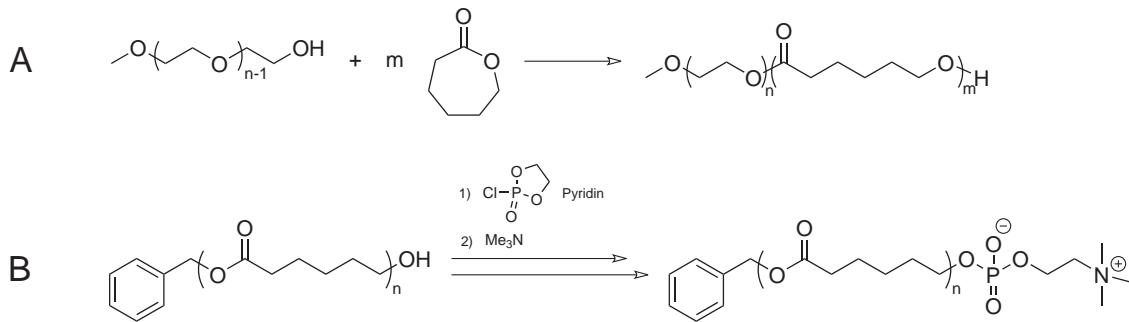
Polyester, wie Poly( $\epsilon$ -caprolacton), Polylactid oder Polyglycolid werden angesichts ihrer biologischen Eigenschaften, wie der Bioverträglichkeit und Bioabbaubarkeit, bereits vielfach verwendet. Jedoch ist ihr Einsatz in bestimmten Gebieten durch ihre physikalischen Eigenschaften beschränkt. Sie besitzen einen hydrophoben Charakter, sind teilkristallin und besitzen keine Funktionalitäten am Polymerrückgrat. Somit ist es nicht möglich ihre physikalischen Eigenschaften zu verändern oder biologisch aktive Reste einzuführen. Die Funktionalisierung von aliphatischen Polyestern ist allerdings wegen ihrer leichten Degradation schwierig. Man benötigt milde Reaktionsbedingungen um die Esterbindungen im Rückgrat zu erhalten. Am einfachsten können die gewünschten Eigenschaften über Endgruppenfunktionalisierung von linearen, aliphatischen Polyestern eingeführt werden. Die Anzahl der Funktionalitäten in den Polyester-Molekülen kann noch erhöht werden durch die Verwendung von dendritischen oder hyperverzweigten Polymeren. Einen noch höheren Anteil an funktionalen Einheiten besitzen die in dieser Arbeit verwendeten aliphatischen Polyester, die die reaktiven Gruppen am Polymerrückgrat tragen.

#### Endgruppenfunktionalisierung

Die einfachste Art funktionelle Gruppen in aliphatische Polyester einzuführen ist eine Funktionalisierung am Kettenende. Eine verbreitete Möglichkeit ist die Verwendung von funktionalisierten Nukleophilen als Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation.<sup>136</sup> Ein häufig verwendetes Nukleophil ist ein OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenglykol) (A in Abbildung 7.11). Man erhält hierbei amphiphile Blockcopolymeren, welche micellaren Strukturen mit einem Polyester-Kern und einer PEG-Corona in Lösung bilden.<sup>137,138</sup> Auch die Funktionalisierung des Kettenendes nach der Polymerisation findet breite Anwendung (B in Abbildung 7.11).<sup>139,140</sup>

Jedoch ist man bei der Endgruppenfunktionalisierung auf eine bzw. zwei funktionelle Gruppen pro Polymerkette limitiert. Da bei gezielter Polyester-Degradation nur

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.11:** A: Poly(ethylenglycol)-*b*-Poly( $\epsilon$ -caprolacton), B: Phosphorylcholin-*end*funktionalisiertes Poly( $\epsilon$ -caprolacton).

wenige Bruchstücke die funktionelle Gruppe enthalten, wurden Polymere synthetisiert, die mehrere Endgruppen bzw. die funktionellen Gruppen in den Seitenketten tragen.

### Funktionalisierung von hochverzweigten oder dendritischen Polyestern

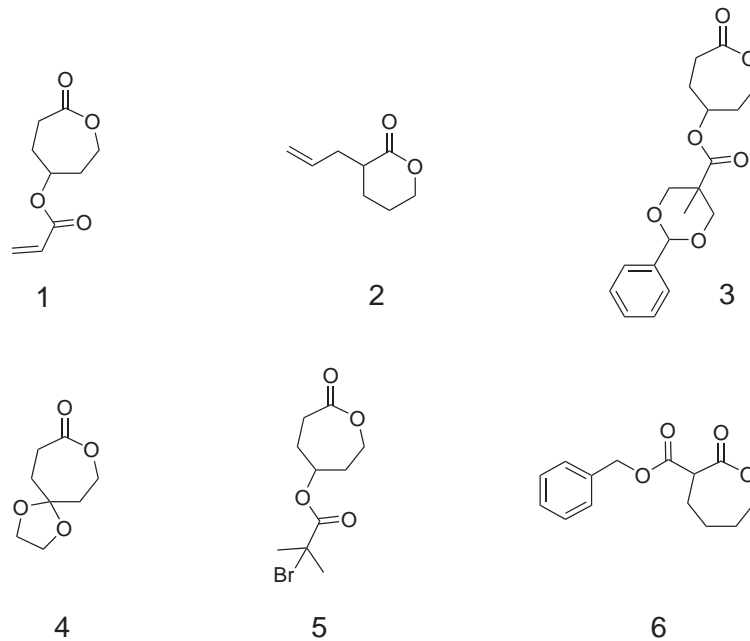
Um die Anzahl der funktionellen Einheiten zu erhöhen, benötigt man Polymere, mit mehr als ein oder zwei Endgruppen pro Molekül enthalten. Eine Möglichkeit ist die Synthese von Polymeren mit dendritischen Strukturen. Dendrimere haben eine baumartig verzweigte Struktur. Ausgehend von einem Verzweigungskern wird das Molekül in Schichten aufgebaut und ergibt schließlich ein Makromolekül mit radialer Symmetrie und einer hohen Anzahl an Endgruppen. Eine einfachere Möglichkeit hochfunktionalisierte Polymere zu erhalten ist die Synthese von hypervverzweigten Polymeren. Man benötigt hier keinen langwierigen schichtweisen Aufbau der Moleküle, sondern polymerisiert mit Hydroxyl-Gruppen funktionalisierte Lactone mittels ROP zu einem Makromolekül.<sup>141</sup>

### Seitenkettenfunktionalisierung

Eine weitere Möglichkeit funktionelle Gruppen in einen Polyester zu integrieren ist eine Seitenkettenfunktionalisierung. Man kann diese Polymere entweder durch die Polymerisation von funktionalisierten Monomeren oder durch Modifikation an der Polymerkette erhalten. Hierfür gibt es eine Reihe von modifizierten  $\epsilon$ -Caprolactonen. Jedoch sind einige dieser Gruppen (z.B. Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen) nicht mit der ROP kompatibel und erfordern zusätzlich Schutzgruppen-Chemie. Auch die Modifikation am Polymer ist durch die geringe Stabilität des Polyester-Rückgrats nur

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

bedingt durchführbar. In Abbildung 7.12 sind einige Beispiele für funktionalisierte Lactone gezeigt, die durch ROP polymerisiert werden können.<sup>142–147</sup>

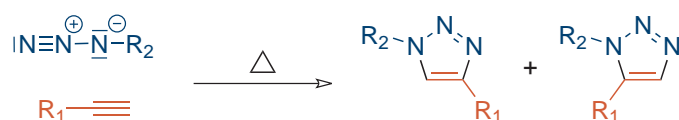


**Abbildung 7.12:** Verschiedene Beispiele für funktionalisierte cyclische Monomere. A: 4-(Acryloyloxy)-ε-Caprolacton, B: α-Allyl-δ-Valerolacton, C: γ-(ε-Caprolacton)-2,2-bis(phenyldioxymethyl)propionat, D: 5-Ethylenketal-ε-Caprolacton, E: γ-(2-Brom-2-methylpropionat)-ε-Caprolacton, F: α-Benzylcarboxylat-ε-Caprolacton.

Eine weitere Art der Funktionalisierung ist die Synthese eines Lactons, welches in α-Position eine Alkin-Gruppe trägt. Ein solches α-Propargyl-Lacton kann ringöffnend polymerisiert werden, ohne eine Schutzgruppe einführen zu müssen. Die Anbindung gewünschter Verbindungen könnte durch die Alkin-Gruppe in der Polylacton-Seitenkette erfolgen. Um einen polymeren Abbau der aliphatischen Polyester zu vermeiden, sollte die Reaktion der Funktionalisierung möglichst schnell und unter milden Reaktionsbedingungen erfolgen. Eine dafür geeignete Reaktionsart, stellt die 1,3-dipolare Cycloaddition dar.

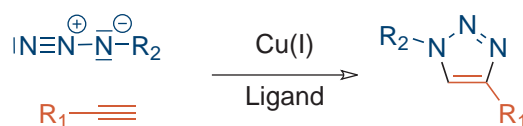
## 7.2 Grundlagen 1,3-Dipolarer Cycloaddition (Click-Chemie)

Das Konzept der Click-Chemie wurde 2001 von SHARPLESS, KOLB und FINN eingeführt.<sup>148</sup> Es beruht auf der Synthese von 1,2,3-Triazolen, Tetrazolen oder 1,2-Oxazolen durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition. Entdeckt wurde das Prinzip von A. MICHAEL Ende des 19. Jahrhunderts<sup>149</sup> und weiter entwickelt von R. HUISGEN in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts.<sup>150,151</sup> Zu dieser Zeit wurden die Cycloadditionen ohne den Zusatz von Übergangsmetall-Katalysatoren durchgeführt und waren somit nicht regioselektiv. Die Reaktionen verliefen sehr langsam und man benötigte hohe Temperaturen, um akzeptable Ausbeuten zu erhalten. Abbildung 7.13 zeigt die Cycloaddition, die in einem Produktgemisch aus 1,4- und 1,5-Regioisomeren resultierte.



**Abbildung 7.13:** Synthese von 1,2,3-Triazolen durch 1,3-dipolare Cycloaddition. Man erhält eine Mischung aus 1,4- und 1,5-Regioisomeren.

2002 zeigten MELDAL ET AL., dass katalytische Mengen von Cu(I) an terminale Alkine binden und damit zu schnellen, effizienten und regioselektiven Cycloadditionen führten.<sup>152</sup> Noch im gleichen Jahr veröffentlichten SHARPLESS und FOKIN, dass "Kupfer-katalysierte Huisgen-Azid-Alkin-Cycloadditionen" auch in polaren Lösungsmitteln, wie *tert.*-Butylalkohol, Ethanol oder sogar Wasser, erfolgreich durchgeführt werden können.<sup>153</sup> Abbildung 7.14 zeigt die katalysierte regioselektive Cycloaddition zum 1,4-Isomer.



**Abbildung 7.14:** Synthese von 1,2,3-Triazolen durch 1,3-dipolare Cycloaddition unter Zusatz von Cu(I) als Katalysator. Man erhält regioselektiv das 1,4-Isomer.

SHARPLESS und FOKIN zeigten auch, dass der Einsatz von Cu(II)-Salzen zu einigen Vorteilen führte. Die günstigeren Cu(II)-Salze lassen sich einfach in situ reduzieren und man erhält dadurch reineres, katalytisch aktives, Cu(I)-Salz. Als Redukti-



Lösungsmittel können Ascorbinsäure und/oder Natriumascorbat verwendet werden. Mit einer Katalysator-Konzentration von 0,25-2 mol% kann ein breites Spektrum an 1,2,3-Triazolen mit guten Ausbeuten und hoher Reinheit dargestellt werden. Die Reaktionsdauer beträgt in einer Vielzahl an verwendbaren Lösungsmitteln, 6-36 Stunden bei milden Temperaturen.

Eine Reihe Arbeiten belegen auch die hohe Toleranz der 1,3-dipolaren Cycloaddition gegen funktionelle Gruppen und die erfolgreiche Reaktion an verschiedenen Grenzflächen, wie fest/flüssig, flüssig/flüssig und sogar fest/fest.<sup>154</sup> Neuste Arbeiten beschäftigen sich mit der Kupfer-freien Azid-Alkin-Cycloadditionen,<sup>155</sup> die für biochemische Anwendungen interessant sein könnte.

Diese wichtigen Entdeckungen machten die Huisgen-Cycloaddition zu einer viel beachteten Reaktion in der heutigen Zeit.<sup>156</sup> Es wurden eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht, nicht nur in der organischen Chemie, sondern auch in anorganischer Chemie, Polymerchemie und Biochemie. Zahlreiche Autoren zeigten die Effektivität und Vielseitigkeit der Click-Chemie.

Durch die hier aufgeführten zahlreichen Vorteile der Click-Chemie wurde diese Methode gewählt, um Seitengruppen-Funktionalitäten in aliphatische Polyester einzuführen. Eine Alkin-Funktionalität in Lacton-Monomeren, sollte auch ohne Verwendung von Schutzgruppen-Chemie den Bedingungen der ROP standhalten und zu aliphatischen Polyestern mit Alkin-Seitengruppen führen. Der Erhalt des Polyester-Rückgrats sollte unter den milden Bedingungen der Click-Chemie gegeben sein.

### 7.3 Synthese von $P_{\epsilon}$ -CL-*b*-PPFPMA durch Kombination von ringöffnender Polymerisation mit RAFT Polymerisation

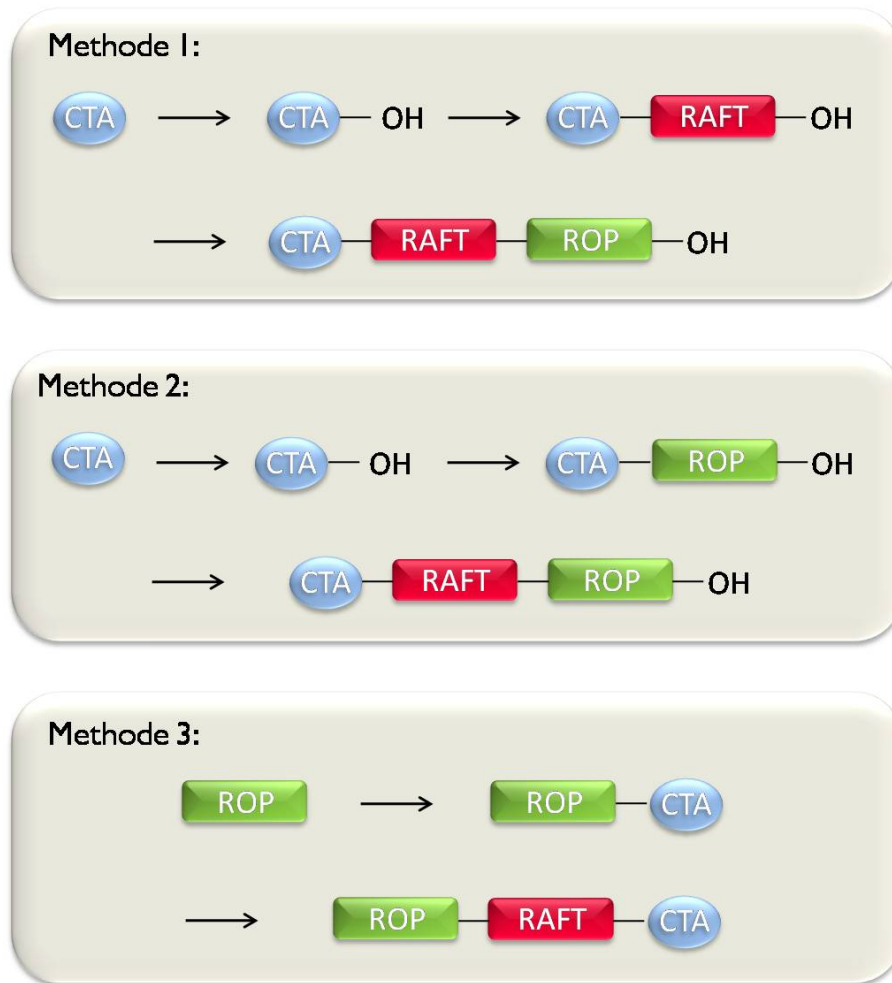
Polymere aus cyclischen Lactonen haben die Eigenschaft, biokompatibel und bioabbaubar zu sein.<sup>114</sup> Somit stellen sie eine wertvolle Material-Klasse dar, die für pharmazeutische oder biomedizinische Anwendungen genutzt werden kann. Manche Eigenschaften der aliphatischen Polyester, wie z.B. ihre Hydrophobie, ihren teilkristallinen Charakter oder ihr Mangel an Funktionalitäten im Polymerrückgrat schränken ihre Anwendungen erheblich ein.<sup>157</sup> Um ihren Einsatzbereich zu vergrößern, wurden verschiedene Versuche unternommen, funktionalisierte Monomere einzusetzen oder verschiedene Polymerisationstechniken zu verbinden. Dadurch konnten neuartige Polymere und Blockcopolymeren erhalten werden. Zum Beispiel wurde die Kombination von ATRP mit ROP<sup>158-162</sup> oder RAFT Polymerisation mit ROP<sup>163,164</sup> untersucht. YOU ET AL. beschrieben die erfolgreiche ringöffnende Polymerisation von Lactid unter Verwendung von Zinn(II)-2-ethylhexanoat als Katalysator und einem OH-funktionalisierten CTA als Initiator. Anschließend wurde der polymere CTA für die RAFT Polymerisation von *N*-Isopropylacrylamid eingesetzt.<sup>165</sup> LE HELLYE ET AL. zeigten die Möglichkeit einer simultanen ROP und RAFT Polymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und  $\epsilon$ -Caprolacton in einer "one step"-Polymerisation.<sup>166</sup> LUAN ET AL. zeigten in ihrer Arbeit eine Kombination von drei unterschiedlichen Polymerisations-Methoden. Beginnend mit der RAFT Polymerisation von MA und Hydroxyethylacrylat (HEA), folgte die "grafting from" ringöffnende Polymerisation von L-Lactid, initiiert durch die OH-Gruppe des HEA in der Polymer-Seitenkette. Anschließend wurde das Copolymer zu einem Makro-Initiator umgesetzt und mittels ATRP mit Styrol copolymerisiert.<sup>167</sup>

Die Kombination kontrollierter radikalischer Polymerisationstechniken mit der ringöffnenden Polymerisation führt zu strukturell definierten, teilweise abbaubaren und teilweise funktionalisierten Copolymeren. In dieser Arbeit soll die ringöffnende Polymerisation mit der RAFT Polymerisation kombiniert werden. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, eignet sich die RAFT Polymerisation hervorragend zur Polymerisation von Reaktivester-Monomeren. Das Ziel ist, ein Blockcopolymer zu erhalten, welches zum einen die Eigenschaften aliphatischer Polyester besitzt und zum anderen durch Reaktivester-Chemie funktionalisiert werden kann. Es sollen hier unterschiedliche Polymerisationsbedingungen untersucht werden, um optimale Resultate für die Synthese von solchen Blockcopolymeren zu erhalten. Zusätzlich zu der Funktionalisie-

rungsmöglichkeit durch Reaktivester-Chemie, sollen in den Block des aliphatischen Polyesters ebenfalls reaktive Stellen eingefügt werden. Durch die Synthese von funktionalisierten Lactonen und deren ringöffnende Polymerisation sollen, in Kombination mit der RAFT Polymerisation von Reaktivester-Monomeren, Blockcopolymer dargestellt werden, die orthogonal polymeranalog umsetzbar sind. Die Synthese solcher Systeme macht es möglich, Polymere für jegliche Art Anwendungen darzustellen, die aus ihren homologen Monomeren nicht darstellbar sind. Diese Kombination von Eigenschaften öffnet neue Möglichkeiten und neue Anwendungsfelder in der Polymerchemie.

In dieser Arbeit wurde die Synthese von Diblockcopolymeren aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (bzw. funktionalisiertes  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton) und verschiedenen Acrylat- und Methacrylat-Monomeren untersucht, die durch Kombination von ROP und RAFT Polymerisation synthetisiert wurden. Als Methacrylat-Monomere werden Methylmethacrylat (MMA) und Pentafluorphenylmethacrylat (PFPMA) verwendet. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten zur Darstellung von Blockcopolymeren mittels ROP und RAFT Polymerisation. Im Verlauf dieses Kapitels werden drei verschiedene Methoden zur Kombination der RAFT Polymerisation von (Meth)Acrylaten und ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton aufgezeigt. Abbildung 7.15 zeigt die unterschiedlichen Reaktionswege. Methode 1 beginnt mit der Funktionalisierung eines RAFT-CTA, der erst zu einer RAFT Polymerisation von (Meth)Acrylaten zugesetzt wird. Das erhaltene Polymer bildet einen Makro-Initiator für die ROP und initiiert die Polymerisation von cyclischen Lactonen. In Methode 2 wird der gleiche funktionalisierte CTA verwendet, der aber zuerst als Initiator für die ROP eingesetzt wird, ehe er als Makro-CTA für die RAFT Polymerisation dient. Ausgehend von einer "klassischen" ROP von Lactonen wird in Methode 3 der aliphatische Polyester zu einem Makro-CTA umfunktionalisiert, der anschließend für die RAFT Polymerisation von (Meth)Acrylaten eingesetzt wird.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

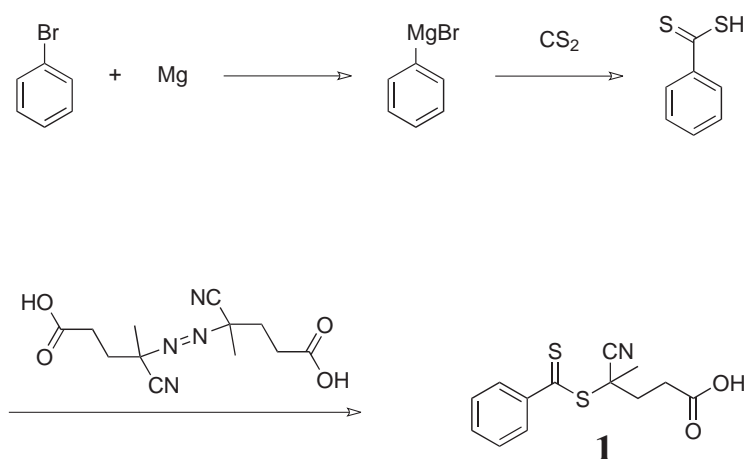


**Abbildung 7.15:** Schema der verschiedenen Methoden zur Kombination von ROP und RAFT Polymerisation. Der grüne Block stellt den mit ringöffnender Polymerisation dargestellte aliphatische Polyester dar, der rote Block zeigt das mit RAFT Polymerisation hergestellte Polymethacrylat-Polymer.

**Methode I:**

In Methode 1 wird der erste Block des Blockcopolymers, wie zuvor erwähnt, mit RAFT Polymerisation von (Meth)Acrylaten dargestellt, gefolgt von einer ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton.

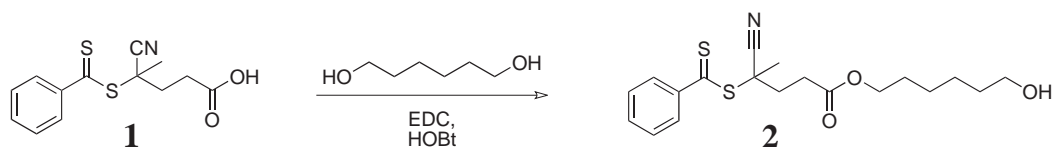
Für die RAFT Polymerisation gemäß Methode 1 wurde hier ein Derivat des CTA **1** (4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure)<sup>168</sup> als RAFT-Agenz verwendet. Die Effektivität des CTA **1** mit PFPMA als Monomer wurde detailliert untersucht<sup>51</sup> und wird deshalb für die hier beschriebenen Blockcopolymersynthesen eingesetzt.



**Abbildung 7.16:** Synthese von 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (CTA **1**), ausgehend von einer Grignard-Reaktion von Phenylbromid mit Magnesium und anschließender Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und Azobisvaleriansäure.

Die Darstellung des CTA **1** erfolgte durch eine Grignard-Reaktion von Phenylbromid mit Magnesium in trockenem THF (Abbildung 7.16). Nach einer Stunde rühren bei 80°C wurde ein Überschuss an Schwefelkohlenstoff langsam zugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer sauren Hydrolyse und Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether wurden die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entstandene Dithiobenzoessäure wurde als rotes Öl mit einer Ausbeute von 82% erhalten. Die Dithiobenzoessäure wurde anschließend in Ethylacetat gelöst und mit Azobisvaleriansäure unter einer Stickstoff-Atmosphäre bei 80°C umgesetzt. Nach dem entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene rote Öl mehrmals säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



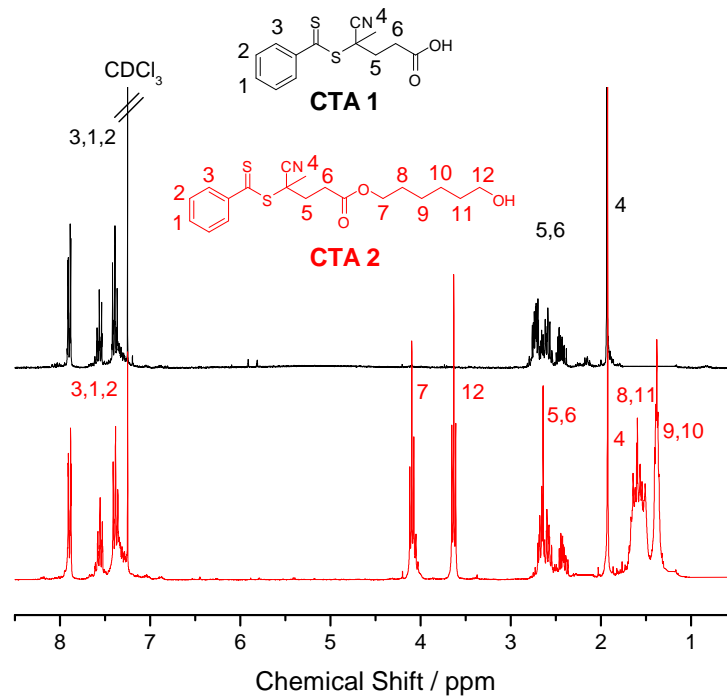
**Abbildung 7.17:** Synthese von 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanylbutansäure-6-hydroxy-hexylester (CTA 2).

Chloroform als Eluent gereinigt. Es wurde ein roter, wachsartiger Feststoff mit einer Ausbeute von 42% erhalten. Die Analyse des CTA 1 mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie belegte die Reinheit der Produktes. Abbildung 7.18 zeigt das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum. Die aromatischen Protonen liegen in einem Bereich zwischen 7,91 ppm und 7,42 ppm, die Methylenprotonen erscheinen zwischen 2,40 ppm und 2,80 ppm, neben dem scharfen Singulet der Methylgruppe bei 1,95 ppm.

Um CTA 1 als einen Initiator für eine ringöffnenden Polymerisation einsetzen zu können, wurde in das Molekül eine Hydroxy-Endfunktionalität eingeführt. Dazu wurde, wie in Abbildung 7.17 gezeigt, die vorhandene Säure-Funktion des CTA 1 durch eine Umsetzung mit einem Überschuss 1,6-Hexandiol mittels EDC/HOBT-Aktivierung verestert. Nach Extraktion wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene rote Öl wurde durch Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform und Ethylacetat im Verhältnis 9:1) gereinigt. CTA 2 wurde als ein rotes Öl mit 80% Ausbeute erhalten. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in Abbildung 7.18 bestätigt die Vollständigkeit der Reaktion durch das Verhältnis der aromatischen Protonen bei 7,99 ppm bis 7,35 ppm zu den Methylen-Protonen in Nachbarschaft eines Sauerstoffs bei 4,10 ppm und 3,63 ppm. Die restlichen Methylen-Protonen erscheinen zwischen 2,72 ppm und 1,29 ppm neben dem Singulet der drei Protonen der Methylgruppe bei 1,95 ppm. Das Vorhandensein der gewünschten Verbindung wurde auch durch IR-Spektroskopie bestätigt. Die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen, wie die OH-, Cyanid-, Ester- und C=S-Gruppe, konnten detektiert werden. CTA 2 kann durch die eingeführte OH-Funktionalität, sowohl als RAFT-Agenz, als auch als Initiator für eine ringöffnende Polymerisation von cyclischen Estern fungieren.

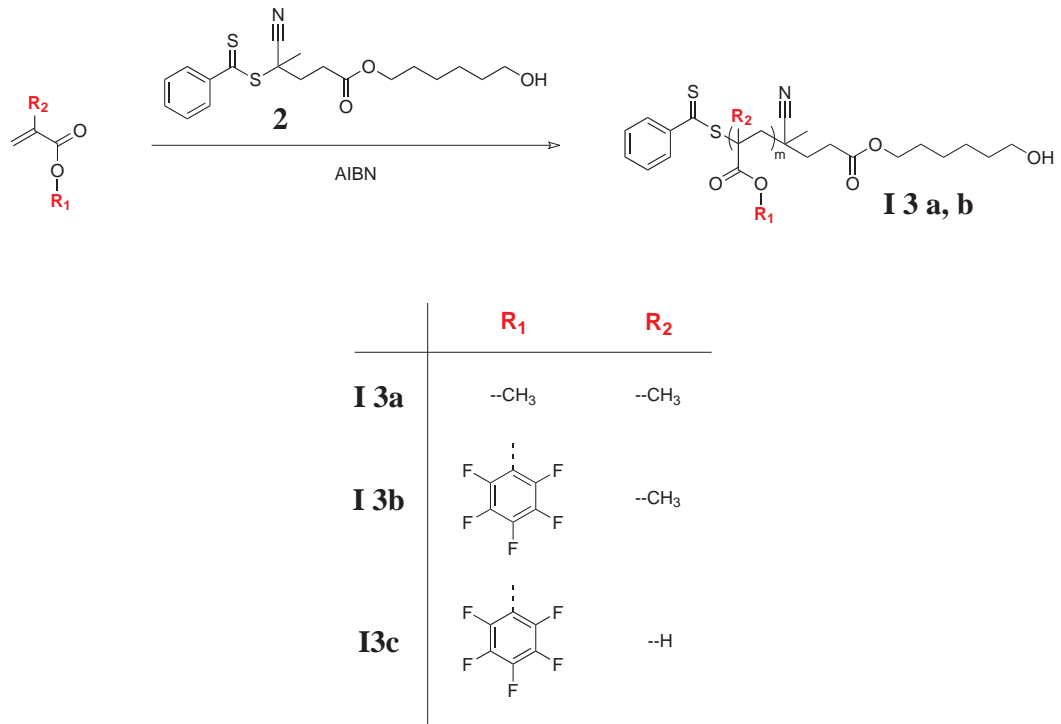
Unter Nutzung des hergestellten CTA 2 wurden Methylmethacrylat, Pentafluorphenylmethacrylat und Pentafluorphenylacrylat mittels RAFT Polymerisationen umgesetzt. Hierfür wurden die jeweiligen Monomere mit CTA 2 und AIBN als thermischen Initiator in THF gelöst und bei 90°C für 24 Stunden gerührt. Die erhaltenen höher viskosen Polymerlösungen wurden in flüssigem Stickstoff abgekühlt und

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.18:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von CTA 1 (schwarz) und CTA 2 (rot).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.19:** RAFT Polymerisation von MMA, PFPMa und PFPA mit 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure-6-hydroxy-hexylester (**2**) als CTA.



langsam in *n*-Hexan ausgefällt. Die Polymere **I3a** und **I3b** wurden mit einem Umsatz von 33% bzw. 30% erhalten. Der relativ niedrige Umsatz könnte auf die sterische Vergrößerung des CTA durch den Zusatz des C<sub>6</sub>-Spacers zurückzuführen sein. Es konnten mit CTA **2** Polymere mit hohem Molekulargewicht und engen Polydispersitäten dargestellt werden. Für Poly(methylmethacrylat) (**I3a** in Abbildung 7.19) wurde ein Molekulargewicht von 16620 g/mol erhalten, mit einer Polydispersität von 1,12. Die Reinheit des erhaltenen Polymers wurde mit <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie bestätigt.

Die Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat (**I3b** in Abbildung 7.19) ergab ein Polymer mit einer molaren Masse von 34000 g/mol und einer Molekulargewichtsverteilung von 1,39. Die Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H NMR-, <sup>19</sup>F NMR- und IR-Spektroskopie bestätigte wiederum das Vorliegen der gewünschten Verbindung. Die Polymerisation von Pentafluorphenylacrylat (**I3c**) ergab ein Polymer mit einer niedrigen Polydispersität von 1,22, der Polymerisationsgrad betrug jedoch nur X<sub>n</sub>=15. Dies liegt in der schwachen Effektivität des CTA für die Polymerisation von Acrylat-Monomeren begründet.<sup>36</sup> Deshalb wurde auf die weitere Verwendung von Acrylaten bei der Verwendung des CTA **1** bzw. CTA **2** abgesehen.

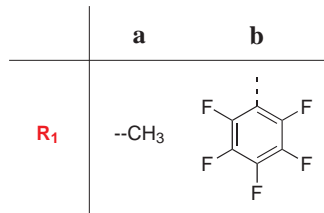
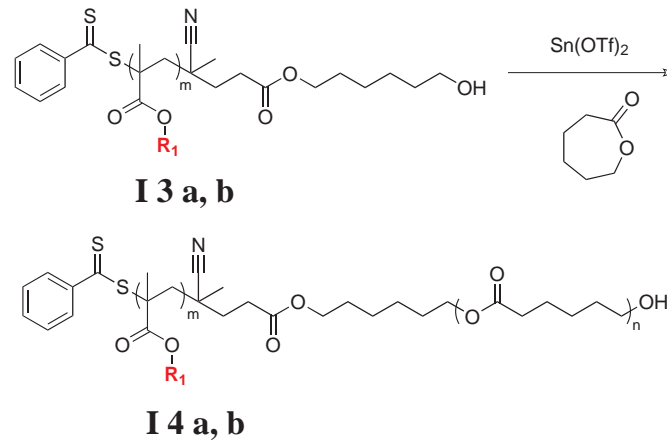
Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen RAFT Polymerisationen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Für die Initiierung der ringöffnenden Polymerisation von ε-Caprolacton wurden die OH-endfunktionalisierten Polymere **I3a** und **I3b** über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Als Katalysator wurde Zinn(II)trifluormethansulfonat (Sn(OTf)<sub>2</sub>) verwendet, welcher durch mehrmalige azeotrope Destillation mit Benzol vollständig von Wasser befreit wurde. ε-Caprolacton wurde direkt vor der Verwendung über CaH<sub>2</sub> getrocknet. In einer Glovebox wurde der Katalysator und der Initiator in absolutiertem THF gelöst und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Monomer zugegeben und die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur fünf Tage gerührt. Die Polymere wurden durch langsames Eintropfen der viskosen Polymerlösung in *n*-Hexan ausgefällt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Charakterisierung der resultierenden Blockcopolymere **I4a** und **I4b** erfolgte mittels GPC, <sup>1</sup>H NMR-, <sup>19</sup>F NMR- und IR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der ringöffnenden Polymerisation sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

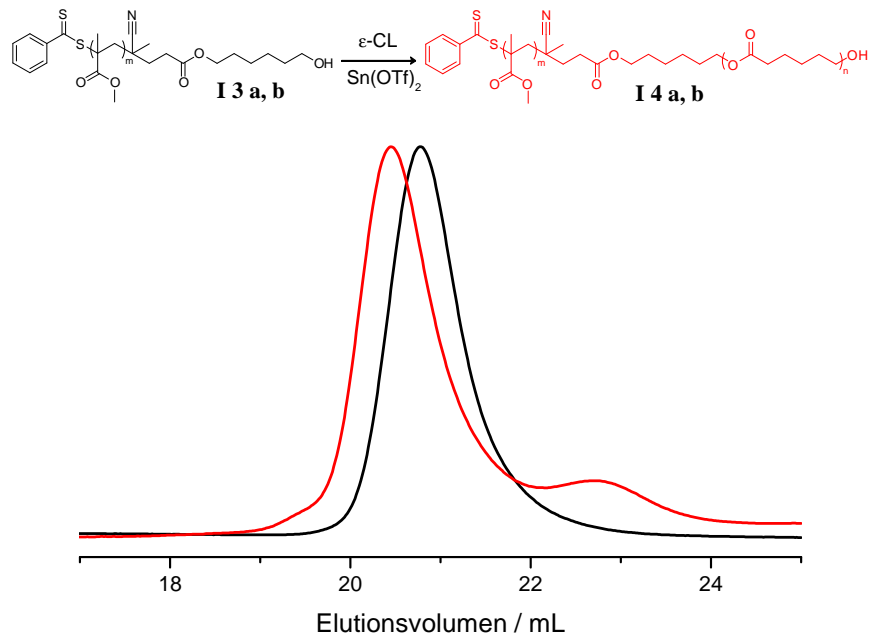
Das GPC-Eluogramm in Abbildung 7.21 zeigt exemplarisch das PMMA-Homopolymer **I3a** (schwarze Kurve) und das PMMA-*b*-Pε-CL Blockcopolymer **I4a** (rote Kurve). Das erhaltene Molekulargewicht des Blockcopolymers steigt von 16620 g/mol

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

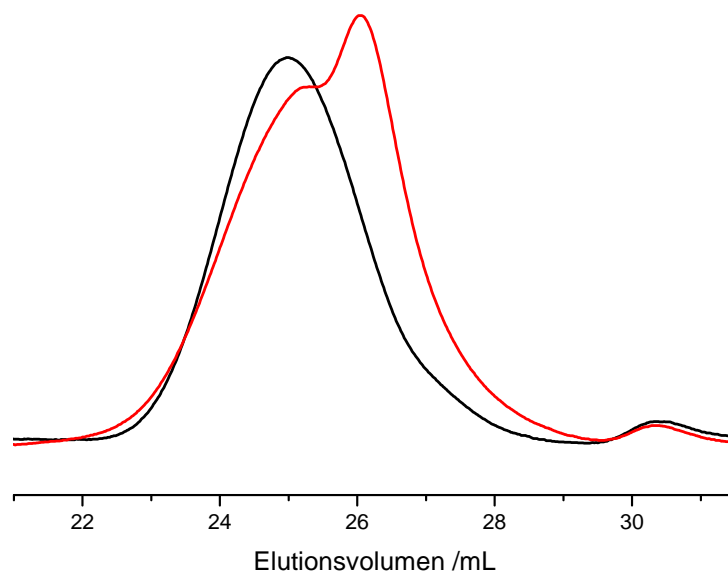


**Abbildung 7.20:** Ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -CL mit den polymeren CTAs PMMA (**I 3a**) bzw. PPFPMA (**I 3b**).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.21:** GPC in THF; schwarze Kurve: PMMA (**I 3 a**), rote Kurve: PMMA-*b*-P $\epsilon$ -CL (**I 4 a**).



**Abbildung 7.22:** GPC in THF; schwarze Kurve: PFPMA (**13b**), rote Kurve: PFPMA-*b*-P $\epsilon$ -CL (**14b**).

auf 23600 g/mol, mit einer engen Molekulargewichtsverteilung von 1,12.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Polymers **14a** zeigt die Methylengruppe des  $\epsilon$ -CL, die in Nachbarschaft zu dem Sauerstoff der Ester-Gruppe steht, bei 4,05 ppm und die Methyl-Seitengruppe des PMMA bei 3,58 ppm. Durch Integration dieser beiden Signale ergibt sich ein Verhältnis von MMA: $\epsilon$ -CL von 5:1.

Die ringöffnende Polymerisation ist eine sehr empfindliche Reaktion. Schon Spuren von Feuchtigkeit oder Verunreinigungen können die kontrollierte Polymerisation behindern. Da hier Polymere als Makro-Initiatoren für die ROP eingesetzt werden, müssen sie vor ihrem Einsatz vollständig von Feuchtigkeit und niedermolekularen Verunreinigungen befreit werden. Dies könnte durch das in Knäulen vorliegende Polymer nur schwer erreichbar sein. Vermutlich erscheint daher in dem GPC-Elugramm in Abbildung 7.21 ein zu niedrigeren Molekulargewichten verschobenes Signal. Er ist wohl auf eine Initiierung durch Feuchtigkeit zurückzuführen.

Die analoge Blockcopolymerisation von PFPMA mit  $\epsilon$ -CL schlug fehl und resultierte in einer bimodalen Verteilung des Molekulargewichts (siehe Abbildung 7.22). Aus der Lage der Peaks lässt sich schließen, das PFPMA und P $\epsilon$ -CL nur als Homopolymere vorliegen. Eventuell ist das Trocknen des Reaktivester-Polymers durch

**Tabelle 7.3:** Methode I.

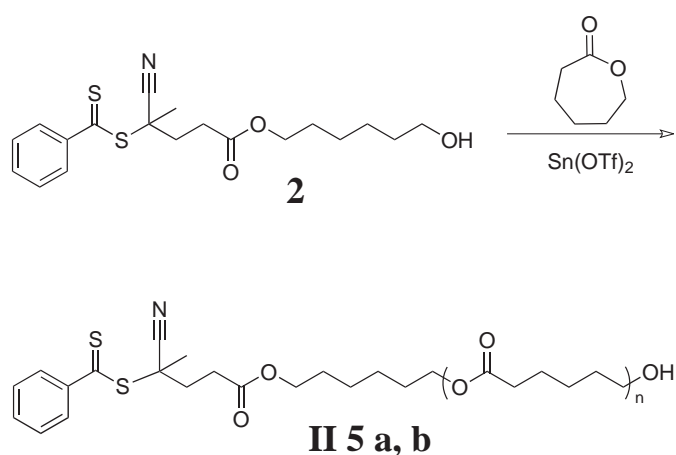
Polymer	$M_n$ [g/mol]	PDI	$X_n$	Umsatz [%]	$M_n$ (theor.) [g/mol]
<b>I 3a</b>	16620	1,12	162	33	9280
<b>I 3b</b>	34000	1,39	133	30	13020
<b>I 4a</b>	23600	1,12	61	42	34200
<b>I 4b</b>	30100	1,56	-	-	52830

die polaren Seiten-Gruppen am Polymer erschwert und es ist nur schwer möglich, restliche Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Eine weitere Möglichkeit für die Homopolymerisation von P $\epsilon$ -CL könnte auf minimale Verunreinigungen zurückgeführt werden, die eine Abspaltung der reaktiven Gruppe zur Folge haben. Es entsteht Pentafluorphenol, welches ebenfalls in der Lage ist, eine ringöffnende Polymerisation zu initiieren.

Mit Methode 1 konnten erfolgreich kontrolliert Blockcopolymere aus MMA und  $\epsilon$ -CL dargestellt werden. PMMA-*b*-P $\epsilon$ -CL **I 4a** wurde mit einer engen Molekulargewichtsverteilung erhalten. Jedoch führte die Polymerisation von PFPMA und  $\epsilon$ -CL nicht zu den gewünschten Reaktivester- $\epsilon$ -Caprolacton-Blockcopolymeren. Daher wurde eine weitere Methode angewendet, die mit einer ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -CL beginnt und der reaktive Block anschließend durch RAFT Polymerisation dargestellt wird.

**Methode 2:**

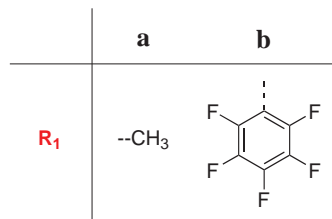
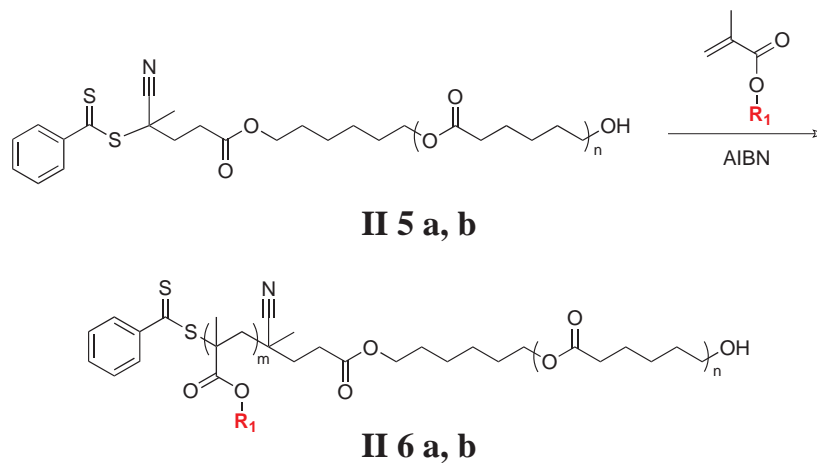
Eine weitere Möglichkeit ein Blockcopolymer aus  $\epsilon$ -CL und PFPMA zu erhalten, beginnt mit der Initiierung der ROP unter Verwendung des CTA **2** als Initiator, anstelle der OH-funktionalisierten Polymere PMMA **I 3a** und PFPMA **I 3b**, die in Methode 1 eingesetzt wurden. Abbildung 7.23 zeigt die ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -CL ausgehend von dem synthetisierten Initiator **2**.



**Abbildung 7.23:** Ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton mittels Initiierung durch CTA **2**.

Die ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton wurde unter Inertgas-Atmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Hierfür wurde der Katalysator  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  durch mehrmalige azeotrope Destillation mit Benzol getrocknet. Der synthetisierte CTA **2** wurde über Nacht im Hochvakuum von Feuchtigkeit befreit. Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolacton wurde direkt vor der Verwendung über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und abdestilliert. Der Katalysator und der Initiator wurden unter Stickstoffatmosphäre in THF gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe des Monomers wurde die Reaktionslösung weitere 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymere wurde durch langsames Eintropfen der Polymerlösung in *n*-Hexan gefällt und der erhaltene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die aliphatischen Polyester **II 5a** und **II 5b** (siehe Abbildung 7.23) wurden mit Ausbeuten von 14% bzw. 10% erhalten. Durch die Dithioester-Endgruppe erhalten die Polymere eine rosa Färbung, was darauf hindeutet, dass ein intakter Makro-CTA vorliegt. Trotz der niedrigen Ausbeuten konnten enge Molekulargewichtsverteilungen von 1,38 und 1,18 dargestellt werden, was auf eine kontrollierte Polymerisation hindeutet. Die Molekulargewichte liegen in einem Bereich zwischen 2000 g/mol und 4300 g/mol.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



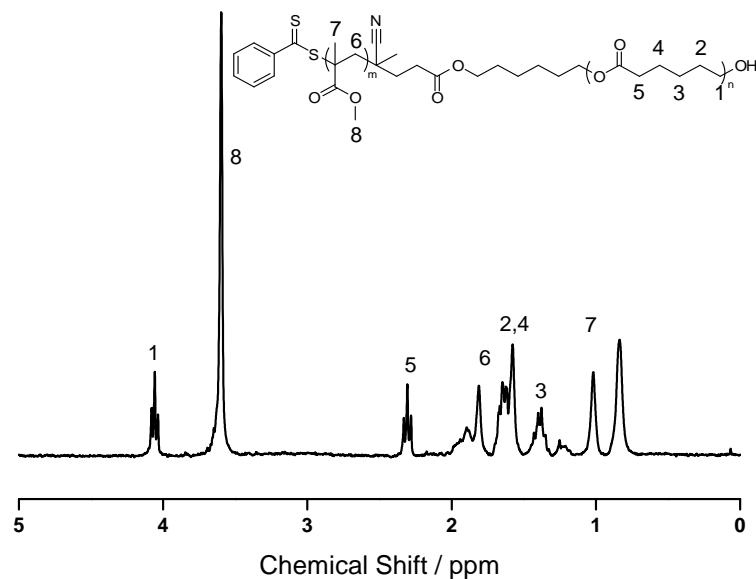
**Abbildung 7.24:** RAFT Polymerisation von PMMA und PFPMA durch den Makro-CTA **II 5a** bzw. **II 5b**.

Die Ursache der niedrigen Umsätze und der niedrigen Molekulargewichte können auf die Thiophilie des Zinns im Katalysator  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  zurückzuführen sein.<sup>169</sup> Die Dithioester-Endgruppe könnte daher den Katalysator dem Reaktionsgemisch entziehen und somit eine starke Verlangsamung der Reaktion verursachen oder sogar einen Reaktionsabbruch bewirken.

Weitere Charakterisierungen der Polymere **II 5a** und **II 5b** wurden mit  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie durchgeführt und belegen die Reinheit der erhaltenen Polymere.

Die anschließende RAFT Polymerisation von MMA und PFPMA wurde mit AIBN als thermischen Initiator und unter Verwendung der aliphatischen Polyester **II 5a** und **II 5b** als polymere CTAs, durchgeführt (Abbildung 7.24). Alle Komponenten wurden in trockenem THF gelöst, entgast und für 24 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Nach der Aufreinigung der Polymerlösung durch Fällen in *n*-Hexan und trocknen im Hochvakuum, wurden die Blockcopolymere **II 6a** und **II 6b** erhalten. Das in Abbildung 7.25 gezeigte  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Polymers **II 6a** zeigt die zu erwartenden Signa-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.25:**  $^1\text{H}$  NMR von  $\text{P}\epsilon\text{-CL-b-PMMA}$  (**II 6a**).

le der Methylen-Protonen des  $\text{P}\epsilon\text{-CL}$  und der Methoxy-Protonen des PMMA, die im Verhältnis von 1:3 vorliegen. Das Blockcopolymer besitzt laut GPC ein Molekulargewicht von 9100 g/mol und eine Polydispersität von 1,27. Jedoch wurde eine bimodale Verteilung erhalten (siehe Abbildung 7.26), was entweder darauf hindeutet, dass nicht jeder aliphatische Polyester **II 5a** eine intakte Dithioester-Endgruppe besessen hat oder die Polymerisation nicht vollständig initiiert wurde.

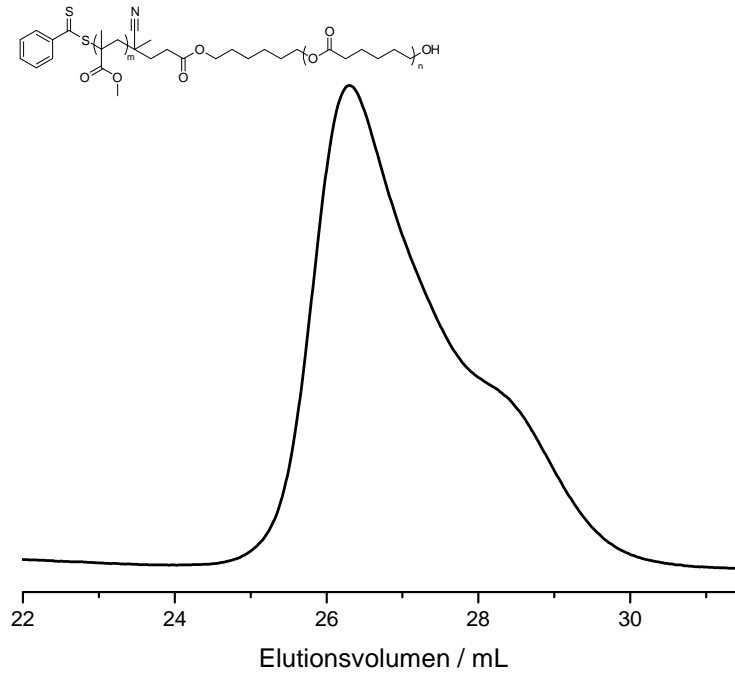
Die RAFT Polymerisation von PFPMA unter Verwendung des Ketten-Transfer-Agenz **II 5b** resultierte in einem Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 12630 g/mol und einer Polydispersität von 1,34. Auch hier wurde, wie bei Blockcopolymer **II 6a**, eine bimodale Verteilung erhalten. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt neben den zu erwartenden Peaks des aliphatischen Polyesters auch die breiten Signale des PFPMA-Rückgrats. Eine weitere Charakterisierung des Blockcopolymer erfolgte durch IR-Spektroskopie. Das Spektrum in Abbildung 7.27 zeigt deutlich die zwei unterschiedlichen Ester-Banden des PFPMA bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  und des  $\text{P}\epsilon\text{-CL}$  bei  $1724\text{ cm}^{-1}$ .

Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

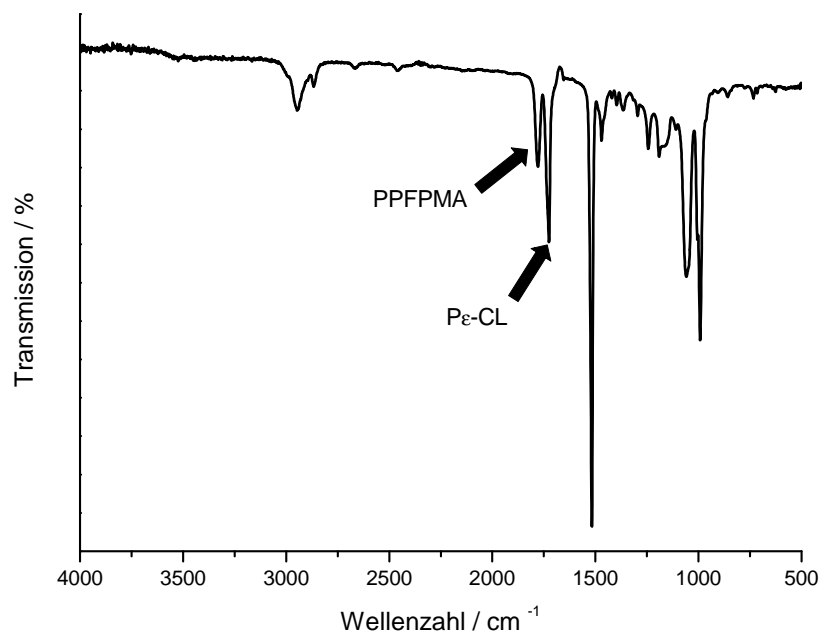
Nach Methode 2 konnten, ausgehend von dem  $\text{P}\epsilon\text{-CL}$ -Makro-CTA **II 5a** bzw. **II 5b**,



## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.26:** GPC in THF von  $P_{\epsilon}\text{-CL-}b\text{-PMMA}$  (II 6a).



**Abbildung 7.27:** IR-Spektrum von  $P_{\epsilon}\text{-CL-}b\text{-PPFPMA}$  (II 6b).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

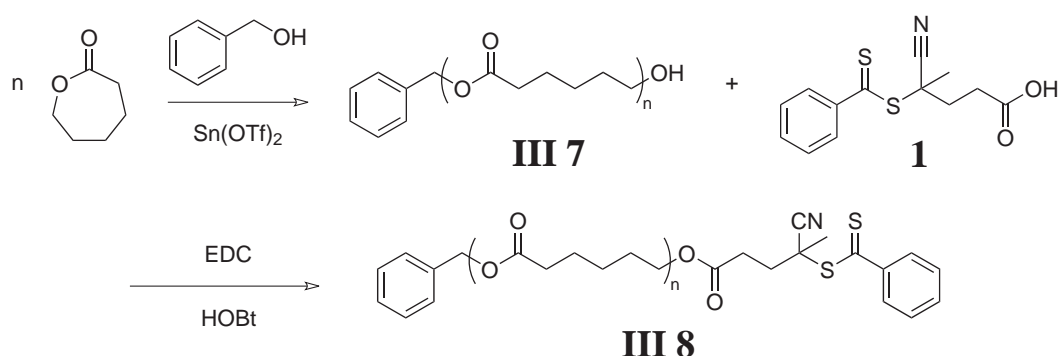
**Tabelle 7.4:** Methode 2.

Polymer	$M_n$ [g/mol]	PDI	$X_n$	Umsatz [%]	$M_n$ (theor.) [g/mol]
<b>II 5a</b>	2350	1,38	21	14	1470
<b>II 5b</b>	4260	1,18	37	10	1150
<b>II 6a</b>	9100	1,27	67	48	7150
<b>II 6b</b>	12630	1,34	33	12	11880

sowohl mit MMA als auch mit PFPMA Blockcopolymeren dargestellt werden. Jedoch konnten nur bimodale Verteilungen mittels GPC erhalten werden. Mittels einer weiteren Methode, die mit einer ringöffnenden Polymerisation beginnt, soll der erhaltene aliphatische Polyester funktionalisiert werden und so als CTA in einer RAFT Polymerisation fungieren.

**Methode 3:**

Methode 2 führte zwar zu den gewünschten Blockcopolymeren, es konnten aber keine monomodalen Verteilungen dargestellt werden. Da es sich bei Methode 1 zeigte, dass Verunreinigungen die Polymerisation von  $\epsilon$ -CL behinderten und Methode 2 veranschaulichte, dass ein RAFT-Agenz die Polymerisation von  $\epsilon$ -CL beeinträchtigte, wurde bei Methode 3 anders vorgegangen. Zunächst sollte ein aliphatischer Polyester dargestellt werden, der zu einem Makro-CTA funktionalisiert werden sollte (Abbildung 7.28). Dieses Makro-RAFT-Agenz wurde anschließend in einer RAFT Polymerisation eingesetzt (Abbildung 7.29).

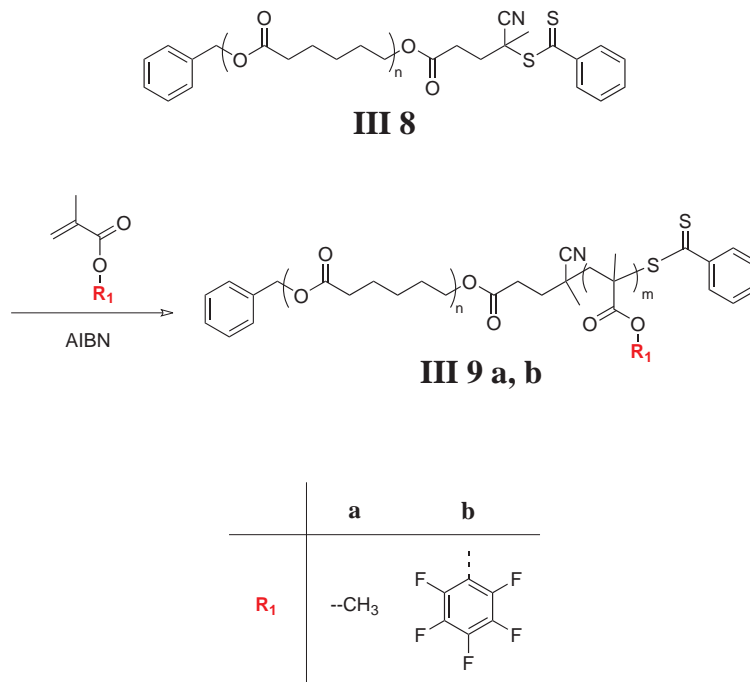


**Abbildung 7.28:** Umsetzung von  $\epsilon$ -CL mit CTA **I** mittels EDC-Kupplung, zur Darstellung eines Makro-CTA.

Die ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton erfolgte in einer Glovebox unter Verwendung von Benzylalkohol als Initiator und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  als Katalysator. Die Durchführung der Polymerisation erfolgte analog Methode 1 und Methode 2. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die hochviskose Polymer-Lösung in *n*-Hexan gefällt und getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Das Polymer **III 7** wurde mit Ausbeuten im Bereich von 77% bis 93% erhalten, mit Polydispersitäten zwischen 1,17 und 1,7. Die ROP lieferte hier wesentlich höhere Umsätze als in Methode 1 und 2.

Die OH-Endgruppe des aliphatischen Polyesters **III 7** wurde mittels EDC/HOBt mit der Säure-Gruppe des CTA **1** verestert, um ein polymeres RAFT-Agenz zu erhalten, welches für die Polymerisation von Methacrylat-Monomeren eingesetzt werden kann. Nach der Aufreinigung durch Extraktion und Fällen der Polymer-Lösung in *n*-Hexan wurde das rosa farbene endfunktionalisierte Polymer **III 8** mit einer Ausbeute von 65% erhalten. Die rosa-Färbung des Polymers gibt einen Hinweis auf die Dithioester-Gruppe in der Polymer-Endgruppe.  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegt die erfolgreiche Synthese des Makro-CTA **III 8**.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

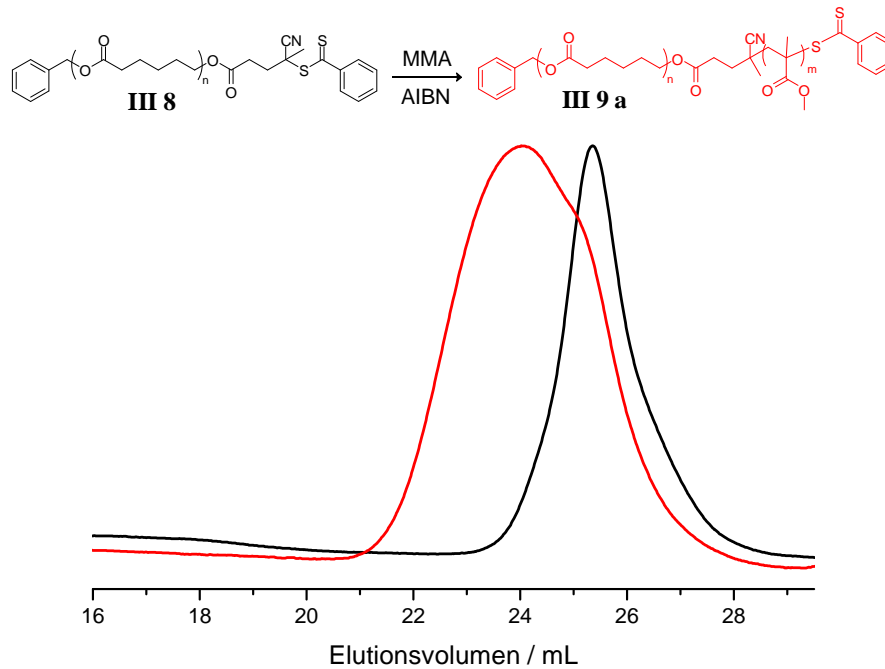


**Abbildung 7.29:** RAFT Polymerisation mit P $\epsilon$ -CL **III 8** als Makro-CTA.

Der Polyester-Makro-CTA **III 8** wurde zur RAFT Polymerisation von MMA und PFPMA eingesetzt. Nach dem Entgasen des Polymers **III 8** mit dem Methacrylat-Monomer und AIBN als Initiator, wurde für 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Fällen erhält man einen rosa farbenen Feststoff.

Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(methylmethacrylat) (**III 9a**) erhält man mit einer Ausbeute von 58%. Die Analyse des Blockcopolymers mittels GPC ergibt eine Molekulargewichtsverteilung von 1,4 und ein Molekulargewicht von 73000 g/mol, welches mit dem theoretischen Molekulargewicht von 73200 g/mol sehr gut übereinstimmt. Die entsprechenden GPC-Spektren der Polymere **III 8** und **III 9a** sind in Abbildung 7.30 gezeigt.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



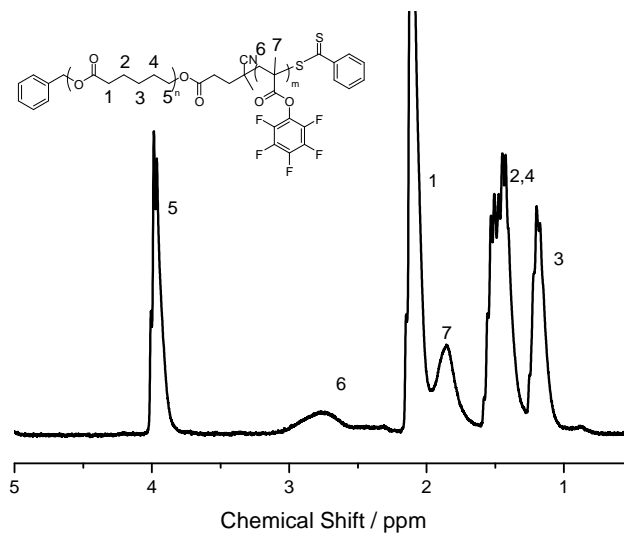
**Abbildung 7.30:** GPC in THF; schwarze Kurve: P- $\epsilon$ -CL **III 8**, rote Kurve: P- $\epsilon$ -CL-*b*-PMMA **III 9a**.

Die weitere Charakterisierung von **III 9a** erfolgte durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie. Durch Integration der Signale erhält man ein Verhältnis von  $\epsilon$ -CL:MMA von 1:4, was sich mit dem Verhältnis, welches sich aus den GPC-Kurven ergibt, deckt.

Das Reaktivester-Blockcopolymer **III 9b** wurde mit einer Ausbeute von 31% erhalten. In dem in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) sind die Protonen des aliphatischen Polyesters scharf zu sehen, aber die Protonen des Polymer-Rückgrats des PFPMA sind sehr breit und undefiniert. Durch Austausch des deuterierten Chloroforms mit Toluol- $\text{D}_8$ , verbessert sich die Löslichkeit des PFPMA-Blocks, die Peaks sind besser aufgelöst und somit einzeln detektierbar (Abbildung 7.31). Neben den Signalen des aliphatischen Polyesters bei 4,0 ppm, 2,1 ppm, 1,4 ppm und 1,2 ppm sind die Peaks der Methylgruppe des PFPMA-Rückgrats bei 1,8 ppm und der Methylengruppe im Bereich zwischen 2,2 ppm und 3,1 ppm sichtbar. Zusätzlich wurde von dem Blockcopolymer **III 9b** ein  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum aufgenommen, welches die breiten Peaks der Pentafluorphenol-Seitengruppe des Reaktivester-Polymers bei -162,5 ppm, -157,4 ppm und zwischen -152,8 ppm und -150,3 ppm zeigt.

Mittels GPC wurde für das erhaltene Blockcopolymer **III 9b** eine Molare Masse

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

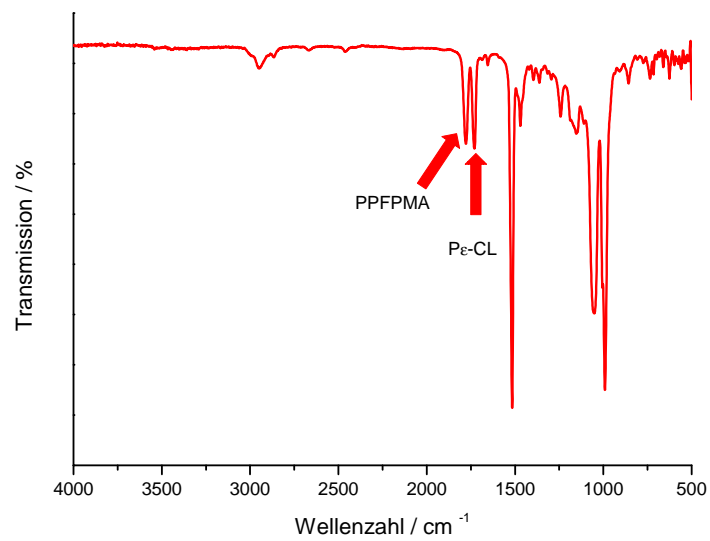


**Abbildung 7.31:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-  
Poly(pentafluorophenylmethacrylat) **III 9b**.

von 43700 g/mol und eine Polydispersität von 1,45 ermittelt. Durch IR-Spektroskopie konnten zwei unterschiedliche Ester-Peaks detektiert werden. Die Ester-Bande des P $\epsilon$ -CL erscheint bei 1726  $\text{cm}^{-1}$ , während durch die stark elektronenziehende Gruppe des Pentafluorphenols die Ester-Bande des Reaktivesters zu einer höheren Wellenzahl bei 1776  $\text{cm}^{-1}$  verschoben wird (Abbildung 7.32). Eine weitere Bande des Pentafluorphenols im Reaktivester erscheint bei 1516  $\text{cm}^{-1}$ .

Alle Ergebnisse nach Methode 3 sind in Tabelle 7.5 aufgelistet.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.32:** IR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) **III 9b**.

**Tabelle 7.5:** Methode 3.

P $\epsilon$ -CL						P $\epsilon$ -CL- <i>b</i> -PPFPMA					
	M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	X <sub>n</sub>	Ums. [%]	M <sub>n</sub> (th.) [g/mol]		M <sub>n</sub> [g/mol]	PDI	X <sub>n</sub>	Ums. [%]	M <sub>n</sub> (th.) [g/mol]
<b>III 7</b>	24920	1,70	218	77	22020	<b>III 9a</b>	31250	1,45	63	30	62190
<b>III 7</b>	15830	1,25	134	77	22080	<b>III 9a</b>	26220	1,42	104	57	39490
<b>III 7</b>	15830	1,25	134	77	22080	<b>III 9a</b>	73000	1,42	571	58	73200
<b>III 7</b>	9810	1,17	86	80	4670	<b>III 9a</b>	16100	1,29	63	32	12750
<b>III 7</b>	24920	1,70	218	77	22020	<b>III 9b</b>	58400	1,32	133	66	61330
<b>III 7</b>	24920	1,70	218	77	22020	<b>III 9b</b>	45300	1,52	81	20	73880
<b>III 7</b>	15830	1,25	134	77	22080	<b>III 9b</b>	23000	1,23	28	21	37950
<b>III 7</b>	9810	1,17	86	80	4670	<b>III 9b</b>	43700	1,45	134	31	27490

### 7.3.1 Polymeranaloge Umsetzung

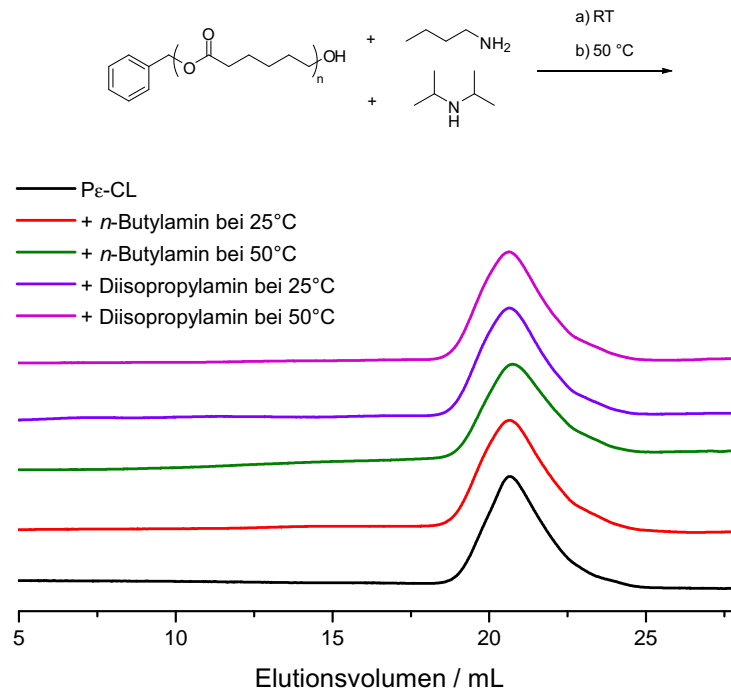
Reaktivester-Polymere reagieren unter milden Bedingungen schnell und quantitativ mit Aminen. Es entstehen die entsprechenden Poly(acrylamid)-Derivate (siehe Kapitel 4.4). Hiermit werden Möglichkeiten eröffnet, auf einfache Weise Funktionalitäten in Polymere einzuführen, die ansonsten nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Um sicherzustellen, dass die abbaubaren aliphatischen Polyester die Bedingungen einer polymeranalogen Umsetzung standhalten, wurde P $\epsilon$ -CL in THF gelöst und mit primären und sekundären Aminen versetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, wie sie für die Umsetzung eines Reaktivester-Polymers mit Aminen benötigt werden. Als Nukleophile wurden, als primäres Amin, *n*-Butylamin und, als sekundäres Amin, Diisopropylamin verwendet. Die Polymer-Lösungen wurden für 24 Stunden bei 25°C bzw. 50°C gerührt. Nach dem Fällern und Trocknen der Polymere, wurde von jeder Probe das Molekulargewicht und die Polydispersität mittels GPC bestimmt. Die GPC-Eluogramme sind in Abbildung 7.33 gezeigt. Die erhaltenen Kurven zeigen keinen Unterschied zu dem Molekulargewicht bzw. Polydispersität des ursprünglichen P $\epsilon$ -CL (schwarze Kurve in Abbildung 7.33). Da keine Fragmentierung zu niedrigeren Molekulargewichten erkennbar ist, lässt sich schließen, dass kein Abbau des aliphatischen Polyesters unter diesen Bedingungen stattfindet. Da sowohl das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum, als auch das IR-Spektrum, vor und nach der Reaktion identisch blieben, belegen sie die Stabilität des P $\epsilon$ -CL unter diesen Bedingungen.

Wie in Kapitel 5.1 erwähnt, besitzt Poly(*N*-isopropylacrylamid) ein thermoresponsives Verhalten, mit einer LCST in Wasser bei 32°C.<sup>63,64,72</sup> Aber auch Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) (PNIPMAm) besitzt eine "Lower Critical Solution Temperature" in Wasser in einem Bereich von 42-46°C.<sup>170,171</sup> Um die thermoresponsiven Eigenschaften von PNIPMAm mit der Biokompatibilität aliphatischer Polyester zu verbinden, wurde das Diblockcopolymer P $\epsilon$ -CL-*b*-PPFPMA (**III 9b**) mit Isopropylamin umgesetzt (Abbildung 7.34), um ein stimuliresponsives P $\epsilon$ -CL-*b*-PNIPMAm (**III 10**) zu erhalten.

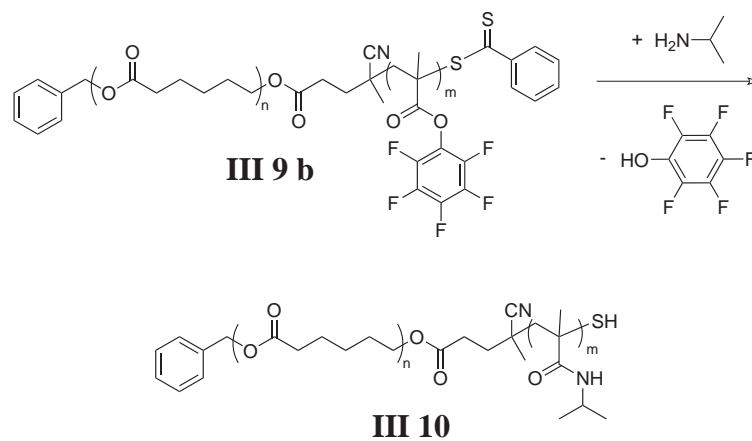
Das Polymer **III 9b** wurde in Toluol gelöst und mit Isopropylamin und Triethylamin als Hilfsbase versetzt. Nach 24 Stunden rühren bei 50°C wurde das umgesetzte Polymer **III 10** in *n*-Hexan gefällt und auf quantitativen Umsatz untersucht. Durch IR-Spektroskopie lässt sich auf einfache Weise der Umsatz des Reaktivesters bestimmen. Abbildung 7.35 zeigt das IR-Spektrum des Blockcopolymers vor (schwarzes Spektrum) und nach der polymeranalogen Umsetzung (rotes Spektrum). Während die Ester-Bande des P $\epsilon$ -CL bei 1726 cm<sup>-1</sup> konstant bleibt, verschwindet das Signal des Reaktivester-Polymers bei 1776 cm<sup>-1</sup> komplett und eine neue Amid-Bande des P $\epsilon$ -CL-



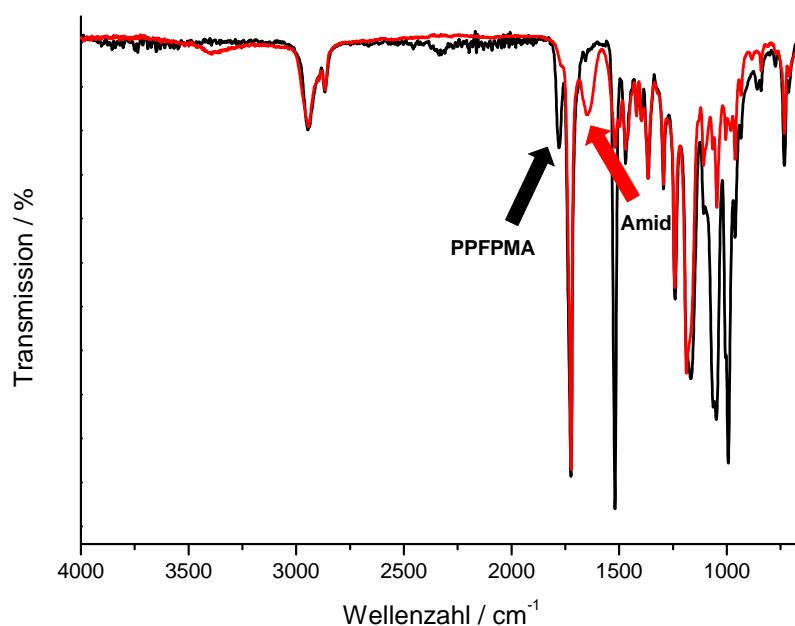
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.33:** Untersuchung der Stabilität aliphatischer Polyester mit GPC-Spektroskopie. Die Elugramme zeigen Poly( $\epsilon$ -caprolacton) vor und nach der Umsetzung mit primären und sekundären Aminen bei unterschiedlichen Temperaturen.



**Abbildung 7.34:** Polymeranaloge Umsetzung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(pentafluorophenylmethacrylat) **III 9 b** mit Isopropylamin zu **III 10**.



**Abbildung 7.35:** IR-Spektrum; schwarze Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-b-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) **III 9b**, rote Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-b-Poly(*N*-isopropylacrylamid) **III 10**.

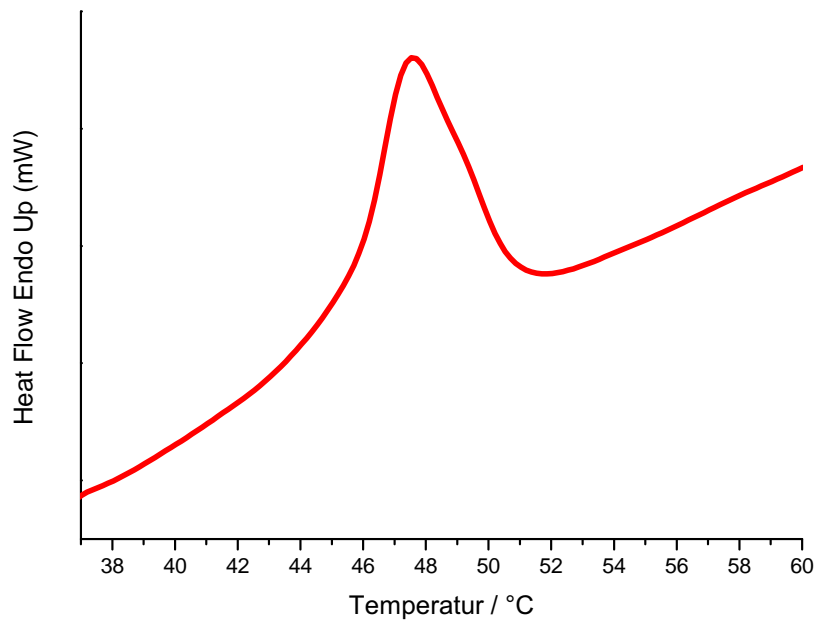
*b*-PNIPMAm (**III 10**) erscheint bei  $1653\text{ cm}^{-1}$ .

Die Abwesenheit der Fluor-Signale im  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum belegt die vollständige Umsetzung der Reaktivester-Seitengruppen zum stimuliresponsiven PNIPMAm-Block. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt ein neues polymeres Signal bei 1,1 ppm, welches den zwei Methyl-Gruppen der PNIPMAm-Seitenkette entspricht. Das Signal des Methin-Protons des PNIPMAm erscheint bei 4,0 ppm, überlagert von einer Methylen-Gruppe des  $\text{P}\epsilon\text{-CL}$ .

Das thermische Verhalten von  $\text{P}\epsilon\text{-CL-}b\text{-PNIPMAm}$  wurde mit "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) untersucht. Aus DSC-Messungen von **III 10** gelöst in Wasser (50 mg/mL) resultierte ein endothermer Peak bei  $45^\circ\text{C}$ , welcher mit dem theoretischen LCST-Bereich des PNIPMAm-Homopolymers in wässriger Lösung übereinstimmt.

Durch Kombination zweier unterschiedlicher Polymerisationsmethoden konnte also ein Blockcopolymer hergestellt werden, welches aus einem bioabbaubaren aliphatischen Polyester- und einem Reaktivester-Block besteht. Durch die Synthese nach unterschiedlichen Methoden, konnte die optimale Polymerisationsreihenfolge und

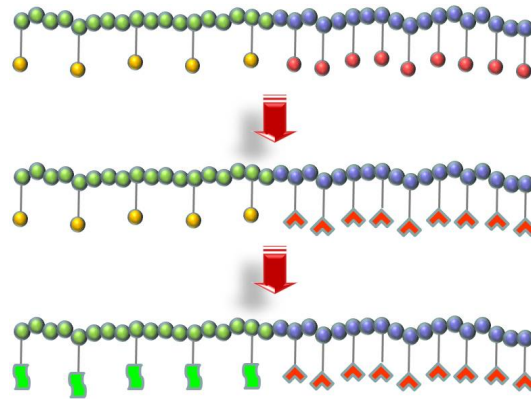
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.36:** DSC von **III 10** in Wasser ergibt einen LCST von 45°C.

Polymerisationsbedingungen gefunden werden. Die reaktiven Seitengruppen des Poly(pentafluorphenylmethacrylat) konnten unter den erforderlichen milden Reaktionsbedingungen umgesetzt werden, ohne dass der aliphatische Polyester Anzeichen eines Polymer-Abbaus zeigte. Man erhielt ein biokompatibles Blockcopolymer mit thermosensitiven Eigenschaften.

## 7.4 Kombination verschiedener Polymerisationstechniken zur Synthese von Polymeren mit orthogonaler Reaktivität

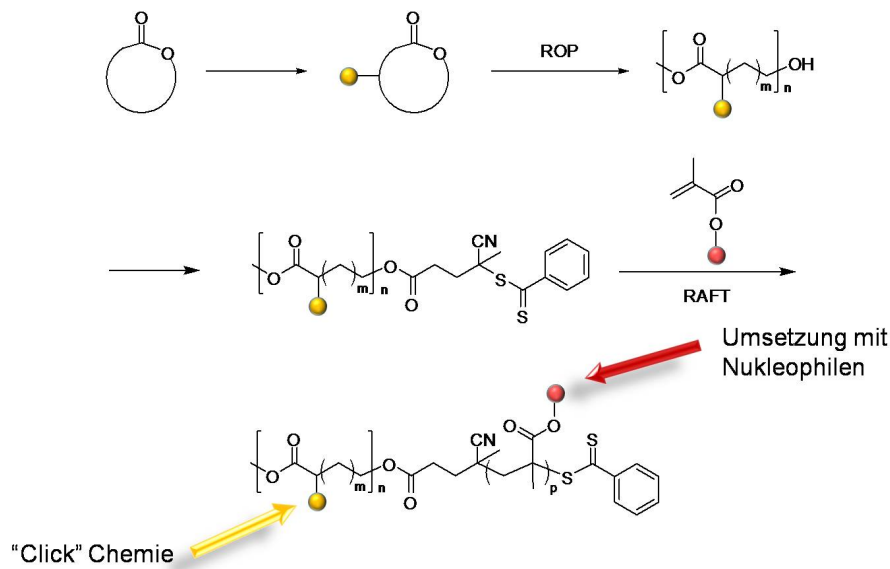


**Abbildung 7.37:** Schema zur Darstellung orthogonal funktionalisierter Blockcopolymeren.

Die in Kapitel 7.3 dargestellten Blockcopolymeren besitzen herausragende Eigenschaften. Durch Verwendung eines Reaktivester-Polymeren als zweiten Block, eröffnet sich eine Vielzahl an Möglichkeiten der Polymer-Funktionalisierung. Jedoch besitzen die aliphatischen Polyester durch ihren Mangel an Funktionalitäten im Polymer-Rückgrat nur eingeschränkte Anwendungsbereiche. Die Funktionalisierung der Polyester ist synthetisch keine einfache Aufgabe, da die Modifizierung des Polymeren durch ihre leichte Abbaubarkeit eingeschränkt ist. Um kontrolliert Funktionalitäten einzuführen, sind daher milde Reaktionsbedingungen unabdinglich, bei denen die Ester-Gruppen stabil bleiben. Die Arbeitsgruppe von PROF. EMRICK entwickelte eine Funktionalisierungs-Strategie der Polyester-Seitengruppe. Dadurch konnten funktionalisierte aliphatische Polyester dargestellt werden. Durch Kombination der ringöffnenden Polymerisation zur Synthese von funktionalisierten aliphatischen Polyestern und der RAFT Polymerisation zur Herstellung polymerer Reaktivester, sollte es möglich sein, ein Blockcopolymer darzustellen, das orthogonale Reaktivitäten in einem Blockcopolymer vereint. Durch die Möglichkeit, die reaktiven Gruppen unterschiedlich ansprechen zu können, eröffnet sich ein weites Feld der Funktionalisierung, ohne die Eigenschaft der Bioabbaubarkeit der aliphatischen Polyester zu beeinflussen. Abbildung 7.37 zeigt dies schematisch. Hierbei stellen die gelben Gruppen die Funktionalitäten an dem aliphatischen Polyester dar, die roten Gruppen zeigen die Funktionalitäten an dem aliphatischen Polyester dar, die roten Gruppen zeigen die Funktionalitäten an dem aliphatischen Polyester dar.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

litäten am Reaktivester-Polymer.

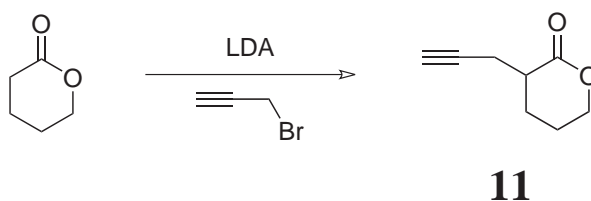


**Abbildung 7.38:** Orthogonale Reaktivität an einem Blockcopolymer aus einem aliphatischen Polyester und einem polymeren Reaktivester.

Der Einbau der Funktionalität in ein Lacton-Monomer, kann die ROP durch sterische Hinderung, Unverträglichkeit mit der Polymerisationsart oder reduzierte Ringspannung, behindern. Daher sollte eine einfache und verträgliche funktionelle Gruppe in das Lacton eingebaut werden, die die Bedingungen der ringöffnenden Polymerisation übersteht und sich unter einfachen und milden Reaktionsbedingungen vollständig zu einer Vielzahl an funktionalisierten Gruppen umsetzen lässt. Durch die in Kapitel 7.3 durchgeführte Kombination der ROP und RAFT Polymerisation von PFPMA sollte das gewünschte orthogonal ansprechbare Blockcopolymer darstellbar sein (Abbildung 7.38). Dieses Ziel sollte in Zusammenarbeit mit PROF. EMRICK am Institut für "Polymer Science & Engineering" in Amherst, Massachusetts erreicht werden.

**Darstellung des funktionalisierten Lacton-Monomers**

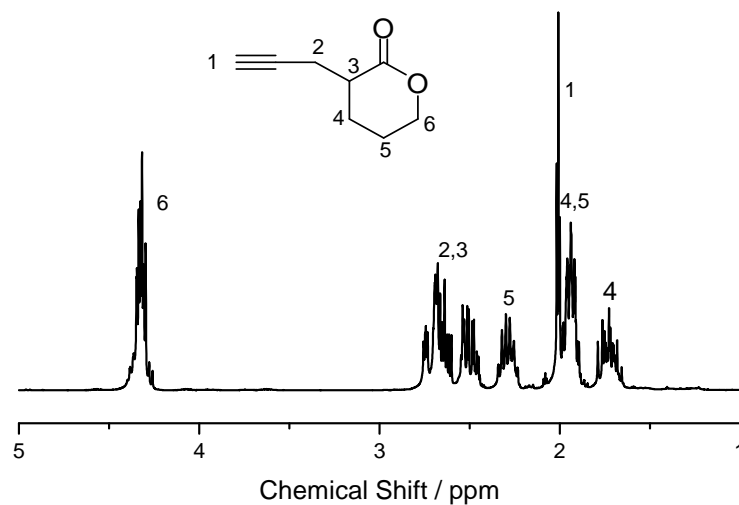
EMRICK ET AL. entwickelten ein Syntheseroute, mit der eine funktionelle Gruppe in das Lacton eingeführt werden konnte.<sup>172</sup> Er synthetisierte ein Lacton-Monomer mit einer Alkin-Gruppe in  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe, die nach der ROP, mittels Click Chemie, umgesetzt und funktionalisiert werden konnte. Dies konnte mit den unterschiedlichsten Aziden, unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, ohne einen polymeren Abbau der aliphatischen Polyester zu erhalten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit diese Strategie zur Funktionalisierung von  $\epsilon$ -CL verwendet.



**Abbildung 7.39:** Darstellung von  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton

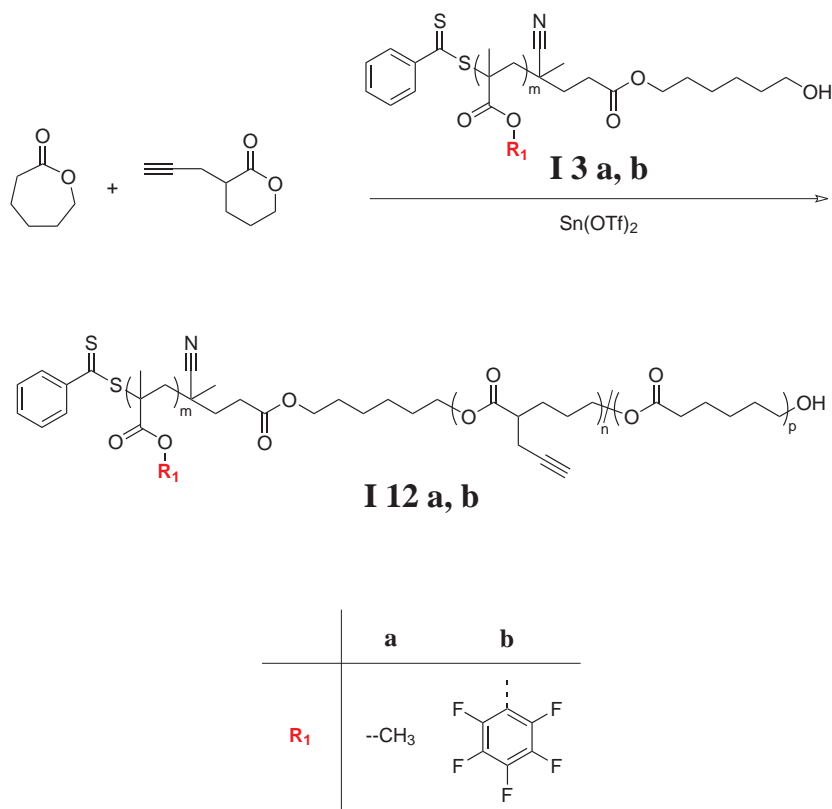
Das funktionalisierte Monomer  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton **11** (Darstellung siehe Abbildung 7.39) wurde ausgehend von  $\delta$ -Valerolacton synthetisiert. In einer gut ausgeheizten Reaktionsapparatur wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *N,N*-Diisopropylamin in absolutiertem THF vorgelegt und langsam mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach 20 Minuten rühren bildete sich die sterisch anspruchsvolle Base LDA, die aber nicht als Nukleophil die Carbonylgruppe des Lactons angreifen kann. Zu der Reaktionslösung wurde frisch destilliertes  $\delta$ -Valerolacton in absolutiertem THF über 1,5 Stunden langsam zugetropft, um das  $\delta$ -Valerolacton in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe zu deprotonieren. Nach weiteren 30 Minuten rühren, wurde eine Mischung aus Propargylbromid unter Zusatz von frisch getrockneten HMPA langsam zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und für weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung beendet und das THF wurde bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Aufnehmen des Rohprodukts in Diethylether wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert, mit *n*-Hexan verdünnt und nochmals mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Nach dem Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur entfernt. Anschließend wurde das Produkt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan als Eluent (Gradient 0-30,% Ethylace-

tat) gereinigt. Die anschließende Kugelrohrdestillation ergab eine farblose, viskose Flüssigkeit mit 58% Ausbeute. Die Charakterisierung belegte die sehr hohe Reinheit der gewünschten Verbindung. Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton in Abbildung 7.40 zeigt zwischen 4,2 ppm und 4,5 ppm zwei Methylen-Protonen des Rings in Nachbarschaft zu dem Sauerstoff der Carbonylgruppe ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) und zwischen 2,8 ppm und 1,6 ppm die Protonen des  $\delta$ -Valerolacton-Rings. Das  $\text{sp}$ -hybridisierte Proton der eingeführten Alkin-Gruppe erscheint als Triplet bei 2,0 ppm. Das aufgenommene IR-Spektrum bestätigt ebenfalls das Vorhandensein des  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton **11**. Dieses funktionalisierte Lacton-Monomer wurde dazu verwendet, aliphatische Polyester darzustellen, die eine Alkin-Seiten-Gruppe zur weiteren Funktionalisierung enthalten.  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wurde dazu mit unfunktionalisiertem  $\epsilon$ -CL copolymerisiert. Durch die Wahl der Zusammensetzung der verschiedenen Monomere in einer Polymerisation ist es möglich, die Anzahl der reaktiven Gruppen im Polymer zu steuern. In dieser Arbeit wurde ein Verhältnis von 1:1 angestrebt.



**Abbildung 7.40:**  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$  von dem funktionalisierten Lacton-Monomer  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton (**II**).

## Orthogonal funktionalisierte Blockcopolymere nach Methode I



**Abbildung 7.41:** Kombination von ROP und RAFT Polymerisation zur Synthese von orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren nach Methode I.

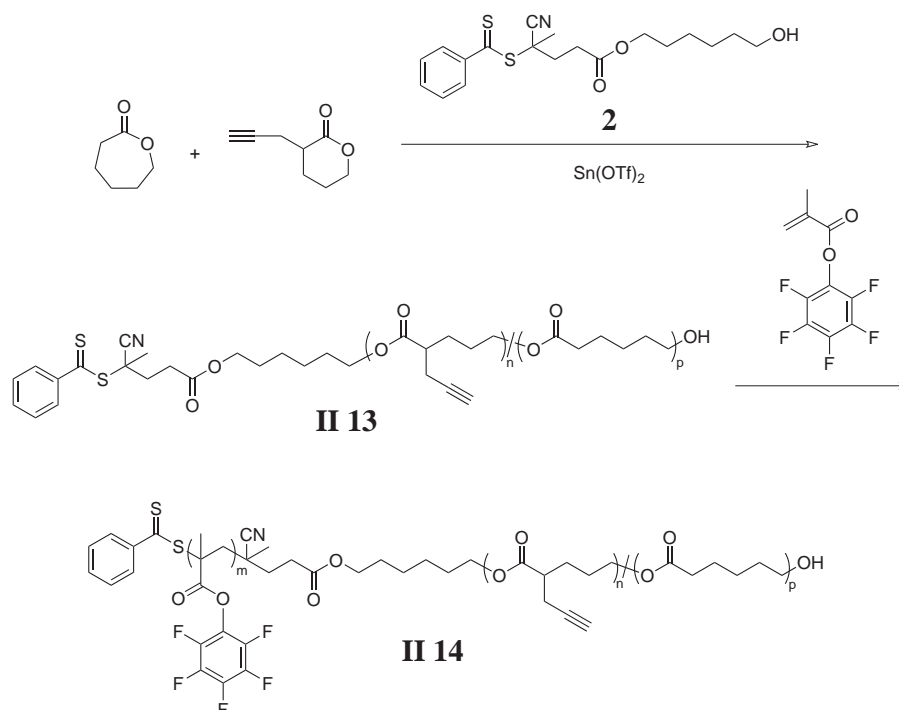
Für die Darstellung orthogonal funktionalisierter Blockcopolymere, basierend dem synthetisierten Monomer **11** und Reaktivester-Monomeren, wurde nach den gleichen Methoden verfahren, wie in Kapitel 7.3 beschrieben. Die nach Methode 1 dargestellten RAFT-Polymere PMMA (**I 3a**) und PFPMA (**I 3b**) wurden hier ebenso als Makro-Initiatoren für die ROP von cyclischen Lactonen verwendet. Der durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknete Katalysator  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  und der Makro-Initiator **I 3a** bzw. **I 3b** wurden in einer Glovebox in absolutierten THF gelöst und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden die Monomere  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton **11** und  $\epsilon$ -CL in gleichen Verhältnissen zugegeben und für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymerisations-Lösungen wurden langsam in kalten Diethylether bzw. in kaltes *n*-Hexan getropft und die erhaltenen rosa farbenen Polymere wurden im Hochvakuum getrocknet. Die Polymere **I 12a** bzw. **I 12b** wurden mittels  $^1\text{H}$  NMR- und IR-Spektroskopie analysiert. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren zeigten nur sehr geringe Si-



gnale der Methylen-Protonen (-CH<sub>2</sub>-O-) der aliphatischen Polyester. Auch die C-H-Valenzschwingungen des Alkins konnten mittels IR-Spektroskopie nur sehr schwach detektiert werden. Die erhaltenen Polymere wurden ebenfalls mittels GPC untersucht. Der Vergleich des Polymers **I 12a** mit dem eingesetzten PMMA-Makro-Initiator **I 3a** ergab eine enge Molekulargewichtsverteilung von 1,12, jedoch wurde nur eine leichte Erhöhung des Elutionsvolumens erhalten. Bei der Untersuchung des Blockcopolymers **I 12b** durch GPC wurde eine deutliche Schulter zu niedrigeren Molekulargewichten sichtbar. Dies deutet auf das gleiche Verhalten, wie in Kapitel 7.3 beschrieben. Man erhält durch Spuren von Feuchtigkeit oder anderer Verunreinigungen eine Homopolymerisation der cyclischen Lactone. Trotz dem Trocknen des Makro-Initiators **I 12b** im Hochvakuum ist es möglich, dass das Trocknen durch die polaren Seiten-Gruppen am Polymer erschwert wird. Auch durch die eventuell in Spuren vorkommende Abspaltung der reaktiven Gruppe (Pentafluorphenol) durch minimale Verunreinigungen, könnte eine ringöffnende Polymerisation initiieren.

Die ringöffnende Polymerisation der Makro-Initiatoren **I 3a** und **I 3b** führte nicht zu den gewünschten Reaktivester-Lacton-Blockcopolymeren. Als Alternative zu den verwendeten Makro-Initiatoren wurde in Methode 2 der OH-funktionalisierte CTA **2** eingesetzt. Die anschließende RAFT Polymerisation mit PFPMA sollte zu dem gewünschten orthogonal funktionalisierbaren Blockcopolymer führen.

## Orthogonal funktionalisierte Blockcopolymere nach Methode 2



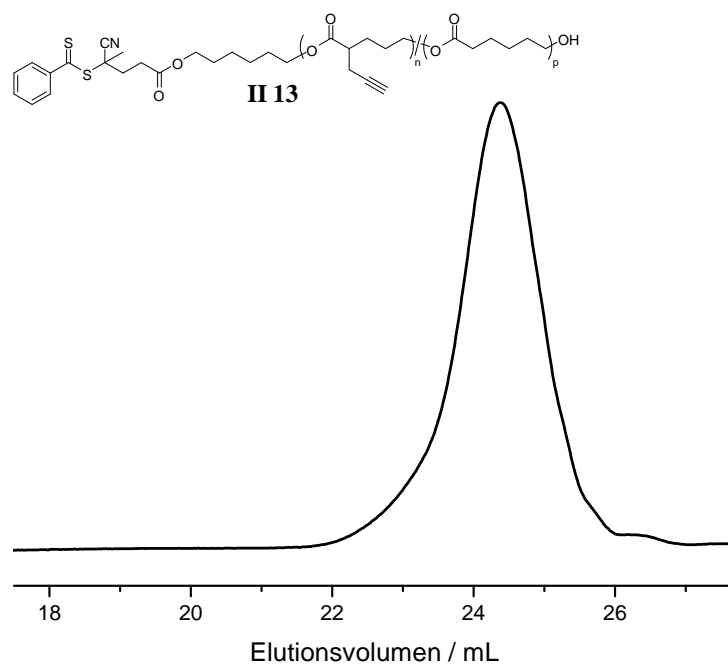
**Abbildung 7.42:** Kombination von ROP und RAFT Polymerisation zur Synthese von orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren nach Methode 2.

Analog der Vorgehensweise in Kapitel 7.3 wurde auch hier der OH-funktionalisierte CTA **2** gemäß Methode 2 eingesetzt, um als Initiator für die ROP zu fungieren. Für die ringöffnende Polymerisation in der Glovebox wurde der im Hochvakuum getrocknete CTA **2** und der durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknete Katalysator  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  in absolutierten THF gelöst und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden die Monomere  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton **11** und  $\epsilon$ -CL in gleichen Verhältnissen zugegeben und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wurde in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das nicht umgesetzte  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -Valerolacton wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat als Eluenten abgetrennt. Es wurde ein rotes viskoses Polymer mit 12% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegte die Reinheit des synthetisierten Makro-CTA **II 13**. Durch Integration der Signale der Methylen-Protonen ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) der aliphatischen Polyester und dem Methin-Peak des Alkins konnte das Verhältnis von **11**: $\epsilon$ -CL mit 1:3 errechnet werden. Die Analyse mittels IR-Spektroskopie bestätigte das Vorhan-

densein des gewünschten Makro-CTA. Abbildung 7.43 zeigt die GPC-Kurve des Copolymers **II 13**. Es wurde ein Molekulargewicht von 1440 g/mol, mit einer Polydispersität von 1,27 erhalten.

Der niedrige Umsatz und das niedrige Molekulargewicht kann, analog zu Kapitel 7.3 auf die Thiophilie des Zinns im Katalysator  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  zurückzuführen sein.<sup>169</sup> Die Dithioester-Endgruppe des CTA **2** könnte daher den Katalysator dem Reaktionsgemisch entziehen und somit eine starke Verlangsamung der Reaktion verursachen oder sogar einen Reaktionsabbruch bewirken. Trotz des niedrigen Molekulargewichts wurde der Makro-CTA **II 13** zur RAFT Polymerisation von PFPMA eingesetzt.



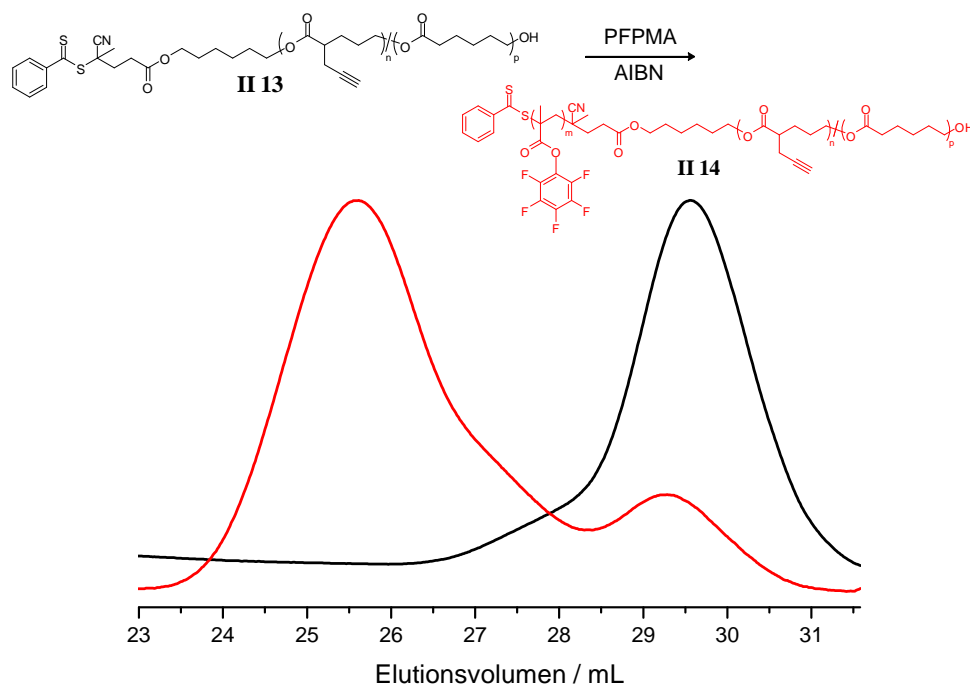
**Abbildung 7.43:** GPC in THF von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA (**II 13**).

Der synthetisierte Makro-CTA **II 13** und das Monomer PFPMA wurden mit AIBN als thermischen Initiator in trockenem THF gelöst und dreimal an der Schlenklinie mehrmals entgast. Nach 24 Stunden rühren bei 80°C, wurde das Blockcopolymer **II 14** durch langsames Fällern in *n*-Hexan aufgereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein rosa farbenes Polymer mit 28% Umsatz.

Die Reinheit des erhaltenen Blockcopolymers wurde durch GPC,  $^1\text{H}$  NMR-,  $^{19}\text{F}$  NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt. Abbildung 7.44 zeigt die Auftragung der GPC-Elu-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

gramme des Makro-CTA **II 13** (schwarze Kurve) und des Blockcopolymers **II 14** (rote Kurve). Eine Schulter in dem Elugramm deutet auf eine bimodale Verteilung hin. Durch Integration der einzelnen Peaks erhält man eine Blockeffizienz von ca. 80%, 20% des eingesetzten **II 13** bleiben zurück. Möglicherweise ist durch die Probleme der Thiophilie des ROP-Katalysators, ein Teil der CTA-Endgruppen schon seit dem ersten Schritt von Methode 2 nicht mehr vollständig intakt und können somit nicht als Makro-CTA für die weitere Polymerisation dienen.

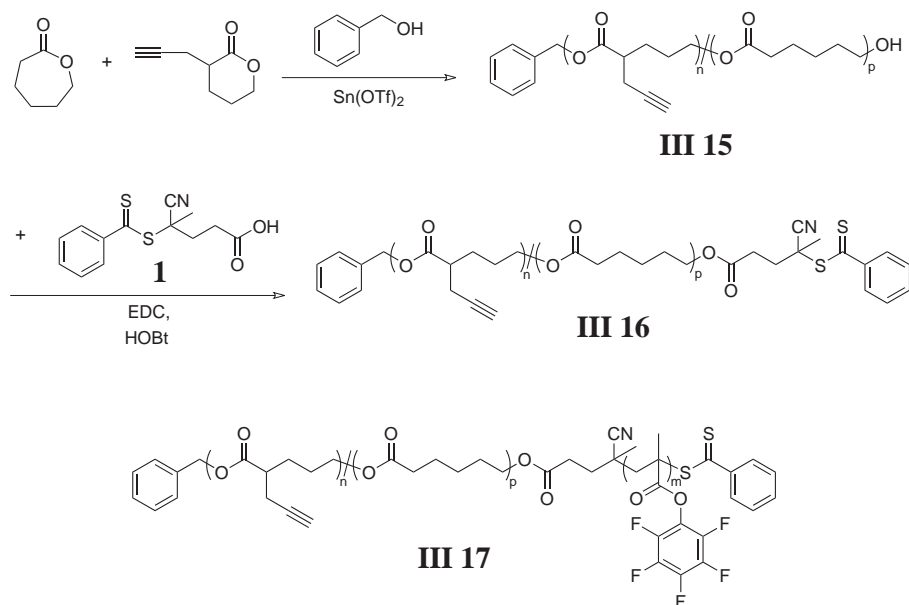


**Abbildung 7.44:** GPC in THF; schwarze Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA (**II 13**), rote Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-b-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (**II 14**).

Mit Methode 2 war es erstmalig möglich, Blockcopolymere aus funktionalisierten cyclischen Lactonen und Reaktivester-Monomeren zu synthetisieren. Es wurde ein Polymer erhalten, welches orthogonal und selektiv mit Aziden und Nukleophilen umsetzbar ist. Mit Methode 3 wurde nun versucht, diese Art Blockcopolymere mit einem höheren Umsatz und einer höheren Blockeffizienz zu erhalten.

**Orthogonal funktionalisierte Blockcopolymere nach Methode 3**

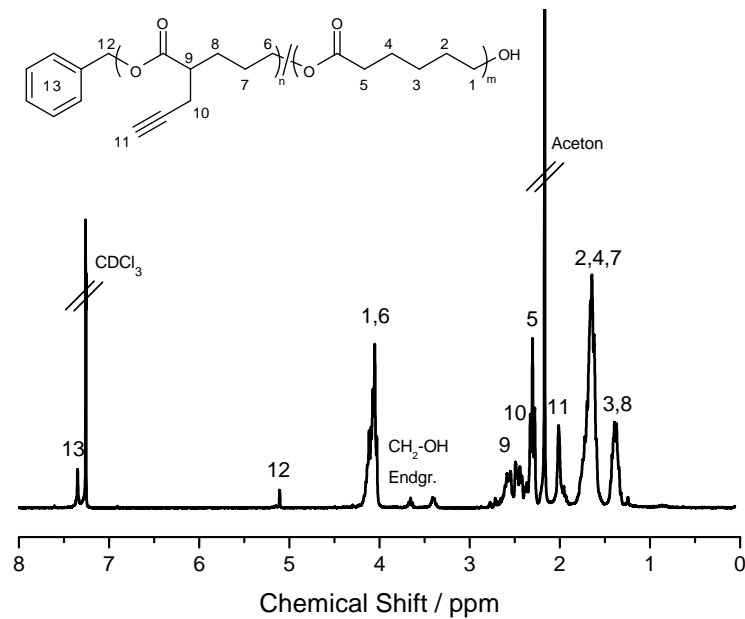
Da Methode 3 schon in Kapitel 7.3 zu den besten Ergebnissen führte, wurde auch hier nach dieser Methode verfahren. Nach einer "klassischen" ROP von Lacton **11** mit  $\epsilon$ -CL und Benzylalkohol als Initiator wurde die erhaltene Hydroxy-Endgruppe des aliphatischen Polyesters zu einem RAFT-CTA umgesetzt. Dieser Makro-CTA soll in einer RAFT Polymerisation von dem Reaktivester-Monomer PFPMA eingesetzt werden (Abbildung 7.45).



**Abbildung 7.45:** Kombination von ROP und RAFT Polymerisation zur Synthese von orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren nach Methode 3.

Durch die Copolymerisation des funktionalisierten Lactons **11** mit  $\epsilon$ -CL kann die Dichte der funktionellen-Gruppen über einen weiten Bereich variiert werden. Die Copolymerisation wurde mit einem Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Das Copolymer wurde in einer Glovebox bei Raumtemperatur hergestellt. Dazu wurde der Benzylalkohol als Initiator und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  als Katalysator in absolutierten THF gelöst und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden die cyclischen Monomere zugegeben und für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wurde in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan langsam gefällt. Das noch vorhandene  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan und Ethylacetat als Eluenten abgetrennt. Man erhält ein leicht gelbliches, viskoses Polymer mit einem Umsatz von 74%. Die Reinheit des Polymers wurde durch GPC, IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt. Das Einbau-Verhältnis von **11** in das Copolymer **III 15** wurde durch  $^1\text{H}$  NMR-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



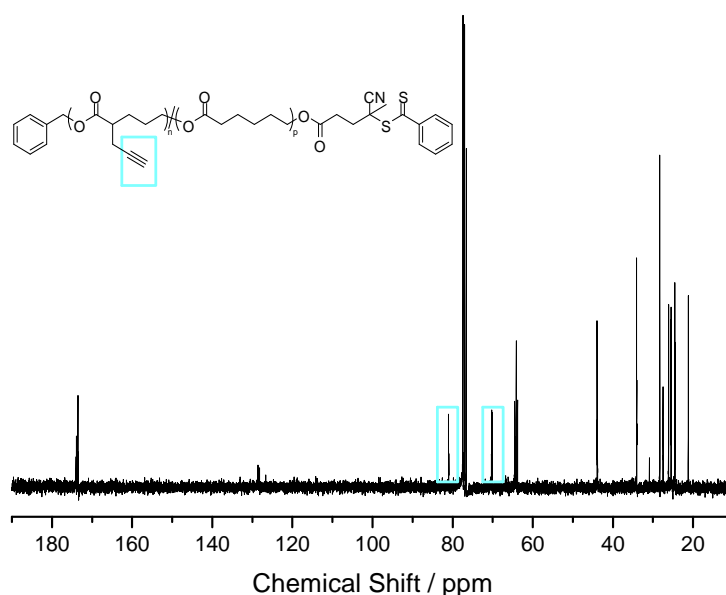
**Abbildung 7.46:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Poly(ε-caprolacton)-co-Poly(α-propargyl-δ-valerolacton) (**III 15**).

Spektroskopie bestimmt (Abbildung 7.46). Vergleicht man die Integrale des Alkin-Protons (C≡C-H) mit dem Integral der Methylen-Protonen in Nachbarschaft zu dem Sauerstoff der Carbonylgruppe (-CH<sub>2</sub>O-) des ε-CL und des Monomer **11**, konnte das theoretisch erwartete Verhältnis von **11**:ε-CL von 1:1 erhalten werden.

Das mittels GPC erhaltene Molekulargewicht beträgt 3000 g/mol mit einer Polydispersität von 1.19. Die enge Molekulargewichtsverteilung belegt den lebenden Charakter der durchgeführten ringöffnenden Polymerisation. Das Vorhandensein des synthetisierten Monomers **11** als Comonomer hat also keinen negativen Einfluss auf die Polymerisation.

Ausgehend von Copolymer **III 15**, wurde der Makro-CTA **III 16** dargestellt. Hierfür wurde CTA **1** in Dichlormethan gelöst und bei 0°C HOBt und EDC zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde diese Lösung zu dem in Dichlormethan gelösten Copolymer **III 15** getropft. Nach 7 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Wasser und halbkonzentrierter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Polymer **III 16** wurde durch langsames ausfällen in *n*-Hexan

erhalten und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält das rosa farbene Copolymer **III 16** mit 70% Ausbeute. Die Reinheit des Makro-CTA **III 16** wurde durch IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestimmt. Als weitere Analysemethode zur Bestätigung des Erhaltes der Alkin-Seitengruppe, wurde von diesem Copolymer ein  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (Abbildung 7.47). Der Kohlenstoff  $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2$  erscheint bei 81,04 ppm, der Peak des Kohlenstoffs  $\text{H-C}\equiv\text{C}$  liegt bei 70,22 ppm. Außerdem sind zwischen 173,42 ppm und 173,91 ppm die C-Atome in Nachbarschaft der Sauerstoff-Atome im Polymerrückgrat sichtbar. Die restlichen Kohlenstoffe des aliphatischen Polyesters liegen in einem Bereich zwischen 64 ppm und 21 ppm.

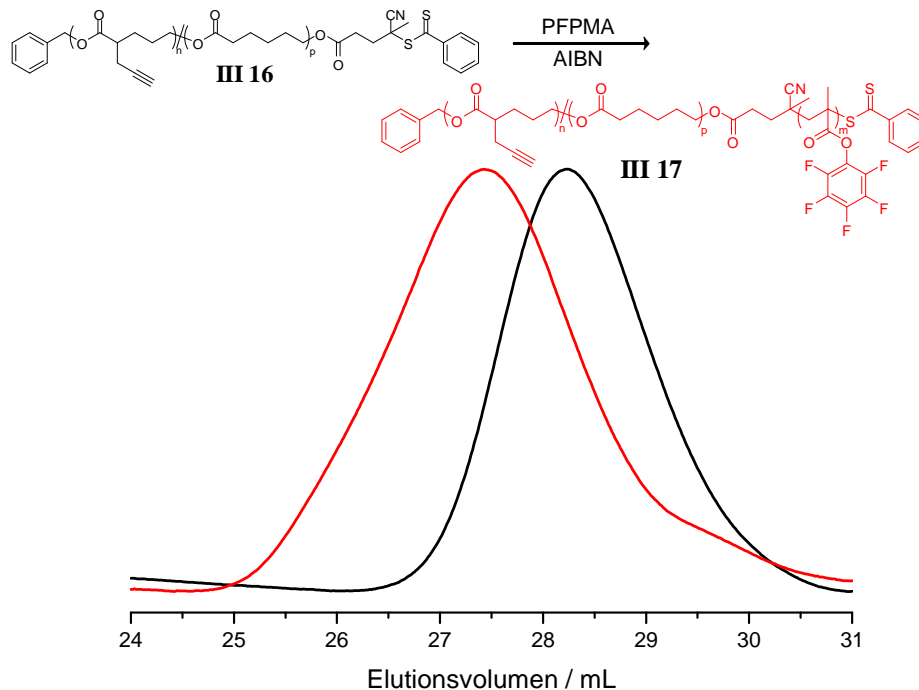


**Abbildung 7.47:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA (**III 16**).

Das endfunktionalisierte Copolymer **III 16** wurde als Makro-CTA zur Polymerisation von PFPMA verwendet. Hierfür wurde **III 16**, PFPMA und AIBN in trockenem THF gelöst, die Reaktionslösung wurde mehrmals entgast und bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Nach 48 Stunden wurde das Blockcopolymer **III 17** durch langsames Eintropfen in *n*-Hexan gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 31% eines rosa farbigen Polymers. Verbindung **III 17** wurde mittels GPC,  $^1\text{H}$  NMR-,  $^{19}\text{F}$  NMR- und IR-Spektroskopie auf Reinheit überprüft.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

Abbildung 7.48 zeigt die GPC-Kurven der zwei Copolymere **III 16** (in schwarz) und **III 17** (in rot). Das Molekulargewicht ist durch die Polymerisation des Reaktivester-Monomers auf 7300 g/mol angestiegen und besitzt eine enge Molekulargewichtsverteilung von 1,36, was auf eine kontrolliert radikalische Polymerisation hindeutet.

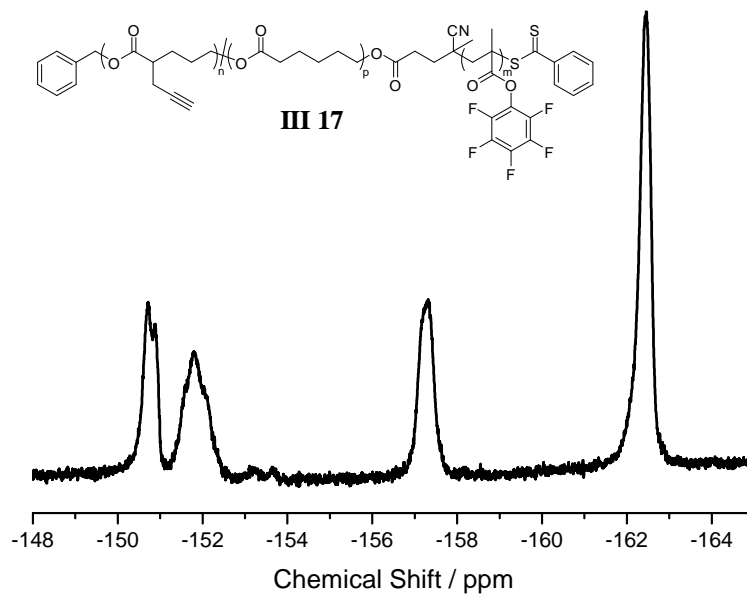


**Abbildung 7.48:** GPC in THF; schwarze Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA (**III 16**), rote Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-b-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (**III 17**).

Zur weiteren Bestätigung des Erfolges der Kombination von ROP und RAFT Polymerisation wurde ein  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (Abbildung 7.49). Es zeigt die typischen breiten Polymer-Peaks des Pentafluorphenylmethacrylat-Polymeres bei -163,25 ppm bis -161,42 ppm, -158,18 ppm bis -156,54 ppm und -152,83 ppm bis -149,83 ppm und bestätigt das Vorhandensein der gewünschten Verbindung.



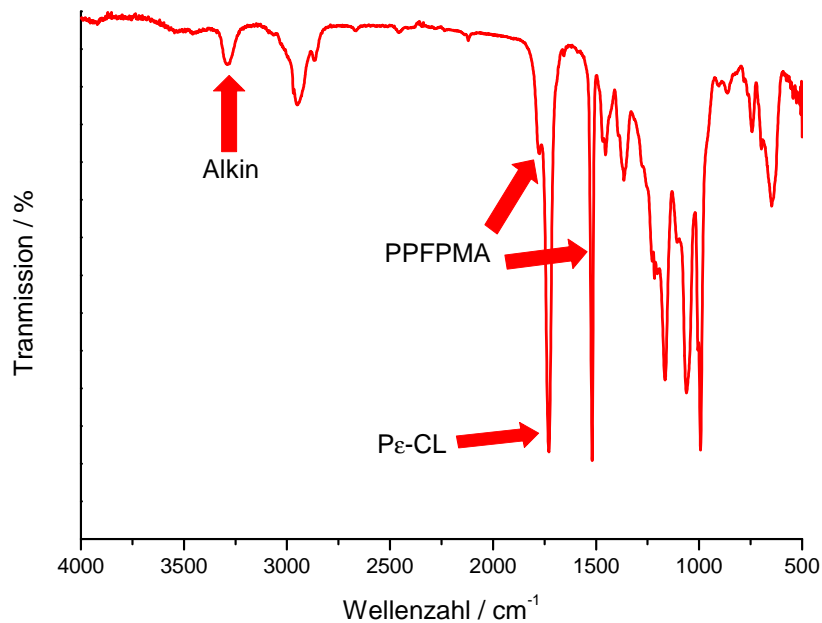
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.49:**  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-b-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (III 17).

Das in Abbildung 7.50 dargestellte IR-Spektrum zeigt, neben der starken Carbonyl-Bande des aliphatischen Polyester-Copolymers bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ , die C-H-Valenzschwingung der  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  Seitengruppe bei  $3288\text{ cm}^{-1}$  und die  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  Valenzschwingung bei  $2121\text{ cm}^{-1}$ . Die durch die Blockcopolymerisation hinzugekommenen Peaks des Reaktivesters erscheinen bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  und  $1523\text{ cm}^{-1}$ .

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.50:** IR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (**III 17**).

Methode 3 führte, wie hier gezeigt, erfolgreich zu den gewünschten Blockcopolymer-Strukturen. Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) **III 17** besitzt sowohl Reaktivester-Seitengruppen, die mit Nukleophilen reagieren können, als auch Acetylen-Gruppen, die durch Click-Chemie mit Aziden umgesetzt werden können.

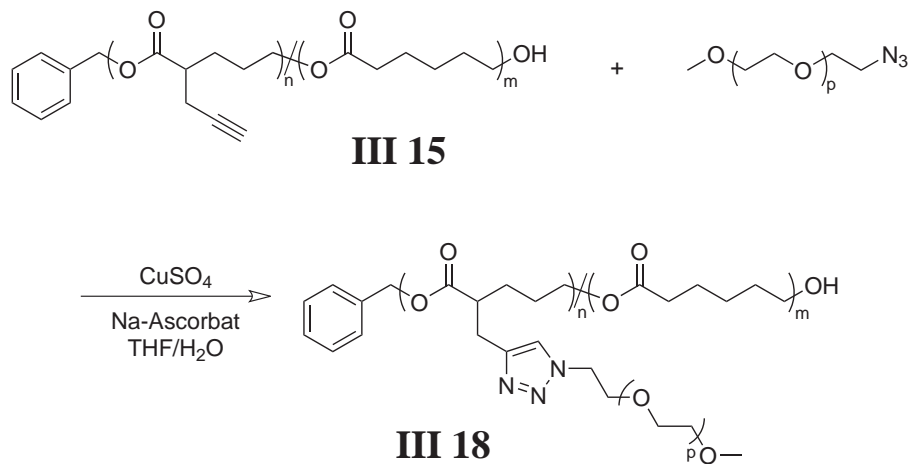
### 7.4.1 Polymeranaloge Umsetzungen an orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren

Im Folgenden sollten nun die Reaktionsbedingungen und die Stabilität des synthetisierten Blockcopolymers **III 17** während der polymeranalogen Umsetzung und der Click Reaktion untersucht werden.

Zuerst wurden die Bedingungen der Click Reaktion geprüft. Dazu wurde ein Azid-Endfunktionalisiertes Polyethylenglycol (PEG) synthetisiert. Durch Säulenchromatographie wurde reines PEG mit einer Hydroxy- und einer Methylether-Funktion erhalten. Das Molekulargewicht des Polymers betrug 550 g/mol. Das PEG wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol mittels eines Wasserabscheiders getrocknet. Der Polyether wurde in einen trockenen Kolben überführt und unter Stickstoff in absolutiertem THF gelöst. Nach der Zugabe von Triethylamin wurde auf 0°C abgekühlt und Mesylchlorid wurde langsam zugetropft. Nach 4-6 Stunden rühren bei Raumtemperatur wurde der vollständige Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie (DC) kontrolliert. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der aktivierte Polyether wurde in Ethanol gelöst und unter Schutzgas mit Natriumazid versetzt. Nach 14 Stunden wurde die Vollständigkeit der Reaktion durch DC überprüft. Das Ethanol wurde durch Dichlormethan ersetzt und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Nach dem Trocknen und einengen der Lösung wurde das PEG-Azid mit 76% Ausbeute erhalten. Die Anwesenheit der neu eingeführten Azid-Endgruppe wurde durch GPC, IR-,  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie bestätigt.

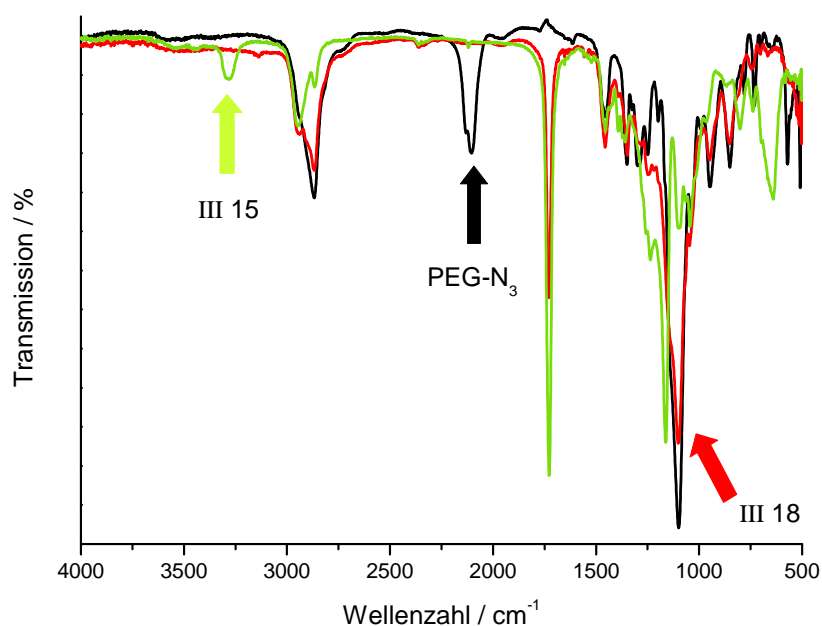
Das synthetisierte PEG-Azid wurde in einer Click-Reaktion mit dem Alkin-funktionalisierten aliphatischen Polyester **III 15** unter Zusatz eines Kupfer-Katalysators umgesetzt (Abbildung 7.51). Dazu wurde  $\text{CuSO}_4$  und das Reduktionsmittel Natriumascorbat in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung aus PEG-Azid und Polymer **III 15** in THF gegeben. Nach 24 Stunden rühren bei 60°C wurde gesättigte NaCl-Lösung zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Polymer langsam in kaltem *n*-Hexan gefällt und das erhaltene Polymer **III 18** wurde im Hochvakuum getrocknet.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.51:** Click-Reaktion des Copolymers **III 15** mit einem Azid-  
endfunktionalisiertem Polyethylenglycol zu Copolymer **III 18**.

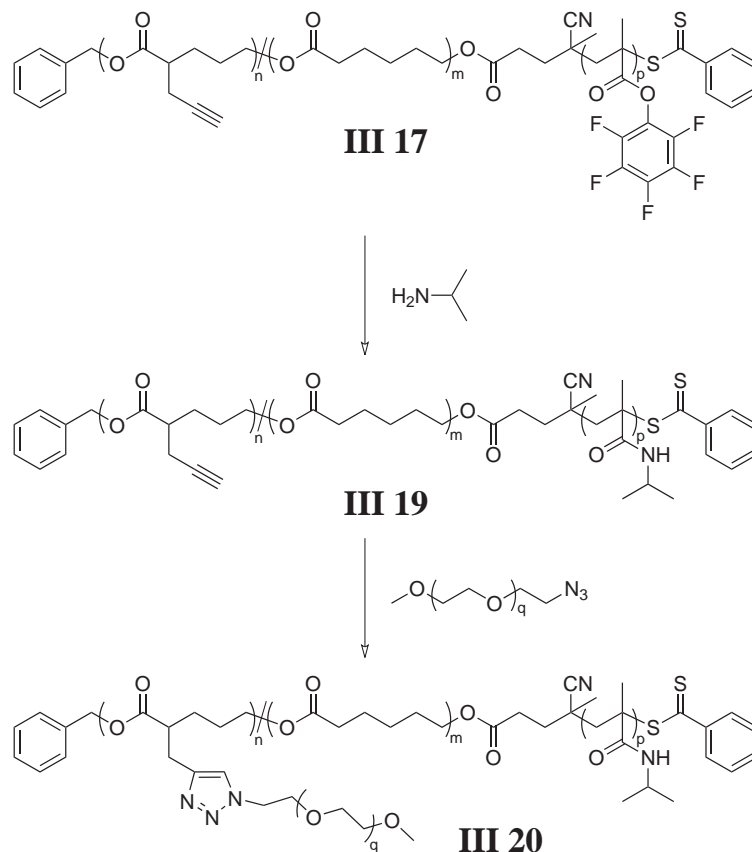
Die Reinheit der Click Reaktion von Copolymer **III 15** mit einem Azid-endfunktionalisiertem Polyethylenglycol wurde durch GPC, IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt. Das GPC-Eluogramm zeigte eine Vergrößerung des Molekulargewichts von 6900 g/mol auf 8500 g/mol. Auch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegt die erfolgreiche Click-Reaktion durch den zusätzlichen breiten PEG-Peak. Am deutlichsten lässt sich die Reaktion durch IR-Spektroskopie verfolgen. Das Vorhandensein der unterschiedlichen funktionellen Gruppen lässt sich eindeutig im IR-Spektrum in Abbildung 7.52 belegen. Die Edukte sind hier in schwarz (PEG-Azid), bzw. grün (**III 15**) abgebildet. Neben der breiten Ether-Bande des funktionalisierten PEGs bei  $1092\text{ cm}^{-1}$ , ist der starke Azid-Peak bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Das Edukt-Polymer **III 15** zeigt eine starke Ester-Bande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  und eine Alkin C-H-Valenzschwingung bei  $3286\text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum des entstandenen Copolymer **III 18** ist in Abbildung 7.52 in rot dargestellt. Durch die Click-Reaktion verschwinden sowohl der Alkin-, als auch der Azid-Peak und neben der noch vorhandenen Ester-Schwingung bei  $1729\text{ cm}^{-1}$ , erscheint auch für das Polymer **III 18** eine breite Bande bei  $1091\text{ cm}^{-1}$ , die den angebundenen Ether-Gruppen im PEG entspricht.



**Abbildung 7.52:** IR-Spektrum von **III 15** (grün), PEG-Azid (schwarz) und **III 18** (rot).

In Kapitel 7.3 wurde die erfolgreiche Kombination von ringöffnender Polymerisation von cyclischen Lactonen mit der RAFT Polymerisation von Methacrylat-Monomeren gezeigt. Es wurden Blockcopolymere aus  $\epsilon$ -Caprolacton und dem Reaktiveren Pentafluorphenylmethacrylat synthetisiert (**III 9b**). Dieses reaktive Blockcopolymer wurde, wie in Kapitel 7.3.1 beschrieben, mit Nukleophilen vollständig zu Polymer **III 10** umgesetzt. Desweiteren wurde gezeigt, dass durch eine einfache Click-Reaktion, aliphatische Polyester unter milden Bedingungen und Erhalt des Polymerisationsgrades, funktionalisiert werden können (Polymer **III 18**). Durch die Synthese des Polymers **III 17** ist es gelungen, orthogonale reaktive Gruppen (Reaktivester und Alkin) in einem Blockcopolymer zu erhalten. Im Folgenden wird nun die Umsetzung des Blockcopolymers **III 17** in zwei Schritten beschrieben.

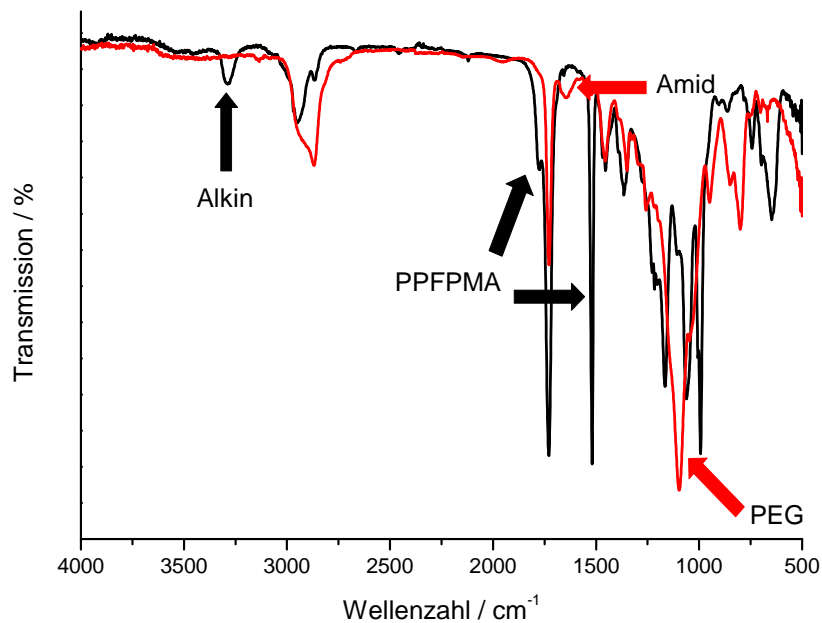
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.53:** Umsetzung des orthogonal funktionalisierten Copolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-b-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (**III 17**).

Aufgrund des nukloephilen Charakters des Azids, muss zuerst der Reaktivester des Polymer **III 17** mit dem gewünschten Nukleophil umgesetzt werden, um eine unerwünschte Reaktion des PEG-Azids mit den Reaktivester-Gruppen zu vermeiden. Dazu wurde, wie in Abbildung 7.53 gezeigt, Isopropylamin verwendet. Zur polymeranalogen Umsetzung wurde das Copolymer **III 17** in Toluol gelöst und Isopropylamin zugegeben. Als Hilfsbase wurde Triethylamin verwendet. Nach 24 Stunden rühren bei 45°C wurde das Polymer **III 19** durch langsames Eintropfen in kaltes *n*-Hexan gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Die Vollständigkeit der Reaktion kann durch GPC, IR-,  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektroskopie belegt werden.

In einem zweiten Schritt wurde das Alkin-funktionalisierte Polymer **III 19** nun mit Poly(ethylenglycol)-Azid in einer Click Reaktion umgesetzt. Dazu wurde **III 19** und das PEG-Azid in THF gelöst und eine wässrige Lösung aus dem Katalysator ( $\text{CuSO}_4$ )



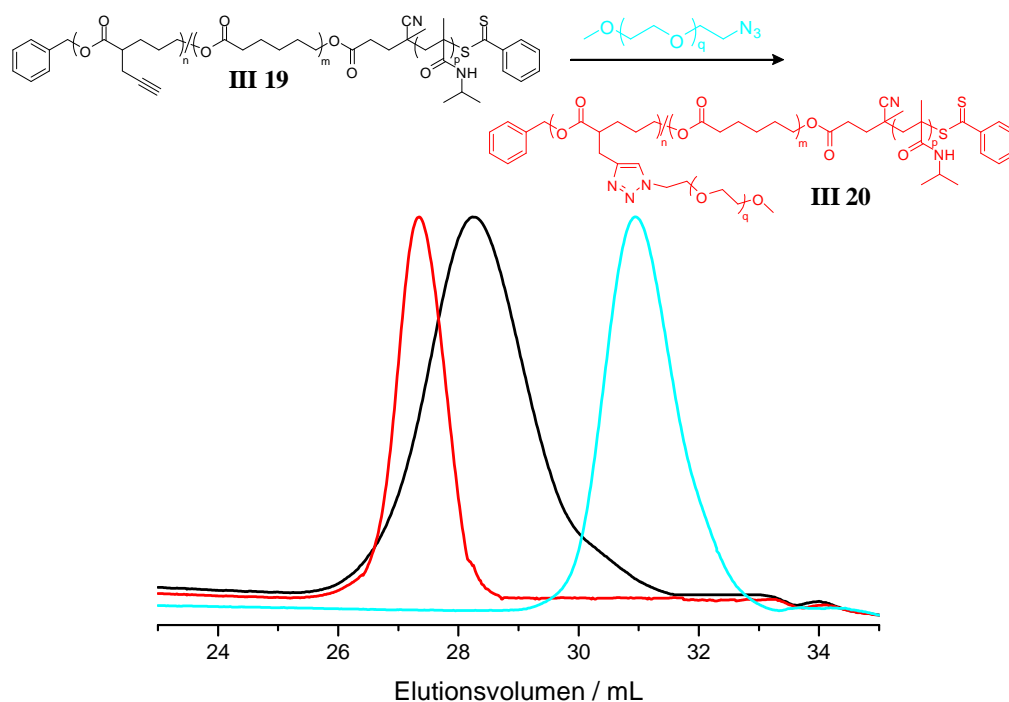
**Abbildung 7.54:** IR-Spektrum von **III 17** (schwarz) und **III 20** (rot).

und dem Reduktionsmittel (Natriumascorbat) wurde zugegeben. Anschließend wurde für 24 Stunden bei 60°C gerührt. Nach der Extraktion der Reaktionslösung mit gesättigter NaCl-Lösung und Dichlormethan wurde die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die konzentrierte Polymer-Lösung wurde langsam in *n*-Hexan getropft, abzentrifugiert und das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt Polymer **III 20** mit einem Umsatz von 64%. Die Reinheit des erhaltenen Blockcopolymers wurde durch GPC, <sup>1</sup>H NMR- und IR-Spektroskopie überprüft.

Abbildung 7.54 zeigt die IR-Spektren des orthogonal funktionalisierten Copolymers **III 17** in schwarz und des in 2 Schritten umgesetzten Polymers **III 20** in rot. Es ist deutlich zu sehen, dass der Alkin-Peak bei 3288 cm<sup>-1</sup>, genauso wie die Reaktivester-Peaks bei 1780 cm<sup>-1</sup> und 1517 cm<sup>-1</sup>, komplett verschwinden. Dafür entsteht in dem Spektrum von Polymer **III 20** die Bande des, durch polymeranaloge Umsetzung mit Isopropylamin, neu gebildeten Amids bei 1645 cm<sup>-1</sup>. An der Stelle des Alkins wurde durch Click Chemie eine PEG-Seitengruppe eingeführt, die als breite C-O-C-Bande bei 1096 cm<sup>-1</sup> erscheint.

In Abbildung 7.55 sind die GPC Spektren von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propar-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.55:** GPC in THF; schwarze Kurve: **III 19**, blaue Kurve: PEG-N<sub>3</sub>, rote Kurve: **III 20**.

gyl- $\delta$ -valerolacton)-*block*-PNIPMAm (**III 19**), das daraus resultierende **III 20** und die Elutionskurve des PEG-Azid abgebildet. Für die Synthese des PEG-Azid wurde ein Monomethyl-PEG mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol verwendet (blaue Kurve). Das stimuli responsive Blockcopolymer **III 19** wurde mit einem Molekulargewicht von 3500 g/mol synthetisiert und einem PDI von 1,43 (schwarze Kurve). Nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition von **III 19** mit PEG-N<sub>3</sub> zu **III 20** erreichte das Molekulargewicht einen Wert von 6940 g/mol und es resultierte eine enge Molekulargewichtsverteilung von 1,29 (rote Kurve).

Da stimuli responsive Polymere dargestellt wurden, konnte auch hier das thermische Verhalten von **III 19** und **III 20** mittels DSC untersucht werden. Es wurden wässrige Lösungen der Polymere mit einer Konzentration von 50 mg/mL hergestellt und in der DSC erhitzt. Für **III 19** resultierte ein endothermer Peak bei 46°C, oberhalb dieser Temperatur verhält sich das Polymer hydrophob und es findet eine Phasenseparation statt. Der LCST ist nur schwach erhöht im Vergleich zu dem Literaturwert von 38-42°C. Für Polymer **III 20** zeigt sich das LCST-Verhalten bei einer Temperatur von 61°C. Die Erhöhung der "Lower Critical Solution Temperature" von 46°C auf 61°C ist bedingt durch die hydrophilen PEG-Seitengruppen nach der 1,3-dipolaren



## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

Cycloaddition. Je hydrophiler das Verhalten eines thermo-responsiven Polymers ist, desto stärker wirken die Wasserstoffbrückenbindungen und die LCST erhöht sich. Die Ergebnisse der GPC- und DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 7.6 noch einmal zusammengefasst.

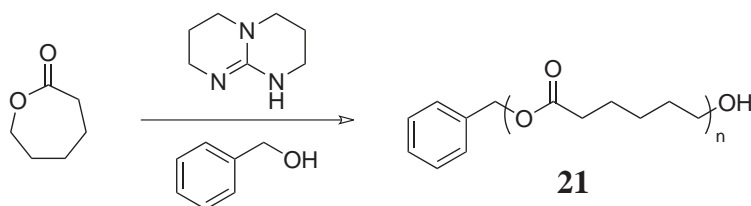
**Tabelle 7.6:** Zusammenfassung der GPC- und DSC-Ergebnisse für die Polymere **III 15, III 17, III 19** und **III 20**.

	<b>III 15</b>	<b>III 17</b>	<b>III 19</b>	<b>III 20</b>
M <sub>n</sub>	3000 g/mol	7300 g/mol	3500 g/mol	6940 g/mol
PDI	1,19	1,36	1,43	1,29
LCST	-	-	46°C	61°C

## 7.5 Kombination der Metall-freien organokatalytischen ROP mit RAFT Polymerisation

Aliphatische Polyester stellen durch ihre besonderen Eigenschaften und ihre einfache Degeneration eine wichtige Material-Klasse dar. Für die Anwendung dieser Polymere ist es wichtig, Polymerisationstechniken zu verwenden, die berechenbare Molekulargewichte, niedrige Polydispersitäten und definierte Endgruppenfunktionalisierung zulassen. Die in Kapitel 7.3 beschriebene organo-metallisch katalysierte ROP erfüllt diese Eigenschaften. Dennoch können Rückstände der verwendeten Metall-Katalysatoren nachteilige Effekte in dem Verhalten dieser Polymere erzeugen, so z.B. bei der Verwendung im Bereich der Mikroelektronik und der Wirkstoff-Freisetzung.<sup>135</sup> Die von WAYMOUTH und HEDRICK beschriebene ROP verläuft durch den Einsatz von 4-(Dimethylamino)pyridin, Phosphinen oder *N*-heterocyclischen Carbenen als Katalysatoren völlig Metall-frei.

Zusätzlich zu den in Kapitel 7.3 beschriebenen Methoden zur Kombination von ROP und RAFT Polymerisation, wurde hier zur Darstellung der aliphatischen Polyester die Metall-freie organokatalytische ROP angewendet (Abbildung 7.56).

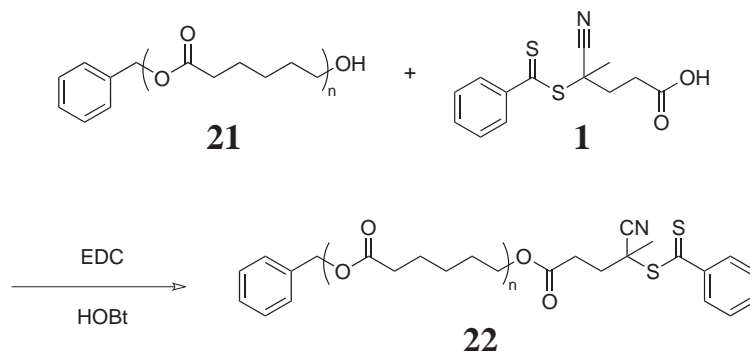


**Abbildung 7.56:** Darstellung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton) **21** mittels Metall-freier organokatalytischer ROP.

Aus den Erfahrungen der vorhergehenden Kapitel wurde ausschließlich nach Methode 3 verfahren. Für die Polymerisation von  $\epsilon$ -CL wurde der organische Katalysator TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en) in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre in trockenem Benzol gelöst. Anschließend wurde getrocknetes  $\epsilon$ -Caprolacton und getrockneter Benzylalkohol als Initiator zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und zum neutralisieren des Katalysators wurde nach 12 Stunden die Reaktion mit Benzoesäure beendet. Das Polymer wurde durch langsames Zutropfen in Methanol gefällt und der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt ein farbloses Polymer **21** mit einer Ausbeute von 67%. Die Charakterisierung von **21** erfolgte mittels GPC und ergab ein Mo-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

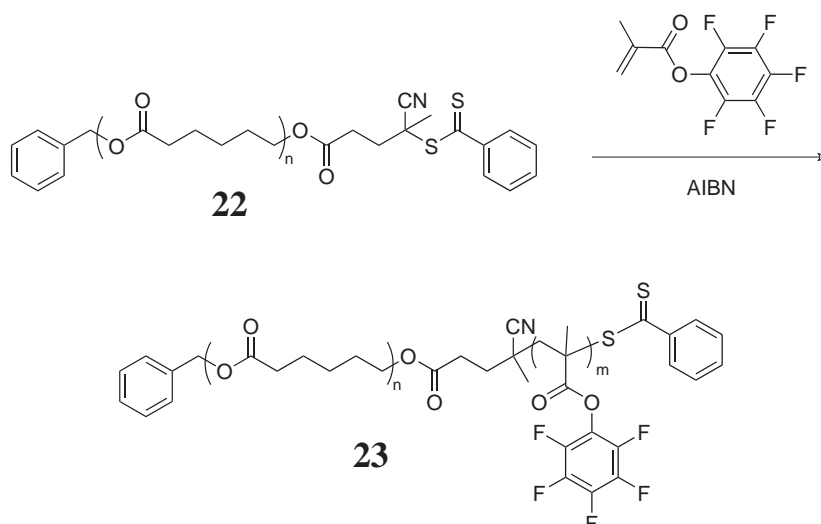
lekulargewicht von 6930 g/mol und eine Polydispersität von 1,23. Die Reinheit des Polymers wurde mit IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt.



**Abbildung 7.57:** Umsetzung von P-CL **21** mit CTA **1** mittels EDC-Kupplung, zur Darstellung eines Makro-CTA (**22**).

Analog zu der Vorgehensweise in Kapitel 7.3 wurde die OH-Endgruppe des aliphatischen Polyesters **21** mittels EDC/HOBt mit der Säure-Gruppe des CTA **1** verestert, um ein polymeres RAFT-Agenz zu erhalten. Dies kann für die Polymerisation von Methacrylat-Monomeren eingesetzt werden (Abbildung 7.57). Nach der Aufreinigung durch Extraktion und Fällern der Polymer-Lösung in *n*-Hexan wurde das rosa farbene endfunktionalisierte Polymer **22** in einer Ausbeute von 84% erhalten. Die rosa-Färbung des Polymers gibt einen Hinweis auf die Dithioester-Gruppe in der Polymer-Endgruppe.  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegte die erfolgreiche Synthese des Makro-CTA **22**.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

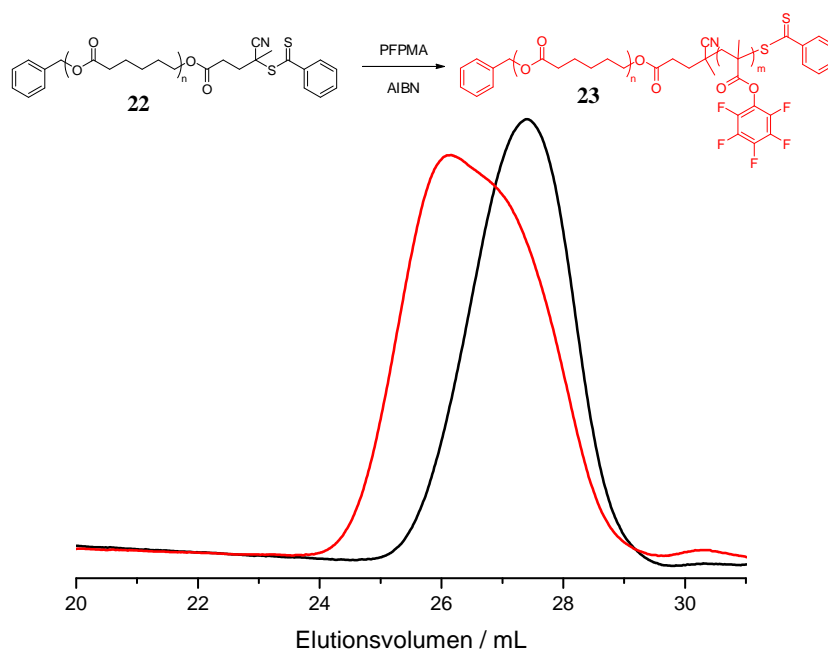


**Abbildung 7.58:** RAFT Polymerisation mit P $\epsilon$ -CL **22** als Makro-CTA.

Im Anschluss wurde der Polyester-Makro-CTA **22** für die RAFT Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat eingesetzt (Abbildung 7.58). Hierbei wurde Polymer **22**, PFPMA und AIBN als Initiator in THF unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und für 24 Stunden bei 80°C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung abgekühlt und langsam in *n*-Hexan getropft. Nach der Zentrifugation wurde das erhaltene Polymer im Hochvakuum getrocknet und es wurde ein rosa farbener Feststoff, mit einer Ausbeute von 42% erhalten. <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie belegte die gewünschte Reinheit des erhaltenen Blockcopolymers. Die Analyse mittels GPC ergab eine Molekulargewichtsverteilung von 1,35 und ein Molekulargewicht von 13200 g/mol. Die entsprechenden GPC-Spektren der Polymere **22** und **23** sind in Abbildung 7.59 gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt das Ausgangspolymer **22**, die rote Kurve das daraus erhaltene Blockcopolymer P $\epsilon$ -CL-*b*-PPFPMA **23**. Die rote Kurve zeigt eine leichte Schulter zu niedrigen Molekulargewichten, was zum einen darauf hindeuten könnte, dass keine komplette Initiierung des Makro-CTA vorlag oder zum anderen, dass die Funktionalisierung des Polyester **21** nicht vollständig gelang.

Die IR-spektroskopische Analyse von **23** zeigte das Vorhandensein von zwei unterschiedliche Ester-Peaks. Diese konnten P $\epsilon$ -CL und PPFPMA zugeordnet werden. Die Ester-Bande des P $\epsilon$ -CL erscheint bei 1723 cm<sup>-1</sup>, während durch die stark elektronenziehende Gruppe des Pentafluorphenols die Ester-Bande des Reaktivesters zu einer höheren Wellenzahl bei 1781 cm<sup>-1</sup> verschoben wird. Eine weitere Bande des Pentafluorphenols im Reaktivester erscheint bei 1517 cm<sup>-1</sup> (schwarze Kurve in Abbildung 7.61).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



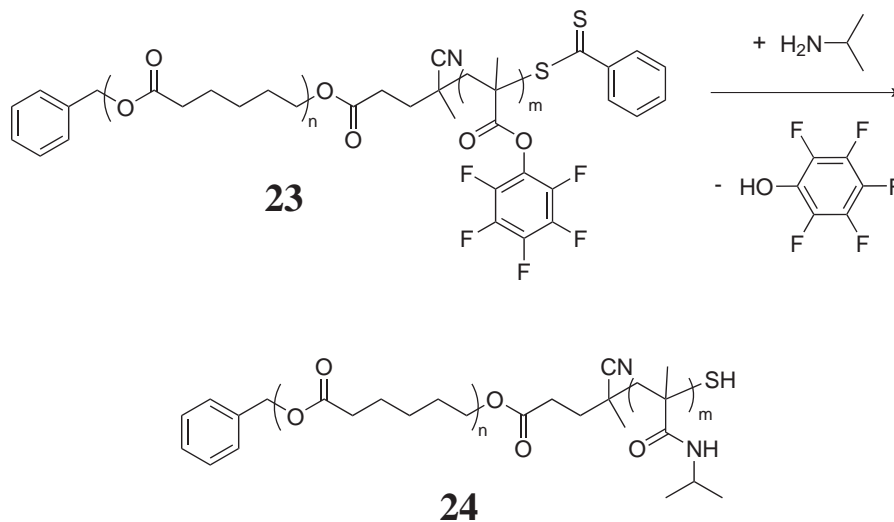
**Abbildung 7.59:** GPC in THF; schwarze Kurve: P $\epsilon$ -CL-CTA **22**, rote Kurve: P $\epsilon$ -CL-b-PPFPMA **23**.

Durch die Kombination der Metall-freien organokatalytischen ROP mit der RAFT Polymerisation ist es ebenfalls gelungen, ein Blockcopolymer aus einem aliphatischen Polyester und einem Reaktivester-Polymer darzustellen. Um zu zeigen, dass die reaktiven Stellen des Polymers komplett umsetzbar sind, wurde im Folgenden das Blockcopolymer mit einem Nukleophil umgesetzt und die Reaktion auf Vollständigkeit überprüft.

### 7.5.1 Polymeranaloge Umsetzung

Wie in Kapitel 7.3.1 erwähnt, reagieren Reaktivester-Polymere unter milden Bedingungen schnell und quantitativ mit Aminen. Es entstehen die entsprechenden Poly(acrylamid)-Derivate. In diesem Kapitel wurde ebenfalls die Stabilität der aliphatischen Polyester gegenüber den erforderlichen Reaktionsbedingungen bestätigt. Somit wurde auch das Blockcopolymer **23**, welches mit organokatalytischer ROP dargestellt wurde, mittels polymeranaloger Umsetzung mit Isopropylamin versetzt (Abbildung 7.60). Dazu wurde P $\epsilon$ -CL-b-PPFPMA in Toluol gelöst und Isopropylamin mit Triethylamin als Hilfsbase zugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das umgesetzte farblose Polymer **24** erhielt man durch langsames Eintropfen

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



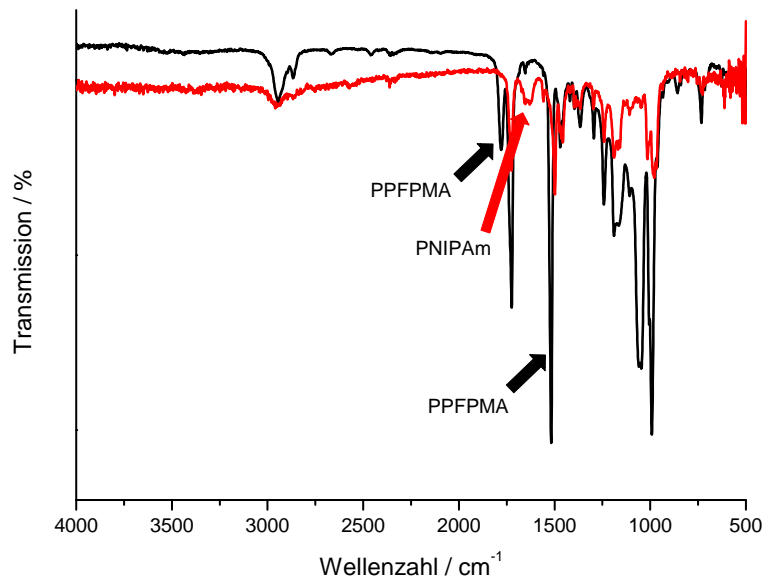
**Abbildung 7.60:** Polymeranaloge Umsetzung von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) **23** mit Isopropylamin zu Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(N-isopropylacrylamid) (**24**).

fen in *n*-Hexan und Trocknen im Hochvakuum. Die vollständige Umsetzung wurde durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie bestätigt. Besonders einfach ist die Reaktion mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen. Die schwarze Kurve in Abbildung 7.61 zeigt das Spektrum des Reaktivester-Blockcopolymer **23**, die rote Kurve das umgesetzte Polymer **24**. Man sieht deutlich, dass die Banden des PFPMA bei  $1781\text{ cm}^{-1}$  und  $1517\text{ cm}^{-1}$  vollständig verschwinden, wogegen eine neue Bande des neu entstandenen Amids bei  $1656\text{ cm}^{-1}$  entsteht. Die Vollständigkeit der Reaktion konnte darüber hinaus auch durch das Fehlen der Fluor-Signale im  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum bestätigt werden.

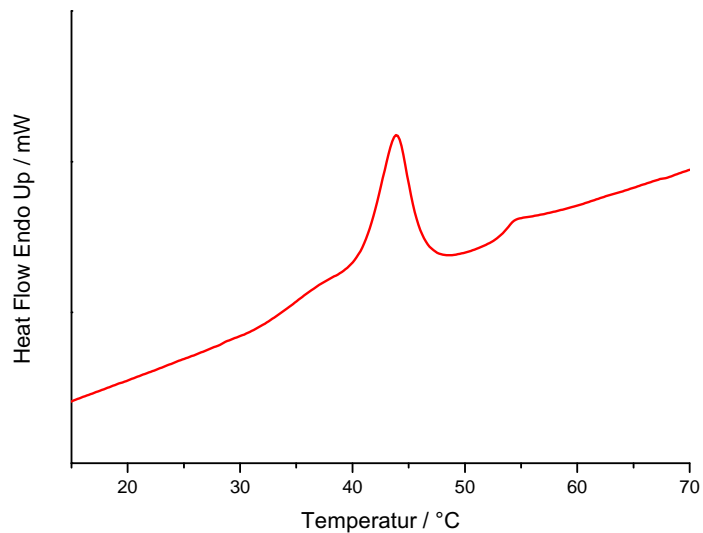
Das thermische Verhalten von *P* $\epsilon$ -CL-*b*-PNIPMAm wurde mit "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) untersucht (Abbildung 7.62). Aus DSC-Messungen von **24** in Wasser (50 mg/mL) resultierte ein endothermer Peak bei  $41^\circ\text{C}$ , welcher mit dem theoretischen LCST-Bereich des PNIPMAm-Homopolymers in wässriger Lösung übereinstimmt.

Analog zu Kapitel 7.3.1 konnten auch hier die reaktiven Seitengruppen des Poly(pentafluorphenylmethacrylat) unter den erforderlichen milden Reaktionsbedingungen umgesetzt werden, ohne dass der aliphatische Polyester Anzeichen eines Polymer-Abbaus zeigte. Man erhielt ein biokompatibles Blockcopolymer mit thermosensitiven Eigenschaften.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.61:** IR-Spektrum; schwarze Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) **23**, rote Kurve: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*b*-Poly(*N*-isopropylacrylamid) **24**.

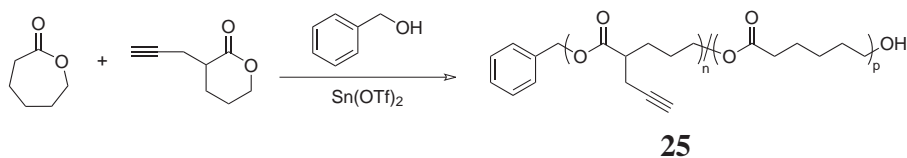


**Abbildung 7.62:** DSC von **24** in Wasser ergibt einen LCST von 41 °C.

## 7.6 Orthogonal funktionalisierte Blockcopolymerere durch Kombination von Metall-freier organo-katalytischer ROP mit RAFT Polymerisation

Durch die Verwendung organischer Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation konnten, ebenso wie mit der organo-metallisch katalysierten ROP, engverteilte aliphatische Polyester dargestellt werden. Als weiterer Schritt wurde nun der Einsatz des funktionalisierten  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -Valerolacton (**11**) getestet (Abbildung 7.63).

Vor Versuchsbeginn wurden alle Glasgeräte und Chemikalien ausgeheizt bzw. getrocknet. Der organische Katalysator TBD wurde in einem Schlenk Kolben vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre in trockenem Benzol gelöst. Anschließend wurde  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -Valerolacton und Benzylalkohol zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und nach 12 Stunden wurde zum neutralisieren des Katalysators die Reaktion mit Benzoesäure abgebrochen. Das Polymer wurde in *n*-Hexan gefällt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Noch enthaltendes Monomer wurde säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem *n*-Hexan/Ethylacetat-Gemisch als Eluenten abgetrennt. Man erhielt ein farbloses, viskoses Polymer **25** in einer Ausbeute von 66%.

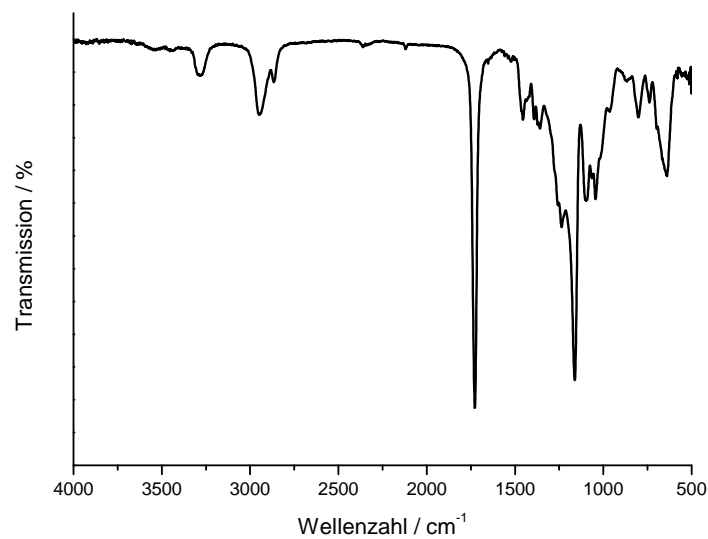


**Abbildung 7.63:** Kombination von organo-katalysierter ROP mit RAFT Polymerisation zur Synthese von orthogonal funktionalisierten Blockcopolymeren.

Die Reinheit des Poly( $\epsilon$ -CL)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -VL) wurde mit  $^1\text{H}$  NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt. Das Vorhandensein der unterschiedlichen funktionellen Gruppe lässt sich eindeutig im IR-Spektrum in Abbildung 7.64 belegen. Neben der starken Ester-Bande des aliphatischen Polyesters bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  zeigt das Spektrum eine Alkin C-H-Valenzschwingung bei  $3288\text{ cm}^{-1}$  und eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $2119\text{ cm}^{-1}$ .

Durch GPC wurde ein Molekulargewicht von  $1640\text{ g/mol}$  und eine Polydispersität von 1,19 ermittelt. Trotz mehrmaligen Wiederholens der Polymerisation konnte mit



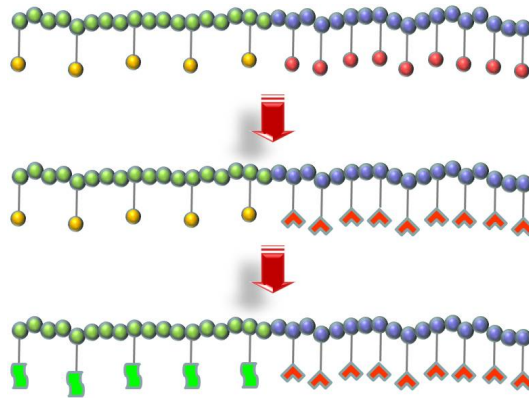


**Abbildung 7.64:** IR-Spektrum von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton) (25).

dieser Methode kein höheres Molekulargewicht erreicht werden. Das Ergebnis der organo-katalytischen ROP kann in diesem Fall durch die starke Basizität des Katalysators TBD begründet sein. Der Einsatz des  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -VL liefert durch die Alkin Funktionalität in der Seitengruppe einen aciden Wasserstoff, der die Effektivität des Katalysators stark herabsetzen kann und so die Polymerisation behindert.

Aliphatische Polyester finden durch ihre besonderen Eigenschaften und ihre einfache Degeneration in vielen Bereichen Verwendung. Es gibt unterschiedliche Polymerisationsmethoden die zu berechenbaren Molekulargewichten, niedrigen Polydispersitäten und definierten Endgruppenfunktionalisierungen führen. Die Anwendung der Metall-freien organokatalytischen ROP erfüllt diese Eigenschaften, ohne Metallhaltige Rückstände im Polymer zu hinterlassen. Die Polymerisation von unfunktionalisierten cyclischen Lactonen, wie  $\epsilon$ -CL, führt zu den gewünschten engverteilten Polymeren. Jedoch ist diese Polymerisationsmethode nur beschränkt auf funktionalisierte Monomere anwendbar, da der eingesetzte Katalysator stark basische Eigenschaften besitzt. Durch den Einsatz des aciden  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -VL als Co-Monomer konnten daher nur niedrige Molekulargewichte erhalten werden. Aus diesem Grund wurde auf die Fortführung dieser Methode verzichtet.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation



**Abbildung 7.65:** Schema des in dieser Arbeit synthetisierten, orthogonal umsetzbaren Blockcopolymers.

Kontrollierte Polymerisationsmethoden finden in der Polymerchemie breite Anwendung. Durch den Einsatz dieser Methoden erreicht man eine gezielte Synthese von Polymeren mit wohldefinierter molarer Masse bzw. Polymerisationsgrad, geringer Polydispersität sowie bekannter Endfunktionalität. Diese Endfunktionalität macht es möglich, komplizierte Molekülarchitekturen wie z.B. Block- Stern- oder Kammpolymere zu synthetisieren, aber auch die Kombination von verschiedenen Polymerisationsmethoden ist durchführbar.

In dieser Arbeit wurden Blockcopolymere synthetisiert, die durch verschiedene kontrollierte Polymerisationsarten dargestellt wurden. Durch unterschiedliche Aufeinanderfolge der Reaktionsschritte wurde eine optimale Syntheseroute ermittelt, mit der die gewünschten Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung darstellbar waren. Als kombinierbare Polymerisationsmethoden dienten die ringöffnende Polymerisation und die RAFT Polymerisation. Zu Beginn sollten Blockcopolymere erhalten werden, die zum einen die Eigenschaften aliphatischer Polyester besitzen und zum anderen durch Reaktivester-Chemie funktionalisiert werden können.

Als Modellsysteme dienten Blockcopolymere aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Methylmethacrylat, mit denen die Bedingungen der Polymerisationen untersucht wurden. Anschließend wurde erfolgreich das entsprechende Blockcopolymer aus  $\epsilon$ -Caprolacton und Pentafluorphenylmethacrylat dargestellt und polymeranalog zu einem stimuli responsiven Polymer umgesetzt. Es wurde das Phasenverhalten in wässriger Lösung bei Temperaturänderung untersucht.

Zusätzlich zu der Funktionalisierungsmöglichkeit durch Reaktivester-Chemie, sollten in den Block des aliphatischen Polyesters ebenfalls reaktive Stellen eingefügt werden. Um kontrolliert Funktionalitäten einzuführen, mussten die Reaktionen unter

milden Bedingungen durchführbar sein, unter denen die Ester-Gruppen der aliphatischen Polyester stabil blieben. Dazu wurde in dem cyclischen Monomer  $\delta$ -Valerolacton in  $\alpha$ -Stellung eine Alkin-Gruppe eingefügt. Das erhaltene  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wurde ringöffnend polymerisiert und, gekoppelt mit der RAFT Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat als Reaktivester, konnte das Blockcopolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-*block*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) unter kontrollierten Bedingungen erhalten werden. Dieses Blockcopolymer ist in der Lage, unter milden Bedingungen vollständig umsetzbar zu sein. Zum einen wurden, wie zuvor erwähnt, polymeranalog Nukleophile angebunden, die zu einem thermo responsiven Polymer führten, zum anderen wurden per Click-Chemie Polyethylenglycol-Seitenketten eingefügt. Auch hier wurde das thermische Verhalten untersucht.

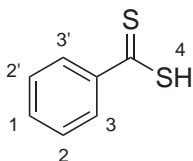
Die dargestellten Blockcopolymere besitzen herausragende Eigenschaften. Die orthogonalen Möglichkeiten der Umsetzung machen es möglich, Polymere für jegliche Art Anwendungen darzustellen, die aus ihren homologen Monomeren nicht darstellbar sind. Durch die Möglichkeit, die reaktiven Gruppen unterschiedlich ansprechen zu können, eröffnet sich ein weites Feld der Funktionalisierung, ohne die Eigenschaft der Bioabbaubarkeit der aliphatischen Polyester zu beeinflussen.

## 7.7 Experimenteller Teil

### Vorbemerkungen

THF wurde vor Benutzung mit Natrium/Kalium/Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und frisch destilliert. Benzylalkohol,  $\epsilon$ -Caprolacton und  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -Valerolacton wurden mit Hilfe von  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert.  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Rundkolben eingewogen und ca. 15 mL trockenes Toluol hinzugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde in ein auf  $125^\circ\text{C}$  temperiertes Ölbad getaucht und das Toluol (azeotropes Gemisch mit Wasser) über einen Wasserabscheider über 6 Stunden entfernt. Danach wurden noch zweimal ca. 15 mL trockenes Toluol hinzugegeben, wiederum abdestilliert und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure-6-hydroxy-hexylester (**2**) und polymere Initiatoren wurden über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Alle Reaktionsgefäße werden mehrmals unter Vakuum und unter Stickstoff ausgeheizt. Die ROP Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe einer Glovebox durchgeführt.

### Dithiobenzoessäure



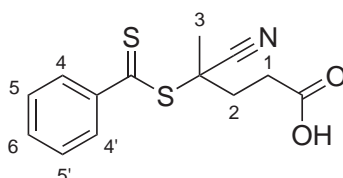
In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Kühler werden unter Stickstoffatmosphäre 12,2 g (0,5 mol) Magnesiumspäne mit 50 mL abs. THF übergossen und mit etwa 1/20 von insgesamt 53 mL (0,5 mol) Phenylbromid unter Rühren versetzt. Das Anspringen der Reaktion macht sich durch Auftreten einer leichten Trübung und durch Erwärmung des THF bemerkbar. Nach dem Anspringen wird das restliche Phenylbromid, gelöst in 175 mL abs. THF, unter weiterem Rühren so zugetropft, dass das THF gelinde siedet. Gegen Ende des Zutropfens wird noch eine Stunde bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, bis praktisch alles Magnesium gelöst ist. Die Reaktionslösung wird mit 180 mL abs. THF verdünnt. Unter Kühlung mit einem Wasserbad wird 55 mL (0,912 mol) Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird durch Zugabe von 200 mL zerstoßenem Eis hydrolysiert und man säuert mit 50 mL konzentrierter Salzsäure an. Die THF Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert.

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Man erhält ein rotes Öl mit einer Ausbeute von 62,9 g (82 %).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 8.04 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.56 (t, 1H,  $\text{H}^1$ ), 7.38 (t, 2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2$ ), 6.36 (br, 1H,  $\text{H}^4$ ).

### 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (1)



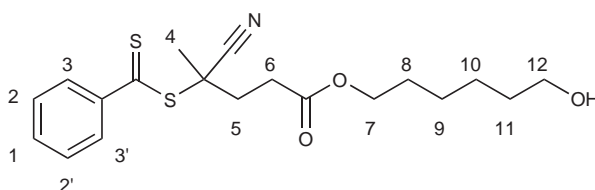
3,5 g (23 mmol) Dithiobenzoesäure und 9,7 g (35 mmol) Azobisvaleriansäure werden in 50 mL Ethylacetat gelöst. Für eine Stunde wird Stickstoff durch die Lösung geleitet, um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wird bei  $80^\circ\text{C}$  für 12 Stunden unter Stickstoffstrom gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel eingengt, der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das restliche Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird mehrmals säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform) gereinigt. Man erhält 2,7 g (42%) eines roten Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.91 (m, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.60 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.42 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5$ ), 2.40-2.80 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{H}^3$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3300-2500 (COOH, breit), 2232 (CN), 1708 (C=O), 1044 (C=S).

**UV/Vis:** max. bei 513 nm

### 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure-6-hydroxy-hexylester (2)



4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (1) (200 mg, 0,72 mmol) wird in 10 mL Dichlormethan gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung wird 1-Hydroxybenzotriazol (107 mg, 0,79 mmol) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimid \* HCl (153 mg, 0,79 mmol) gegeben und 30 Minuten gerührt. Diese Lösung wird

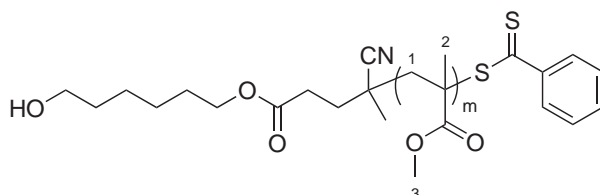
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

langsam zu 1,06 g 1,6-Hexandiol (9,0 mmol) in 30 mL Dichlormethan getropft und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Es wird einmal mit 10%iger Salzsäure, dreimal mit destilliertem Wasser und einmal mit halbkonzentrierter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform und Ethylacetat im Verhältnis 9:1) gereinigt. Man erhält 219 mg (80%) einer roten viskosen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.83-7.99 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>), 7.48-7.71 (m, 1H, H<sup>1</sup>), 7.35-7.45 (m, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>), 4.10 (t, 2H, H<sup>7</sup>), 3.63 (t, 2H, H<sup>12</sup>), 2.07-2.72 (m, 4H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>), 1.95 (s, 3H, H<sup>4</sup>), 1.45-1.75 (m, 4H, H<sup>8</sup>, H<sup>11</sup>), 1.29-1.45 (m, 4H, H<sup>9</sup>, H<sup>10</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 3600-3200 (-OH, breit), 2232 (CN), 1730 (COOR), 1046 (C=S).

### Poly(methylmethacrylat) (I 3a)

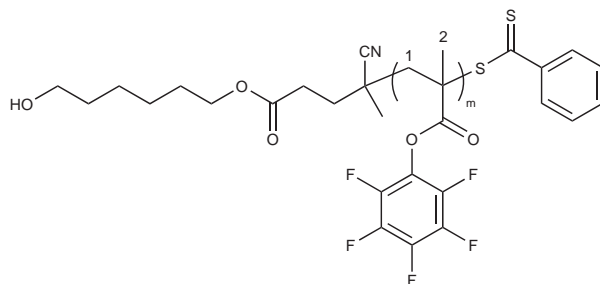


1,5 g (15 mmol) Methylmethacrylat, 21,1 mg ( $5,6 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure-6-hydroxy-hexylester (**2**) und 0,9 mg ( $5,6 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 5 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan und anschließend in kaltem Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 498 mg eines rosa Feststoffs (33%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 3.59 (s, 3H, H<sup>3</sup>), 1.53-2.10 (m, 2H, H<sup>1</sup>), 0.69-1.30 (m, 3H, H<sup>2</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1723 (COOR).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 16620 g/mol, PDI = 1.12.

**Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (I 3b)**

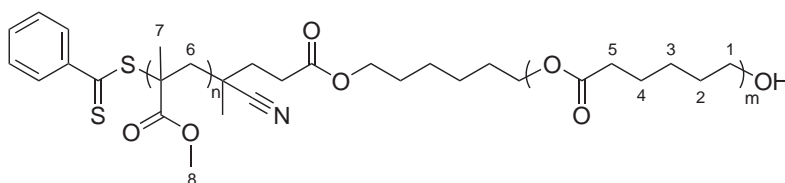
2,4 g (9,4 mmol) PFPMA, 21,1 mg ( $5,6 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure-6-hydroxy-hexylester (**2**) und 0,9 mg ( $5,6 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 5 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan und anschließend in kaltem Diethylether gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 710 mg eines rosa Feststoffs (30%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.92-2.70 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.27-1.50 (m, 3H,  $\text{H}^2$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -162.99-(-161.49) (br, 2F, *m*-ArF), -157.50-(-156.20) (br, 1F, *p*-ArF), -152.41-(-149.59) (br, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1778 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 16370$  g/mol, PDI = 1.75.

**Poly(methylmethacrylat)-block-Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (I 4a)**

In einer Glovebox werden 100 mg ( $6,0 \cdot 10^{-6}$  mol) OH-endfunktionalisiertes PMMA und  $1,3 \cdot 10^{-4}$  g ( $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF)  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  für 15 Minuten gerührt. 205 mg (1,8 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton und 0,5 mL THF werden zu einem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Nach dem Trocknen er-

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

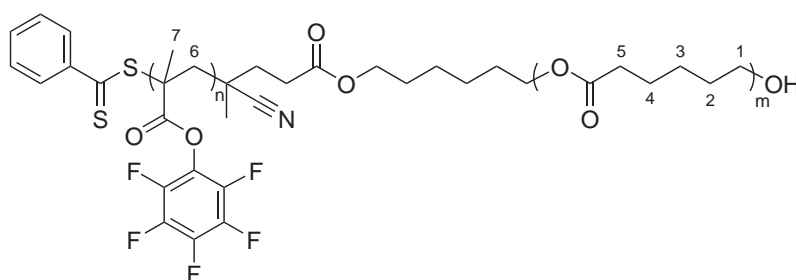
hält einen leicht rosa Feststoff (146 mg, 42%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.05 (t, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.58 (s, 3H,  $\text{H}^8$ ), 2.29 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 1.50-2.07 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.30-1.49 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 0.67-1.29 (m, 3H,  $\text{H}^7$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1723 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 23600$  g/mol, PDI = 1.12.

### Poly(pentafluorophenylmethacrylat)-block-Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (**I 4b**)



In einer Glovebox werden 98 mg ( $6 \cdot 10^{-6}$  mol) OH-endfunktionalisiertes PPFMA und  $1,3 \cdot 10^{-4}$  g ( $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF)  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  für 15 Minuten gerührt. 205 mg (1,8 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton und 0,5 mL THF werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Nach dem Trocknen erhält man einen leicht rosa farbenen Feststoff (167 mg, 55%).

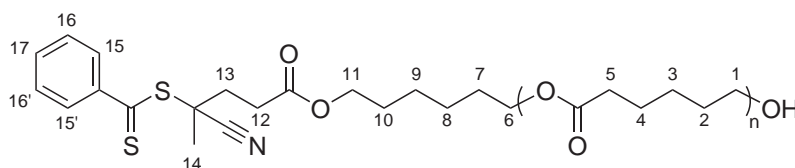
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.06 (t, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.96-2.68 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.52-1.79 (m, 4H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ), 1.28-1.51 (m, 5H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^7$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -162.99-(-161.33) (br, 2F, *m*-ArF), -157.64-(-155.95) (br, 1F, *p*-ArF), -152.19-(-149.39) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1779 (COOR), 1724 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 34800$  g/mol, PDI = 1.6.



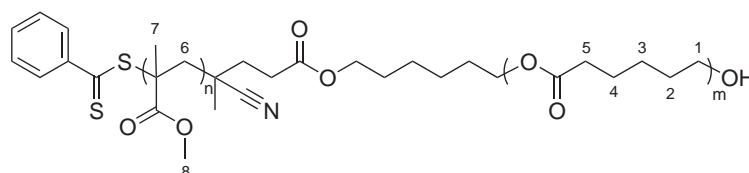
**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA (II 5)**

In einer Glovebox werden 23 mg ( $6,2 \cdot 10^{-5}$  mol) OH-endfunktionalisierter-CTA und 1,3 mg ( $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF)  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  für 15 Minuten gerührt. 488 mg (4,2 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton wird zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose rote Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem Diethylether gefällt. Nach dem Trocknen erhält man einen rosa Feststoff (48 mg, 10%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.84-7.96 (m, 2H,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{15'}$ ), 7.52-7.63 (m, 1H,  $\text{H}^{17}$ ), 7.31-7.48 (m, 2H,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{16'}$ ), 3.96-4.15 (m, 6H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{11}$ ), 2.52-2.71 (m, 4H,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{13}$ ), 2.29 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 1.93 (s, 3H,  $\text{H}^{14}$ ), 1.49-1.71 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 1.28-1.49 (m, 6H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^9$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1722 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 4260$  g/mol, PDI = 1.18.

**Poly(methylmethacrylat)-block-Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (II 6a)**

68 mg (0,68 mmol) MMA, 16 mg ( $6,8 \cdot 10^{-6}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA und 0,1 mg ( $6,8 \cdot 10^{-7}$  mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 4 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 40 mg eines rosa Feststoffs (48%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.06 (t, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.60 (s, 3H,  $\text{H}^8$ ), 2.31 (t, 2H,

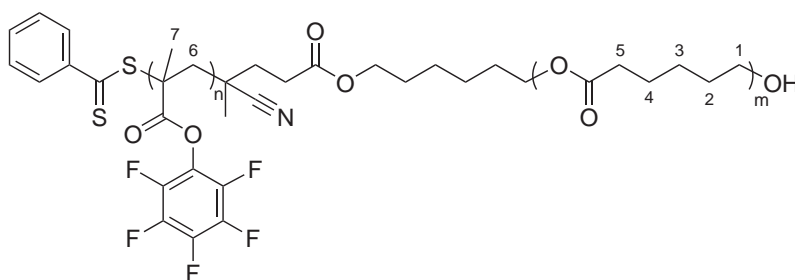
## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

$H^5$ ), 1.51-2.05 (m, 6H,  $H^2$ ,  $H^4$ ,  $H^6$ ), 1.30-1.50 (m, 2H,  $H^3$ ), 0.72-1.30 (m, 3H,  $H^7$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1723 (COOR).

**GPC (THF):**  $M_n = 9050 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.8.

### **Poly(pentafluorophenylmethacrylat)-*block*-Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (II 6b)**



593 mg (2,4 mmol) PFPMA, 40 mg ( $9,4 \cdot 10^{-6}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA und 0,2 mg ( $9,4 \cdot 10^{-7}$  mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 4 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 77 mg eines rosa Feststoffs (12%).

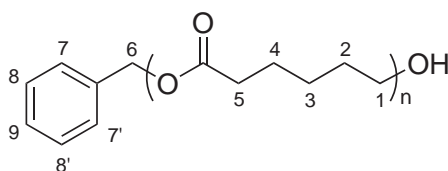
**$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.05 (t, 2H,  $H^1$ ), 2.21-2.61 (m, 4H,  $H^5$ ,  $H^6$ ), 1.49-1.69 (m, 4H,  $H^2$ ,  $H^4$ ), 1.27-1.49 (m, 5H,  $H^3$ ,  $H^7$ ).

**$^{19}\text{F NMR}$**  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -163.35-(-161.60) (br, 2F, *m*-ArF), -158.19-(-156.80) (br, 1F, *p*-ArF), -153.07-(-150.10) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1780 (COOR), 1724 (COOR).

**GPC (THF):**  $M_n = 12630 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.34.

### **Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (III 7)**



## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

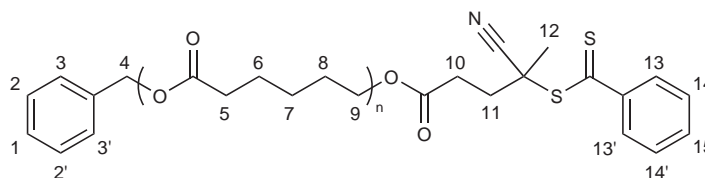
In einer Glovebox werden Benzylalkohol (18,9 mg, 1,7M in THF) und Sn(OTf)<sub>2</sub> (3,7 mg, 3,7\*10<sup>-2</sup> M in THF) für 15 Minuten gerührt. 1,0 g ε-Caprolacton (8,8 mmol) werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Nach dem Trocknen erhält man einen farblosen Feststoff (934 mg, 93%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.34 (m, 5H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>, H<sup>9</sup>), 5.10 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 4.05 (t, 2H, H<sup>1</sup>), 2.29 (t, 2H, H<sup>5</sup>), 1.32-1.63 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>), 1.07-1.29 (m, 2H, H<sup>3</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1720 (COOR).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 9810 g/mol, PDI = 1.17.

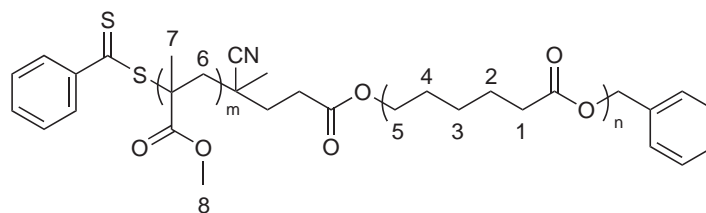
### Poly(ε-caprolacton)-CTA (III 8)



4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (**1**) (26,5 mg, 0,095 mmol) wird in 3 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dazu werden 1-Hydroxybenzotriazol (13,5 mg, 0,1 mmol) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethyl-carbodiimid \* HCl (19,2 mg, 0,1 mmol) gegeben und 30 Minuten gerührt. Diese Lösung wird langsam zu 500 mg Poly(ε-caprolacton) (0,032 mmol) in 5 mL Dichlormethan getropft und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Es wird einmal mit 10%iger Salzsäure, dreimal mit destilliertem Wasser und einmal mit halbkonzentrierter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung wird eingeeengt. Die konzentrierte Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 343 mg eines rosa Feststoffs (65%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.37-8.13 (m, 5H, H<sup>13</sup>, H<sup>13'</sup>, H<sup>14</sup>, H<sup>14'</sup>, H<sup>15</sup>), 7.28-7.37 (m, 5H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>), 5.10 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 4.04 (t, 2H, H<sup>9</sup>), 2.13-2.97 (m, 6H, H<sup>5</sup>, H<sup>10</sup>, H<sup>11</sup>), 1.94 (s, 3H, H<sup>12</sup>), 1.47-1.80 (m, 4H, H<sup>6</sup>, H<sup>8</sup>), 1.26-1.47 (m, 2H, H<sup>7</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1721 (COOR).

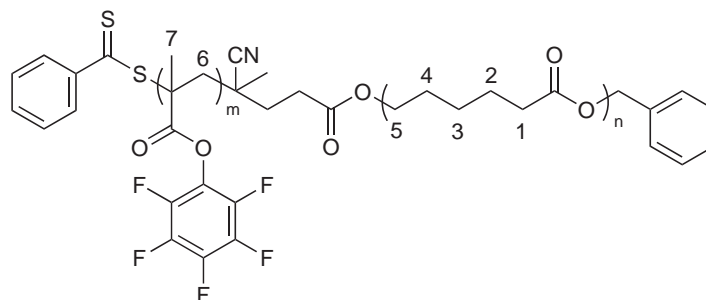
**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(methylmethacrylat) (III 9a)**

170 mg (1,7 mmol) MMA, 70 mg ( $4,2 \cdot 10^{-6}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA und 70  $\mu\text{g}$  ( $4,2 \cdot 10^{-7}$  mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 4 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 278 mg eines rosa Feststoffs (58%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.05 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 3.58 (s, 3H,  $\text{H}^8$ ), 2.29 (t, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.49-2.03 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.28-1.49 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 0.65-1.27 (m, 3H,  $\text{H}^7$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1724 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 73000$  g/mol, PDI = 1.42.

**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (III 9b)**

106 mg (2,8 mmol) PFPMA, 75 mg ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA und 230  $\mu\text{g}$  ( $1,4 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 4 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 334 mg eines rosa Feststoffs (31%).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

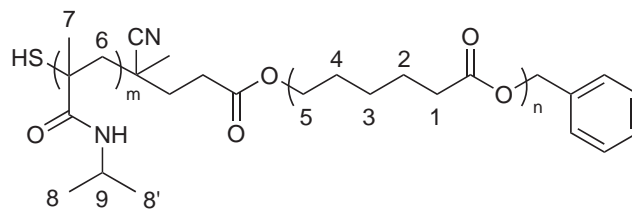
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.05 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 1.97-2.66 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.12-1.74 (m, 9H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -162.78-(-161.74) (br, 2F, *m*-ArF), -157.93-(-156.80) (br, 1F, *p*-ArF), -152.81-(-150.28) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1776 (COOR), 1726 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 43700$  g/mol, PDI = 1.45.

### **Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) (10)**



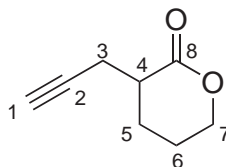
20 mg ( $8,7 \cdot 10^{-7}$  mol)  $P_{\epsilon}\text{-CL-}b\text{-PPFPMA}$  wird in 0,5 mL Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 10 Tropfen Triethylamin und 250  $\mu\text{g}$  ( $4,2 \cdot 10^{-6}$  mol) Isopropylamin wird die Lösung für 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das Polymer  $P_{\epsilon}\text{-CL-}b\text{-PNIPMAM}$  wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 15 mg eines farblosen Feststoffs (75%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 5.39-5.85 (br, 1H, NH), 3.73-4.17 (m, 3H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^9$ ), 2.11-2.41 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.47-1.79 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.21-1.47 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 0.81-1.21 (m, 9H,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^8'$ ,  $\text{H}^7$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= keine Signale sichtbar.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1726 (COOR), 1653 (CONH).

### **$\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton (11)**



Die Reaktionsapparatur wird mehrmals unter Vakuum und anschließend unter Stickstoff ausgeheizt. Unter Inertgasatmosphäre wird eine Lösung aus Diisopropylamin (13,1 mL, 93,5 mmol) in 625 mL abs. THF mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 42,5 mL *n*-Butyllithium (93,5 mmol) wird langsam zugespritzt, nach 20 Minuten Rühren wird eine Lösung aus  $\delta$ -Valerolacton (8,51 g, 85,0 mmol) in 225 mL abs. THF während 1,5 Stunden zugetropft und für 30 Minuten gerührt. Propargylbromid (11,4 mL, 102 mmol) und HMPA (17,7 mL, 102 mmol) werden innerhalb von 20 Minuten tropfenweise zugegeben, die Reaktionslösung wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gebracht und für weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von ca. 50 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung beendet und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Produkt in Diethylether gelöst und mit NaCl-Lösung extrahiert. Nach Zugabe von *n*-Hexan wird nochmals mit NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan als Eluent (Gradient 0-30% Ethylacetat) gereinigt. Die anschließende Kugelrohrdestillation ergibt eine farblose, viskose Flüssigkeit (6,83 g, 58%).

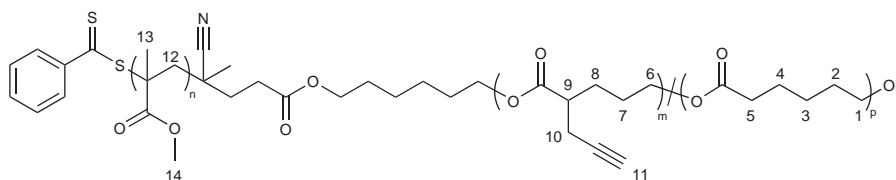
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.20-4.49 (m, 2H,  $\text{H}^7$ ), 2.40-2.82 (m, 3H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 2.29 (sxt, 1H,  $\text{H}^6$ ), 2.01 (t, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.89-1.98 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.62-1.83 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 172.8 ( $\text{C}^8$ ), 81.1 ( $\text{C}^2$ ), 70.4 ( $\text{C}^7$ ), 68.8 ( $\text{C}^1$ ), 38.9 ( $\text{C}^4$ ), 24.1 ( $\text{C}^5$ ), 22.0 ( $\text{C}^6$ ), 20.7 ( $\text{C}^3$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3280 (Alkin), 1724 (COOR).

### **Poly(methylmethacrylat)-block-[Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]**

#### **(I 12a)**



In einer Glovebox werden PMMA-Makro-CTA (75 mg,  $4,5 \cdot 10^{-6}$  mol) und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  ( $9,4 \cdot 10^{-5}$  g,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF) für 15 Min. gerührt. 109 mg  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

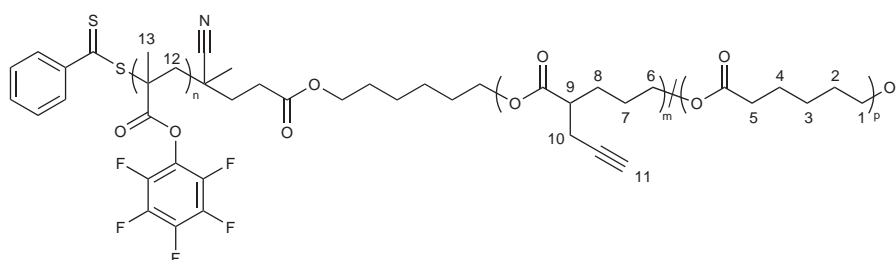
(0,8 mmol) und 90 mg  $\epsilon$ -Caprolacton (0,8 mmol) in 0,5 mL THF werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in kaltem Diethylether gefällt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält einen leicht rosanen Feststoff (96 mg, 35%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 4.00-4.13 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 3.58 (s, 3H,  $\text{H}^{14}$ ), 2.42-2.80 (m, 3H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 2.20-2.38 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ), 2.01 (m, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.53-2.00 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{12}$ ), 1.31-1.52 (m, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ), 0.65-1.31 (m, 3H,  $\text{H}^{13}$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3257 (Alkin), 1723 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 16840$  g/mol, PDI = 1.12.

### **Poly(pentafluorophenylmethacrylat)-block-[Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]** **(I 12b)**



In einer Glovebox werden PPFMA-Makro-CTA (100 mg,  $6,1 \cdot 10^{-6}$  mol) und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  g,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF) für 15 Min. gerührt. 148 mg  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton (1,1 mmol) und 122 mg  $\epsilon$ -Caprolacton (1,1 mmol) in 0,5 mL THF werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält einen leicht rosa Feststoff (129 mg, 35%).

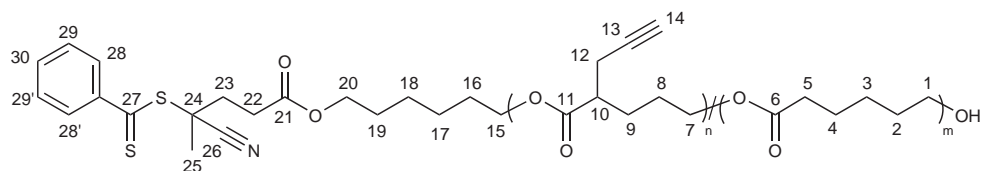
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, Toluol- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.80-4.13 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 2.25-3.10 (m, 5H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{12}$ ), 1.99-2.18 (m, 3H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{11}$ ), 1.74-1.98 (m, 3H,  $\text{H}^{13}$ ), 1.28-1.73 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ), 1.07-1.25 (m, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -163.31(-161.49) (br, 2F, *m*-ArF), -157.53(-156.31) (br, 1F, *p*-ArF), -152.27(-149.54) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3279 (Alkin), 1779 ( $\text{COOR}_{\text{PPFMA}}$ ), 1734 ( $\text{COOR}_{\text{Lacton}}$ ).

GPC (THF):  $M_n = 14250$  g/mol, PDI = 1.84.

**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA (II 13)**



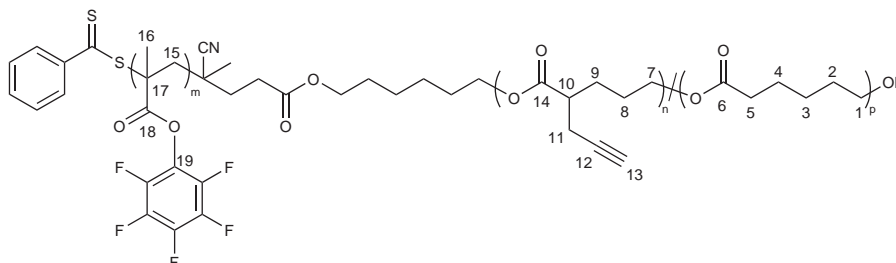
In einer Glovebox werden 4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (**1**) (30,0 mg,  $7,9 \cdot 10^{-5}$  mol) und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  (1,7 mg,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF) für 15 Minuten gerührt. 276 mg  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton (2,0 mmol) und 226 mg  $\epsilon$ -CL (2 mmol) werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das restliche  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan mit Ethylacetat als Eluent erst im Verhältnis 50:50, dann mit reinem Ethylacetat abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Man erhält ein leicht rotes, viskoses Polymer (58 mg, 12%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30-8.11 (m, 5H,  $\text{H}^{28}$ ,  $\text{H}^{28'}$ ,  $\text{H}^{29}$ ,  $\text{H}^{29'}$ ,  $\text{H}^{30}$ ), 3.97-4.20 (m, 8H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{20}$ ), 2.38-2.78 (m, 4H,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{22}$ ,  $\text{H}^{23}$ ), 2.31 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 1.98-2.06 (m, 1H,  $\text{H}^{14}$ ), 1.94 (s, 3H,  $\text{H}^{25}$ ), 1.50-1.82 (m, 10H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{16}$ ,  $\text{H}^{19}$ ), 1.29-1.49 (m, 8H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{17}$ ,  $\text{H}^{18}$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3286 (Alkin), 1728 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 1440$  g/mol, PDI = 1.27.



**[Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block-Poly(pentafluorophenylmethacrylat)****(II 14)**

656 mg (2,6 mmol) PFPMA, 50 mg ( $2,6 \cdot 10^{-5}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA und 0,4 mg (2,6  $\mu$ mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 3 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 194 mg eines rosa Feststoffs (28%).

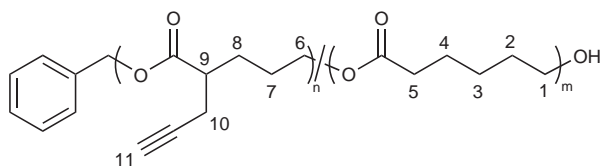
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.95-4.20 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^7$ ), 2.20-2.72 (m, 7H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{15}$ ), 2.08 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 1.51-1.82 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^9$ ), 1.01-1.51 (m, 5H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{16}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 172.76 ( $\text{C}^{14}$ ), 172.46 ( $\text{C}^6$ ), 172.23 ( $\text{C}^{18}$ ), 142.58 (C, *m*-Ar-F), 139.42 (C, *p*-Ar-F), 136.26 (C, *o*-Ar-F), 124.64 ( $\text{C}^{19}$ ), 81.04 ( $\text{C}^{12}$ ), 70.75 ( $\text{C}^{13}$ ), 64.14 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^7$ ), 45.9 ( $\text{C}^{17}$ ), 43.97 ( $\text{C}^{10}$ ), 34.11 ( $\text{C}^5$ ), 32.31 ( $\text{C}^{15}$ ), 30.92 ( $\text{C}^{16}$ ), 28.33 ( $\text{C}^2$ ), 27.53 ( $\text{C}^9$ ), 26.13 ( $\text{C}^8$ ), 25.51 ( $\text{C}^3$ ), 24.57 ( $\text{C}^4$ ), 21.17 ( $\text{C}^{11}$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -163.50-(-161.33) (br, 2F, *m*-ArF), -157.93-(-156.07) (br, 1F, *p*-ArF), -152.57-(-149.17) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3280 (Alkin), 2122 (Alkin), 1780 (COOR), 1734 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 18700$  g/mol, PDI = 1.44.

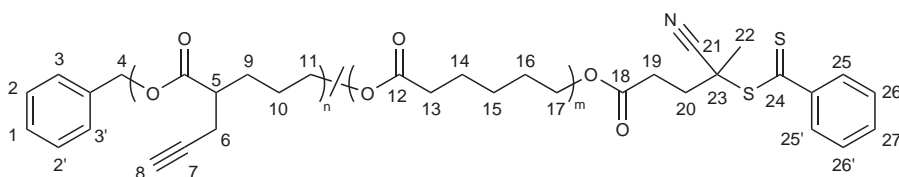
**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton) (III 15)**

In einer Glovebox werden Benzylalkohol (21,6 mg, 1,7M in THF) und  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  (4,2 mg,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  M in THF) für 15 Min. gerührt. 691 mg  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton (5,0 mmol) und 571 mg  $\epsilon$ -Caprolacton (5,0 mmol) werden zu dem Initiator-Katalysator-Gemisch gespritzt und bei Raumtemperatur für 5 Tage gerührt. Das hochviskose Reaktionsgemisch wird in Aceton gelöst und in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das restliche  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan mit Ethylacetat als Eluent erst im Verhältnis 50:50, dann mit reinem Ethylacetat abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Man erhält ein leicht gelbliches, viskoses Polymer (930 mg, 74%)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.94-4.19 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 2.33-2.64 (m, 3H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 2.29 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 2.02 (s, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.50-1.80 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ), 1.29-1.44 (m, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3286 (Alkin), 1728 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 3000$  g/mol, PDI = 1.19.

**Alkin-funktionalisierter Polyester-CTA (III 16)**

4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (60 mg, 0,21 mmol) wird in 2 mL Dichlormethan gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung werden 1-Hydroxybenzotriazol (32,0 mg, 0,24 mmol) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethyl-carbodiimid \* HCl (44,6 mg, 0,24 mmol) gegeben und 30 Minuten gerührt. Diese Lösung wird langsam zu 300 mg Alkin-funktionalisierten Polyester (0,07 mmol) in 2 mL Dichlormethan getropft und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Es wird einmal mit

10%iger Salzsäure, dreimal mit destilliertem Wasser und einmal mit halbkonzentrierter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösung wird eingengt. Die konzentrierte Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 252 mg eines rosa Feststoffs (70%).

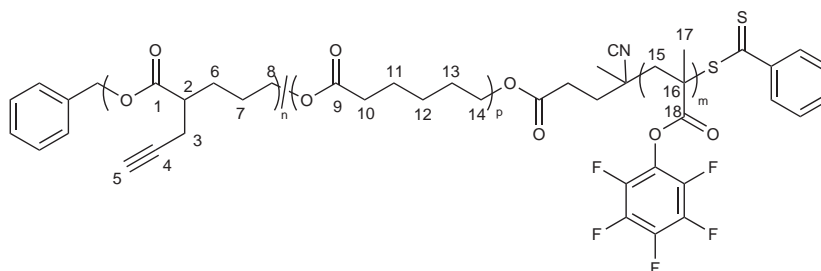
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.37-7.97 (m, 5H,  $\text{H}^{25}$ ,  $\text{H}^{25'}$ ,  $\text{H}^{26}$ ,  $\text{H}^{26'}$ ,  $\text{H}^{27}$ ), 7.33 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 5.09 (s, 2H,  $\text{H}^4$ ), 3.90-4.21 (m, 4H,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 2.34-2.67 (m, 7H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{19}$ ,  $\text{H}^{20}$ ), 2.28 (t, 2H,  $\text{H}^{13}$ ), 1.99 (s, 1H,  $\text{H}^8$ ), 1.92 (s, 3H,  $\text{H}^{22}$ ), 1.47-1.83 (m, 6H,  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{16}$ ), 1.17-1.45 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{15}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 173.9 ( $\text{C}^4$ ), 173.4 ( $\text{C}^{12}$ ), 81.0 ( $\text{C}^7$ ), 70.2 ( $\text{C}^8$ ), 64.5 ( $\text{C}^{11}$ ), 63.8 ( $\text{C}^{17}$ ), 43.9 ( $\text{C}^5$ ), 34.1 ( $\text{C}^{13}$ ), 28.3 ( $\text{C}^{16}$ ), 27.5 ( $\text{C}^9$ ), 26.1 ( $\text{C}^{10}$ ), 25.5 ( $\text{C}^{15}$ ), 24.6 ( $\text{C}^{14}$ ), 21.2 ( $\text{C}^6$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3286 (Alkin), 1726 (COOR).

**[Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block-Poly(pentafluorphenylmethacrylat)**

**(III 17)**



2,0 g (8,0 mmol) PFPMA, 90 mg ( $3,5 \cdot 10^{-5}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-Makro-CTA und 0,6 mg ( $3,5 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN werden in einem Schlenk Kolben in 3 mL abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 48 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 638 mg eines rosa Feststoffs (31%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.94-4.22 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 2.21-2.56 (m, 7H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{15}$ ), 1.99 (s, 1H,  $\text{H}^5$ ), 1.49-1.81 (m, 8H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{13}$ ), 1.25-1.49 (m, 5H,  $\text{H}^{12}$ ,  $\text{H}^{17}$ ).

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

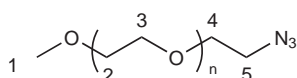
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 173.97 ( $\text{C}^1$ ), 173.52 ( $\text{C}^9$ ), 173.45 ( $\text{C}^{18}$ ), 81.04 ( $\text{C}^4$ ), 70.13 ( $\text{C}^5$ ), 64.13 ( $\text{C}^8$ ), 63.81 ( $\text{C}^{14}$ ), 43.9 ( $\text{C}^{16}$ ), 42.15 ( $\text{C}^2$ ), 34.09 ( $\text{C}^{10}$ ), 31.56 ( $\text{C}^{15}$ ), 30.90 ( $\text{C}^{17}$ ), 28.33 ( $\text{C}^{13}$ ), 27.52 ( $\text{C}^6$ ), 26.13 ( $\text{C}^7$ ), 25.51 ( $\text{C}^{12}$ ), 24.55 ( $\text{C}^{11}$ ), 21.17 ( $\text{C}^3$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= -163.25-(-161.42) (br, 2F, *m*-ArF), -158.18-(-156.54) (br, 1F, *p*-ArF), -152.83-(-149.83) (br, 2F, *o*-ArF).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3288 (Alkin), 2121 (Alkin), 1780 (COOR), 1730 (COOR).

GPC (THF):  $M_n = 7300$  g/mol, PDI = 1.36.

### PEG-Azid



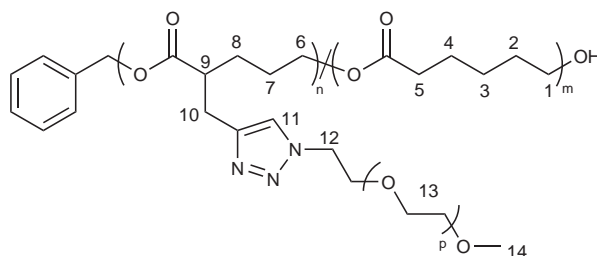
Polyethylenglycolmonomethylether wird durch Säulenchromatographie, mit Kieselgel als stationäre Phase und  $\text{CHCl}_3$  (70%), Aceton (20%) und Methanol (10%) als mobile Phase, von Polyethylenglycoldimethylether und weiteren Verunreinigungen abgetrennt. Das erhaltene PEG wird durch azeotrope Destillation mit Toluol, unter Verwendung eines Wasserabscheiders, getrocknet. Die restlichen Spuren an Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt. 15,0 g (27,5 mmol) Polyethylenglycolmonomethylether wird in einen trockenen Kolben überführt und unter Stickstoff in 100 mL absolutiertem THF gelöst. Nach der Zugabe von 3,8 g (37,3 mmol) Triethylamin wird auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und 4,4 g (38,8 mmol) Mesylchlorid werden langsam zugetropft. Nach 4-6 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird der vollständige Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie ( $\text{CHCl}_3$ :Methanol, 9:1) kontrolliert. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der aktivierte Polyether wird in 100 mL Ethanol gelöst und unter Schutzgas mit 3,6 g (54,6 mmol) Natriumazid versetzt. Nach 14 Stunden rühren wird die Vollständigkeit der Reaktion durch DC überprüft. Das Ethanol wird durch Dichlormethan ersetzt und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung drei mal extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, Abfiltrieren und Einengen der Lösung wird das PEG-Azid mit 76% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 3.64 (m, 96H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ), 3.38 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 71.75 ( $\text{C}^2$ Endgr.), 70.39 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ), 69.86 ( $\text{C}^3$ Endgr.), 58.81 ( $\text{C}^1$ ), 50.48 ( $\text{C}^5$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 2107 (Azid), 1092 (Ether).

**Click-Reaktion von Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton) mit PEG-Azid (III 18)**



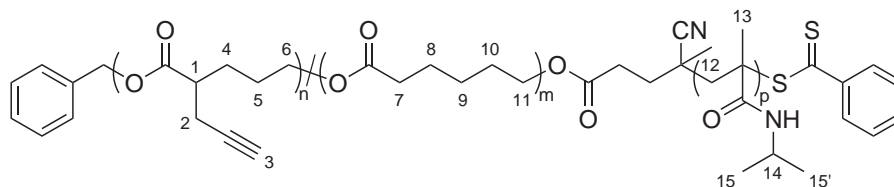
50 mg (0,19 mmol Alkin) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton) und 127 mg (0,22 mmol) PEG-Azid werden in 6 mL THF gelöst und eine Lösung aus 15 mg ( $9,4 \cdot 10^{-5}$  mol)  $\text{CuSO}_4$  und 39 mg (0,2 mmol) Natriumascorbat in 0,5 mL Wasser werden zugegeben. Anschließend wird für 24 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird gesättigte NaCl-Lösung zugegeben und fünf mal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird weitgehend eingeeengt. Die konzentrierte Polymerlösung wird in *n*-Hexan gefällt und das zentrifugierte Polymer im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 90 mg (56%) eines hochviskosen farblosen Polymers.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.32-7.58 (m, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 4.32-4.59 (m, 2H,  $\text{H}^{12}$ ), 3.90-4.13 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 3.41-3.90 (m, 46H,  $\text{H}^{13}$ ), 3.15-3.41 (m, 3H,  $\text{H}^{14}$ ), 2.59-3.12 (m, 2H,  $\text{H}^{10}$ ), 2.05-3.39 (m, 3H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^9$ ), 1.44-1.93 (m, 8H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$ ), 1.12-1.44 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1729 (COOR), 1091 (Ether).

GPC (THF):  $M_n = 8500$  g/mol, PDI = 1.12.

**[Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block-Poly(*N*-isopropylmethacrylamid)  
(III 19)**



50 mg ( $6,9 \cdot 10^{-6}$  mol) [Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block--PPFPMA wird in 1 mL Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 13,2 mg (0,13 mmol) Triethylamin und 7,8 mg (0,13 mmol) Isopropylamin wird die Lösung für 24 Stunden bei 45°C gerührt. Die Polymer-Lösung wird neutral gestellt, zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 20 mg eines farblosen Feststoffs (55%).

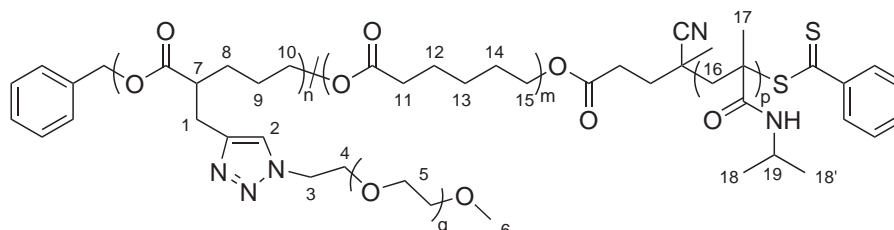
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 5.34-5.81 (br, 1H, NH), 3.70-4.18 (m, 5H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^{14}$ ), 2.38-2.62 (m, 3H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ), 2.29 (t, 2H,  $\text{H}^7$ ), 2.02 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ), 1.51-1.83 (m, 8H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{10}$ ,  $\text{H}^{12}$ ), 1.31-1.45 (m, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^9$ ), 0.82-1.23 (m, 9H,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{15}$ ,  $\text{H}^{15'}$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= keine Signale sichtbar.

IR(ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3402 (sek. Amin), 3288 (Alkin), 1730 (COOR), 1637 (CONH).

GPC (THF):  $M_n = 3500$  g/mol, PDI = 1.43.

**Click-Reaktion von [Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block-Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) mit PEG-Azid  
(III 20)**



20 mg ( $7,2 \cdot 10^{-5}$  mol Alkin) [Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)]-block-Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) und 182 mg (0,32 mmol) PEG-Azid werden in

## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

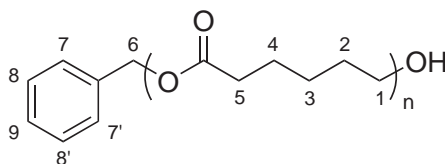
3 mL THF gelöst und eine Lösung aus 22 mg (0,14 mmol) CuSO<sub>4</sub> und 56 mg (0,3 mmol) Natriumascorbat in 0,5 mL Wasser werden zugegeben. Anschließend wird für 24 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird gesättigte NaCl-Lösung zugegeben und fünf mal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird weitgehend eingengt. Die konzentrierte Polymer-Lösung wird in *n*-Hexan gefällt und das zentrifugierte Polymer im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 21 mg (64%) eines hochviskosen leicht gelblichen Polymers.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 4.41-4.61 (m, 2H, H<sup>3</sup>), 3.92-4.19 (m, 4H, H<sup>10</sup>, H<sup>15</sup>, H<sup>19</sup>), 3.79-3.91 (m, 1H, H<sup>14</sup>), 3.44-3.79 (m, 46H, H<sup>5</sup>), 3.36 (s, 3H, H<sup>6</sup>), 2.62-3.16 (m, 2H, H<sup>1</sup>), 2.14-2.40 (m, 3H, H<sup>7</sup>, H<sup>11</sup>), 1.44-1.78 (m, 8H, H<sup>9</sup>, H<sup>12</sup>, H<sup>14</sup>, H<sup>16</sup>), 0.63-1.44 (m, 13H, H<sup>8</sup>, H<sup>13</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup>, H<sup>18'</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1730 (COOR), 1645 (CONH), 1096 (Ether).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 6940 g/mol, PDI = 1.29.

### Poly(ε-caprolacton) (21)

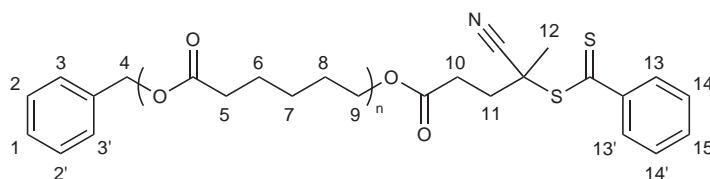


7 mg (5\*10<sup>-5</sup> mol) TBD werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und unter einer Argon-Atmosphäre in trockenem Benzol gelöst. Anschließend wird 1,13 g (10 mmol) ε-Caprolacton und 22 mg (0,2 mmol) Benzylalkohol zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 Stunden wird die Reaktion zum neutralisieren des Katalysators mit 50 mg (0,4 mmol) Benzoesäure versetzt. Das Lösungsmittel wird weitgehend eingengt und die konzentrierte Polymer-Lösung wird in Methanol gefällt. Das zentrifugierte Polymer wird im Hochvakuum getrocknet, man erhält 754 mg (67%) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 7.33 (m, 5H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>, H<sup>8</sup>, H<sup>8'</sup>, H<sup>9</sup>), 5.10 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 4.04 (t, 2H, H<sup>1</sup>), 2.29 (t, 2H, H<sup>5</sup>), 1.32-1.63 (m, 4H, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>), 1.07-1.29 (m, 2H, H<sup>3</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1721 (COOR).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 6930 g/mol, PDI = 1,23.

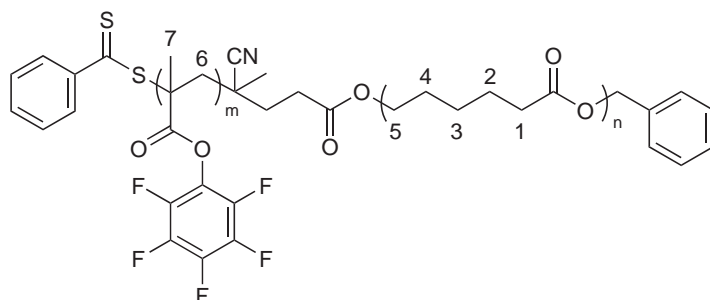
**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-CTA (22)**

4-Cyano-4-methyl-4-thiobenzoylsulfanyl-butansäure (60 mg, 0,22 mmol) wird in 3 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 1-Hydroxybenzotriazol (31 mg, 0,24 mmol) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethyl-carbodiimid \* HCl (45 mg, 0,24 mmol) gegeben und 30 Minuten gerührt. Diese Lösung wird langsam zu 180 mg Poly( $\epsilon$ -caprolacton) ( $7 \cdot 10^{-5}$  mol) in 9 mL Dichlormethan getropft und bei Raumtemperatur für 7 Tage gerührt. Es wird einmal mit 10%iger Salzsäure, dreimal mit destilliertem Wasser und einmal mit halbkonzentrierter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung wird eingengt. Die konzentrierte Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 122 mg eines rosa Feststoffs (84%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 7.39-8.39 (m, 5H, H<sup>13</sup>, H<sup>13'</sup>, H<sup>14</sup>, H<sup>14'</sup>, H<sup>15</sup>), 7.28-7.37 (m, 5H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>3'</sup>), 5.10 (s, 2H, H<sup>4</sup>), 4.04 (t, 2H, H<sup>9</sup>), 2.13-2.97 (m, 6H, H<sup>5</sup>, H<sup>10</sup>, H<sup>11</sup>), 1.93 (s, 3H, H<sup>12</sup>), 1.47-1.80 (m, 4H, H<sup>6</sup>, H<sup>8</sup>), 1.26-1.47 (m, 2H, H<sup>7</sup>).

IR(ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>): 1721 (COOR).

GPC (THF): M<sub>n</sub>= 6800 g/mol, PDI = 1,20.

**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-block-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) (23)**

1 g (4 mmol) Pentafluorphenylmethacrylat, 80 mg ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  mol) Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-Makro-CTA und 426  $\mu$ g ( $2,7 \cdot 10^{-6}$  mol) AIBN werden in einem Schlenkkolben in 4 mL



## 7 Kombination von ROP und RAFT Polymerisation

abs. THF gelöst. Der Kolben wird dreimal an der Schlenklinie entgast und mit Argon zurückgefüllt. Die Lösung wird 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Lösung wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 122 mg eines rosa Feststoffs (42%).

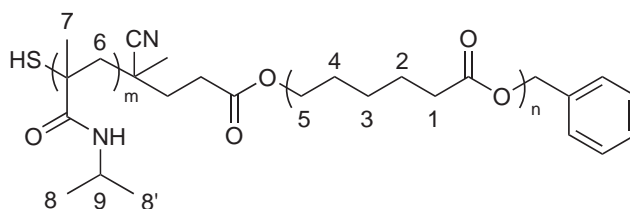
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.05 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 2.22-2.64 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.28-1.50 (m, 9H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -162.75-(-161.69) (br, 2F, *m*-ArF), -157.97-(-156.76) (br, 1F, *p*-ArF), -152.73-(-150.20) (br, 2F, *o*-ArF).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1781 (COOR), 1723 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 13200$  g/mol, PDI = 1,35.

### **Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*block*-Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) (24)**



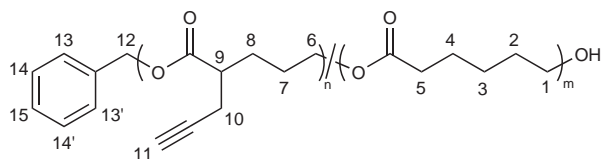
53 mg ( $8,1 \cdot 10^{-6}$  mol)  $\text{P}\epsilon\text{-CL-}b\text{-PPFPMA}$  wird in 1 mL Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 404 mg (4 mmol) Tropfen Triethylamin und 240 mg (4 mmol) Isopropylamin wird die Lösung für 24 Stunden bei 50°C gerührt. Das Polymer  $\text{P}\epsilon\text{-CL-}b\text{-PNIPMAm}$  wird zweimal in kaltem *n*-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 30 mg eines farblosen Feststoffs (57%).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.97 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ), 3,37 (s, 1H,  $\text{H}^9$ ), 2.26 (t, 2H,  $\text{H}^1$ ), 1.43-1.61 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$ ), 1.19-1.36 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ), 0.70-1.19 (m, 9H,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^{8'}$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = keine Signale sichtbar.

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 1725 (COOR), 1656 (CONH).

**GPC** (THF):  $M_n = 12600$  g/mol, PDI = 1,26.

**Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-co-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton) (25)**

7,3 mg ( $6,3 \cdot 10^{-5}$  mol) TBD werden in einem ausgeheizten Schlenk Kolben vorgelegt und unter Argon-Atmosphäre in trockenem Benzol gelöst. Anschließend wird 570 mg (5,0 mmol)  $\epsilon$ -Caprolacton, 690 mg (5,0 mmol)  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton und 21  $\mu$ g ( $1,9 \cdot 10^{-7}$  mol) Benzylalkohol zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 Stunden wird die Reaktion zum neutralisieren des Katalysators mit 60 mg (0,5 mmol) Benzoesäure versetzt. Das Lösungsmittel wird weitgehend eingeeengt und die konzentrierte Polymer-Lösung wird in Methanol gefällt. Das zentrifugierte Polymer wird im Hochvakuum getrocknet, man erhält 828 mg (66%) eines farblosen viskosen Öls.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.40 (m, 5H,  $\text{H}^{13}$ ,  $\text{H}^{13'}$ ,  $\text{H}^{14}$ ,  $\text{H}^{14'}$ ,  $\text{H}^{15}$ ), 5,10 (s, 2H,  $\text{H}^{12}$ ), 3.98-4.18 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$ ), 2.40-2.67 (m, 3H,  $\text{H}^9$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 2.34-2.39 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ), 2.00 (s, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 1.46-1.81 (m, 6H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^7$ ), 1.27-1.44 (m, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^8$ ).

**IR(ATR):**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ : 3288 (Alkin), 2119 (Alkin), 1725 (COOR).

**GPC** (THF):  $M_n = 1640$  g/mol, PDI = 1.19.

# 8 Chemikalien und Messgeräte

## 8.1 Chemikalien

Alle verwendeten Monomere wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Fluka und Riedel-de Haene bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt (soweit nicht anders bei den einzelnen Experimenten erwähnt). Dioxan und THF wurden jeweils vor Benutzung mit Natrium/Kalium/Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und destilliert. Benzol und DMSO wurde mit Hilfe von  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor Benutzung destilliert. AIBN wurde durch Umkristallisation mit Diethylether gereinigt.

Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero, Kastellaun bezogen. Die chromatographischen Trennungen wurden mit Silica-Gel der Firma Baker durchgeführt. Die dünnschichtchromatographischen Analysen wurden auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt.

Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurden mit Hilfe von Standardschlenktechniken oder einer Glovebox (MBraun, Unilabsystem) durchgeführt.

## 8.2 Messgeräte

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die responsiven Polymere wurden auf ihr thermisches Verhalten mit einem DSC 7 Differentialkalorimeter von Perkin Elmer vermessen. Die Heizraten betragen  $10^\circ\text{C} / \text{Minute}$ .

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Das Molekulargewicht der Polymere wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Die Fußrate betrug  $1 \text{ mL}/\text{min}$ . Folgende Bauteile wurden verwendet: Messungen in THF:

Pumpe: Jasco PU-970; Brechungsindexdetektor: Jasco RI-930; Ultraviolett-detektor: Jasco UV-970; Lichtstreuendetektor: TriStar Mini Dawn; Säulenmaterial: Firma Mz-Gel mit einer Porengröße zwischen  $10^2$  nm- $10^4$  nm; Mobile Phase: Tetrahydrofuran; Kalibration: Polystyrolstandarts der Firma PSS; Injizierte Polymerkonzentration: 2,5 mg/mL; Auswertesoftware: ASTRA.

Messungen in DMF:

Pumpe: Agilent 1100; Brechungsindexdetektor: Agilent 1100; Ultraviolett-detektor: Agilent 1100; Säulenmaterial: vernetztes HEMA, Firma MZ-Analysentechnik (40 / 100 / 300); Mobile Phase: DMF; Kalibration: Polystyrolstandarts; Injizierte Polymerkonzentration: 2 mg/mL; Auswertesoftware: WinGPC 7.2.

### **Infrarot-Spektroskopie (IR)**

Die Infrarot-Spektroskopie wurde mittels einer ATR-Einheit durchgeführt. Es wurde ein FT-IR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Opus 3.1.

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die Aufnahmen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 300 MHz, die Aufnahmen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 75 MHz, auf einem Bruker AC Spektrometer aufgenommen. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden bei 376 MHz auf einem Bruker DRX 400 Spektrometer aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Software ACDLabs 6.0-9.0 1D NMR Manager ausgewertet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) relativ zum jeweiligen Standard angegeben.

### **Turbidimetrie-Messungen**

Die Bestimmung der "Lower Critical Solution Temperature" (LCST) wurde mit einem Trübungsphotometer TP1 der Firma Tepper, Mainz durchgeführt. Es wurde eine Lösung des entsprechenden Polymers in MilliQ-Wasser hergestellt. Diese Lösung wurde in die Messküvette des Trübungsphotometers eingefüllt und vermessen. Zur Untersuchung der LCST der responsiven Polymere wurde die Herabsetzung der Lichtintensität des durch diese Lösung tretenden Lichts gemessen. Hierzu wurde ein Laser der Wellenlänge 633 nm verwendet. Die Lichtintensität wurde mit einer Photodiode registriert und das Signal am angeschlossenen Rechner erfasst. Man heizte mit einer

## 8 Chemikalien und Messgeräte

Heizrate von 1°C/min.

Die Elementaranalysen und massenspektrometrischen Analysen wurden vom organisch-chemischen Institut gemessen.

## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden reaktive Monomere und verschiedene kontrollierte Polymerisationsmethoden miteinander kombiniert, um daraus neuartige funktionelle Polymere und Polymerarchitekturen zu erhalten. Um diesen Anspruch genüge zu tun, wurden zum einen radikalische Polymerisationen von Reaktivester-Monomeren und zum anderen kontrollierte ringöffnende Polymerisationen (ROP) von funktionalen cyclischen Estern untersucht und - erstmalig im Rahmen dieser Arbeit - diese Methoden miteinander kombiniert. Durch die Kombination von verschiedenen Polymerisationstechniken und orthogonal funktionalisierbaren Monomeren sollten eine Vielzahl neuer funktionalisierter Polymere zugänglich sein. Zunächst wurde mit der Untersuchung von Reaktivester-Polymeren begonnen.

### Reaktivester-Polymere

Zu Beginn dieser Arbeit wurden zunächst die Grundlagen der Reaktivester-Chemie untersucht. Hierfür wurden verschiedenste Reaktivester-Monomere auf der Basis von Acrylaten bzw. Methacrylaten synthetisiert und charakterisiert. Diese erhaltenen Reaktivester-Monomere wurden daraufhin durch klassisch radikalische Polymerisationen in die entsprechenden Polymere überführt. Anhand dieser Polymere wurden die Eigenschaften der Reaktivester-Polymere untersucht, um die am besten geeigneten Monomere für kontrolliert radikalische Polymerisationen zu bestimmen. Die wesentlichen Eigenschaften der Polymere waren hierbei:

- hohe Reaktivität der Reaktivester-Gruppe gegenüber Nukleophilen
- Polymerisierbarkeit / hohe Ausbeute
- einfache Aufreinigung der erhaltenen Polymere
- Löslichkeit der Polymere in gängigen Lösungsmitteln
- Lagerstabilität der Polymere

Anhand dieser Eigenschaften ergab sich, dass Pentafluorphenyl(meth)acrylat und Acetonoximacrylat die am besten geeigneten Monomere für die weiteren Arbeiten waren. Die aus diesen Monomeren erhaltenen Polymere wiesen eine hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen auf, waren in guten Ausbeuten darstellbar und zeigten sehr hohe Löslichkeiten in gängigen organischen Lösungsmitteln. Der Vergleich mit klassischen Reaktivester-Systemen<sup>10,40</sup> bestätigte die vielversprechenden Eigenschaften dieser Polymere. Diese Monomere wurden daher in dem zweiten Schritt dieser Arbeit mittels einer kontrolliert radikalischen Polymerisation, der RAFT Polymerisation, in die entsprechenden Polymere überführt. Die erhaltenen Reaktivester-Polymere konnten wie gewünscht, mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen (PDI: 1,14 - 1,34), vorherbestimmbaren Molekulargewichten und hohen Umsätzen (bis zu 89%) erhalten werden. Diese Ergebnisse belegten die Strategie, die hergestellten Reaktivester-Monomere zunächst mittels klassisch radikalischer Polymerisation zu polymerisieren und die erfolgversprechendsten Monomere für weitere Arbeiten zu verwenden. Anhand eines Beispiels wurde die Vielfältigkeit der polymeranalogen Umsetzung von Reaktivester-Polymeren gezeigt. Durch die partielle Reaktion mit Nukleophilen wurden Copolymere erhalten, deren Eigenschaften durch die Änderung der Nukleophil-Konzentration bestimmt wurden. Es wurden so stimuli responsive und funktionalisierbare Copolymere erhalten, deren Phasenverhalten und Umsetzbarkeit zudem untersucht wurde.

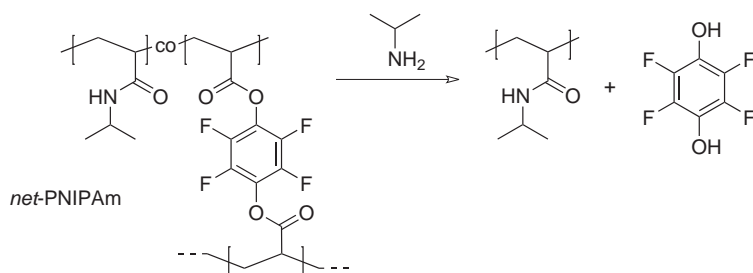
Basierend auf diesen Ergebnissen wurde im folgenden das Prinzip der Reaktivester-Polymere auf komplexe Polymerarchitekturen angewendet.

### **a) Polymernetzwerke auf der Basis von Reaktivestern**

Um auflösbare Netzwerke darzustellen wurde, basierend auf der zuvor beschriebenen Chemie der Reaktivester, erstmals das Vernetzungsmonomer 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenyldiacrylat (TFPDA) synthetisiert. Durch die Verwendung eines solchen reaktiven Vernetzers sollten Polymergele synthetisiert werden, die durch den Einfluss von Nukleophilen gezielt wieder auflösbar sein sollten.

Durch die Auswahl der Co-Monomere war es zudem möglich, auch stimuli responsive Hydrogele darzustellen. Dazu wurde der TFPDA-Vernetzer mittels einer radikalischen Copolymerisation mit *N*-Isopropylacrylamid umgesetzt. So konnten die gewünschten stimuli responsiven Hydrogele mit einstellbaren Vernetzungsgraden erhalten werden.

## 9 Zusammenfassung



**Abbildung 9.1:** Auflösung des responsiven PNIPAm-Gels durch Zugabe von Nukleophilen.

Es wurde sowohl das Quellungsverhalten, als auch das thermo responsive Verhalten der hergestellten Hydrogele untersucht. Durch die hohe Reaktivität des TFPDA mit Nukleophilen konnten die Gele - wie gewünscht - unter basischen Bedingungen vollständig aufgelöst werden (siehe Abbildung 9.1).

Die Löslichkeit des Hydrogels unter Zusatz von primären Aminen wurde durch eine tief violette Färbung der Lösung begleitet. Die Farbänderung während der Auflösung des Hydrogels könnte evtl. als ein chemischer Sensor Anwendung finden. Durch eine einfache optische Detektion wird ein Defekt des Hydrogels bzw. eine pH-Änderung des Gels, angezeigt.

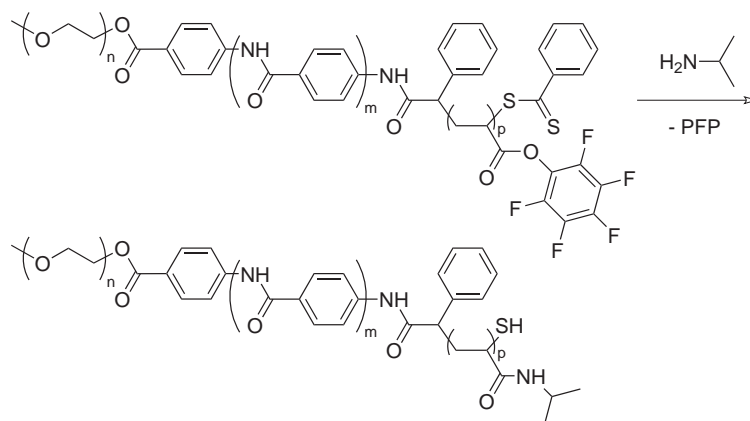
### b) Synthese von stimuli responsiven Rod-Coil-ABC-Triblockcopolymeren

Das Ziel war es, erstmalig Blockcopolymer-Strukturen aus Poly(ethylenglycol) (PEG), Oligo(*p*-benzamid)en (OPBA) und Reaktivester-Polymeren zu erhalten. Die anschließende polymeranaloge Umsetzung des Reaktivesterblocks sollte zu stimuli responsiven Systemen führen, die durch Kollabieren des stimuli responsiven Blocks bei thermischem Einfluss den Volumenanspruch verändern und somit das Aggregationsverhalten der OPBA bestimmen sollten.

Um die gewünschten Strukturen erhalten zu können, wurden zuerst Modell-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, anhand derer die Bedingungen für verschiedene kontrollierte Polymerisationsarten untersucht wurden. Dabei zeigte es sich, dass die RAFT Polymerisation für diese Systeme besser geeignet war als die ATRP. Die aus diesen Vorversuchen gewonnenen Kenntnisse wurden daraufhin auf die Synthese der gewünschten Rod-Coil-Blockcopolymeren übertragen.



## 9 Zusammenfassung



**Abbildung 9.2:** Polymeranaloge Umsetzung des Triblockcopolymeres PEG-*b*-OPBA-*b*-PPFPA mit Isopropylamin.

Für die Synthese der Rod-Coil-Triblockcopolymeren wurden PEG-*b*-OPBA Diblockcopolymeren in mehrstufigen Synthesen zu polymeren RAFT-Agenzien endfunktionalisiert, so dass erstmalig die gewünschten PEG-*b*-OPBA basierten CTAs hergestellt werden konnten. Diese CTAs wurden im folgenden für die RAFT Polymerisation von sowohl Pentafluorphenylacrylat (PPFA) als auch von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAm) verwendet (siehe Abbildung 9.2). Dabei konnten die gewünschten Polymere mit geringen Polydispersitäten hergestellt werden. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass durch eine starke Aggregation der OPBA-Blöcke die RAFT Polymerisation eingeschränkt wurde, so dass keine hochmolekularen Triblockcopolymeren erhalten werden konnten. Bedingt durch das starke Aggregationsverhalten der synthetisierten Triblockcopolymeren konnten keine stimuli responsiven Eigenschaften der hergestellten Polymere festgestellt werden.

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die nachträgliche Funktionalisierung eines Blockcopolymeren zu polymeren CTAs führte, die zur Synthese von Polymeren mit komplexen Eigenschaften eingesetzt werden konnte. Diese Strategie ließ sich auch auf weitere Systeme anwenden.

### **c) Kombination der ringöffnenden Polymerisation mit der RAFT Polymerisation zur Synthese von orthogonal funktionalisierbaren Blockcopolymeren**

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Synthese von orthogonal funktionalisierbaren Blockcopolymeren, die durch die Kombination verschiedener kontrollierter Polymerisationsmethoden dargestellt werden sollten. Die hierbei verwendeten Polyme-

risationstechniken waren zum einen die kontrollierte ringöffnende Polymerisation von Lactonen und zum anderen die RAFT Polymerisation von u.a. Reaktivester-Monomeren.

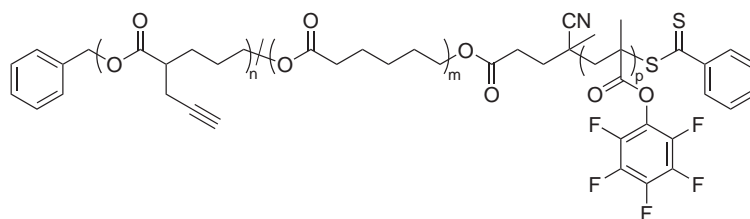
Zu Beginn wurde eine Synthesestrategie entwickelt, die zu einer optimalen Kombination von der ringöffnenden Polymerisation mit der RAFT Polymerisation führen sollte. Eine Möglichkeit die gewünschten Strukturen zu erhalten war die Synthese eines CTAs, der sowohl in der Lage ist, Methacrylate nach dem RAFT Mechanismus zu polymerisieren, als auch eine ROP von cyclischen Lactonen zu initiieren. In einem ersten Schritt wurde dieser CTA zur RAFT Polymerisation von MMA und PFPMA eingesetzt. Die anschließende ROP von  $\epsilon$ -CL lieferte zwar die gewünschten Blockcopolymere, aber nur in bimodalen Molekulargewichtsverteilungen. Das gleiche Ergebnis wurde beginnend mit der ROP von  $\epsilon$ -CL und anschließender RAFT Polymerisation von MMA und PFPMA erhalten.

Eine weitere Möglichkeit die kontrollierten Polymerisationsmethoden zu kombinieren erfolgte durch die nachträgliche Funktionalisierung eines durch ROP dargestellten P $\epsilon$ -CL. Der daraus erhaltene Makro-CTA wurde in den RAFT Polymerisationen von MMA und PFPMA eingesetzt. Durch diese Methode konnten erfolgreich die gewünschten Strukturen dargestellt werden. So war es erstmals möglich Blockcopolymere zu synthetisieren, die Eigenschaften aliphatischer Polyester besitzen und zum anderen durch Reaktivester-Chemie funktionalisiert werden konnten.

Die erhaltenen Strukturen wurden hinsichtlich ihrer Verwendung in polymeranalogen Umsetzungen untersucht. Es konnte ein vollständiger Umsatz der reaktiven Ester-Gruppen belegt werden, ohne dass ein Abbau der aliphatischen Polyester auftrat.

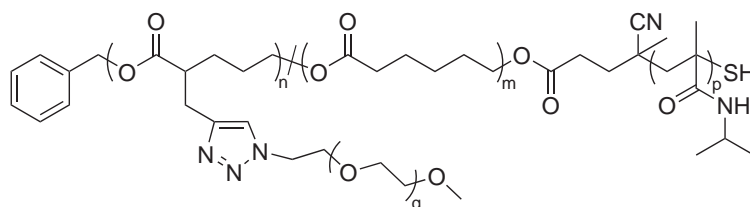
In einem nächsten Schritt sollte die Kombination der ROP und RAFT Polymerisation zu orthogonal funktionalisierbaren Blockcopolymeren führen. Dazu wurden in den Block des aliphatischen Polyesters ebenfalls reaktive Stellen eingefügt. Um hier kontrolliert Funktionalitäten einführen zu können, mussten die Reaktionen unter milden Bedingungen durchführbar sein, unter denen die Ester-Gruppen des aliphatischen Polyesters stabil blieben. Unter diesen Voraussetzungen wurde in dem cyclischen Monomer  $\delta$ -Valerolacton in  $\alpha$ -Stellung eine Alkin-Gruppe eingefügt. Das erhaltene  $\alpha$ -Propargyl- $\delta$ -valerolacton wurde ringöffnend mit  $\epsilon$ -CL copolymerisiert und, gekoppelt mit der RAFT Polymerisation von Pentafluorphenylmethacrylat als Reaktivester-Monomer, konnte das Blockcopolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-*block*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) unter kontrollierten Bedingungen erhalten werden (Abbildung 9.3).

## 9 Zusammenfassung



**Abbildung 9.3:** Synthetisiertes Blockcopolymer Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-*co*-Poly( $\alpha$ -propargyl- $\delta$ -valerolacton)-*block*-Poly(pentafluorphenylmethacrylat) mit orthogonalen Funktionalitäten.

Dieses Blockcopolymer ist in der Lage, unter milden Bedingungen vollständig orthogonal umsetzbar zu sein. Zum einen wurden, wie zuvor erwähnt, polymeranalog Nukleophile angebunden, die zu einem thermo responsiven Polymer führten, zum anderen wurden per Click-Chemie Poly(ethylenglycol)-Seitenketten eingefügt (Abbildung 9.4).



**Abbildung 9.4:** Orthogonal umgesetztes Blockcopolymer.

In dieser Arbeit konnte erstmals ein Blockcopolymer aus einem funktionalisierbaren aliphatischen Polyester und einem Reaktivester-Polymer synthetisiert werden. Die dargestellten Blockcopolymeren besitzen herausragende Eigenschaften. Die orthogonalen Funktionalitäten machen es möglich, Polymere für zahlreiche Anwendungen darzustellen, die aus ihren homologen Monomeren nicht darstellbar sind. Durch die Möglichkeit, die reaktiven Gruppen unterschiedlich ansprechen zu können, eröffnet sich ein weites Feld der Funktionalisierung, ohne die Eigenschaft der Bioabbaubarkeit der aliphatischen Polyester zu beeinflussen.

# Literaturverzeichnis

1. Bywater, S. *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 30, 89.
2. Hadjichristidis, N.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A. *Macromol. Symposia* **1998**, 132, 207.
3. Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Mays, J.; Hadjichristidis, N. *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 135, 1.
4. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747.
5. Ruzette, A.; Leibler, L. *Nature Materials* **2005**, 4, 19.
6. Hamley, W. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1730.
7. Webster, O. *Science* **1991**, 251, 887.
8. Beginn, U.; Keul, H.; Klee, D.; Möller, M.; Mourran, A.; Peter, K.; Weichold, O. *Nachrichten aus der Chemie* **2004**, 52, 324.
9. York, A.; Kirkland, S.; McCormick, C. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, 60, 1018.
10. Ringsdorf, H.; Batz, H.; Franzmann, G. *Angew. Chem.* **1972**, 24, 1189.
11. Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
12. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 78, 2656.
13. Odian, G. *Prinziples of Polymerization*, 3rd ed.; John Wiley & Sons Inc., 1991.
14. Cowie, J. *Polymers: Chemistry and Physics of Moedern Materials*, 2nd ed.; Blackie Academic and Professional, 1991.
15. Patten, T.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 901.
16. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337.

## Literaturverzeichnis

17. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
18. Patten, T.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 895.
19. Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
20. Wang, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
21. Haddleton, D.; Jasieczek, C.; Hannon, M.; Shooter, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2190.
22. Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
23. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15321.
24. Rizzardo, E.; Solomon, D. *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 529.
25. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. *Macromolecules* **1982**, *15*, 909.
26. Georges, M.; Veregin, R.; Kazmaier, P.; Hamer, G. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
27. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929.
28. Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.
29. Hawker, C.; Bosman, A.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
30. Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127.
31. Otsu, T. *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121.
32. Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.; Mayadunne, R.; Meijs, G.; Moad, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
33. Mayadunne, R.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y.; Moad, G.; Thang, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
34. Chong, Y.; Le, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
35. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y.; Krstina, J.; Mayadunne, R.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
36. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Polymer* **2008**, *49*, 1079.

## Literaturverzeichnis

37. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
38. Barner-Kowollik, C.; Davis, T.; Heuts, J.; Stenzel, M.; Vana, P.; Whittaker, M. J. *Polym. Sci.: A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365.
39. P. Ferruti, A. F., A. Bettelli *Polymer* **1972**, *13*, 462.
40. Ringsdorf, H.; Batz, H. G.; Franzmann, G. *Makromolekulare Chemie* **1973**, *172*, 27.
41. Hausch, M.; Zentel, R.; Knoll, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 174.
42. Godwin, A.; Hartenstein, M.; Müller, A.; Brocchini, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 594.
43. Pollak, A.; Blumenfeld, H.; Wax, M.; Baughn, R.; Whitesides, G. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6324.
44. Theato, P.; Zentel, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 1801.
45. Theato, P.; Zentel, R.; Schwarz, S. *Macromol. Biosci.* **2002**, *2*, 387.
46. Akelah, A.; Selim, A.; Rehab, A. *J. Polymer. Mater.* **1986**, *3*, 37.
47. Blazejewskia, J.-C.; Hofstraatb, J.; Lequesnea, C.; Wakselmana, C.; Wiersumb, U. *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *97*, 191.
48. Müller, A.; Brocchini, S.; Godwin, A.; Hartenstein, M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 614.
49. Theato, P.; Kim, J.-U.; Lee, J.-C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5475.
50. Eberhardt, M.; Mruk, R.; Zentel, R.; Theato, P. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1569.
51. Eberhardt, M.; Theato, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1488.
52. Gotor, V.; Pulido, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**, *1*, 491.
53. Fernandez, S.; Menendez, E.; Gotor, V. *Synthesis* **1991**, *9*, 713.
54. Eberhardt, M. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
55. Hoffman, A.; Afrassiabi, A.; Dong, L. *J. Control. Release* **1986**, *4*, 213.
56. Bae, Y.; Okano, T.; Hsu, R.; Kim, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 481.

## Literaturverzeichnis

57. Kontturi, K.; Mafe, S.; Manzanares, J.; Svarfvar, B.; Viinikka, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5740.
58. Kuhn, W.; Hargitay, B.; Katchalsky, A.; Eisenberg, H. *Nature* **1950**, *165*, 514.
59. Siegel, R.; Firestone, B. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3254.
60. Ishihara, K.; Hamada, N.; Kato, S.; Shinohara, I. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1984**, *22*, 881.
61. Suzuki, A.; Tanaka, T. *Nature* **1990**, *346*, 345.
62. Kwon, I.; Bae, Y.; Kim, S. *Nature* **1991**, *354*, 291.
63. You, Y.; Hong, C.; Wang, W.; Lu, W.; Pan, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9761.
64. Liu, S.; Yang, Y.; Liu, X.; Tong, Y. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1784.
65. Winnik, F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1647.
66. Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1260.
67. Netopilik, M.; Bohdanecky, M.; Chytry, V.; Ulbrich, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 107.
68. Taylor, L.; Cerankowski, L. *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 2551.
69. Hubbell, J. *Curr. Op. Biotech.* **1999**, *10*, 123.
70. Papaefthimiou, V.; Steitz, R.; Findenegg, G. *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 102.
71. Kanazawa, H.; Nishikawa, M.; Mizutani, A.; Sakamoto, C.; Morita-Murase, Y.; Nagata, Y.; Kikuchi, A.; Okanoc, T. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1191*, 157.
72. Schild, H. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163.
73. Jones, D.; Lyon, L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1988.
74. Eeckman, F.; Moes, K.; Amighi, K. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 873.
75. Nayak, S.; Gan, D.; Serpe, M.; Lyon, L. *Small* **2005**, *1*, 416.
76. Shankar, B.; Patnaik, A. *Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9294.

## Literaturverzeichnis

77. Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379.
78. Ishida, T.; Akagi, M.; Sugimoto, H.; Iwai, Y.; Arai, Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7361.
79. Fomenko, A.; Pospisil, H.; Sedlakova, Z.; Plestil, J.; Ilavsky, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4360.
80. Colonne, M.; Chen, Y.; Wu, K.; Freiberg, S.; Giasson, S.; Zhu, X. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 999.
81. Brondsted, H.; Kopecek, J. *Pharm. Res.* **1992**, *9*, 1540.
82. Ulbrich, K.; Subr, V.; Podperova, P.; Buresova, M. *Journal of Controlled Release* **1995**, *34*, 155.
83. Muthy, N.; Thng, Y.; Schuck, S.; Xu, M.; Frechet, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12398.
84. Bulmus, V.; Chan, Y.; Nguyen, Q.; Tran, H. *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 446.
85. Heath, W.; Palmieri, F.; Adams, J.; Long, B.; Chute, J.; Holcombe, T.; Zieren, S.; Truitt, M.; White, J.; Willson, C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 719.
86. Mather, B.; Williams, S.; Long, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1949.
87. Zhang, H.; Schwarz, S. *United States Patent Application Publication; Pub. No.: US 2004/0024136 A1*.
88. Ulbrich, K.; Subr, V.; Seymour, L.; Duncan, R. *Journal of Controlled Release* **1993**, *24*, 181.
89. Blazejewski, J.; Hofstraat, J.; Lequesne, C.; Wakselman, C.; Wiersum, U. *Journal of Fluorine Chemistry* **1998**, *91*, 175.
90. Schmidt, A. *WIPO, Mcairlaid Vliesstoffe GMBH CO. KG, PCT/DE2006/001166*.
91. Vernino, D.; Tirell, D.; Tirell, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1994**, *71*, 496.
92. Zhong, X.; Francois, B. *Synt. Met.* **1991**, *41*, 955.
93. Morgan, P. *Macromolecules* **1977**, *10*, 1381.
94. Panar, M.; Beste, L. *Macromolecules* **1977**, *10*, 1401.



## Literaturverzeichnis

95. König, B.; Papke, U.; Rödel, M. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 39.
96. Abbel, R.; Frey, H.; Schollmeyer, D.; Kilbinger, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2170.
97. Schleuss, T.; Abbel, R.; Gross, M.; Schollmeyer, D.; Frey, H.; Maskos, M.; Berger, R.; Kilbinger, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2969.
98. Abbel, R.; Schleuss, T.; Frey, H.; Kilbinger, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2067.
99. Mongondry, P.; Bonnans-Plaisance, C.; Jean, M.; Tassin, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 681.
100. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789.
101. Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
102. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4594.
103. Takolpuckdee, P.; Mars, C.; Perrier, S.; Archibald, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1057.
104. Scheffel, L. *Chemkon.* **2007**, *14*, 171.
105. Carothers, W.; Arvin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2560.
106. Whinfield, J. *Nature* **1946**, *158*, 930.
107. Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
108. Hamitou, A.; Ouhadi, T.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15*, 865.
109. Frazza, E.; Schmidt, E. *Biomed. Mater. Res. Symp.* **1971**, *1*, 43.
110. Kricheldorf, H.; Kreiser-Saunders, I.; Jürgens, C.; Wolter, D. *Macromol. Symp.* **1996**, *103*, 85.
111. Hutchinson, F.; Furr, B. *Trends in Biotechnology* **1987**, *5*, 102.
112. Kricheldorf, H.; Mang, T.; Jonte, J. M. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2173.
113. Epple, M.; Herzberg, O. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1037.
114. Coulembier, O.; Degee, P.; Hedrick, J.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 723.

## Literaturverzeichnis

115. Middleton, J.; Tipton, A. *Medical Plastics and Biomaterials* **1998**, 30.
116. Jedlinski, Z.; Wallach, W.; Kurcok, P.; Adamus, G. *Makromol. Chem* **1991**, 192, 2051.
117. Sipos, L.; Zsuga, M.; Kelen, T. *Polym. Bull.* **1992**, 27, 495.
118. Hofmann, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Makromol. Chemie* **1984**, 185, 91.
119. Sosnowski, S.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Makromol. Chemie* **1987**, 188, 1347.
120. Albertsson, A.; Varma, I. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466.
121. Kamber, N.; Jeong, W.; Waymouth, R.; Pratt, R.; Lohmeijer, B.; Hedrick, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5813.
122. Kricheldorf, H.; Jonte, J.; Dunsing, R. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 771.
123. Kricheldorf, H.; Dunsing, R.; Serra, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 2050.
124. Kricheldorf, H.; Dunsing, R. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1611.
125. Kricheldorf, H.; Kreiser, I. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1861.
126. Hofmann, A.; Szymanski, R.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Makromol. Chemie* **1984**, 185, 655.
127. Albertsson, A.; Palmgren, R. *Makromol.Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 747.
128. Kohn, F.; von Ommen, J.; Feijen, J. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 1081.
129. Kleawkla, A.; Suksomran, W.; Charuchinda, A.; Molloy, R.; Naksata, W.; Punyodom, W. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* **2007**, 1, 613.
130. Majerska, K.; Duda, A.; Penczek, S. *Makromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1327.
131. Kowalski, A.; Libiszowski, J.; Majerska, K.; Duda, A.; Penczek, S. *Polymer* **2007**, 48, 3952.
132. Möller, M.; Kange, R.; Hedrick, J. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 2067.
133. Simon, L.; Goodman, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9656.

## Literaturverzeichnis

134. Pratt, R.; Lohmeijer, B.; Long, D.; Waymouth, R.; Hedrick, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556.
135. Lohmeijer, B.; Pratt, R.; Leibfarth, F.; Logan, J.; Long, D.; Dove, A.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R.; Hedrick, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.
136. Cordova, A.; Iversen, T.; Hult, K. *Polymer* **1999**, *40*, 6709.
137. Savic, R.; Luo, L.; Eisenberg, A.; Maysinger, D. *Science* **2003**, *300*, 615.
138. Bogdanov, B.; Vidts, A.; Bulcke, A. V. D.; Verbeeck, R.; Schacht, E. *Polymer* **1998**, *39*, 1631.
139. Mizutani, M.; Arnold, S.; Matsuda, T. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 668.
140. Nederberg, F.; Bowden, T.; Hilborn, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 954.
141. Trollsås, M.; Löwenhielm, P.; Lee, V.; Möller, M.; Miller, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 9062.
142. Mecerreyes, D.; Humes, J.; Miller, R.; Hedrick, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 779.
143. Parrish, B.; Emrick, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5863.
144. Trollsås, M.; Lee, V.; Mecerreyes, D.; Löwenhielm, P.; Möller, M.; Miller, R.; Hedrick, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4619.
145. Tian, D.; Dubois, P.; Grandfils, C.; Jerome, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 406.
146. Detrembleur, C.; Mazza, M.; Lou, X.; Halleux, O.; Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J.; Jerome, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7751.
147. Mahmud, A.; Xiong, X.; Lavasanifar, A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9419.
148. Kolb, H.; Finn, M.; Sharpless, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
149. Michael, A. *J. Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 94.
150. Huisgen, R. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604.
151. Huisgen, R. *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742.
152. Tornøe, C.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.

## Literaturverzeichnis

153. Rostovtsev, V.; Green, L.; Fokin, V.; Sharpless, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
154. Binder, W.; R.Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
155. Lutz, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2182.
156. Lutz, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018.
157. Parrish, B.; Breitenkamp, R.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7404.
158. Lee, H.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.; Yu, S.; Sheiko, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4983.
159. Runge, M.; Dutta, S.; Bowden, N. *Macromolecules* **2006**, *39*, 498.
160. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 213.
161. Glaied, O.; Delaite, C.; Dumas, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1796.
162. Schlappacher, M.; Fur, N.; Guillaume, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8887.
163. Han, D.; Pan, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *45*, 789.
164. Zhang, X.; Li, J.; Li, W.; Zhang, A. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3557.
165. You, Y.; Hong, C.; Wang, W.; Lu, W.; Pan, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9761.
166. Hellaye, M. L.; Lefay, C.; Davis, T.; Stenzel, M.; Barner-Kowollik, C. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3058.
167. Luan, B.; Zhang, B.; Pan, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 549.
168. Thang, S.; Chong, Y.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2435.
169. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*, 3rd ed.; Teubner Studienbücher Chemie, 1993.
170. Iwai, K.; Matsumura, Y.; Uchiyamaab, S.; de Silva, A. P. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2796.
171. Chen, Y.; Gautrot, J.; Zhu, X. *Langmuir* **2007**, *23*, 1047.
172. Parrish, B. Ph.D. thesis, Polymer Science and Engineering, 2006.