



Institut für Siliciumchemie

Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

## **Supramolekulare Wechselwirkungen in Silikon**

**Victor Bretzler**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

### **Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Michael Groll

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger  
2. Univ.-Prof. Dr. Fritz E. Kühn

Die Dissertation wurde am 17.09.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.10.2014 angenommen.



Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis November 2013 am Institut für Siliciumchemie, WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie im Department Chemie der Technischen Universität München unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger angefertigt.

Mein Dank gilt hierbei Professor Rieger für die Diskussionen der wissenschaftlichen Fragestellungen, aber auch für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis. Ebenfalls hervorzuheben ist, dass Professor Rieger an diesem Arbeitskreis für eine ausgezeichnete Infrastruktur sorgt. Dies ermöglichte es mir, die Freiheiten, welche mir während der Arbeit in diesem Arbeitskreis gewährt wurden, zu nutzen, um vielen unterschiedlichen Fragestellungen nachgehen zu können.

Auch Herrn Dr. Carsten Troll gilt mein Dank dafür, dass er zu jeder Zeit bereit war, bei größeren und kleineren Problemen egal ob technischer oder wissenschaftlicher Art zu helfen. Insbesondere bei formalen Fragestellungen waren Frau Bauer, Frau Saul-Hubrich und Frau Uruk stets eine große Hilfe, wofür ich ihnen danken möchte. Mein Dank gilt auch den zahlreichen übrigen Angestellten am Department Chemie dafür, dass sie durch Ihre Arbeit eine Umgebung schaffen, in welcher sich der Wissenschaftler entfalten kann. Ebenso möchte ich der Wacker Chemie AG dafür danken, dass sie mir durch ihre finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht hat. Außerdem danke ich der Wacker Chemie AG für die äußerst wertvollen Diskussion während der Symposien des Instituts für Siliciumchemie und das Interesse an meiner Arbeit.

Ganz herzlich danke ich meinen Laborkollegen Dr. Alexander Schöbel, Dr. Frank Deubel und Andreas Eisele. Die Arbeit mit euch war klasse und vielen Dank, dass ihr mich ertragen habt, auch wenn die Chemie mit den Thiolen nicht immer die angenehmste war. Sebastian Kraus und Matthias Grübel danke ich dafür, dass sie während ihrer Masterarbeiten mit mir zusammengearbeitet haben und ich so eine Menge lernen konnte. Auch die anderen Kollegen am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie und am Institut für Siliciumchemie, Dr. Sergei Vagin, Dr. Carly Anderson, Katrin Bolz, Katrin Deller, Manuela Philipp, Andrei Plihkta, Dr. Konrad Hindelang, Markus Hamann, Julian Kehrle, Dominik Lanzinger und Stefan Weidle möchte ich danken, da ohne euch die Arbeit am Lehrstuhl nicht halb so viel Spaß gemacht hätte.

Ohne die Unterstützung meiner Familie, insbesondere meiner Frau Johanna, wäre ich diesen Weg nicht soweit gegangen. Mein Dank lässt sich nicht in Worten ausdrücken.



## Inhaltsverzeichnis

---

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IV
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2 THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>4</b>
2.1. SUPRAMOLEKULARE CHEMIE .....	4
2.1.1. <i>Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen</i> .....	5
2.1.2. <i>Supramolekulare Polymerchemie</i> .....	12
2.1.3. <i>Verwendete Motive der Supramolekularen Chemie</i> .....	20
2.2. CLICK-CHEMIE .....	28
2.2.1. <i>Die Huisgen-Zyklisierung und Ihre Weiterentwicklung</i> .....	30
2.2.2. <i>Thiol-En Kupplung</i> .....	38
<b>3 SYNTHESE VON PDMS-BLOCKCOPOLYMEREN.....</b>	<b>43</b>
3.1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....	44
3.2. SYNTHESESTRATEGIEN .....	44
3.3. MONOMERSYNTHESE.....	46
3.4. POLYMERISATIONS ERGEBNISSE.....	47
3.4.1. <i>Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit</i> .....	48
3.4.2. <i>Molmassen und Molmassenverteilungen</i> .....	52
3.5. THERMISCHE EIGENSCHAFTEN DER ERHALTENEN POLYMERE .....	54
3.6. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER ERHALTENEN POLYMERE .....	60
3.7. RESÜMEE.....	61
<b>4 SUPRAMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN IN POLYDIMETHYLSILOXANEN .....</b>	<b>63</b>
4.1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....	64
4.2. SYNTHETISCHE VORGEHENSWEISE .....	65
4.3. FUNKTIONALISIERUNG VON POLYDIMETHYLSILOXANEN MIT NUCLEOBASEN .....	66
4.3.1. <i>PDMS mit Azid-funktionellen Seitenketten</i> .....	66

4.3.2.	<i>Pyrimidin Basen Thymin und Cytosin</i> .....	67
4.3.3.	<i>Purin Basen Adenin und Guanin</i> .....	69
4.3.4.	<i>Click Funktionalisierung der Polysiloxane</i> .....	71
4.4.	SELBSTKOMPLEMENTÄRE WECHSELWIRKUNGEN PYRIMIDINBASENMODIFIZIERTER SILOXANE .....	76
4.4.1.	<i>Thymin Funktionelle Siloxane</i> .....	76
4.4.2.	<i>Cytosin Funktionelle Siloxane</i> .....	79
4.5.	NIEDERMOLEKULARE QUERVERNETZUNG .....	81
4.5.1.	<i>Molekulare Erkennung zwischen Thymin und Adenin</i> .....	81
4.5.2.	<i>Synthese Niedermolekularer Adenin-Quervernetzer</i> .....	83
4.5.3.	<i>Melamin als supramolekularer Quervernetzer</i> .....	88
4.5.4.	<i>Molekulare Erkennung zwischen Thymin und Melamin</i> .....	90
4.6.	EFFEKTE DURCH DIE NIEDERMOLEKULARE QUERVERNETZUNG .....	95
4.7.	RESÜMEE.....	98
<b>5</b>	<b>CYCLODEXTRIN FUNKTIONELLE POLYMERGELE.....</b>	<b>100</b>
5.1.	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....	101
5.2.	SYNTHESE DER POLYMERGELE .....	102
5.2.1.	<i>Kompatibilisierung von <math>\beta</math>-Cyclodextrin und PDMS</i> .....	102
5.2.2.	<i>Bildung der Polymergele</i> .....	105
5.3.	EIGENSCHAFTEN DER POLYMERGELE.....	108
5.4.	RESÜMEE.....	111
<b>6</b>	<b>POLYMERISATION UNGESÄTTIGTER THIOLE .....</b>	<b>112</b>
6.1.	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....	113
6.2.	SYNTHESE DER MONOMERE .....	114
6.3.	POLYMERISATION DER AB MONOMERE .....	116
6.3.1.	<i>Mechanistische Überlegungen zur Polymerisationsreaktion</i> .....	118
6.3.2.	<i>Kinetische Untersuchungen der Polymerisation</i> .....	119
6.4.	EIGENSCHAFTEN DER LINEAREN POLYMERE .....	122
6.5.	HYPERVERZWEIGTE STRUKTUREN .....	124
6.6.	RESÜMEE UND AUSBLICK .....	127

---

<b>7 ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>130</b>
<b>8 SUMMARY</b> .....	<b>134</b>
<b>9 EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>137</b>
9.1.    ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN.....	137
9.2.    INSTRUMENTE UND HILFSMITTEL.....	137
9.3.    SYNTHESEN .....	140
9.4.    POLYMERISATIONEN UND VULKANISATIONEN.....	188
9.4.1. <i>Click-Polymerisationen von Silikonfragmenten</i> .....	188
9.4.2. <i>Vulkanisationen von Silikonen mit <math>\beta</math>-Cyclodextrinfragmenten</i> .....	193
9.4.3. <i>Click-Polymerisationen von <math>\alpha,\omega</math>-Alkylthiolen</i> .....	197
<b>10 LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>200</b>

## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
1,3-DC	1,3-Dipolare Cycloaddition
6-AAm- $\beta$ -CD	Mono-6-( <i>N</i> -acrylamido)-6-deoxy- $\beta$ -cyclodextrin
A	Akzeptor
A	Adenin
Å	Ångström, $10^{-10}$ m
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	<i>attenuated total reflectance</i> , abgeschwächte Totalreflektion
ber.	berechnet
Boc <sub>2</sub> O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
C	Cytosin
cal	Kalorie
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
CD	Cyclodextrin
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
CuAAC	Kupfer(I) katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen
D	Donor
d	Dublett
Đ	Polydisperität
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte Funktional Theorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
DSC	Dynamic Scanning Calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
eq.	Äquivalente
$E_{stab}$	berechnete Stabilisierungsenergie
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , und Mitarbeiter
EtOH	Ethanol
G	Guanin
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GPC	Gelpermeationschromatographie



---

H-Brücke	Wasserstoffbrückenbindung
HPLC-MS	Hochleistungs Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
IR	Infrarot
K	Kelvin
K <sup>+</sup>	Kaliumkation
K <sub>a</sub>	Assoziationskonstante
LED	lichtemittierende Dioden
λ <sub>max</sub>	maximale Intensität des Eingestrahnten Lichts
M	molar
m	Multiplett
MALDI-TOF-MS	<i>Matrix-Assisted Laser-Desorption-Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry</i> , matrixunterstützte Laserdesorptionsionisation-Flugzeitmassenspektrometrie
MeCl	Methylchlorid
MeCN	Acetonitril
MeI	Methyliodid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , magnetische Kernresonanz
p	Umsatz
PAAm	Polyacrylamid
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEth	Polyether
PG	Polymergel
P <sub>n</sub>	Polymerisationsgrad
PNA	Peptidnucleinsäure
ppm	<i>parts per million</i>
PTE	Polythioether
q	Quartett
qu	Quintett
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer</i> , Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAXS	<i>Small-Angle X-Ray Scattering</i> , Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SPS	<i>Solvent Purification System</i> , Lösungsmittel Trocknungsanlage
T	Thymin
t	Triplett
TBIA	<i>Tris</i> -(benzimidazolylmethyl)amin
TBTA	<i>Tris</i> -(benzyltriazolylmethyl)amin
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPE	thermoplastisches Elastomer
TsCl	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

UPy	Ureidopyrimidon
UV	ultraviolett
Vis	sichtbares Licht
w.E.	willkürliche Einheit

# 1 Einleitung

Silikone sind Polymere, welche aus einem anorganischen Polymerrückgrat alternierender Silicium- und Sauerstoffatome aufgebaut sind. Ein Siliciumatom in dem Polymerrückgrat bindet jeweils an zwei Sauerstoffatome und an zwei organische Gruppen. Durch die Verknüpfung organischer und anorganischer Strukturen stellen Silikone somit Hybridmaterialien dar.

Es sei darauf hingewiesen, dass der deutschsprachige Begriff „*Silikon*“ von dem englischen Begriff „*Silicon*“ zu unterscheiden ist. Während der Begriff „*Silikon*“ ein Polysiloxan bezeichnet, wird im Englischen unter „*Silicon*“ das Element Silicium verstanden.

Bei der Herstellung von Silikonen ist Quarz der zugrundeliegende Rohstoff. Nach elektrochemischer Reduktion zu elementarem Silicium schließt sich das *Müller-Rochow* Verfahren an. In diesem wird Silicium zu Chlorsilanen umgesetzt. Die Synthese der Silikone schließt sich dann in zwei Stufen an. Nach der Bildung von oligomeren Strukturen durch Hydrolyse oder Methanolyse, werden diese weiter umgesetzt, um Silikone mit hohen Molekulargewichten zu erhalten. Im Gegensatz zu Polymeren auf Basis der Petrochemie, ist der dem Silikon zu Grunde liegende Rohstoff Quarz in der Erdkruste in nahezu unerschöpflicher Menge vorhanden. Im Weiteren Unterschied zu Erdölvorkommen sind Quarzlagerstätten nicht auf wenige, häufig politisch instabile Regionen, konzentriert.<sup>[1]</sup>



Abbildung 1: Wiederholungseinheiten von a) Poly(dimethylsiloxan) und dem strukturell analogen b) Poly(isobutlyen).

Im Fall von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), dem am weitesten verbreiteten Silikon, handelt es sich bei den organischen Gruppen, wie in Abbildung 1 a) dargestellt, um Methylgruppen. PDMS zeigt über einen weiten Temperaturbereich (Glasübergangstempe-

ratur von  $< -120\text{ °C}$  und einen Schmelzpunkt von  $-40\text{ °C}$ )<sup>[2]</sup> konstante physikalische Eigenschaften. Die sehr hohe Temperaturstabilität (Zersetzung unter inerter Atmosphäre in volatile Produkte bei etwa  $450\text{ °C}$ ) und physiologische Unbedenklichkeit ermöglichen zahlreiche Anwendungsgebiete.<sup>[3-5]</sup> Alltagsanwendungen finden sich z.B. im Haushalt als Back- wie auch als Gefrierformen oder im Heimwerkerbereich als Dicht- und Klebstoffe. Hohe Transparenz erlaubt den Einsatz als Linsen für lichtemittierende Dioden (LED), welche direkt auf den Chip aufgebracht werden. Durch die guten optischen Eigenschaften und die sehr ausgeprägte Gasdurchlässigkeit von PDMS lassen sich auch sehr anspruchsvolle Anwendungen, wie beispielsweise Kontaktlinsen, mit diesem Material realisieren. Die guten Trenneigenschaften dieser Materialien erlauben auch deren Anwendung als Trennbeschichtung bei selbstklebenden Etiketten, Backpapier oder Babywindeln.<sup>[6]</sup> Unvernetzte PDMS Ketten eignen sich aufgrund ihrer guten physiologischen Verträglichkeit auch als Schmiermittel für Maschinen in der Lebensmittelindustrie. Ein weiteres Einsatzgebiet von Silikonen ist die Verwendung in der plastischen Chirurgie.<sup>[3-5]</sup>

Der Ursprung der besonderen Eigenschaften von PDMS lässt sich durch einen Vergleich mit dem strukturell analogen Kohlenstoff basierten Poly(isobutylen) verstehen. Die Si-O Bindung und die Si-C Bindung sind mit  $1.65\text{ Å}$  und  $1.90\text{ Å}$  wesentlich länger als die C-C Bindung, welche lediglich  $1.53\text{ Å}$  lang ist.<sup>[7]</sup> Zusätzlich ist der Bindungswinkel der Si-O-Si Bindung mit  $143^\circ$  im Vergleich zu dem C-C-C Bindungswinkel von  $109.5^\circ$  merklich Größer.<sup>[7]</sup> Hieraus ergibt sich, dass sowohl die Methylgruppen an einem Siliciumatom, und auch die Methylgruppen zweier benachbarter Siliciumatome deutlich weiter voneinander entfernt sind, als dies bei dem rein kohlenwasserstoffbasierten Poly(isobutylen) der Fall ist.<sup>[8]</sup> Da Silicium und Sauerstoff eine stark unterschiedliche Elektronegativität aufweisen, ist der Bindungscharakter der Si-O Bindung im Vergleich zur C-C Bindung in Poly(isobutylen) deutlich ionischer (etwa 51 % ionischer Bindungsanteil in der Si-O Bindung).<sup>[9]</sup> Als Resultat ist es der Si-O-Si Bindung leichter möglich, Bindungswinkel von größer als  $180^\circ$  aufzuweisen.<sup>[7]</sup> Die Rotationsbarriere um die Si-O Bindung bei PDMS ist etwa um einen Faktor 5.5 kleiner als bei Poly(isobutylen). Durch die ausgeprägte Beweglichkeit der einzelnen Dimethylsilylgruppen resultieren geringe intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten.<sup>[8]</sup> Die exzellente Gaspermeabilität und die geringe Oberflächenspannung von PDMS gehen ebenfalls auf die

Kettenbeweglichkeit zurück.<sup>[2]</sup> Die Si-O Bindung ist mit einer Bindungsenergie von  $444 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich stärker als eine C-C Bindung ( $345 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dies erklärt die hohe thermische Stabilität von PDMS.<sup>[10]</sup>

Bei allen Vorteilen von PDMS ergeben sich aus den sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten auch Nachteile in der Anwendung. In den meisten Einsatzgebieten ist eine chemische (kovalente) Quervernetzung unabdingbar. Hierdurch wird eine thermische Verarbeitung erschwert. Neue Ansätze zeigen, dass durch Copolymerisation von PDMS Fragmenten mit Monomeren, welche starke sekundäre Wechselwirkungen ausbilden, es möglich ist thermoplastische Materialien zu erhalten. Die geringen intermolekularen Wechselwirkungen der PDMS Ketten, können aber auch dazu genutzt werden, um die Natur sekundärer Wechselwirkungen zu studieren. Das exakte Verständnis dieser Bindungsereignisse ist erforderlich, um supramolekulare Materialien künftig gezielt entwickeln zu können.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Supramolekulare Chemie

Im Jahr 1894 führte der Chemiker Hermann Emil Fischer auf Grund seiner Kenntnisse der spezifischen Reaktion von Zuckern in Gegenwart von Enzymen das Schlüssel-Schloss Prinzip mit den folgenden Worten ein, und legte damit das Fundament für das Prinzip der molekularen Erkennung.

*„Um ein Bild zu gebrauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zu einander passen müssen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können.“<sup>[11]</sup>*

In der belebten Natur werden nichtkovalente Wechselwirkungen in vielseitiger Art und Weise angewendet. Das von *Crick* postulierte zentrale Dogma der Molekularbiologie besagt, dass die auf der DNA gespeicherte Information erst durch Transkription in RNA überführt wird und anschließend durch Translation in Proteine übersetzt wird.<sup>[12]</sup> Bei jedem dieser Schritte ist es notwendig Informationen auszulesen, welche auf Molekülen gespeichert sind. Das Auslesen der Informationen hierbei auf molekularer Erkennung, also auf nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Nachdem die in der DNA gespeicherten Informationen in eine Primärstruktur, d.h. die Reihenfolge der Aminosäuren, von Proteinen übertragen wurden, kommt es zur Faltung der Proteine. Hierbei bilden sich sogenannte Sekundärstrukturen, wie  $\alpha$ -Helix und  $\beta$ -Faltblatt, aus. Anschließend richten sich die ausgebildeten Sekundärstrukturen in einer übergeordneten, sogenannten Tertiärstruktur, aus. Die Ausbildung solcher hochkomplexer Strukturen basiert, ähnlich wie das Ablesen gespeicherter Aminosäuresequenzen aus der DNA zu einem großen Teil auf Wechselwirkungen nichtkovalenter Natur.<sup>[13]</sup>

Der ursprüngliche Gedanke hinter der supramolekularen Chemie lag darin, Systeme zu erzeugen, welche in der Lage sind biologische Prozesse, die auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhen zu imitieren.<sup>[14]</sup> Eine Abgrenzung zur molekularen Chemie kann nach *Lehn* ebenfalls über die Art der Wechselwirkungen erfolgen. Während sich die molekulare Chemie mit kovalenten Bindungen beschäftigt, dreht sich die supramolekulare Chemie um die Wechselwirkungen zwischen Molekülen die nichtkovalenter Natur sind. Durch das gezielte ausnutzen dieser intermolekularen Wechselwirkungen entstand nach *Lehn* eine „Chemie die über die Chemie der kleinen Moleküle hinausgeht“.<sup>[15-18]</sup>

### 2.1.1. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen

Es gibt eine Reihe verschiedener nichtkovalenter Wechselwirkungen, welche zwischen Molekülen auftreten können. Diese variieren in ihren Bindungsstärken und lassen sich in unterschiedliche Klassen einteilen, siehe Tabelle 1.<sup>[19]</sup>

Tabelle 1: Unterschiedliche Arten nichtkovalenter Bindungen und ihre Bindungsenergien.<sup>[19]</sup>

Bezeichnung	Bindungsenergie (kJ/mol)
Ionische Wechselwirkung	100 – 350
Ion-Dipol Wechselwirkung	50 – 200
Dipol-Dipol Wechselwirkung	5 – 50
Wasserstoffbrückenbindung	4 – 120
Kation- $\pi$ Wechselwirkung	5 – 80
$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung	0 – 50
Van-der-Waals Kräfte	< 5

Eine Ionenbindung hat mit einer Bindungsenergie von etwa 100 – 350 kJ mol<sup>-1</sup> eine vergleichbare Stärke wie kovalente Bindungen. Sie beruht auf einer reinen elektrostatischen Anziehung von Kationen und Anionen, wie z. B. in Natriumchlorid. Die Stärke der ionischen Wechselwirkung drückt sich auch in den hohen Schmelzpunkten aus, welche bei dieser Verbindungsklasse häufig gefunden werden. Der Schmelzpunkt von Natriumchlorid liegt bei 808 °C.<sup>[10]</sup> Auch wenn Natriumchlorid kaum als supramolekulare

Verbindung betrachtet werden kann, so zeigt das Kristallgitter eindrucksvoll, wie ein Natriumion sechs Chloridionen koordiniert, um dadurch ein Maximum nicht kovalenter Wechselwirkungen auszubilden.<sup>[19]</sup>

Ein anderes Beispiel für ionische Wechselwirkungen stellen ionische Flüssigkeiten dar. Hierbei handelt es sich um Salze, welche einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen. Die niedrigen Schmelzpunkte ergeben sich dadurch, dass die Ausbildung eines Kristallgitters durch sterische Effekte sowie durch eine Delokalisation der Ladungen erschwert wird.<sup>[20]</sup> Interessante Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind unter anderem sehr niedrige, bis hin zu nicht messbaren Dampfdrücken, stark ausgeprägte Ionenleitfähigkeit sowie eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität.<sup>[21-23]</sup> Eine relativ neue Entwicklung im Bereich der ionischen Flüssigkeiten stellen Ionengele dar. Hierbei handelt es sich um Kompositmaterialien, bestehend aus Polymernetzwerken, welche in ionischen Flüssigkeiten gequollen sind.<sup>[24]</sup> Da bei Ionengelen sowohl die Polymerkomponenten als auch die ionischen Komponenten variiert werden kann, bietet sich eine nahezu unbegrenzte Anzahl denkbarer Kompositmaterialien.<sup>[25]</sup>

Neben den oben genannten ionischen Wechselwirkungen (zwischen zwei oder mehreren Ionen) gibt es zwischen Ionen und Dipolen sogenannte Ion-Dipolwechselwirkungen, welche folglich eine Mischform zwischen rein ionischen und nichtionischen Wechselwirkungen darstellen. Die bekanntesten Beispiele bei welchen Ion-Dipol-Wechselwirkungen auftreten sind wahrscheinlich die Komplexe zyklischer Polyether mit Metallionen, wie sie von *Pedersen* 1967 publiziert wurden.<sup>[26]</sup> Die als Kronenether bezeichneten Liganden bevorzugen abhängig von der Größe des Zyklus unterschiedliche Metallionen, siehe Abbildung 2. Auf Grundlage dieser Strukturen wurden dann von *Cram* und *Lehn* weitere hochselektive Liganden entwickelt.<sup>[27, 28]</sup> Für Ihre Arbeiten und Entwicklungen in dem Gebiet der molekularen Erkennung wurden *Cram*, *Lehn* und *Pedersen* 1987 gemeinsam mit dem Chemie Nobelpreis ausgezeichnet.



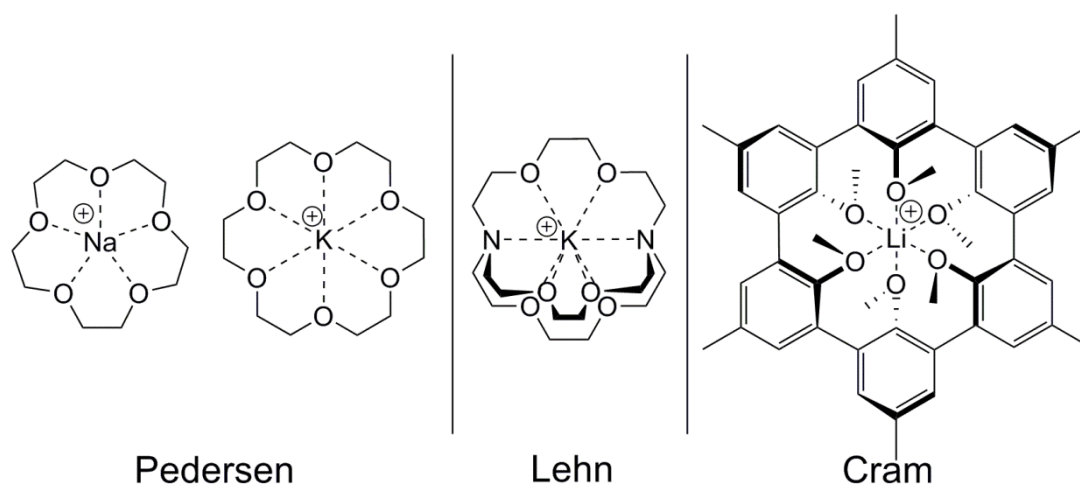


Abbildung 2: Selektive Bindung von Alkali Ionen durch Kronenether (*Pedersen*), Kryptanden (*Lehn*) und Sphäranden (*Cram*).

Im Gegensatz zu den bereits erläuterten Wechselwirkungen sind Dipol-Dipol Wechselwirkung nichtionische Wechselwirkungen. Die Dipol-Dipol Wechselwirkungen sind wesentlich schwächer als die zuvor diskutierten Wechselwirkungen. Sie tritt bei Carbonylverbindungen, wie beispielsweise bei Ketonen, auf. Wie sich exemplarisch am niedrigen Siedepunkt von Aceton (56 °C) zeigt, ist diese Art der Wechselwirkung im flüssigen Aggregatzustand nicht sehr ausgeprägt. Berechnungen lassen lediglich für den festen Zustand einen signifikanten Beitrag dieser Wechselwirkung zur Phasenstabilisierung (um die 20 kJ/mol) erwarten.<sup>[19]</sup>

Von vielen Übergangsmetallkationen ist bekannt, dass sie zu Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr starke Bindungen ausbilden. Durch Beteiligung der *d*-Orbitale handelt es sich hierbei allerdings in den meisten Fällen um kovalente Bindungen.<sup>[19]</sup> Im Falle von Kaliumkationen ( $K^+$ ) bildet sich eine schwächere, nichtkovalente Wechselwirkung aus. So ist die Bindungsenergie zwischen  $K^+$  und Benzol in der Gasphase sogar leicht höher als zwischen  $K^+$  und Wasser.<sup>[19]</sup> Die bessere Löslichkeit von Kaliumsalzen in Wasser lässt sich auf den sterischen Anspruch der Benzolmoleküle zurückführen. Während viele Wassermoleküle gleichzeitig mit einem  $K^+$  wechselwirken, ist dies nur für wenige Benzolmoleküle gleichzeitig möglich. Wechselwirkungen zwischen nichtmetallischen Kationen wie Ammonium Ionen ( $R-NH_3^+$ ) und  $\pi$ -Systemen können als  $X-H \cdots \pi$  Wasserstoffbrückenbindung verstanden werden.<sup>[19, 29]</sup>

Sogenannte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, welche zwischen aromatischen Systemen auftreten, beruhen nicht auf Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen dieser

Systeme, sondern vielmehr auf einer  $\pi$ - $\sigma$ -Anziehung welche die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen überkommt.<sup>[30]</sup> Veranschaulicht wird dies, wenn man die Aromaten durch ein planares, positiv geladenes Grundgerüst von  $\sigma$ -Orbitalen, dessen Flächen von negativ geladenen  $\pi$ -Orbitalen bedeckt sind, darstellt, siehe Abbildung 3.<sup>[30]</sup>

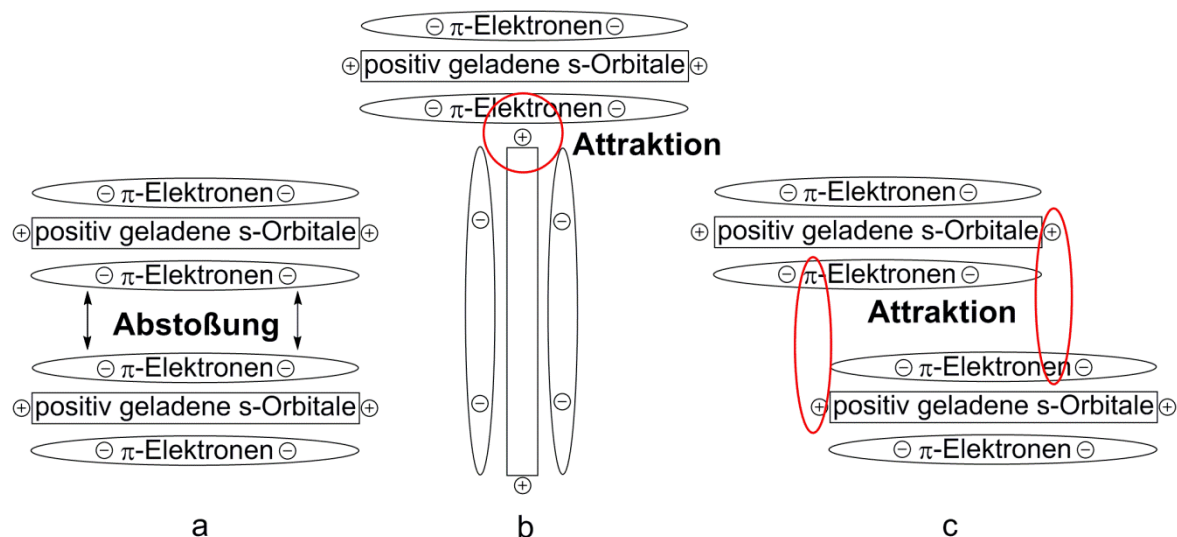


Abbildung 3: a Abstoßung zwischen zwei kongruenten  $\pi$ -Systemen; b Anziehung zwischen orthogonalen  $\pi$ -Systemen; c Anziehung zwischen versetzten  $\pi$ -Systemen.

Bei kongruenter Stapelung von  $\pi$ -Systemen, kommt es zwischen den negativ geladenen  $\pi$ -Elektronenwolken zu repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen. Da die positiv geladenen Kanten des  $\sigma$ -Grundgerüsts eine attraktive Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen eingehen können, ergeben sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten für attraktive Wechselwirkungen. Entweder durch Rotation eines Aromaten um  $90^\circ$  oder alternativ, durch Versatz bei der Stapelung der planaren Moleküle, siehe Abbildung 3 c.<sup>[30]</sup>

Da in dieser Arbeit Wasserstoffbrückenbindung (H-Brücke) eines der zentralen supramolekularen Bindungsmotive darstellen, wird im Folgenden auf deren Hintergründe eingegangen.

Eine der ersten Beschreibungen von Wasserstoffbrückenbindungen geht auf *Latimer* und *Rodebush* zurück.<sup>[31]</sup> Eine Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet eine gerichtete Wechselwirkung zwischen einer polarisierten X—H Bindung als Donor (D) und einem Akzeptor (A) Y, welcher über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügt, siehe Abbildung 4.<sup>[32]</sup>

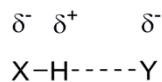


Abbildung 4: Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasserstoffbrückendonator (X-H) und einem Wasserstoffbrückenakzeptor (Y).

Bei X und Y handelt es sich jeweils um ein Element mit höherer Elektronegativität als Wasserstoff. Folglich bilden sich die stärksten Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoff-, Sauerstoff- und Fluoratomen aus. Die Bindungsstärke lässt sich dabei nach dem System von *Jeffrey* kategorisieren: mäßig starke Bindungen entsprechen demnach einer Bindungsstärke, wie man sie zwischen Wasser- oder Kohlenhydratmolekülen findet. Weicht die Bindungsstärke hiervon ab, so werden die Wasserstoffbrückenbindungen als starke beziehungsweise schwache Bindungen bezeichnet (Tabelle 2).<sup>[33-35]</sup>

Tabelle 2: Klassifizierung der Wasserstoffbrückenbindung nach *Jeffrey*.<sup>[33, 36, 37]</sup> Zahlenwerte sind lediglich als Orientierungswerte zu verstehen.

Parameter	Starke H-Brücke	Mäßig starke H-Brücke	Schwache H-Brücke
Bindungsenergie (kJ/mol)	180 – 60	60 – 16	< 16
Bindungslängen (Å)			
H···Y	1,5 – 1,2	1,2 – 2,2	2,2 – 3,3
X···Y	2,5 – 2,2	2,2 – 3,2	3,2 – 4,0
Bindungswinkel (°)	180 – 170	> 130	> 90
Wechselwirkung	partiell kovalent	elektrostatisch	partiell dispersiv

Frühe theoretische Beschreibungen dieser Bindung gehen lediglich von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der positiven Partialladung am Wasserstoff und dem freien Elektronenpaar am Akzeptor aus.<sup>[38]</sup> Modernere Betrachtungsweisen beziehen fünf Energiebeiträge ähnlicher Größenordnung in die Energiebetrachtung mit ein:<sup>[37]</sup> elektrostatische Energie bzw. Coulomb Energie, Austausch-Abstoßungs-Energie, Polarisationsenergie, Ladungstransfer-Energie bzw. kovalente Bindung und Dispersionskräfte.<sup>[37]</sup>

Zusätzlich zu den Bindungsenergien spielt auch die Affinität der Bindungspartner zueinander eine wichtige Rolle. Sie kann durch die Assoziationskonstante ( $K_a$ ) beschrieben werden.  $K_a$  ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz (beispielhaft für Wasserstoffbrückenbindungen):

$$K_a = \frac{[X - H \cdots Y]}{[X - H][Y]} \quad (1)$$

In Gleichung 1 steht  $[X - H \cdots Y]$  für die Konzentration des supramolekularen Komplexes,  $[X - H]$  steht für die Konzentration des Wasserstoffbrückendonors und  $[Y]$  für die Konzentration des Akzeptors.

Die Assoziationskonstanten von Molekülkomplexen auf Basis von intermolekularen Wechselwirkungen hängen einerseits direkt von der Stärke und andererseits von der Anzahl dieser Interaktionen ab. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass mit steigender Anzahl an Bindungen auch die  $K_a$ -Werte zunehmen. Bei Molekülkomplexen in welchem die Komponenten durch lediglich eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft sind liegt  $K_a$  in einem Bereich kleiner  $10 \text{ M}^{-1}$ . Für jede weitere H-Brücke kann davon ausgegangen werden, dass der Wert für  $K_a$  um etwa eine Größenordnung ansteigt.<sup>[39]</sup> Speziell bei Motiven mit mehreren Wasserstoffbrückenbindungen spielen jedoch die Anordnung der Donoren und Akzeptoren eine entscheidende Rolle.<sup>[40]</sup> Durch Anwendung des *Jorgensen*-Modells kann ausgehend von der geometrischen Anordnung der H-Brücken Donoren und Akzeptoren die Stabilität der resultierenden Komplexe abgeschätzt werden.<sup>[40]</sup> Liegen zwei H-Brücken Akzeptoren zwei Donoren gegenüber (AA:DD, parallele Anordnung) so wird jeder Akzeptor auch auf den diagonal benachbarten Donor eine elektrostatische Anziehung aus. Hierdurch wird die Wechselwirkung zwischen den Fragmenten verstärkt. In einem System mit diagonalen Anordnung (AD:DA) treten repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den diagonal benachbarten Akzeptoren und Donoren auf.<sup>[40]</sup>

Dieser Effekt tritt besonders eindrucksvoll beim Vergleich von Komplexen auf, welche durch vier Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind. Für eine alternierende Anordnung ADAD:DADA sind in der Literatur Assoziierungskonstanten im Bereich  $10^4 \text{ M}^{-1}$  zu finden,<sup>[41]</sup> eine Änderung der Bindungsabfolge zu AADD:DDAA oder ADDA:DAAD resultiert in einer Erhöhung der Bindungskonstanten auf etwa  $10^7 \text{ M}^{-1}$  bis  $10^8 \text{ M}^{-1}$ .<sup>[42, 43]</sup> Bemerkenswert hohe Bindungskonstanten von bis über  $10^{12} \text{ M}^{-1}$  lassen sich bei Motiven beobachten, bei welchen sich sämtliche Donoren auf einer Seite und sämtliche Akzeptoren auf der anderen komplementären Seite befinden (DDDD:AAAA), siehe Abbildung 5.<sup>[44]</sup>

Des Weiteren wird die Komplexierungskonstante immer auch vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst. In Lösungsmitteln, welche nicht als Donor oder Akzeptor

wirken (Beispielsweise Dichlormethan, Chloroform und Hexan) werden grundsätzlich höhere Komplexierungskonstanten gemessen als in stark wechselwirkenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfoxid. Ein AAAA:DDDD Komplex, welcher in Dichlormethan einen  $K_a$ -Wert in der Größenordnung  $10^{12} \text{ M}^{-1}$  aufweist, zeigt in einer 9:1 Mischung aus Chloroform und Dimethylsulfoxid einen auf  $10^5 \text{ M}^{-1}$  reduzierte Assoziierungskonstante.<sup>[44]</sup>

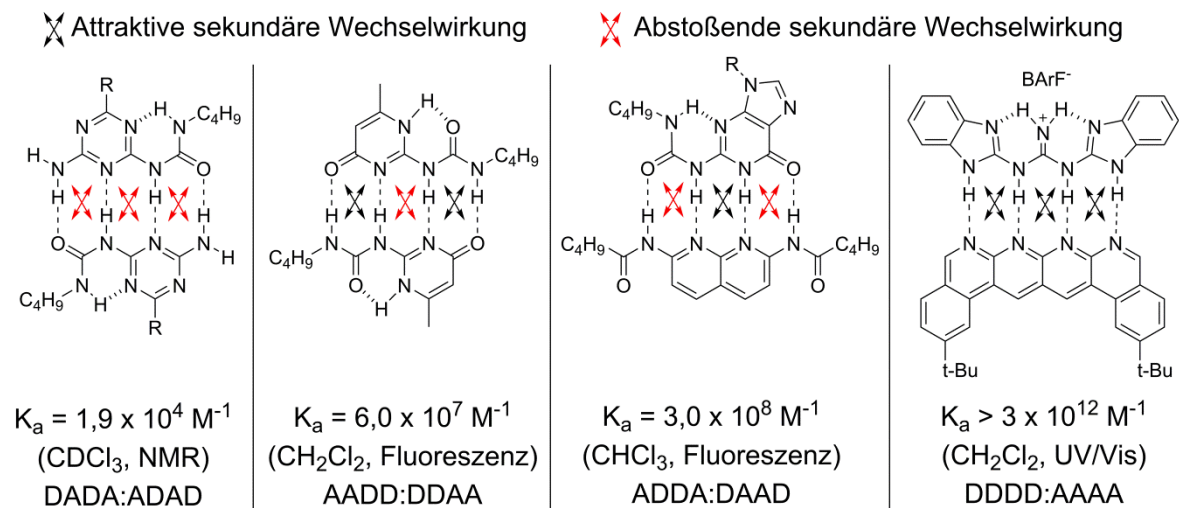


Abbildung 5: Verschiedene Motive mit jeweils vier kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen, aber stark unterschiedlichen Assoziierungskonstanten  $K_a$ . In Klammern sind das Lösungsmittel in welchem  $K_a$  bestimmt wurde und die Methode welche hierfür Verwendung fand angegeben.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten intermolekularen Wechselwirkungen, siehe Tabelle 1, handelt es sich bei den hydrophoben Wechselwirkungen nicht direkt um zwischenmolekulare Kräfte. Sehr deutlich tritt dieser Effekt bei der Phasenseparation, welche zwischen Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln stattfindet, hervor. Da zwischen den Wassermolekülen starke Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, tendieren andere Substanzen, welche diese Wechselwirkungen behindern, zur Agglomeration. Eine bedeutende Rolle spielt der hydrophobe Effekt bei der Bildung von Einschlussverbindungen organischer Moleküle in hydrophoben Kavitäten, wie sie beispielsweise in Cyclodextrinen oder Cyclophanen zu finden sind.<sup>[19]</sup>

Bei der Bildung von Einschlusskomplexen aus Cyclodextrinen und Gastmolekülen gibt es sowohl enthalpische als auch entropische Triebkräfte.<sup>[45]</sup> Wassermoleküle, sofern sie in einer hydrophoben Kavität eingeschlossen sind, befinden sich in einem Zustand hoher Energie. Dies beruht auf deren eingeschränkter Fähigkeit, mit der unpolaren inneren Oberfläche der Kavität zu interagieren. Bei Komplexierung eines Gastmoleküls kommt es

zu einer Freisetzung der eingeschlossenen Wassermoleküle, wodurch diese mit den Umgebenden Solvensmolekülen interagieren können. Die bei der Aufnahme eines Gasts ins Innere einer Kavität erfolgende Freisetzung von Wassermolekülen stellt auch einen entropischen Effekt dar. Meist befinden sich mehrere Solvensmoleküle im Inneren einer Kavität. Die Solvensmoleküle werden dann bei der Komplexierung gegen wenige Gastmoleküle ausgetauscht (Abbildung 6).<sup>[45]</sup>

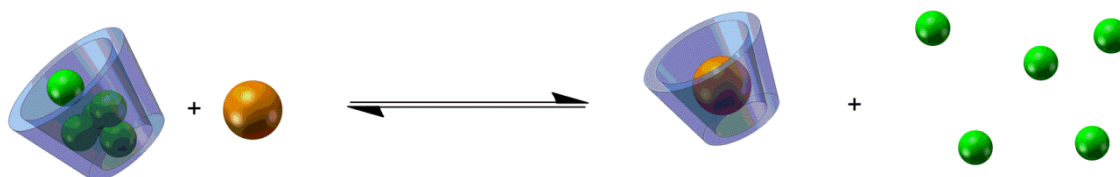


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Ausbildung eines Einschlusskomplexes.

### 2.1.2. Supramolekulare Polymerchemie

Bevor Makromoleküle eine generelle Akzeptanz erfuhren, teilte die Mehrheit der Wissenschaftler die Überzeugung, dass die Eigenschaften von Polymeren auf kolloidale Aggregation kleiner Moleküle oder Partikel zurückzuführen sei.<sup>[46]</sup> Erst durch die wegweisenden Arbeiten von Hermann Staudinger wurde klar, dass die beobachteten Materialeigenschaften das Resultat sehr hoher Molekulargewichte sind, und auf den makromolekularen Charakter dieser Verbindungen zurückzuführen sind.<sup>[47]</sup> Im Gegensatz dazu stellen supramolekulare Polymere keine Verbindungen mit sehr hohen Molmassen dar, sondern bestehen aus sogenannten Unimeren, d.h. aus Molekülen von geringer bis mittlerer molarer Masse. Diese Unimere können durch die oben beschriebenen sekundären Wechselwirkungen reversibel miteinander verknüpft sein.<sup>[48, 49]</sup> Interessanterweise entspricht die Vorstellung von supramolekularen Polymeren eher dem Polymerverständnis, welches vor den Arbeiten von Staudinger vorherrschte.<sup>[50]</sup> Um Verwirrungen zu vermeiden sollte genau zwischen makromolekularen Verbindungen und Polymeren unterschieden werden. Bei den Makromolekülen handelt es sich um Moleküle, die aus einer Vielzahl kovalent verknüpfter Atome bestehen, und somit ein hohes Molekulargewicht aufweisen. Bei Polymeren handelt es sich um das Vielfache eines Einzelnen, eine kovalente Verknüpfung ist hierbei nicht zwangsweise erforderlich. Durch eine nichtkovalente Verknüpfung von Unimeren können sich ebenfalls Polymere Strukturen aufbauen. Diese Strukturen werden als supramolekulare Polymere bezeichnet. Aufgrund der reversiblen

Natur der Wechselwirkungen, welche diese supramolekularen Polymere aufbaut, können diese auch sehr schnell wieder depolymerisieren. Deshalb lassen sich bei dieser Materialklasse Eigenschaften finden, welche bisher hochmolekularen Verbindungen vorbehalten waren. Hinzu kommen einzigartige Vorteile im Vergleich zu konventionellen Polymeren, welche auf die niedermolekulare Natur der Unimere zurückgeführt werden können.

### **2.1.2.1. *Eigenschaften supramolekularer Polymere***

Die stark ausgeprägte Dynamik sekundärer Wechselwirkungen hat maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften supramolekulare Polymere. Trotz der geringen Molmassen (der einzelnen Unimere) zeigen diese Materialien dennoch ähnliche mechanische Eigenschaften wie sie in klassischen Thermoplasten und Elastomeren gefunden werden können.<sup>[51, 52]</sup> Durch die Verwendung der kurzlebigen, sich ständig neu bildenden supramolekularen Bindung ist es möglich, Materialien zu synthetisieren, die sich ihrer Umwelt anpassen und beispielsweise selbstheilende Eigenschaften aufweisen.<sup>[53]</sup> Der größte Vorteil gegenüber klassischen Polymeren liegt darin, dass im geschmolzenen Zustand der polymere Charakter verloren geht. Aufgrund der niedermolekularen Natur der Unimere verfügen diese Schmelzen über eine sehr niedrige Viskosität und können so im Spritzguss für die Herstellung sehr fein strukturierter Bauteile eingesetzt werden.<sup>[48]</sup>

### **2.1.2.2. *Supramolekulare Polymerisation***

Die supramolekulare Polymerisation verläuft nach Mechanismen, die entweder als isodesmisch, Ring-Kette oder kooperativ (Templat basiert) bezeichnet werden.<sup>[54]</sup> Wie in Abbildung 7 a dargestellt, organisieren sich beim isodesmischen Mechanismus die Unimere nach und nach zu Polymerketten. Ein Unimer kann hierbei, aufgrund fehlender Flexibilität oder Orthogonalität der Bindungsmotive, nicht mit sich selbst ein supramolekulares Bindungsereignis eingehen.

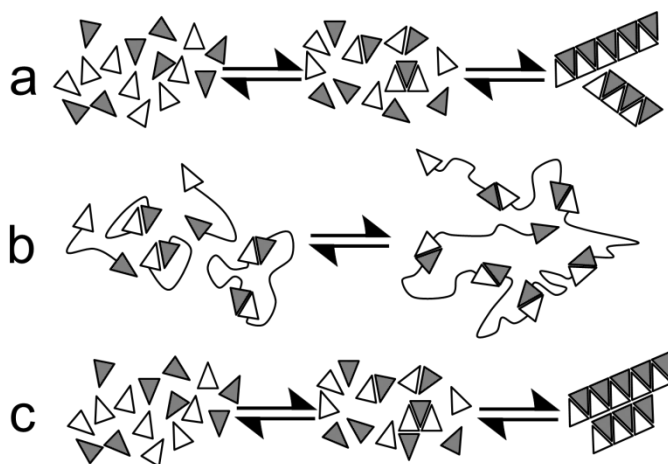


Abbildung 7: Graphische Darstellung der drei Mechanismen der supramolekularen Polymerisation: a) isodesmische Polymerisation; b) Ring-Kette Polymerisation; c) kooperativer, templat basierter Polymerisationsmechanismus.

Bei flexiblen Unimern, beispielsweise bei Endgruppen funktionalisierten Oligomeren, ist eine intramolekulare Bindungsbildung möglich. Hierdurch bilden sich zyklische Strukturen aus (Abbildung 7 b). Im Laufe der Polymerisation vergrößern sich die Ringe bis sich letztendlich Ketten ausbilden. Der koordinative Mechanismus verläuft zunächst analog dem isodesmischen Mechanismus. Allerdings können die entstanden Polymerketten als Keime für weitere Polymerketten dienen (Abbildung 7 c). Bei allen drei Polymerisationsmechanismen steigt der Polymerisationsgrad mit der Konzentration der Unimere sowie mit einer Verringerung der Temperatur und einem Anstieg der Assoziationskonstante  $K_a$  an. Für weitere Details zu den unterschiedlichen Mechanismen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[54]</sup>

Unabhängig von ihrem Mechanismus verhält sich die supramolekulare Polymerisation nach den Prinzipien der Stufenwachstumspolymerisation. Jedes Monomer muss mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, um in der Lage zu sein, mit mindestens zwei weiteren Monomeren Bindungen einzugehen. Monofunktionelle Monomere stellen Kettenenden dar und können auch zur Kontrolle des Polymerisationsgrades gezielt eingesetzt werden. In vielen Fällen muss auf zwei unterschiedliche Monomere (analog zu Polyamid 6.6) zurückgegriffen werden. Andere Beispiele, die sich analog zur Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam verhalten, benötigen hingegen nur ein Monomer. Hieraus entsteht ein entscheidender Vorteil für die Polymerisation.

Der Polymerisationsgrad bei Stufenwachstumspolymerisationen ist stark von dem stöchiometrischen Verhältnis der funktionellen Gruppen sowie dem Umsatz, welcher bei



der Polymerisationsreaktion erreicht wird, abhängig. Bei der supramolekularen Polymerisation entspricht der Umsatz dem Grad, zu welchem sich die Bindungsmotive aneinander anlagern und ist dementsprechend abhängig von den Assoziationskonstanten  $K_a$ . Durch die *Carothers* Gleichung kann der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion von Umsatz und Stöchiometrie der funktionellen Gruppen mathematisch ausgedrückt werden.<sup>[55]</sup>

Der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  kann nach Gleichung 2 berechnet werden.

$$\overline{P}_n = \frac{N_0}{N} \quad (2)$$

Worin  $N_0$  die Anzahl der Monomere zu Beginn der Polymerisation ist und  $N$  ist die Anzahl zum Zeitpunkt  $t$ . Bei bifunktionellen Monomeren (A-A/B-B Typ) berechnet sich  $N_0$  nach Gleichung 3:

$$N_0 = \frac{N_{A,0} + N_{B,0}}{2} \quad (3)$$

Hierbei sind  $N_{A,0}$  und  $N_{B,0}$  die Anzahl der funktionellen Gruppen A und B zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Das stöchiometrische Verhältnis  $r$  ist definiert als

$$r = \frac{N_{A,0}}{N_{B,0}} \leq 1 \quad (4)$$

Der Wert für  $r$  ist als kleiner gleich 1 definiert. Folglich stellt  $N_{B,0}$  immer die Überschusskomponente dar. Zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  hängt die Anzahl der nicht reagierten funktionellen Gruppen ( $N_A$  und  $N_B$ ), bzw. die Anzahl der nicht assoziierten supramolekularen Bindungsmotive, vom Umsatz  $p$  ab, siehe Gleichungen 5 und 6. Bei  $p$  handelt es sich immer um den Umsatz der Unterschusskomponente A.

$$N_A = N_{A,0}(1 - p) \quad (5)$$

$$N_B = N_{B,0}(1 - rp) \quad (6)$$

Bei beliebigen Umsätzen  $p$  und stöchiometrischen Verhältnissen  $r$  ist die Gesamtzahl an Monomer  $N$  definiert als

$$N = \frac{N_A + N_B}{2} \quad (7)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 5 und 6 in Gleichung 7 erhält man

$$N = \frac{N_{A,0}(1-p) + N_{B,0}(1-rp)}{2} \quad (8)$$

Durch Umstellen von Gleichung 3 und Einsetzen in Gleichung 2 erhält man Gleichung 9:

$$N_0 = \frac{N_{A,0}(1+r)}{2} \quad (9)$$

Um die Abhängigkeit von  $\overline{P}_n$  vom stöchiometrischen Verhältnis  $r$  und vom Umsatz  $p$  auszudrücken setzt man die Gleichungen 8 und 9 in Gleichung 2 ein und erhält den Zusammenhang:

$$\overline{P}_n = \frac{\frac{N_{A,0}(1+r)}{2}}{\frac{N_{A,0}(1-p) + N_{B,0}(1-rp)}{2}} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (10)$$

Gleichung 10 wird im Allgemeinen als *Carothers* Gleichung bezeichnet. Auftragung von  $\overline{P}_n$  gegen den Umsatz  $p$  zeigt deutlich, dass sehr hohe Umsätze und exakte stöchiometrische Verhältnisse nötig sind um hohe Werte für  $\overline{P}_n$  zu erzielen, siehe Abbildung 8. Bei einem Umsatz von 50% liegen bei idealer Stöchiometrie im Mittel lediglich Dimere vor. Erst für Umsätze von mehr als 99% werden Polymerisationsgrade größer 100 erreicht. Folglich muss bei Stufenwachstumspolymerisationen auf Reaktionen zurückgegriffen werden welche mit sehr hohen Umsätzen und nur wenigen Nebenreaktionen ablaufen.

Bei geringen Abweichungen in der Stöchiometrie fällt der maximal erreichbare Polymerisationsgrad stark ab. Selbst bei vollständigem Umsatz ist bei einer Abweichung von lediglich einem Prozent nur noch ein Polymerisationsgrad von 199 zu erreichen. Höhere Abweichungen von fünf oder acht Prozent führen zu maximalen Polymerisationsgraden von 39 beziehungsweise 24.

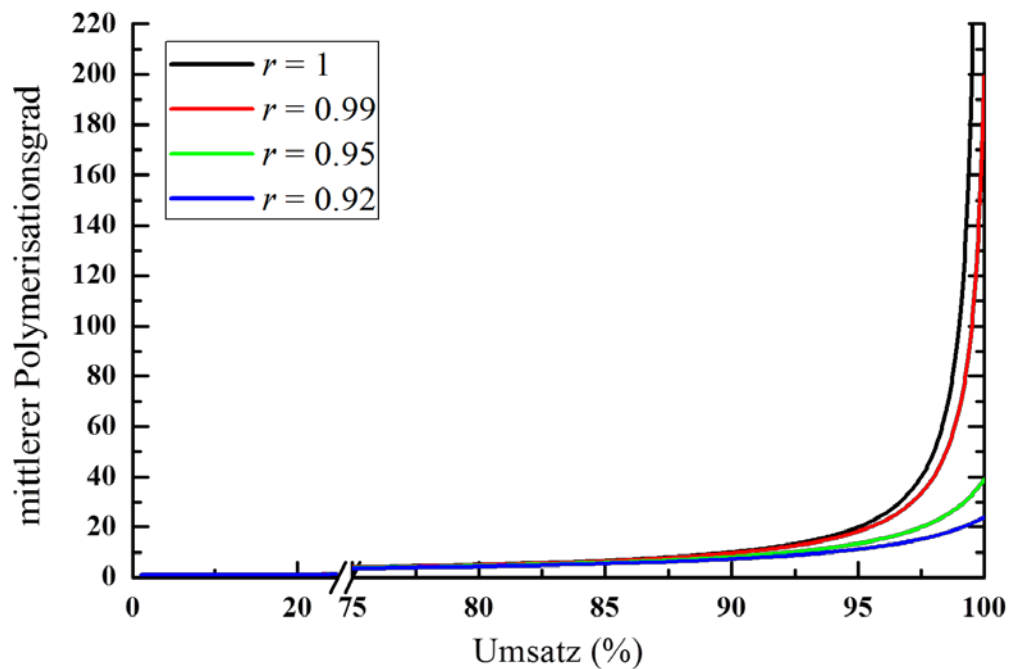


Abbildung 8: Umsatzabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bei unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen  $r$ .

### 2.1.2.3. Beispiele supramolekularer Polymerchemie

Durch das gezielte Ausnutzen sekundärer Wechselwirkungen können Polymereigenschaften direkt beeinflusst werden. Sehr deutlich wird dies beispielsweise durch den Vergleich von Poly(ethylen) und Poly( $\epsilon$ -caprolactam). Durch die Amid-Einheiten in letzterem können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten ausgebildet werden. Da dies im Fall von Poly(ethylen) nicht möglich ist, liegen dessen Schmelzpunkt und Moduln deutlich unterhalb derer von Poly( $\epsilon$ -caprolactam).<sup>[2]</sup> Neben direkter Einflussnahme auf Materialeigenschaften können sekundäre Wechselwirkungen auch dazu genutzt werden, polymere Strukturen aufzubauen. Aufgrund der zunehmenden Vielfalt supramolekularer Polymere werden im Folgenden nur ausgewählte Beispiele vorgestellt.

- Beispiele für lineare supramolekularer Polymere:

Die Endgruppen von Makromolekülen können einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften von Polymeren haben. Bei Poly(ethylenoxid) mit hydrophoben Endgruppen kann durch die Wahl der Endgruppen die Micellbildung sowie die Ausbildung von Netzwerken beeinflusst werden.<sup>[56-58]</sup> Auch bei umgekehrter Polarität (hydrophobes Polymer und polare Endgruppe), wie es beispielsweise bei Lithiumsulfonat terminiertem

Polystyrol (ein Ionomer) der Fall ist, zeigt sich die Ausbildung von sogenannten Assoziationspolymeren.<sup>[59]</sup> Bei einem ähnlichen Ionomer, Poly(Styrol-co-Natrium methacrylat), bei welchem sich die geladenen Gruppen nicht an den Endgruppen befinden sondern sich entlang der Polymerkette verteilen, konnte die Ausbildung von Clustern beobachtet werden. In Lösung zeigt sich in Nähe dieser Cluster eine deutlich verringerte Kettenbeweglichkeit.<sup>[60]</sup> Im Fall von Carboxylat terminiertem Poly(butadien) konnten *Blyler et al.* zeigen, dass durch Variation der Valenz des Metallkations von monovalent über di- bis trivalent von linearen supramolekularen Polymeren bis hin zur Ausbildung von Gelen variiert werden kann.<sup>[61]</sup>

Neben hydrophoben und ionischen Wechselwirkungen können auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymerendgruppen deutliche Effekte verursachen. So können die Eigenschaften von Poly(tetrahydrofuran) durch Terminierung mit Phthal säurederivaten deutlich verändert werden.<sup>[62]</sup> Bei Benzoesäure terminierten Polydimethylsiloxane kann durch Dimerisierung der Endgruppen bei hohen Konzentrationen eine Viskositätssteigerung beobachtet werden.<sup>[63, 64]</sup> Durch Endgruppenfunktionalisierung von Oligomeren mit Ureidopyrimidon (UPy) ist es möglich, thermoplastische Elastomere (TPE) zu erhalten.<sup>[51, 65]</sup> Die UPy Einheiten bilden hierbei vier komplementäre Wasserstoffbrücken aus und neigen daher sehr stark zur Dimerisierung wodurch es zur Verlängerung der Polymerkette kommt, siehe Abbildung 9.

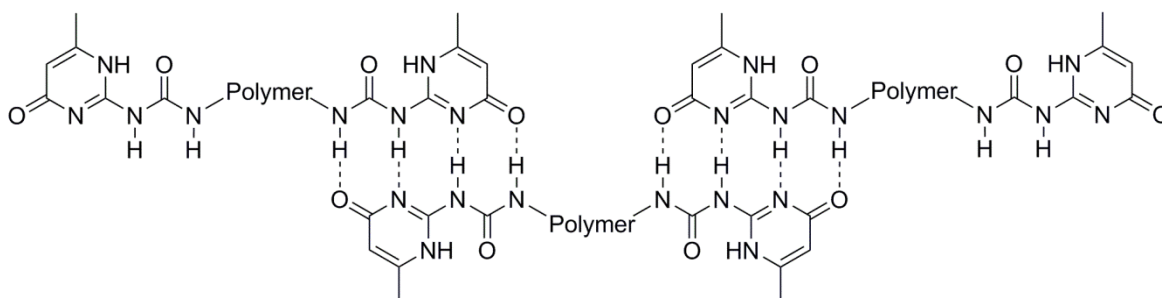


Abbildung 9: Kettenverlängerung durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Endgruppen (UPy) von Polymeren.

Durch Verzicht auf selbstkomplementäre Endgruppen ist es möglich, auf Grundlage der molekularen Erkennung, komplexe Systeme, wie ABA Triblock Copolymere, aufzubauen. Die Gruppen um *Ritter* und *Barner-Kowollik* haben hierzu ein Polymerfragment A mit Cyclodextrin als Wirtsmolekül an einem Kettenende funktionalisiert. Ein weiteres Polymerfragment B wurde mit Gastmolekülen wie Adamantan oder Azobenzol

$\alpha,\omega$ -Endgruppenfunktionalisiert. Mischen der Polymerfragmente führt zur molekularen Erkennung der Kettenenden und zur Ausbildung der ABA Triblock Copolymere. Da sich Azobenzol durch UV Licht *cis-trans* isomerisieren lässt, kann diese ABA-Triblockstruktur durch äußere Stimulation einfach gebildet und auch wieder aufgelöst werden.<sup>[66]</sup>

- Beispiele für supramolekulare Gele und supramolekulare Polymer Gele:

Eine der wesentlichen Eigenschaften supramolekularer Gele liegt in der Reversibilität des Sol-Gel Phasenübergangs. Hierdurch ist es möglich, Gele zu erhalten, die auf Stimuli wie Hitze, Chemikalien oder Strahlung reagieren. Das macht diese Gele besonders interessant für Anwendungen in der Sensorik.<sup>[67]</sup> Es gibt eine Reihe organischer Gelbildner auf Basis von Cholesterolen, welche durch entsprechende Funktionalisierung mit photoisomerisierbaren Gruppen wie Azobenzol oder mit leistungsstarken Wirtsstrukturen wie Kronenether die Möglichkeit erhalten auf externe Stimulation zu reagieren.<sup>[68]</sup>

Durch Charge-Transfer induzierte Selbstanordnung von elektronenreichen und elektronenarmen aromatischen Systemen ist es möglich, supramolekulare Hydrogele zu erhalten.<sup>[69]</sup>

Im Gegensatz zu supramolekularen Gelen bestehen supramolekulare Polymergele aus Makromolekülen, welche durch reversible sekundäre Wechselwirkung dreidimensionale Netzwerke aufbauen.<sup>[70, 71]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das von der Gruppe um *Aida et al.* vorgestellte Hydrogel mit einem Wassergehalt von bis zu 98%.<sup>[72]</sup> Dieses setzt sich (abgesehen von Wasser) aus Clay Nanosheets mit negativer Oberflächenladung und Polymeren mit positiv geladenen Guanidinium-Ionen Endgruppen zusammen. Das Gel ist transparent, formstabil und weist darüber hinaus die Fähigkeit auf, sich selbst zu heilen.<sup>[72]</sup>

Es wurde von *Kim et al.* gezeigt, dass die Ausbildung von Wirt-Gast Komplexen zwischen entsprechend funktionalisierten Oberflächen zu starker adhäsiver Wechselwirkung führen kann.<sup>[73]</sup> An Oberflächen von Gelen kann die Erkennung von Adamantan durch Cyclodextrin dazu genutzt werden, dass sich Gele makroskopisch anordnen (Abbildung 10).

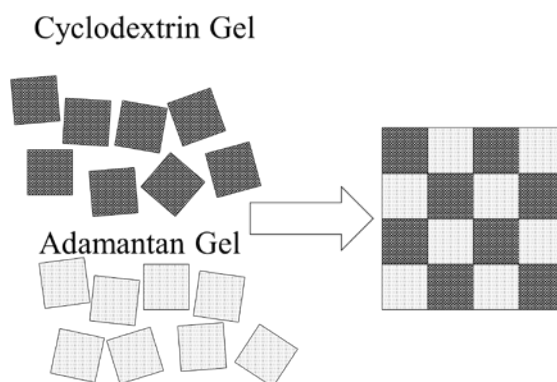


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Selbstanordnung von Gelen mit Cyclodextrin Funktion und Gelen mit Adamantan Funktion.

Die Vereinigung von  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD) als Wirtsstruktur und Adamantan als Gaststruktur in einem Gel führt zu selbst-heilenden Eigenschaften. Diese Beispiele zeigen, dass Wirt-Gast Komplexe sowohl an Oberflächen von Gelen als auch im inneren von Gelen stattfinden können.

### 2.1.3. Verwendete Motive der Supramolekularen Chemie

#### 2.1.3.1. Nucleobasen

- Struktur und Basenpaarung

Nucleobasen werden in der belebten Natur als Informationsträger in der DNA genutzt. Sie werden neben der Speicherung des genetischen Codes auch dazu verwendet, diesen Code auszulesen und in Proteine zu übersetzen.<sup>[12]</sup> Die DNA kodiert ihre Information mit vier verschiedene Nucleobasen. Dies sind die zwei Pyrimidin Basen, Thymin (T) und Cytosin (C), sowie die zwei Purin Basen Adenin (A) und Guanin (G) (Abbildung 11).

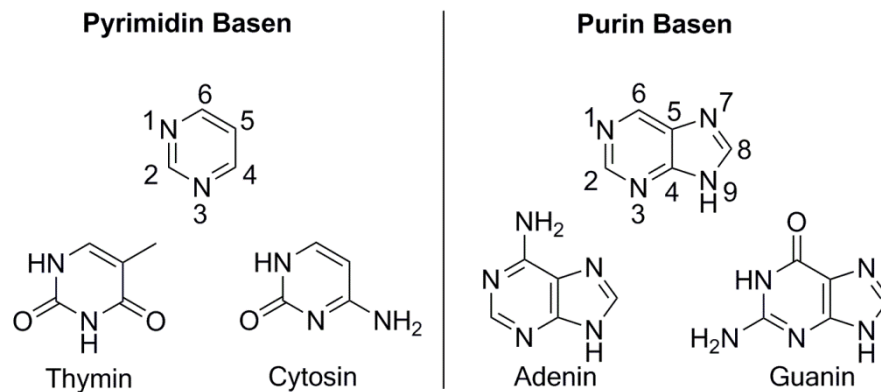


Abbildung 11: Darstellung der Nummerierung in Pyrimidinbasen (links) und Purinbasen (rechts).

In der Natur sind die Nucleobasen kovalent an das Desoxyribosephosphat-Rückgrat der DNA Stränge gebunden. Bei den Pyrimidin Basen findet die Anbindung über die Position 1 und bei den Purin Basen über die Position 9 statt. Die Stränge der DNA werden im Normalfall durch die Ausbildung von *Watson-Crick* Basenpaaren reversibel miteinander verbunden. Hierbei paart jeweils eine Pyrimidin Base mit einer Purin Base.<sup>[74]</sup> T bildet mit seinem *NH* in Position 3 und dem Carbonyl-Sauerstoffatom in Position 4 zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Adenin-Stickstoffatom in Position 1 und dem Adenin-*NH<sub>2</sub>* in Position 6 aus, siehe Abbildung 12 a. Das andere Basenpaar, C und G, bildet drei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Bindungsereignis findet, wie in Abbildung 12 a dargestellt, zwischen den Cytosin Positionen 2, 3 und 4 sowie zwischen den Guanin Positionen 1, 2 und 6 statt.<sup>[74]</sup>

Zusätzlich zu den *Watson-Crick* Basenpaaren der DNA gibt es noch weitere Möglichkeiten der Basenpaarung. Bei den sogenannten *Hoogsteen* Basenpaaren bilden sich zwar Paare gleichen Basentyps aus, (A:T) und (G:C), allerdings bilden sich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen unterschiedlichen Positionen aus, siehe Abbildung 12 b.<sup>[75]</sup> Wie in Abbildung 12 c gezeigt, kann sich durch Kombination von *Watson-Crick* und *Hoogsteen* Basenpaaren, eine DNA Dreifachhelix Struktur Ausbilden.<sup>[76]</sup>

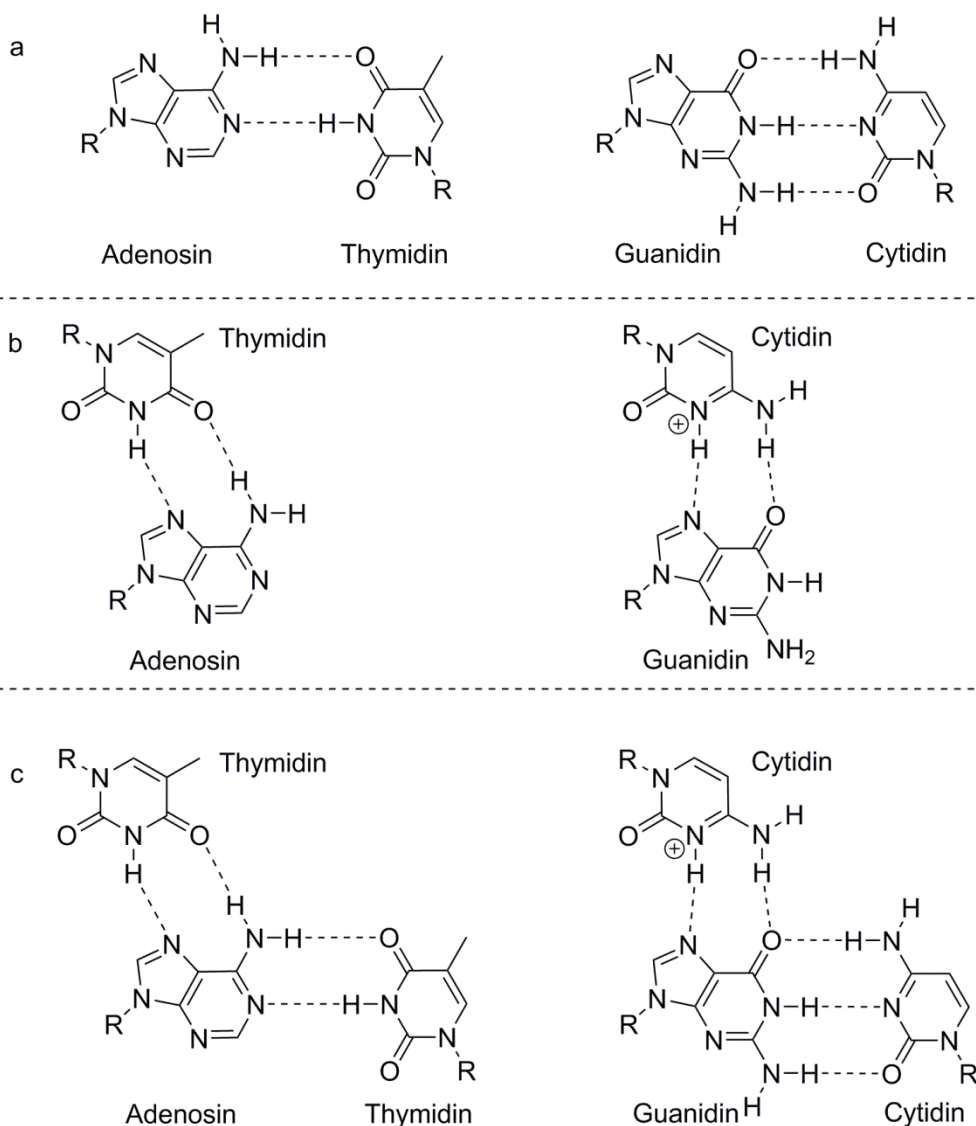


Abbildung 12: Übersicht der Basenpaare zwischen Adenosin und Thyminid links und zwischen Guanidin und Cytidin rechts. a *Watson-Crick* Basenpaare; b *Hoogsteen* Basenpaare; c Kombination von *Watson-Crick* und *Hoogsteen* Basenpaaren führt zu der Ausbildung einer DNA Triplex Struktur. R steht für Ribose (RNA) beziehungsweise 3'-Deoxyribose (DNA).

- *N*-Alkylierungsreaktionen an Nucleobasen

Regioselektive chemische Modifikationen von Nucleobasen, insbesondere *N*-Alkylierungsreaktionen, erfordern häufig den Einsatz von Schutzgruppen. Eine gezielte *N*-Alkylierungsreaktion an den Stickstoffatomen in Position 1 der Pyrimidine und Position 9 der Purine sind von besonderem Interesse. Diese Modifikationen erlauben es, DNA ähnliche Polymere, wie Peptidnucleinsäuren (PNA), zu synthetisieren.



Da Thymin im Gegensatz zu den anderen Nucleobasen nicht über eine exozyklische Aminogruppe verfügt, wird hier häufig auf eine Schutzgruppenstrategie verzichtet.<sup>[77]</sup> Im Normalfall wird deshalb eine Mischung aus drei Produkten erhalten, welche sich häufig chromatographisch trennen lassen, siehe Abbildung 13.<sup>[78]</sup> Wie von *Grandjean et al.* gezeigt, führt ein Überschuss an **1** oder eine stöchiometrische Reaktion mit der Alkylbromid Spezies nicht zu einer vermehrten Bildung des monoalkylierten Produkts **2**. Es wurde immer auch die Bildung von signifikanten Mengen von Produkt **3** beobachtet. Interessanterweise stellte sich ein Überschuss an Alkylbromid als ideal heraus. Die Ausbeute von Produkt **2** konnte dadurch auf 55% erhöht werden. Die *O*-Alkylierung, welche Verbindung **4** ergibt, wird zwar häufig beobachtet, die Bildung dieses Produkts liegt jedoch oft nur im niedrigen, einstelligen Prozentbereich.<sup>[78]</sup>

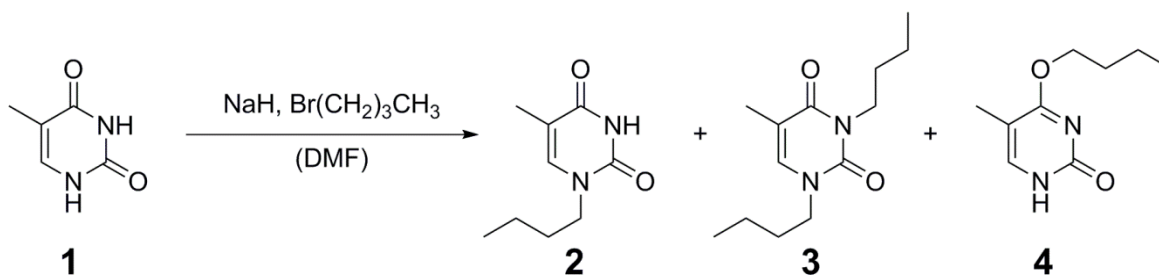


Abbildung 13: Verschiedene Regioisomere bei der *N*-Alkylierung von Thymin.

*N*-Alkylierungen an Position 1 von Cytosin verlaufen häufig nur in geringen Ausbeuten und verlangen eine aufwendige Trennung der Isomere wenn auf den Einsatz von Schutzgruppen verzichtet wird.<sup>[79]</sup> Durch eine mehrstufige Synthese lassen sich jedoch diese Nachteile umgehen. Wie in Abbildung 14 dargestellt, kann nach dem Schützen der primären Aminogruppe das sekundäre Amin selektiv alkyliert werden. Eine darauf folgende Entschützung liefert das in Position 1 *N*-Alkylierte Produkt. Für das Schützen der primären Aminogruppe stehen eine Reihe verschiedener Strategien zur Verfügung. Die verschiedenen Stabilitäten dieser Schutzgruppen erlaubt es, orthogonale Schutzgruppenstrategien durchzuführen, und dadurch eine Reihe verschiedener Alkylsubstituenten an das Cytosin anzubringen.<sup>[80]</sup>

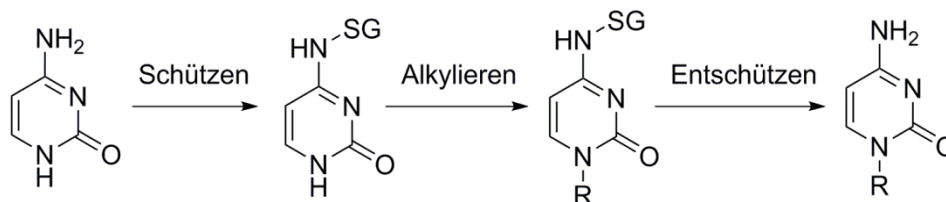


Abbildung 14: Schutzgruppenstrategie bei der *N*-Alkylierung von Cytosin. R steht für einen Alkylrest, SG steht für eine Schutzgruppe.

Die *N*-Alkylierung von Purinen ist von mehreren Faktoren abhängig. Neben der Substitution des Purins spielen auch das Alkylierungsreagenz, die Reaktionsbedingungen sowie die Gegenwart und Position anderer Alkylgruppen eine Rolle.<sup>[81]</sup> So ergibt die Methylierung von Adenin in basischem Medium mit Methyljodid (MeI) hauptsächlich das 9-Methyladenin (**5**), und es bilden sich nur geringe Mengen an 3-Methyladenin (**6**). In neutralem Milieu bildet sich hauptsächlich Verbindung **6**, während Verbindung **5** und 1-Methyladenin nur in geringen Mengen erhältlich sind. Eine weitere Alkylierung erfolgt bei **5** in *N*-1-Position zum 1,9-Dimethyladenin (**7**) und bei **6** in *N*-7-Position zum 3,7-Dimethyladenin (**8**) (Abbildung 15).<sup>[81]</sup>

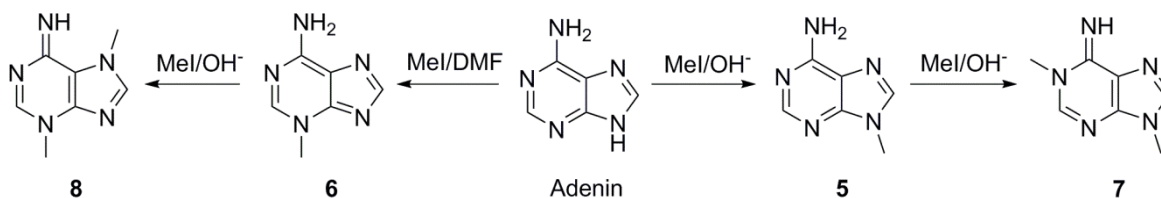


Abbildung 15: Methylierung von Adenin in neutralem und alkalischem Milieu.

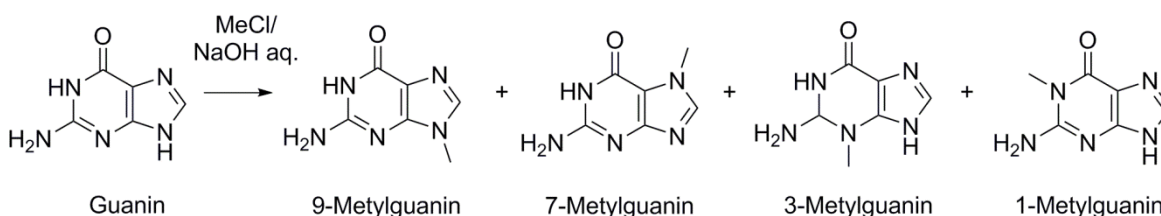


Abbildung 16: Produktmischung bei der Reaktion von Methylchlorid mit ungeschütztem Guanin.

Bei Guanin ergibt die *N*-Alkylierung mit Methylchlorid (MeCl) in Natriumhydroxid eine Produktmischung aus 9-Methyl- (33%), 7-Methyl- (18%), 3-Methyl- (11%) und 1-Methylguanin (Spuren), siehe Abbildung 16.<sup>[82]</sup>

Die vielen verschiedenen Produkte, welche sich bei der Reaktion von Guanin mit Alkylierungsreagenzien bilden, sind auf den polyfunktionellen Charakter des Guanins zurückzuführen. Neben einer Amidfunktion umfasst Guanin zusätzlich ein Guanidinfragment sowie eine Imidazolgruppe, siehe Abbildung 17.<sup>[83]</sup>

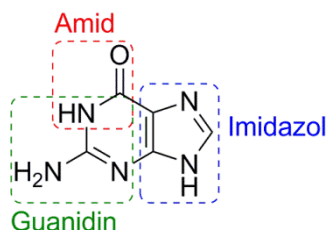


Abbildung 17: Darstellung des polyfunktionellen Charakters von Guanin.

Unter den vier Nucleobasen stellt Guanin die am schwierigsten zu modifizierende dar. Zusätzlich zu den vielen Nebenprodukten, welche sich bilden können, ist Guanin auch in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich. Diese aus Sicht der synthetischen organischen Chemie unvorteilhaften Eigenschaften, veranlassten *Subhakar Dey* und *Philip Garner* zu der Aussage:

*„Guanine is well-known for its notorious insolubility in almost all solvents as well as its polyfunctional nature (imidazole, amide, and guanidine substructures), posing a challenge for any guanine synthon.“<sup>[83]</sup>*

*„Guanin ist bekannt für seine notorische Unlöslichkeit in nahezu allen Lösungsmitteln sowie für seinen polyfunktionellen Charakter (Imidazol, Amid und Guanidin Substrukturen). Hieraus entsteht eine Herausforderung an jedes Guanin Synthon.“<sup>[83]</sup>*

Die gezielte Modifikation von Guanin führt in der Regel nur unter Anwendung einer geeigneten Schutzgruppenstrategie zu hohen Ausbeuten.

### 2.1.3.2. Cyclodextrine

- Struktur und Komplexierungsverhalten von Cyclodextrinen

Cyclodextrine (CD) sind zyklische Oligosaccharide, die aus 1,4-glycosidisch verknüpften  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten aufgebaut sind.<sup>[84]</sup> Die bekanntesten Zyklen sind  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -CD, welche sich aus 6, 7 beziehungsweise 8 Glucosemolekülen zusammensetzen. Es sind allerdings auch Ringe mit mehr als 9 Glucoseeinheiten bekannt.<sup>[85]</sup>  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine haben, wie in Abbildung 18 dargestellt, eine runde, konische, und somit  $C_n$ -Symmetrische hohle Kegelstumpf Struktur. Die primären Hydroxygruppen befinden sich an der schmalen Seite und die sekundären Hydroxygruppen an der weiten Seite des Konus. Da eine Rotation der Glucosebausteine um die C(1)-O-C(4')-Bindung aus sterischen Gründen ausgeschlossen ist, weisen die H(3) und H(5) Protonen immer in das Innere des Hohlraums. Die Protonen H(1), H(2) und H(4) sind auf der Außenseite des Torus zu finden.<sup>[86]</sup> Durch diese Struktur ergibt sich eine lipophile Umgebung für die Innenseite des Hohlraums. Hierin können hydrophobe Gastmoleküle eingeschlossen werden.<sup>[87]</sup> Die Größe der Kavität wächst hierbei mit der Anzahl der Glucoseeinheiten von  $\alpha$ - über  $\beta$ - bis  $\gamma$ -CD und hat entscheidenden Einfluss auf die Struktur der eingeschlossenen Gastmoleküle.<sup>[88]</sup> Lineare aliphatische Moleküle lagern sich bevorzugt in  $\alpha$ -CD ein. Bei  $\beta$ -CD ist hingegen die Einlagerung von Aromaten wie Toluol bevorzugt.  $\gamma$ -CD ist bekannt für die Bildung von Einschlussverbindungen mit größeren Molekülen, wie zum Beispiel Cholesterolderivaten. CD mit 9 und mehr Glucoseeinheiten weisen keine kreisförmige Kavität auf sondern sind eher elliptisch geformt.<sup>[89]</sup> Sie zeigen nur für wenige, relativ große Gastmoleküle eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Einschlussverbindungen.<sup>[90]</sup>

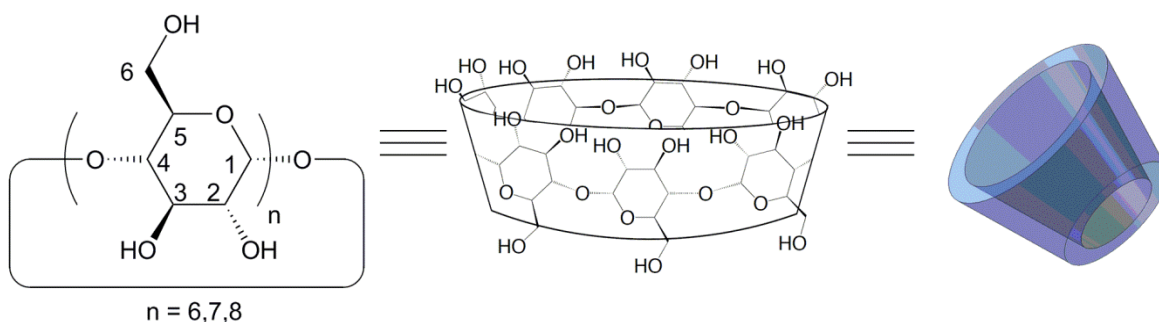


Abbildung 18: Die Struktur der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine. Die primären Hydroxygruppen sind an der schmalen Seite der Kavität und die sekundären an der weiten Seite angeordnet. Die Innenseite der Kavität ist hydrophob.

- Reaktivität von Cyclodextrinen<sup>[86]</sup>

Durch die 1,4-glycosidische Verknüpfung der Wiederholungseinheiten verbleiben drei Hydroxygruppen pro Glucosebaustein (Abbildung 18). Die zwei sekundären in 2- und 3-Position sowie die primäre in 6-Position unterscheiden sich in ihren Reaktivitäten. Die Unterschiede beruhen auf der räumlichen Umgebung sowie unterschiedlichen Aciditäten der Hydroxygruppen. Da diese Unterschiede lediglich gering ausfallen, ist die einheitliche Derivatisierung nur einer Hydroxygruppe synthetisch äußerst anspruchsvoll. Eine selektive Funktionalisierung am C(6) kann durch Reaktion mit sterisch anspruchsvollen Reagenzien erreicht werden. Die sekundäre Hydroxygruppe in 2-Position ist aufgrund der Nachbarschaft zur elektronenziehenden Acetalgruppe am leichtesten zu deprotonieren und kann unter wasserfreien Bedingungen bevorzugt umgesetzt werden. Eine selektive Reaktion des OH(3) ist auf Grund der geringsten Reaktivität nur zu erreichen, wenn zuvor OH(2) und OH(6) durch Schutzgruppen blockiert werden.<sup>[91]</sup>

Abgesehen von der gezielten Derivatisierung einer einzelnen Hydroxygruppe bestehen auch die Möglichkeiten der statistischen und quantitativen Substitution. Da hier der Synthesaufwand wesentlich geringer ist und aufwendige Trennprozeduren unnötig sind, ist es nicht verwunderlich, dass technische Anwendungen meist auf diese CD Derivate zurückgreifen.

## 2.2. Click-Chemie

Das Konzept der *Click-Chemie*, welches 2001 von *Sharpless et al.* eingeführt wurde, fand eine bemerkenswerte Resonanz in der gegenwärtigen synthetischen Chemie.<sup>[92, 93]</sup> Die Anwendungen dieses Konzepts sind dabei über eine Vielzahl verschiedener chemischer Disziplinen breit gefächert, die von der pharmazeutischen Chemie über die organischen Chemie bis hin zur Polymerchemie reichen.<sup>[94]</sup>

Inspiziert wurden die Entwickler dieses Konzepts von der Art und Weise wie in der Natur viele hochmolekulare Verbindungen aufgebaut werden. Im Falle der DNA- und Peptid-Synthese wird eine begrenzte Anzahl von Bausteinen durch Heteroatombindungen miteinander verknüpft (Abbildung 19). Hierdurch ergibt sich eine modulare Strategie, welche es der Natur ermöglicht, aus einer überschaubaren Anzahl monomerer Bausteine (vier Nucleobasen der DNA, beziehungsweise 20 proteinogene Aminosäuren) eine Vielzahl an Molekülen mit unterschiedlichsten Eigenschaften effektiv und schnell zu synthetisieren.<sup>[13]</sup>

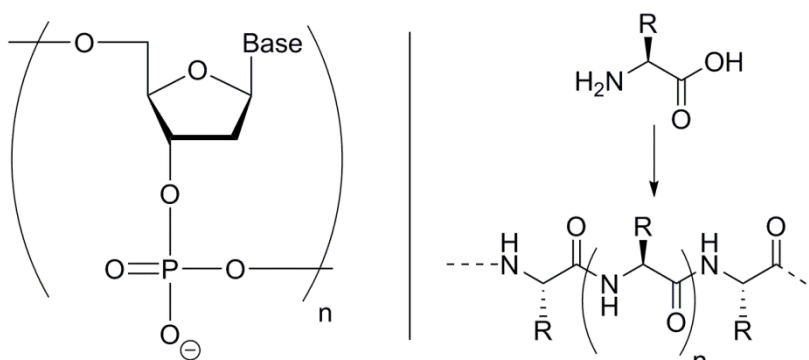


Abbildung 19: Repetiereinheiten eines DNA-Strangs (links) und von Polypeptiden (rechts)

Übertragen auf die Synthesechemie bedeutet dies, dass die Reaktionen der *Click-Chemie* gewisse Voraussetzungen erfüllen müssen:

- Bausteinartige Anwendbarkeit (Modularität)
- Hohe Ausbeuten
- Keine oder nur leicht abtrennbare und harmlose Nebenprodukte
- Leichte Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien
- Reaktionsführung unter einfachen Bedingungen
- Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff

- Verzicht auf Lösemittel bzw. Verwendung leicht abtrennbarer unbedenklicher Lösemittel
- Einfache Isolation der Produkte (keine chromatographische Reinigung notwendig)

Damit Reaktionen diese Voraussetzungen erfüllen ist es nötig, dass sie über eine sehr hohe thermodynamische Triebkraft (meist mehr als 20 kcal/mol) verfügen. Bei Reaktionen die heute das Attribut *Click-Chemie* tragen handelt es sich meist nicht um neue Reaktionen sondern um bereits bekannte Reaktionen die weiterentwickelt oder unter einem neuen Aspekt betrachtet werden. Die am häufigsten verwendeten *Click*-Reaktionen sind heutzutage die Kupfer(I)-katalysierte Variante der *Huisgen*-Zyklisierung von Aziden und Alkinen und im zunehmenden Maße die Addition von Thiolen an Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen.

## 2.2.1. Die Huisgen-Zyklisierung und Ihre Weiterentwicklung

### 2.2.1.1. Klassische Huisgen-Zyklisierung

1,3-Dipolare Cycloadditionen (1,3-DC) sind in den 1960er Jahren ausgiebig von *Huisgen* untersucht worden.<sup>[95, 96]</sup> Da diese Reaktionen für die Synthese unterschiedlichster heterozyklischer Verbindungen angewendet werden kann, finden die Arbeiten von *Huisgen* unter anderem dadurch Anerkennung, dass diese Art der Zyklisierungsreaktionen häufig als *Huisgen-Zyklisierung* oder auch als *Huisgen-Pyrol-Synthese* bezeichnet werden.<sup>[97, 98]</sup> Der Mechanismus dieser Reaktion war zunächst Gegenstand einer intensiven akademischen Debatte zwischen *Huisgen* und *Firestone*. Während *Firestone* einen zweistufigen Mechanismus vertrat der über ein biradikalisches Intermediat als Zwischenstufe verläuft, vertrat *Huisgen* einen einstufigen, konzertierten Mechanismus, siehe Abbildung 20.<sup>[99, 100]</sup> Ironischer Weise war es *Huisgen* selbst, der kurz nachdem *Firestone* den einstufigen Mechanismus akzeptierte,<sup>[101]</sup> für spezielle Varianten der 1,3-DC einen zweistufigen Mechanismus publizierte.<sup>[102]</sup>

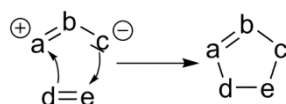


Abbildung 20: Konzertierter (einstufiger) Mechanismus einer allgemeinen 1,3-DC.<sup>[96]</sup>

Durch Übertragung der von der *Diels-Alder* Reaktion bekannten *endo* und *exo* Nomenklatur auf die *Huisgen-Zyklisierungen* lässt sich ein interessanter Vergleich anstellen (Abbildung 21).<sup>[97]</sup> Bei der *Diels-Alder* Reaktion kann das *endo* Isomer das bevorzugte Produkt sein, wenn, wie in Abbildung 21 gezeigt, der Übergangszustand der Reaktion durch sekundäre  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophil stabilisiert wird. Im Falle des *exo*-Produkts kann eine solche Stabilisierung aus geometrischen Gründen nicht stattfinden. Aufgrund der Symmetrie des 1,3-Dipols kann es bei der *Huisgen-Zyklisierung* nicht zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den benachbarten  $p_z$ -Orbitalen von Nitron und Alken kommen. Da dies sowohl für den *endo* als auch für den *exo* Übergangszustand gilt, wird die Regioselektivität bei 1,3-DC nur durch die Struktur der Substrate oder der verwendeten Katalysatoren beeinflusst.<sup>[103, 104]</sup>



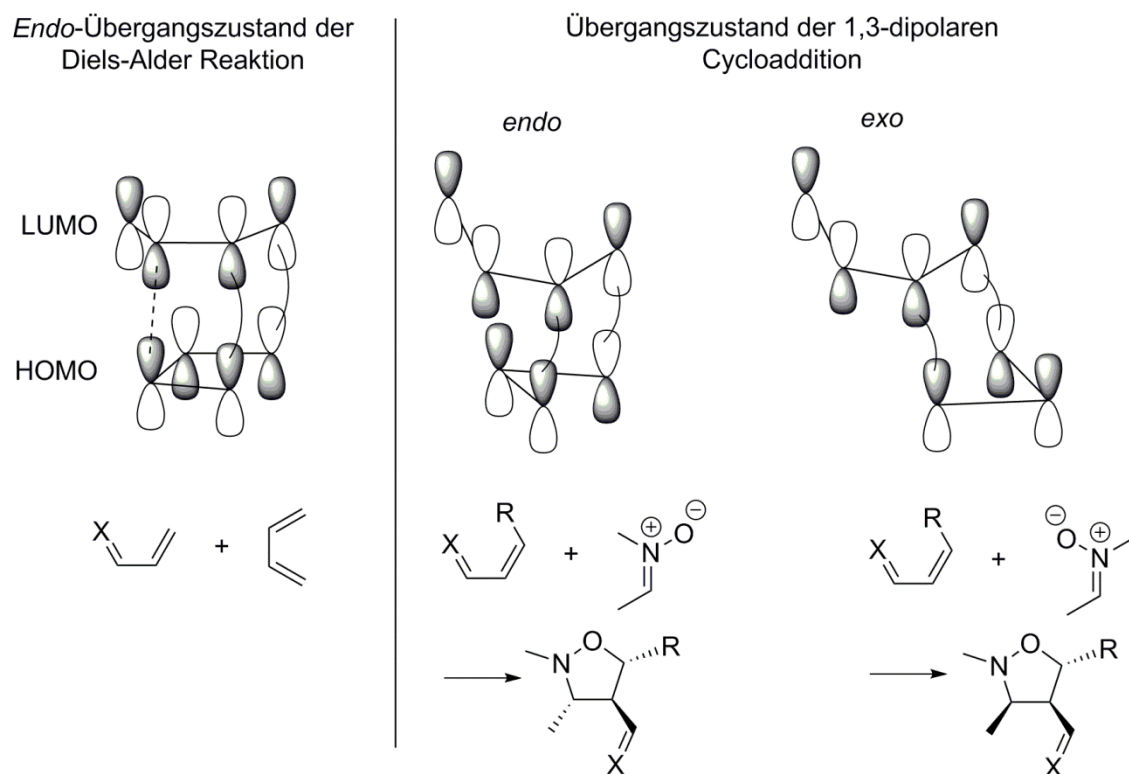


Abbildung 21: Die Übergangszustände der *Diels-Alder* Reaktion (links) und einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition von Nitronen und Alkenen (rechts) zeigen Ähnlichkeit.<sup>[97]</sup>

Bei Verwendung organischer Azide als 1,3-Dipol und Alkinen als Dipolarophil, werden durch die *Huisgen*-Zyklisierung 1,2,3-Triazole gebildet. Als unkatalysierte Reaktion verläuft diese unter relativ harschen Bedingungen bei 80-120°C. Des Weiteren ist die Reaktion nicht regioselektiv, es werden sowohl die 1,4- als auch die 1,5-Regioisomere gebildet, siehe Abbildung 22.<sup>[105]</sup> Dass dieser Reaktion über einen relativ langen Zeitraum nur eine geringe Beachtung zukam, kann auf ihre verhältnismäßig langsame Natur und die von vielen gefürchtete Instabilität von Aziden zurückgeführt werden. Bei anorganischen Aziden kann die Stabilität über den ionischen Charakter der Metall-Azid Bindung abgeschätzt werden. Das ionische Natriumazid gilt als relativ stabil, während es sich bei den weniger ionischen Schwermetallaziden um meist thermisch instabile oder gar explosive Verbindungen handelt.<sup>[10, 106, 107]</sup>

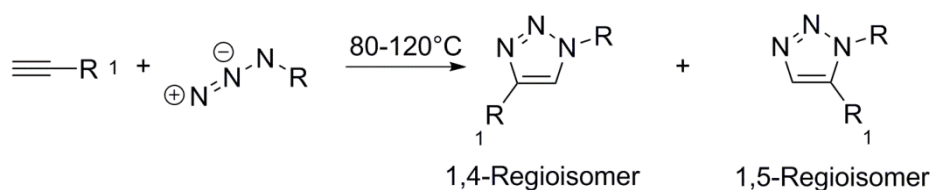


Abbildung 22: Thermische Bildung von 1,2,3-Triazolen durch 1,3-DC von organischen Aziden und Alkinen.<sup>[105]</sup>

Ob sich organische Azide explosiv verhalten kann mit Hilfe von *Smiths* Regel abgeschätzt werden.<sup>[108]</sup> Diese besagt, dass das Verhältnis der Summe der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome zur Summe der Stickstoffatome größer gleich drei sein sollte, um einen explosiven Charakter ausschließen zu können, siehe Gleichung 11.<sup>[106, 107]</sup>

$$\frac{(N_C + N_O)}{N_N} \geq 3 \quad (11)$$

Wobei  $N_C$  die Anzahl der Kohlenstoffatome,  $N_O$  die Anzahl der Sauerstoffatome und  $N_N$  die Anzahl der Stickstoffatome repräsentieren.

### 2.2.1.2. Weiterentwicklung zur Click-Reaktion

Damit die 1,3-DC von Aziden und Alkinen die Bedingungen einer *Click*-Reaktion erfüllt ist es nötig, die Reaktion zu beschleunigen und mildere Reaktionsbedingungen anzuwenden, um auch thermisch labile Azidkomponenten einsetzen zu können.

Wie unabhängig voneinander durch die Arbeitsgruppen um *Sharpless* und *Meldal* entdeckt wurde, können die milden Reaktionsbedingungen sowie die Regioselektivität hin zum 1,4-Substituierten Triazol in Gegenwart von Kupfer(I) als Katalysator erschlossen werden.<sup>[109, 110]</sup> Zusätzlich wird die Reaktion um einen Faktor von  $10^7$  beschleunigt.<sup>[111]</sup> Die Kupfer(I)-Katalyse erlaubt es, die Reaktion bei Raumtemperatur, ohne Schutzgasatmosphäre und in Wasser als Lösungsmittel durchzuführen. Hierdurch wurde die Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen (CuAAC) zur meistgenutzten Prototypreaktion in der *Click*-Chemie.<sup>[112]</sup>

Die Robustheit dieser Reaktion ermöglicht es, eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsbedingungen einzusetzen. Als Kupfer(I) Quelle kann entweder auf Kupfer(I) Salze (Halogenide, Acetate) oder Komplexe wie Tetrakis(acetonitril)Kupfer(I) mit Hexafluorophosphat oder Triflat als Gegenion zurückgegriffen werden.<sup>[113]</sup> Bei den

Kupfer(I) Halogeniden ist zu beachten, dass das Iodid (und in geringerem Ausmaß auch das Chlorid) als Brückenligand dienen kann, was in einer Bildung von Vielkernigen Kupfer-Acetylid Komplexen resultiert. Dies hat eine deutliche Verringerung der Produktivität des Katalysezykluses zur Folge.<sup>[111]</sup> Darüber hinaus sind Reaktionsbedingungen denkbar, unter welchen sich 1-Iodoalkine bilden,<sup>[114]</sup> welche dann in Gegenwart von Amin-Liganden zu den Entsprechenden 5-Iodotriazolen weiterreagieren.<sup>[115]</sup> Im wässrigen Reaktionsmedium sollte daher nach Möglichkeit auf Kupferbromid oder Kupferacetat zurückgegriffen werden. Die *in situ* Reduktion von Kupfer(II) Salzen mittels eines Überschuss an Natriumascorbat hat sich speziell für wässrige Reaktionsmedien als ideal herausgestellt.<sup>[109]</sup> Durch den Überschuss an Natriumascorbat wird im Reaktionsmedium ein reduzierendes Milieu aufrechterhalten. Dies wirkt der thermodynamischen Instabilität von Kupfer(I) und der damit einhergehenden Oxidation zu Kupfer(II) entgegen.<sup>[116, 117]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass das erzeugte Kupfer(I) maximal dispers vorliegt und sich nur wenig aggregierte Kupfer(I)-Acetylid Spezies bilden.<sup>[111]</sup>

### 2.2.1.3. Mechanismus der CuAAC

Im Gegensatz zur klassischen *Huisgen*-Zyklisierung verläuft die kupferkatalysierte Variante nicht nach einem konzertierten, sondern nach einem mehrstufigen Mechanismus, siehe Abbildung 23. Der aktuell angenommene Mechanismus basiert unter anderem auf Berechnungen nach der Dichte Funktional Theorie (DFT).<sup>[118]</sup>

Es ist nach bisherigem Kenntnisstand kein Komplex eines anderen Elements der ersten Periode der Übergangsmetalle, sowie kein Ag(I), Pd(0/II), Pt(II), Au(I/III) und Hg(II) Komplex bekannt, welcher die 1,3-DC von Aziden und Alkinen katalysiert. Daher wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass eine spezielle Fähigkeit von Kupfer(I) für die Katalyse entscheidend sein muss.<sup>[111]</sup> Es wird davon ausgegangen, dass die Fähigkeit von Kupfer(I) mit terminalen Alkinen sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Komplexe zu bilden, und hierbei die Liganden sehr schnell auszutauschen eine wichtige Rolle im Katalysezyklus einnimmt. Der schnelle Ligandenaustausch und die Bildung von Kupfer-Acetylid-Clustern erlaubt es das Alkin durch  $\sigma$ -Koordination zu polarisieren, und gleichzeitig das Azid in die für den Angriff günstigste Position zu dirigieren. Dieser synergistische Effekt hat schließlich die Bildung der ersten Kohlenstoff-Stickstoff Bindung zur Folge.<sup>[111]</sup> Die beobachtete



herausgestellt.<sup>[122]</sup> Beispiele sind Liganden, die auf *Tris*-(benzyltriazolylmethyl)amin (TBTA), *Tris*-(benzimidazolmethyl)amin (TBIA) oder sulfonierten Bathophenanthrolinen beruhen.

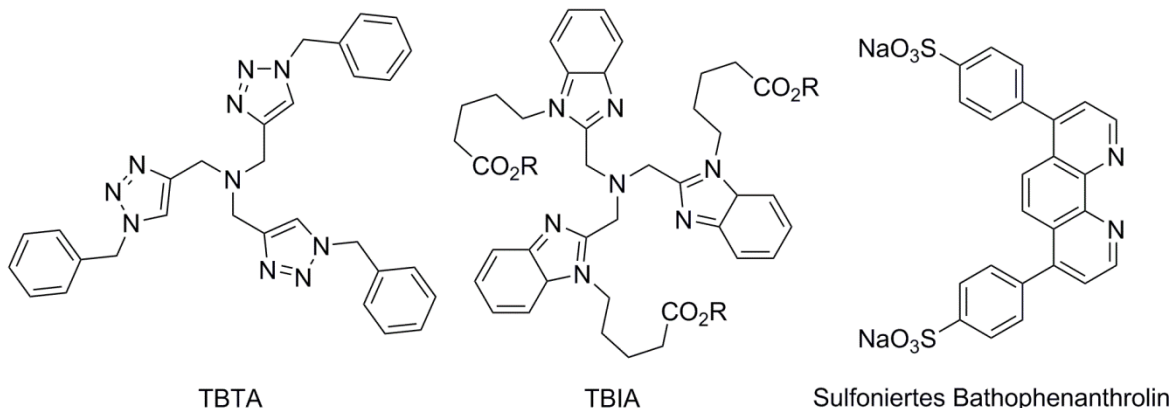


Abbildung 24: Einige sehr effektive Liganden zur Beschleunigung der CuAAC.<sup>[123]</sup>

Untersuchungen von tetradentaten Chelatliganden haben gezeigt, dass diese nicht die Leistungsfähigkeit von tridentaten Liganden erreichen.<sup>[124]</sup> Erklärt wird diese Beobachtung dadurch, dass ein tetradentater Ligand das Kupferzentrum abschirmt. Als Folge können weitere Substrate nicht an die Metallzentren koordinieren.<sup>[123]</sup> Es wird angenommen, dass zusätzlich zur Stabilisierung der Oxidationsstufe +I des Kupfers mehrere Metallzentren gleichzeitig an einen Liganden binden können wodurch es zu kooperativen Effekten kommen kann, siehe Abbildung 25.<sup>[111]</sup>

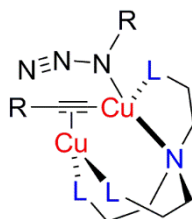


Abbildung 25: Hypothetische Koordination von mehreren Kupferzentren an einen Liganden, nach Hein und Fokin.<sup>[111]</sup>

### 2.2.1.5. Anwendungen der CuAAC in der Polymerchemie

Obwohl Sharpless *et al.* bei der Einführung des Konzepts der *Click*-Chemie ursprünglich auf die Synthese biologisch aktiver Verbindungen abzielten, erfuhr es in der Polymerchemie die wahrscheinlich größte Resonanz.<sup>[125]</sup> Aufgrund der Vielzahl von

Publikationen, in welchen die CuAAC Reaktion im Kontext der Polymerchemie bereits angewendet wurde, ist es an dieser Stelle nur möglich einige ausgewählte Beispiele zu erwähnen.

Zusätzlich zur hohen Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen, Feuchtigkeit, Sauerstoff und den meist milden Reaktionsbedingungen liefert die CuAAC sehr stabile Reaktionsprodukte. Die 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazole weisen eine hohe thermische Stabilität auf und sind relativ unempfindlich gegenüber Hydrolyse, Oxidation oder Reduktion.

Um durch Polyaddition Makromoleküle mit hohen Molmassen zu erzielen, sind gemäß der *Carother's* Gleichung zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Stöchiometrie der funktionellen Gruppen muss genau eingehalten werden und zusätzlich müssen Additionsreaktionen in nahezu quantitativer Ausbeute ohne nennenswerte Nebenreaktionen ablaufen.<sup>[55, 126]</sup> Organische Azide können an einer Vielzahl unterschiedlicher organischer Reaktionen teilnehmen (zum Beispiel mit Elektrophilen am N<sup>1</sup>- oder mit Nukleophilen am N<sup>3</sup>-Atom, oder Reduktion zu primären Aminen) und sind unter Umständen gegenüber Hitze und UV Licht empfindlich.<sup>[106, 107]</sup> Allerdings spielen derartige Nebenreaktionen unter den milden Reaktionsbedingungen der CuAAC meist keine nennenswerte Rolle. Es ist deshalb möglich diese Reaktion als Polyadditionsreaktion zum Aufbau von linearen Polymeren zu verwenden.<sup>[127-132]</sup> Um hohe Molmassen zu erzielen, sollten die Reaktionsbedingungen an die Löslichkeit der Monomere und insbesondere der resultierenden Polymere angepasst werden. Zusätzlich sollte auf Kupfer(I) Quellen, welche Triphenylphosphan in die Reaktion einbringen verzichtet werden, da hierdurch die *Staudinger* Reaktion (Reduktion von organischen Aziden zu primären Aminen)<sup>[133]</sup> als mögliche Nebenreaktion provoziert wird.<sup>[134]</sup> Eine elegante aber selten angewendete Methode ist die Verwendung von Kupfernanopartikeln als Katalysator. Diese lassen sich nach der Reaktion einfach durch Zentrifugieren aus der Reaktionsmischung entfernen.<sup>[135]</sup>

Bei Berücksichtigung der möglichen Nebenreaktionen, kann die CuAAC Reaktion zur Synthese von vielen unterschiedlichen Polymerarchitekturen eingesetzt werden.<sup>[136]</sup> Neben der End- und Seitengruppen-Funktionalisierung<sup>[136-145]</sup> kann diese Reaktion auch zur Synthese von Blockcopolymeren<sup>[127, 136, 146-150]</sup> Pfropfcopolymeren<sup>[136, 151-153]</sup> und zur Oberflächenmodifikation<sup>[154]</sup> eingesetzt werden.

Dreidimensional quervernetzte Strukturen können ebenfalls durch Anwendung der CuAAC Reaktion erhalten werden. Aufgrund der großen Toleranz dieser Reaktion ist es möglich, Netzwerke mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten. Sowohl Anwendung im Bereich der Elastomere<sup>[155, 156]</sup> als auch Klebstoffe wurden bereits realisiert.<sup>[157]</sup> Die Orthogonalität der CuAAC Reaktion ermöglicht auch die Synthese von Netzwerken, welche über chemischen Schwachstellen verfügen. Hierdurch können diese Netzwerke wieder gezielt zersetzt werden.<sup>[158]</sup>

Abgesehen von der Verknüpfung zweier oder mehrerer linearer Polymerfragmente ist es auch möglich, Polymerfragmente, welche mit Dendronen (einzelne Äste von Dendrimern) funktionalisiert sind, zu erhalten.<sup>[159-161]</sup> Von dendronisierten Polymeren werden interessante mechanische Eigenschaften und einzigartige Grenzflächenaktivitäten erwartet.<sup>[162, 163]</sup>

Abgesehen von der Funktionalisierung linearer Polymerketten mit Dendronen ist auch die Synthese hyperverzweigter Polymere<sup>[131]</sup> und perfekt verzweigter Dendrimere (unter entscheidender Anwendung der CuAAC Reaktion) in der Literatur zu finden.<sup>[164-167]</sup> Gerade die häufig sehr aufwendige Dendrimersynthese kann durch Anwendung von *Click* Reaktionen entscheidend beschleunigt werden. Dies wird exemplarisch anhand einer Arbeit der Gruppen um *Malkoch* und *Hawker* deutlich. Durch Kombination der CuAAC Reaktion mit der Thiol-En Kupplung gelang es innerhalb eines Tages ein Dendrimer der sechsten Generation zu synthetisieren.<sup>[168]</sup>

### 2.2.2. Thiol-En Kupplung

Zusätzlich zur CuAAC hat sich in den letzten Jahren die Thiol-En Kupplung als *Click*-Reaktion etabliert.<sup>[169]</sup> Ähnlich wie bei der CuAAC handelt es sich jedoch auch bei der Thiol-En Kupplung um eine seit langem bekannte Reaktion. Es handelt sich hier um die Addition eines Thiols an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung (Abbildung 26). Bereits 1905 wurde diese Reaktion von *Posner* beschrieben.<sup>[170]</sup> Der Status als *Click*-Reaktion beruht darauf, dass diese Reaktion einfach durchzuführen ist, hoch effizient abläuft, keine Empfindlichkeit gegenüber Wasser zeigt und dabei eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert.<sup>[169]</sup> Als Additionsprodukt wird hierbei in sehr hoher Selektivität das anti-Markovnikow Produkt gebildet.<sup>[171-173]</sup> Ähnlich der Addition von Thiolen an C-C Doppelbindung verläuft die Addition an C-C Dreifachbindungen. Dieser Prozess wird als Thiol-In Reaktion bezeichnet. Nach der ersten Addition entsteht eine Doppelbindung, an welche erneut ein Thiol addieren kann. In der Regel verläuft diese zweite Addition wesentlich schneller als die erste ab.<sup>[174]</sup> Aufgrund der Ähnlichkeit dieser beiden Reaktionen gilt der im folgenden Abschnitt beschriebene Mechanismus im Wesentlichen für beide.

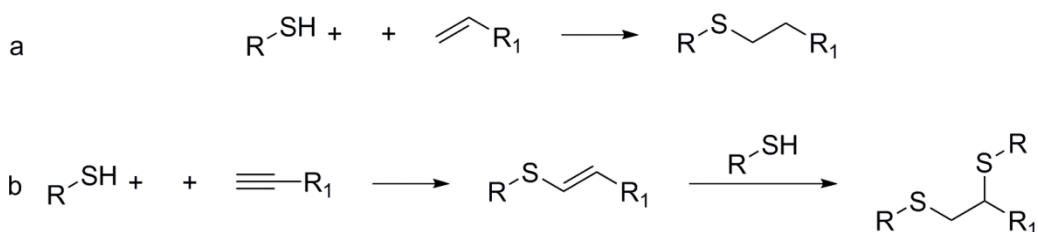


Abbildung 26: a Thiol-En Addition; b Thiol-In Addition.



### 2.2.2.1. Mechanismus der Thiol-En Kupplung

Die Additionsreaktion verläuft in den meisten Fällen, wie in Abbildung 27 gezeigt, nach einem einfachen radikalischen Mechanismus.<sup>[175]</sup> Die Reaktion kann allerdings auch nach einem ionischen Mechanismus analog einer *Michael* Addition durchgeführt werden.<sup>[175]</sup> Der radikalische Mechanismus kann in drei Phasen unterteilt werden, die Initiierung, die Insertion und die Propagation.

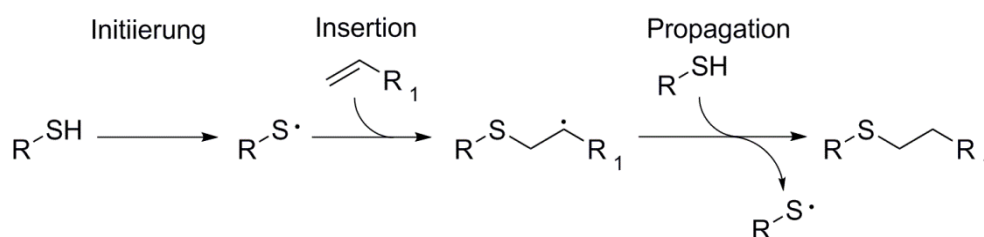


Abbildung 27: Mechanismus der radikalischen Addition von Thiolen an Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen.

Während der Initiierungsphase muss ein Thiyl-Radikal erzeugt werden. Dies kann auf verschiedene Art und Weisen geschehen, siehe Abbildung 28. Werden Diarylketone, wie zum Beispiel Benzophenon, mit UV-Licht ausreichender Energie bestrahlt, so ist es möglich sie in einen Singulett-Zustand anzuregen, welcher durch Intersystem Crossing in einen Triplett-Zustand übergeht. Benzophenon im Triplett-Zustand ist in der Lage ein Wasserstoff von einem Thiol zu abstrahieren, was zur Ausbildung eines Thiyl-Radikals führt. Das aus dem Benzophenon entstandene Semipinakolradikal ist weder in der Lage einen weiteren Wasserstoff zu abstrahieren, noch kann es in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung insertieren.<sup>[176, 177]</sup> Bei Photoinitiatoren wie Dimethoxyphenylacetophenon (DMPA) findet nach Anregung mit UV-Licht eine  $\alpha$ -Spaltung statt. Hierdurch bilden sich zunächst ein Benzoylradikal und ein Radikal am tertiären Kohlenstoff. Durch Umlagerung entsteht aus dem tertiären Kohlenstoffradikal Benzoesäuremethylester und ein Methylradikal. Sowohl das Benzoylradikal als auch das Methylradikal sind in der Lage, entweder direkt in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung zu insertieren, oder ein Wasserstoff von einem Thiol zu abstrahieren. Beide Fälle führen zu einer Initiierung der radikalischen Kettenreaktion.<sup>[176, 177]</sup> Die Initiierung über  $\alpha$ -Spaltung läuft somit in der Regel effizienter ab als die Initiierung über Benzophenon.<sup>[176]</sup>

Die einfachste Methode der Initiierung ist die homolytische Spaltung der S-H Bindung nach Anregung durch UV-Licht.<sup>[178]</sup> Dieser Prozess ist allerdings wesentlich weniger

effizient wie die Initiierung durch DMPA oder Benzophenon, so dass die Reaktion hier wesentlich langsamer verläuft.<sup>[176]</sup> Der Vorteil der direkten S-H Spaltung liegt darin, dass keine Nebenprodukte gebildet werden oder unreaktierte Initiatorreste zurückbleiben. Dies ist besonders bei Polymerisationen oder Vulkanisationen interessant, da hier derartige Verunreinigungen zur Verfärbung der Produkte führen und die Langzeitstabilität der erzeugten Polymere beeinträchtigen können.<sup>[176, 179]</sup>

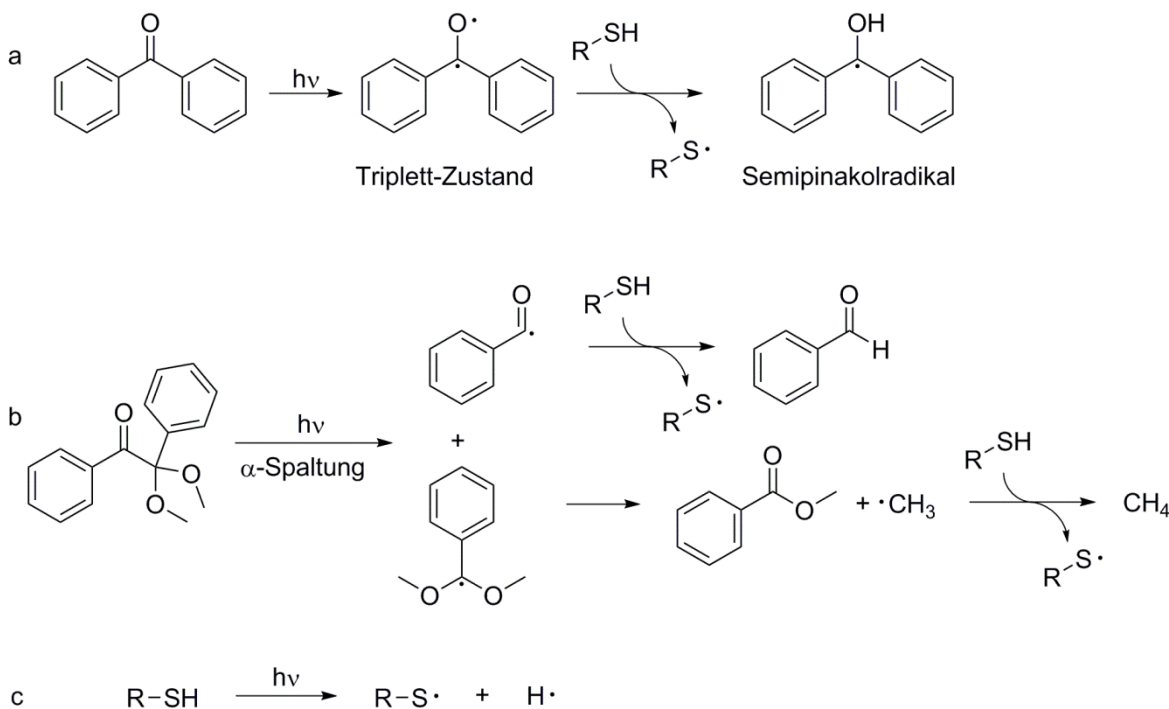


Abbildung 28: Initiierung der Thiol-En Reaktion durch a Wasserstofftransfer auf ein Diarylketon im Triplet-Zustand; b  $\alpha$ -Spaltung eines arylaliphatischen Ketons; c Anregung der S-H Bindung gefolgt von einer homolytischen Spaltung.

Die gebildeten Thiyl-Radikale addieren an Olefine, wodurch zunächst ein Radikal am Kohlenstoff entsteht. Dieses Kohlenstoffradikal abstrahiert in der Folge ein Wasserstoffradikal von einer S-H-Bindung, wodurch wieder ein Thiyl-Radikal gebildet wird. Dieses kann dann erneut an ein Olefin addieren. Im Falle der Thiol-Addition an Acrylate, Vinyl- und Allylether, Styrol und Penten wurde der Wasserstoffübertrag vom Thiol auf das Kohlenstoffradikal als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgemacht. Die Geschwindigkeit dieser Übertragungsreaktion hängt von der Stabilisierung des Kohlenstoffradikals ab. Im Falle von Styrol und konjugierten Doppelbindungen verläuft dieser Reaktionsschritt relativ langsam.<sup>[176, 180, 181]</sup> Des Weiteren ist die Reaktivität der Doppelbindung abhängig vom Substitutionsgrad und sterischen Anspruch der Substituenten. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von 1-Hexen, 2-Hexen und 3-Hexen hat

gezeigt, dass einfach substituierte Doppelbindungen deutlich schneller reagieren als zweifach substituierte.<sup>[182]</sup>

Die Reaktion kann durch verschiedene Arten der Radikalkombination zum Abbruch kommen. Die Dimerisierung zweier Thiyl-Radikale resultiert in der Ausbildung von Disulfiden. Außerdem denkbar sind die Kombination eines Thiyl-Radikals mit einem Kohlenstoff-Radikal und die Kombination zweier Kohlenstoffradikale, siehe Abbildung 29.<sup>[176]</sup>

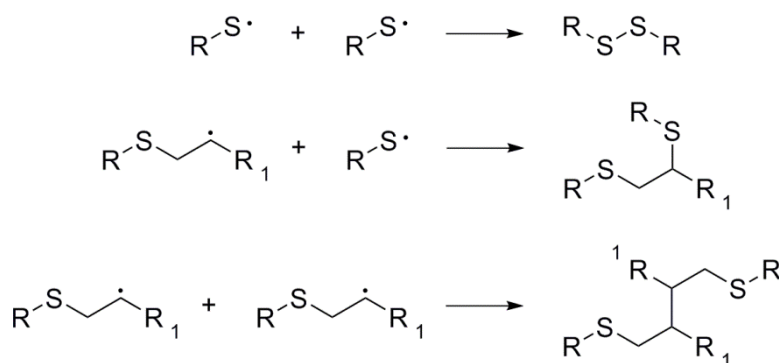


Abbildung 29: Terminierungsreaktionen der Thiol-En Kupplung.

### 2.2.2.2. Anwendung der Thiol-En-Kupplung in der Polymerchemie

In den letzten Jahren hat die Thiol-En Kupplung immer mehr an Bedeutung in der Polymerchemie gewonnen.<sup>[183]</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich hier um eine lichtinduzierte und metallfreie Methode handelt welche sich orthogonal zu vielen anderen Ligationsreaktionen verhält. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Reaktion bereits lange vor ihrer Bezeichnung als „Click-Reaktion“ in der Polymerchemie Anwendung fand:

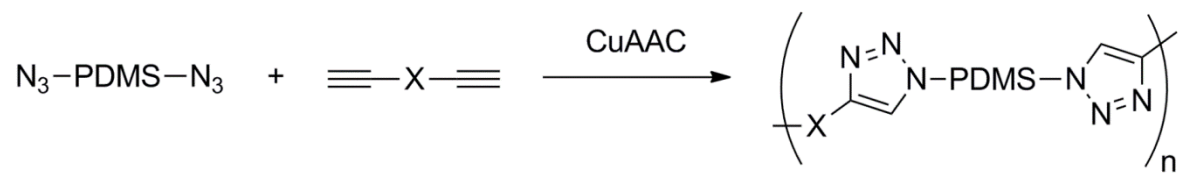
Erwähnenswert sind hier die Arbeiten von *Marvel et al.*, welche bereits in der Zeit zwischen 1948 und 1953 eine Reihe an Artikeln veröffentlichten, in welchen Diolefine und Dithiole in einer lichtinduzierten AA/BB Polyaddition zum Aufbau von Polythioethern genutzt wurden.<sup>[184-189]</sup> Anhand von AA/BB Systemen wurde unter anderem auch die Selbstinitiierung dieser Systeme untersucht.<sup>[190]</sup> Die erhaltenen Molekulargewichte waren allerdings nur moderat, was vermutlich auf eine Abweichung in der Stöchiometrie der funktionellen Gruppen hinweist. Durch Verwendung von AB Monomeren, wie

3-Vinylbenzylthiol, kann diese Problematik umgangen werden und es werden Polymere mit höheren Molmassen erhalten.<sup>[191-196]</sup> Neben der Synthese von linearen Polymeren können auch Polymerfunktionalisierungen erreicht werden. So ist es beispielsweise möglich vinyl-funktionelle Silikone direkt mit mercaptofunktionellen Molekülen zu koppeln.<sup>[197]</sup>

Sowohl die Thiol-En als auch die Thiol-In Reaktion sind zur Synthese von hyperverzweigten Polymeren geeignet.<sup>[198, 199]</sup> Derartige Strukturen sind vielversprechend für die Komplexierung von Metallen (durch die Thioethergruppe).

Beim Vergleich von Thiol-En und Thiol-In Reaktion stellt man fest, dass hochvernetzte Strukturen effektiver durch die Thiol-In Reaktion erzeugt werden können.<sup>[174]</sup> Interessanterweise zeigen diese Wasserstoff-Kohlenstoff-Schwefel-Netzwerke mit steigendem Schwefelgehalt einen zunehmenden Brechungsindex.<sup>[200]</sup> Eine weitere Erhöhung des Brechungsindex kann durch Anwesenheit polarisierbare Hauptgruppenelemente wie Silicium im Polymernetzwerk erreicht werden.<sup>[201, 202]</sup>

### 3 Synthese von PDMS-Blockcopolymeren



Wichtige Vorarbeiten zu diesem Kapitel wurden durch *Udo Schmidt* geleistet. Einige der gezeigten Ergebnisse sind in enger Zusammenarbeit mit *Matthias Grübel* (Betreuung der Masterarbeit) entstanden.

### 3.1. Motivation und Zielsetzung

Die Synthese von siloxanhaltigen Blockcopolymeren eröffnet die Möglichkeit, neue thermoplastische Silikone zu erhalten. Es wird untersucht, ob derartige Polymere durch Anwendung der CuAAC Reaktion zugänglich sind (Abbildung 30). Des Weiteren wird der Einfluss eines TBTA Liganden auf die Polymerisationsreaktion durch *in-situ* IR Spektroskopie untersucht.

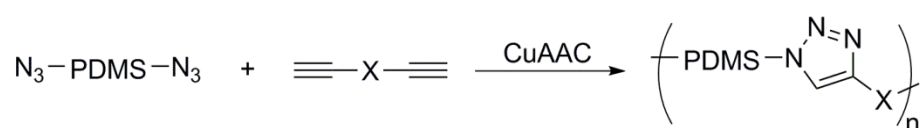


Abbildung 30: *Click* Polymerisation von Diazid funktionellen PDMS Fragmenten mit organischen Comonomeren.

Die hohe Toleranz der CuAAC Reaktion gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen erlaubt den Einbau verschiedener Funktionalitäten in das Polymerrückgrat. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses verschiedener Monomerstrukturen auf die Eigenschaften der resultierenden Polymere.

### 3.2. Synthesestrategien

Für die Anwendung der CuAAC Reaktion sind eine Azid Komponente und eine Alkin Komponente nötig. Das Anbringen der Azid-Funktionalität am PDMS Segment bietet hierbei mehrere Vorteile. Epoxid terminierte PDMS Bausteine sind kommerziell erhältlich und können durch den nucleophilen Angriff eines Azid Anions quantitativ, und bei Einhalten der richtigen Reaktionsbedingungen frei von Nebenreaktionen, geöffnet werden (Abbildung 31).<sup>[127, 203]</sup> Außerdem ermöglicht die Stickstoffelementaranalyse eine hochpräzise Bestimmung des Gewichtsanteils der Azid Funktionen im PDMS, unabhängig von der statistischen Längenverteilung des PDMS Segments. Dies ist möglich da sich der gesamte Stickstoff in den Endgruppen befindet. Des Weiteren sprechen auch Sicherheitsbedenken für die Azidfunktionalitäten an den Siloxan Bausteinen. Kleine organische Moleküle mit

mehr als einer Azidgruppe erreichen schnell ein hohes Verhältnis von Stickstoff- zu Kohlenstoffatomen wodurch ein explosiver Charakter entstehen kann.<sup>[106, 107]</sup>

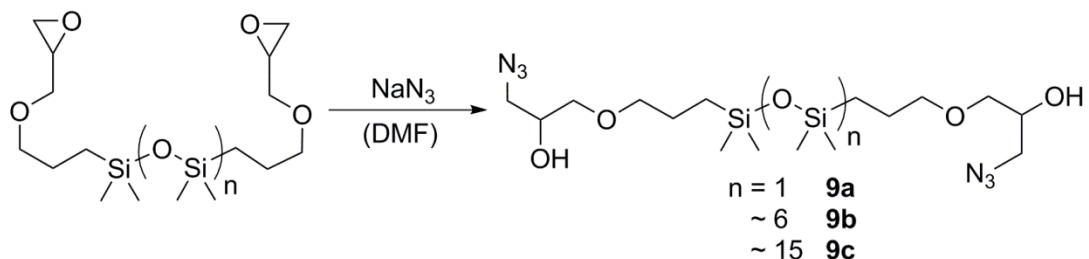


Abbildung 31: Epoxidöffnung zum Erhalt von Azido terminierten Siloxanen.

Die Synthese der organischen Comonomere kann über verschiedene Reaktionen erfolgen. Nebenreaktionen sind hierbei durchaus tolerierbar, da die ganze Bandbreite an Reinigungsmethoden der organischen Synthesechemie zur Verfügung steht. Ein Überblick der verwendeten Comonomere ist in Abbildung 32 gegeben. Das aliphatische Comonomer **10** kann nur schwache *Van-der-Waals* Kräfte ausbilden. Die aromatischen Dialkine **11**, **12** und **13** ermöglichen die Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen. Der Unterschied zwischen **11** und **12** liegt in der Geometrie. Während **11** abgewinkelt ist, sind **12** und **13** linear. Die Biphenyleinheit in Comonomer **13** weist ein größeres  $\pi$ -System auf als bei **11** und **12**, hierdurch sind stärkere  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen zu erwarten. Bei Copolymerisation der Monomere **14-16** mit den Siloxanen **9a-c** kann davon ausgegangen werden, dass sich zwischen den Polymerketten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

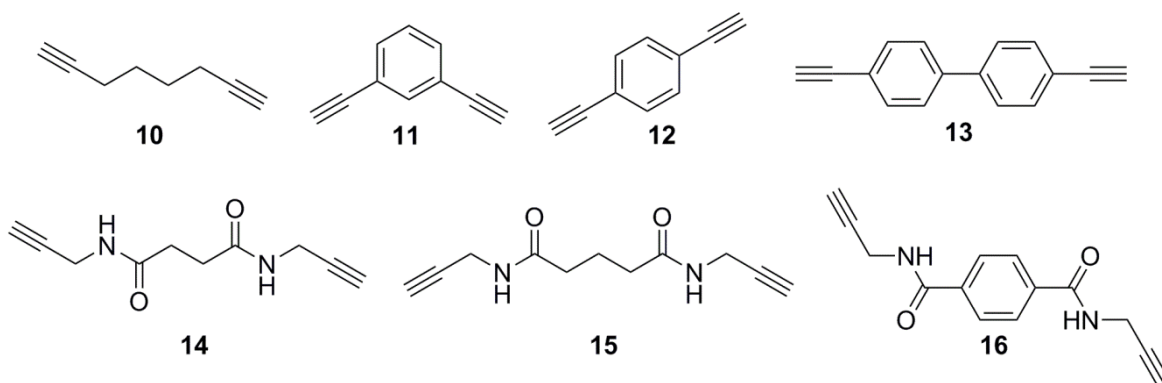


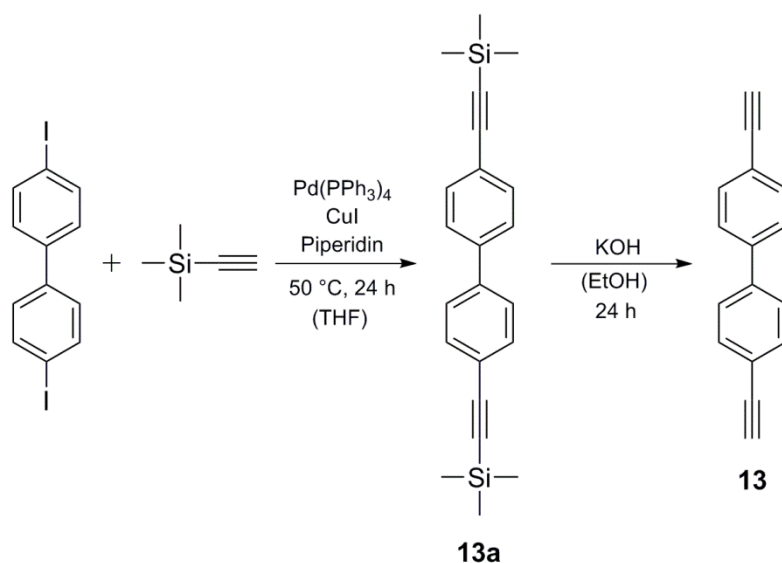
Abbildung 32: Organische Comonomere für die Synthese thermoplastischer Siloxane.

#### 3.3. Monomersynthese

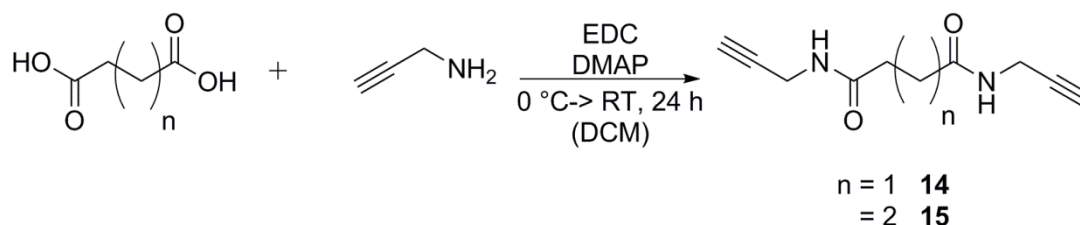
Die Öffnung des Epoxids am Epoxypropoxypropyl terminierten Siloxanen erfolgt durch den nucleophilen Angriff eines Azid Anions am Epoxid. Wie von *Halila et al.* beschrieben, ist es, aufgrund der Basizität von Natriumazid, nötig, den pH-Wert (durch Zugabe von Eisessig) zu kontrollieren, da bei zu hohen pH-Werten die telechele Struktur des Siloxans verloren geht.<sup>[144]</sup> Problematisch sind auch zu niedrige pH-Werte, da hier die Nucleophilie des Azid Anions nicht ausreicht, um das Epoxid quantitativ zu öffnen. Da die meisten pH Elektroden und Indikatorpapiere auf wässrige Systeme ausgelegt sind, führt die Methode der pH-Wert Kontrolle von *Halila et al.* häufig zu unvollständigen Epoxidöffnungen beziehungsweise zur Zersetzung der Siloxane. Folglich mussten die, für die reproduzierbaren Synthese von **9a-c** optimalen Verhältnisse von Natriumazid zu Eisessig, welche zur quantitativen Epoxidöffnungen bei Erhalt der telechelen Struktur nötig sind, bestimmt werden (Experimental Teil). Bei höhermolekulare Siloxanen (n ~60) war die vollständige Epoxidöffnung nicht möglich. Ähnliche Reaktionsbedingungen wie für **9a-c** führen lediglich zu einem Umsatz von 20%. Der Wechsel zu trockenem THF, einem guten Lösungsmittel für Siloxane, und der Einsatz von 15-Krone-5, zur Verbesserung der Azid Löslichkeit, erbrachte keine Verbesserung (Umsatz ~11%). Die Reaktionsführung in DMF, einem guten Lösungsmittel für alle Reaktanten, führt zu einem Umsatz von etwa 78%. Da für die Polymerisationsexperimente vollständige Kettenendfunktionalisierungen unabdingbar sind, erfolgte ein Verzicht auf die langkettigen Siloxane.

Bei den Comonomeren **10-12** ist aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit keine eigene Synthese erfolgt. Die Synthese von **13** erfolgt nach einem Literaturbekanntem Verfahren.<sup>[204]</sup> Im Anschluss an eine *Sonogashira* Kupplung<sup>[205]</sup> von Diphenyldiodid mit Trimethylsilylacetylen erfolgt eine Umsetzung des Kupplungsprodukts **13a** hin zu **13** (Abbildung 33).



Abbildung 33: Synthese von Comonomer **13**.

Die Synthese der amidfunktionellen Comonomere **14-16** erfolgte mittels einer der *Steglich*-Veresterung analogen Reaktion.<sup>[206]</sup> Die entsprechenden Dicarbonsäuren werden durch ein Carbodiimid aktiviert und mit Propargylamin umgesetzt (Abbildung 34). Die Monomere sind anschließend mittels Säulenchromatographie in sehr hoher Reinheit isolierbar.

Abbildung 34: Synthese der amidfunktionellen Comonomere *via* *Steglich*-Veresterung. Die Synthese von **16** erfolgt analog.

### 3.4. Polymerisations Ergebnisse

Die im Folgenden verwendete Benennung der erhaltenen Polymere erfolgt nach der Monomer Zusammensetzung. Polymer **9a/10** besteht folglich aus den Comonomeren **9a** und **10**. Die Polymerisationen der Dialkine **10-13** zusammen mit **9a-c** erfolgte in einer 1:1 Mischung von THF und Wasser. Das verwendete Katalysatorsystem setzt sich aus einer wässrigen Kupfersulfat Lösung (0.2 M) und einer frisch angesetzten wässrigen Lösung

Natriumascorbat (1.0 M) zusammen. Die Reaktionen werden immer durch Zugabe der Natriumascorbat Lösung gestartet. Bei Verwendung der Dialkine **14-16** fand DMSO anstelle von THF Anwendung. Dies stellte sich aufgrund der schlechteren Löslichkeit der amidhaltigen Monomere als notwendig heraus.

#### 3.4.1. Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit

Wie bereits erwähnt, kann eine Reaktionsbeschleunigung der CuAAC Reaktion durch Liganden wie TBTA (Abbildung 24) erreicht werden.<sup>[123]</sup> Da insbesondere Polyadditionen sehr hohe Umsätze benötigen, stellt sich die Frage, ob sich der Beschleunigungseffekt auch für die Copolymerisation von azidterminierten Silikonfragmenten und organischen Comonomeren anwenden lässt. Der vollständige Umsatz der Azidfunktionen kann leicht anhand ATR-IR Spektroskopie überprüft werden. Organische Azide zeigen bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande im IR Spektrum, welche durch eine Streckschwingung verursacht wird. Für die Siloxane **9a-c** ist diese Bande sehr stark ausgeprägt. Die Verwendung der *in-situ* IR ATR Methode erlaubt eine direkte Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings ist eine Sicherstellung des linearen Zusammenhangs zwischen Konzentration und Intensität der korrespondierenden Schwingungsbande notwendig. Die Messung einer Konzentrationsreihe der Azid-Endgruppen von **9b** in einem 1:1 Gemisch aus Wasser und THF gibt Aufschluss über den zur Verfügung stehenden Konzentrationsbereich (0 – 0.5 M, Abbildung 35). Der lineare Zusammenhang von Konzentration und Absorption erlaubt nach Normierung des Signals, eine direkte Aussage über den Umsatz der Reaktion.

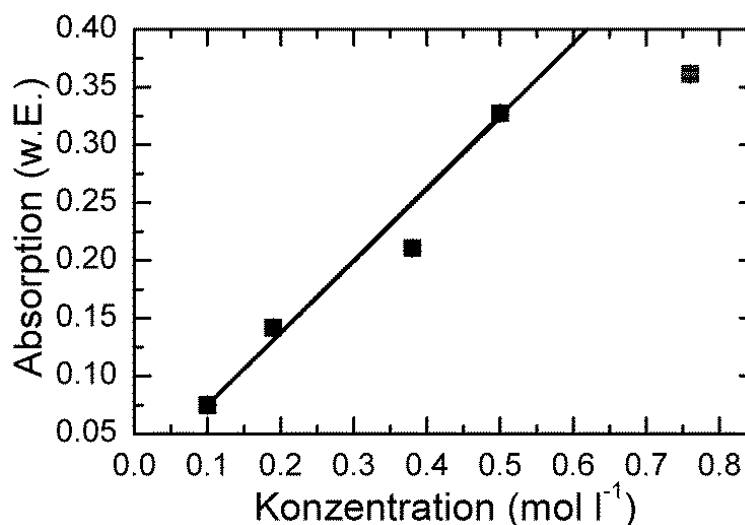


Abbildung 35: Linearität der Intensität der  $N_3$ -Absorptions Bande (bei  $2103\text{ cm}^{-1}$ ) gegen die Konzentration des organischen Azids (Endgruppen von **9b**). Die Messungen erfolgten in einem 1:1 Gemisch aus THF und Wasser. Der Datenpunkt bei einer Konzentration von 0,75 ist nicht in der linearen Regression (schwarze Linie) berücksichtigt, da dieser Punkt deutlich von der Geraden abweicht und die folgenden Experimente auch nicht in diesem Konzentrationsbereich durchgeführt wurden. Eine Abweichung von der Linearität der Absorption bei hohen Konzentration könnte auf eine Änderung der Solvatation der  $N_3$ -Gruppen zurückzuführen sein, welche sich aus der erhöhten Menge an gelöstem Silikon ergibt.

Der in dieser Arbeit untersuchte TBTA Ligand weist als zentrales Strukturfragment drei Triazol-Gruppen auf. Da sich diese Gruppen auch während der CuAAC Reaktion bilden, liegen Untersuchungen nahe, ob die Triazoleinheit selbst eine Reaktionsbeschleunigung und damit einen autokatalytischen Effekt verursacht. Zur Untersuchung dieses Effekts werden exemplarisch Polymerisationen von **9b** mit **11** untersucht. Mit Ausnahme der Temperatur entsprechen alle Polymerisationsbedingungen den später durchgeführten Experimenten. Die Konzentration von **9b** und **11** liegen zu Beginn bei 0,25 M. Als Katalysatorsystem kommt  $\text{CuSO}_4$  (2 Mol%, Zugabe als 0,3 M wässrige Lösung) und Natriumascorbat (10 Mol%, Zugabe als 1,0 M frisch angesetzte wässrige Lösung) zum Einsatz. Das Durchführen der Experimente bei  $35^\circ\text{C}$  erlaubt kontrollierte Bedingungen, unabhängig von Schwankungen der Raumtemperatur.

Nach dem Mischen aller Komponenten, mit Ausnahme der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, wird das System für 30 Minuten bei Reaktionstemperatur equilibriert. Nachdem die IR Bande bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  über einige Minuten einen konstanten Wert zeigt, erfolgt die Initiierung der Polymerisationsreaktionen durch Zugabe der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Abbildung 36). Die IR-Bande nimmt bis zu einem Umsatz von etwa 75% linear ab, bevor die Reaktion sich verlangsamt. Gründe für die Abnahme der Reaktionsrate liegen vermutlich in der

geringeren Konzentration der Edukte gegen Ende der Reaktion. Da durch erneute Zugabe von Natriumascorbat Lösung keine erneute Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, kann eine Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) zu diesem Zeitpunkt vernachlässigt werden. Die Zugabe von TBTA (äquimolar zum eingesetzten  $\text{CuSO}_4$ ) nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten (Umsatz von etwa 25%) resultiert in einem sprunghaften Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl sich zu diesem Zeitpunkt bereits Triazolstrukturen aus den Edukten gebildet haben. Dieses Ergebnis erlaubt die Folgerung, dass die Struktur des Liganden und nicht die Triazolstruktureinheit (welche zu diesem Zeitpunkt bereits im Überschuss gebildet wurde) entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Cyclovoltametrie Messungen zeigen, dass sich Kupfer(I) in Gegenwart von TBTA deutlich schwerer zu Kupfer(II) oxidieren lässt.<sup>[122]</sup> Diese Stabilisierung könnte folglich eine Erhöhung der Konzentration der katalytisch aktiven Spezies zur Folge haben.

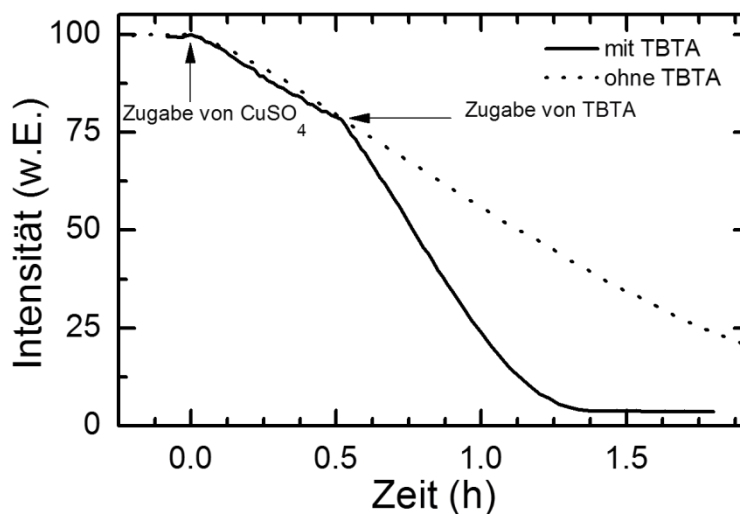


Abbildung 36: Vergleich der Abnahme der Intensität der Azid IR Banden bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  mit und ohne TBTA. TBTA wurde nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten äquimolar zu  $\text{CuSO}_4$  eingesetzt. Bei der untersuchten Reaktion handelt es sich um die Polymerisation von **9b** mit **11**.

Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von mehr Natriumascorbat jedoch nicht weiter erhöht, könnten zusätzlich zur Stabilisierung von Kupfer(I) auch chelatisierende Effekte eine Rolle spielen. Um diese Hypothese zu evaluieren, wurde die Reaktion mehrmals, mit verschiedenen Verhältnissen  $\text{CuSO}_4/\text{TBTA}$  durchgeführt (Abbildung 37). Es zeigt sich, dass bereits ein Quotient Ligand/Metall von 0.5 ausreicht, um den gleichen beschleunigenden Effekt zu erzielen. Ebenfalls in Übereinstimmung mit

den Ergebnissen von *Udo Schmidt et al.*,<sup>[207]</sup> zeigt ein höherer Quotient von 2.0 eine schnellere Reaktion als die ohne TBTA. Allerdings verläuft die Reaktion bei dem Ligand/Metall Verhältnis von 2.0 langsamer ab als bei einem Verhältnis von 1.0 und 0.5. Interessant ist die Beobachtung, dass bereits geringe Mengen TBTA (Verhältnisse von 0.25 und 0.125) eine stärkere Reaktionsbeschleunigung als relativ große Mengen (ein Quotient von 2.0) verursachen. Aus dieser Beobachtung kann gefolgert werden, dass die Reaktionsbeschleunigung nicht alleine mit der Erhöhung der Oxidationsstabilität von Kupfer(I) durch den TBTA Liganden erklärbar ist. Der Argumentation von *Schmidt* folgend, geht die relativ niedrige Reaktionsrate bei Ligandenüberschuss vermutlich auf einen maskierenden Effekt zurück.<sup>[207]</sup> Freie Koordinationsstellen am Kupfer(I) stehen so nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung. Für die unerwartet hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei sehr geringen Mengen an Ligand stehen zwei Möglichkeiten der Argumentation zur Verfügung. Denkbar ist, dass TBTA die Bildung von Kupfer(I)-Acetylid Clustern verhindert und dadurch die Konzentration der aktiven Spezies erhöht. Eine alternative Argumentation stellt die Bildung von zweikernigen Kupferkomplexen dar. Hierdurch könnten aufgrund der Anordnung der Kupferzentren kooperative Effekte entstehen wodurch sich die Reaktionsrate deutlich erhöht. Eine derartige Struktur wurde von *Fokin et al.* vorgeschlagen (Abbildung 25).<sup>[111]</sup>

Auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch TBTA deutlich beschleunigt werden kann, verläuft die Reaktion ohne TBTA ebenfalls vollständig ab. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden ist hier selbst beim isolierten Polymer keine Azid Streckschwingungsbande im IR Spektrum zu finden. Folglich wird davon ausgegangen, dass keine signifikanten Unterschiede bezüglich Molmasse oder Dispersität ( $\bar{M}$ ) im Vergleich zu den Polymerisationen ohne Ligand bestehen. Die im Folgenden diskutierten Polymerisationsergebnisse wurden alle ohne TBTA, aber mit Reaktionszeiten von 48 Stunden durchgeführt.

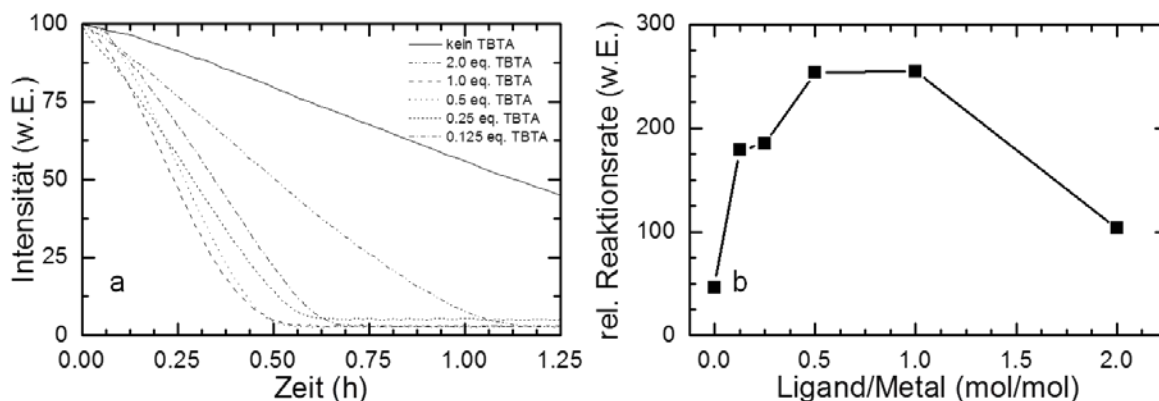


Abbildung 37: Vergleich der Abnahme der Intensität der Azid IR Banden bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  mit variierenden Verhältnissen TBTA zu  $\text{CuSO}_4$ . TBTA war von Beginn an in der Reaktionsmischung. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  Lösungen gestartet. a zeigt die Abnahme der IR Schwingungsbande; b zeigt die erste Ableitung der Steigungen (a) und entspricht den relativen Reaktionsraten. Bei der untersuchten Reaktion handelt es sich um die Polymerisation von **9b** mit **11**.

### 3.4.2. Molmassen und Molmassenverteilungen

Das vollständige verschwinden der Azid-Streckschwingungsbande im IR Spektrum lässt sich nicht nur *in-situ* verfolgen, sondern ist auch am isolierten Polymer zu erkennen (Abbildung 38). Dieser Hinweis auf vollständigen Umsatz bestätigt sich bei Betrachtung der erhaltenen Molmassen (Tabelle 3). Der Mittelwert der gefundenen Polymerisationsgrade ist mit über 30 verknüpften Monomeren auf einem für Polyadditionen akzeptablen Niveau. Außerdem typisch für diese Art der Polymerisation sind die Dispersitäten, welche um den Wert 1.9 streuen. Eine mathematisch ideale *Schulz-Flory* Verteilung weist eine Dispersität von 2.0 auf.<sup>[55]</sup>

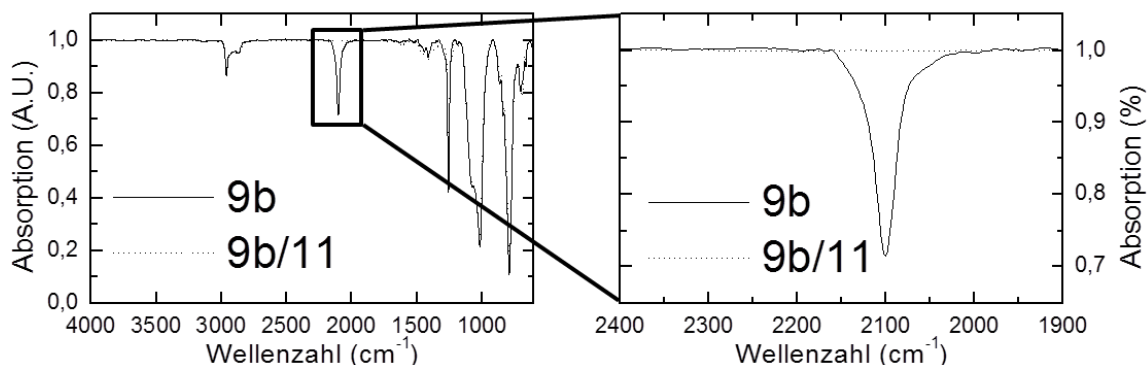


Abbildung 38: ATR-IR Spektrum von **9b** und dem Polymer **9b/11** zeigt das Verschwinden der Azid Streckschwingung bei  $2103\text{ cm}^{-1}$ .

Aus der *Carother's* Gleichung 9 gehen zwei Grenzfälle hervor: eine perfekte Stöchiometrie der funktionellen Gruppen ( $r = 1$ ) oder vollständiger Umsatz ( $p = 1$ ). Für den maximalen Polymerisationsgrad (124 verknüpfte Monomere), errechnet sich ein Umsatz  $p$  von über 99% oder, bei Annahme eines vollständigen Umsatzes, ein stöchiometrisches Verhältnis  $r$  von etwa 0.98. Für den Mittelwert der Polymerisationsgrade (30.7) errechnen sich Umsätze von 97% beziehungsweise  $r$ -Werte von 0.94. Unter realen Bedingungen erreicht der Umsatz nie exakt 100% und das stöchiometrische Verhältnis weicht von 1.0 ab. Die Ergebnisse bestätigen die Strategie, die Azid Funktionalitäten als PDMS Endgruppen zu verwenden, welche sich mittels Elementaranalyse unabhängig von der statistischen Längenverteilung der Siloxanfragmente bestimmen lassen. Außerdem zeigen die hohen Umsätze die gute Kompatibilität der CuAAC Reaktion mit Siloxanen.

Die Robustheit der CuAAC Reaktion ermöglicht es außerdem, eine ganze Reihe verschiedener Monomere einzubauen, welche entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der entstandenen Polymere haben.

Tabelle 3: Überblick über die Polymerisationsergebnisse.

Polymer	$M_w$ Kg mol <sup>-1</sup> <sup>(a)</sup>	$P_n$ (ber.) <sup>(b)</sup>	$\bar{D}$ <sup>(c)</sup>
<b>9a/10</b>	10.5	38	1.75
<b>9b/10</b>	12.0	24	1.56
<b>9c/10</b>	5.5	6	2.10
<b>9a/11</b>	14.4	50	1.72
<b>9b/11</b>	27.2	58	2.40
<b>9c/11</b>	43.5	52	1.99
<b>9a/12</b>	39.9	124	1.82
<b>9b/12</b>	20.0	40	1.99
<b>9c/12</b>	35.6	44	1.63
<b>9a/13</b>	3.9	12	1.58
<b>9b/13</b>	24.7	48	1.97
<b>9c/13</b>	14.8	18	2.11
<b>9a/14</b>	1.5	5	1.58
<b>9b/14</b>	15.7	32	2.71
<b>9c/14</b>	8.7	10	1.33
<b>9a/15</b>	2.4	8	1.52
<b>9b/15</b>	17.3	33	2.84
<b>9c/15</b>	9.1	10	2.02
<b>9a/16</b>	4.7	7	2.29
<b>9b/16</b>	12.8	12	1.87
<b>9c/16</b>	11.3	13	1.43

<sup>(a)</sup> Molmasse, bestimmt durch GPC Messungen, <sup>(b)</sup> Polymerisationsgrad, berechnet aus  $M_w$ ,  
<sup>(c)</sup> Dispersität, bestimmt durch GPC Messungen

### 3.5. Thermische Eigenschaften der erhaltenen Polymere

Wie bereits oben diskutiert, resultieren die unterschiedlichen organischen Comonomere in einer Variation der intermolekularen Wechselwirkungen. Wie sich dies auf die Eigenschaften der resultierenden Polymere auswirkt, kann durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht werden (Tabelle 4). Vor der Durchführung von DSC Messungen wurden alle Proben mindestens für 72 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Wie zu erwarten, sind die Eigenschaften der Polymere stark von den Monomeren abhängig, aus welchen sie sich zusammensetzen.



Tabelle 4: Ergebnisse der DSC- und TGA-Messungen.

Polymer	Schmelztemperatur <sup>(a)</sup>	Glasübergangstemperatur <sup>(a)</sup>	Zersetzungstemperatur <sup>(b)</sup>
<b>9a/10</b>	--	-11.86	220
<b>9b/10</b>	--	-112.56	377
<b>9c/10</b>	--	-110.49	360
<b>9a/11</b>	--	27.68	371
<b>9b/11</b>	56.65	-97.99	376
<b>9c/11</b>	--	-112.48	384
<b>9a/12</b>	144.37	--	362
<b>9b/12</b>	59.37	--	377
<b>9c/12</b>	--	-106.01	375
<b>9a/13</b>	--	--	369
<b>9b/13</b>	132.51	-95.31	383
<b>9c/13</b>	66.58	-109.07	378
<b>9a/14</b>	81.41	-63.97	340
<b>9b/14</b>	73.05	-24.63, -99.07	340
<b>9c/14</b>	--	-26.73	332
<b>9a/15</b>	92.13	-33.18	348
<b>9b/15</b>	65.54	-38.54	344
<b>9c/15</b>	--	-26.50	363
<b>9a/16</b>	104.50	-69.38	360
<b>9b/16</b>	92.43	-73.15	331
<b>9c/16</b>	--	-30.96	369

<sup>(a)</sup> Schmelztemperaturen und Glasübergangstemperaturen durch DSC Messungen bei einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> bestimmt; <sup>(b)</sup> Zersetzungstemperaturen entsprechen den Onset Temperaturen der TGA Messungen bei einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

Das Dialkin **10** erlaubt, abgesehen von *Van-der-Waals* Kräften, keine Möglichkeit der Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten. Gerade deshalb ist es dazu geeignet, den Einfluss des organischen Linkers (Triazoleinheit und freie Hydroxygruppe) auf die Polymereigenschaften zu untersuchen. Besonders die Eigenschaft der Triazoleinheit bei Wasserstoffbrückenbindungen sowohl als Donor,<sup>[208]</sup> als auch als Akzeptor auftreten zu können (Abbildung 39), soll anhand Polymer **9a/10** betrachtet werden.<sup>[207]</sup> Alle Polymere die Comonomer **10** umfassen, sind bei Raumtemperatur hochviskose Flüssigkeiten. Auch in den DSC-Messungen zeigen sie keinen Schmelzübergang, welcher auf das Ausbilden einer kristallinen Phase hindeutet. Folglich besitzen mögliche Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Triazoleinheiten beziehungsweise zwischen Hydroxygruppen und Triazoleinheiten keine wesentliche Rolle auf das Verhalten der Polymere bei Raumtemperatur.

Die bei Polymer **9a/10** beobachtete Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) ist mit  $-12\text{ °C}$  etwa  $100\text{ °C}$  höher als für Silikone üblich. Bei den Polymeren mit längeren Siloxan Segmenten **9b/10** und **9c/10** sind  $T_g$  um  $-110\text{ °C}$  zu finden. Das kurze Disiloxan **9a** reicht folglich nicht aus, um den Polymeren **9a/10-16** charakteristische Polysiloxaneigenschaften zu verleihen. Dies wird auch anhand thermogravimetrischer Messungen deutlich. Bereits bei  $220\text{ °C}$  zeigt **9a/10** eine Zersetzung. Dies ist eine deutlich geringere Zersetzungstemperatur als für die Polymere **9b/10** und **9c/10** beobachtet.

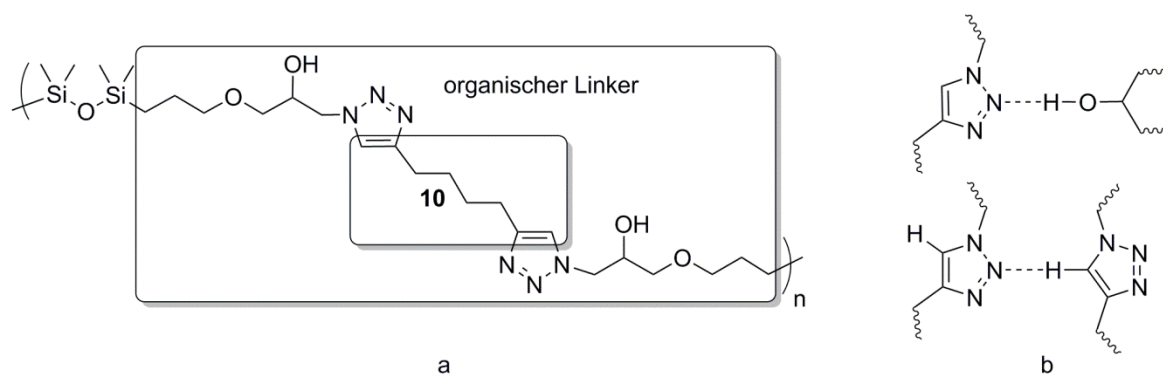


Abbildung 39: a) Wiederholungseinheit von Polymer **9a/10** wird durch den organischen Linker dominiert. b) Denkbare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Triazolgruppen und aziden Protonen der Hydroxyfunktionalität oder der CH-Einheit der Triazole.

Durch Einsatz von Comonomer **11** wird eine rigide aromatische Struktur in das Polymerrückgrat eingebracht. Im Gegensatz zu **9a/10** ist **9a/11** ein sprödes und nicht klebriges Material mit einer  $T_g$  von  $28\text{ °C}$ . Die Erhöhung der Glasübergangstemperatur um etwa  $40\text{ °C}$  kann direkt auf die wenig flexiblen Arylfragmente zurückgeführt werden. Dennoch ist für Polymer **9a/11** kein Schmelzübergang zu finden. Der Einsatz des längeren PDMS-Segments **9b** führt schließlich zu einem elastischen Material, welches ein deutliches endothermes Signal bei  $57\text{ °C}$  im DSC-Thermogramm aufweist. Das elastische Verhalten ist vermutlich ein Resultat der höheren Flexibilität des Siloxans **9b**. Darüber hinaus erlaubt die erhöhte Kettenbeweglichkeit eine bessere Anordnung der aromatischen Einheiten, wodurch sich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden können und eine Kristallisation auftritt. Eine weitere Verlängerung des Siloxansegments resultiert in einem leicht klebrigen Polymer **9c/11**. Prüfkörper aus diesem Material stellten sich als nicht formbeständig heraus. In Übereinstimmung mit dem makroskopischen Verhalten, ist für **9c/11** kein

Schmelzsignal in den DSC Messungen zu erkennen. Lediglich die  $T_g$  bei, für PDMS typischen,  $-112\text{ }^\circ\text{C}$  verbleibt.

Die Änderung der Geometrie des Comonomers vom gebogenen **11** (m-Diethinylbenzol) hin zum linearen **12** (p-Diethinylbenzol), verursacht eine Änderung der resultierenden thermischen Eigenschaften des Polymers. **9a/12** wie auch **9a/11** sind spröde Materialien, allerdings ist bei **9a/12** bei  $144\text{ }^\circ\text{C}$  ein Schmelzsignal in der DSC Kurve zu beobachten. Da kein  $T_g$  zu beobachten ist, kann dies als ein Hinweis gesehen werden, dass ein Material mit höherer Kristallinität als **9a/11** vorliegt. Dieses unterschiedliche Verhalten bezüglich der Kristallisation zeigt, dass die Geometrie des organischen Comonomers einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften haben kann. Dennoch zeigen die Copolymere **9b/11** und **9b/12** ein sehr ähnliches elastisches Verhalten. Auch die Schmelzsignale sind mit  $57\text{ }^\circ\text{C}$  und  $59\text{ }^\circ\text{C}$  nur geringfügig unterschiedlich und geben einen Hinweis darauf, dass aufgrund der Flexibilität von **9b** eine bessere Anordnung der kristallisierbaren Gruppen möglich sein könnte, als dies bei den entsprechenden Polymeren mit **9a** als Siloxanfragment der Fall ist. Bei dem Material **9c/12** reichen die  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen der aromatischen Elemente ebenfalls nicht aus, um ein formbeständiges Material zu erhalten. Zur Erreichung eines formbeständigen Materials unter Verwendung von **9c** sind scheinbar stärkere Kräfte zwischen den Polymerketten nötig. Eine Möglichkeit hierfür ist die Vergrößerung des aromatischen Systems durch Einsatz des Comonomers **13** mit einer Biphenyleinheit.

Ähnlich wie die Polymere **9a/11** und **9a/12** erscheint auch **9a/13** als sehr sprödes Material. Ein klar ausgeprägtes Schmelzsignal kann in der DSC Kurve nicht erkannt werden. Bei den Polymeren mit längeren Siloxan Ketten, **9b/13** und **9c/13**, sind Schmelzsignale bei  $133\text{ }^\circ\text{C}$  beziehungsweise bei  $67\text{ }^\circ\text{C}$  zu erkennen. Obwohl **9b/13** und **9c/13** weniger brüchig sind als **9a/13** konnte für keines dieser Polymere ein elastisches Verhalten beobachtet werden.

Die Amidhaltigen Polymere, welche durch Verwendung der Monomeren **14** und **15** erhalten werden, sind nicht in der Lage  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen zu benachbarten Polymerketten auszubilden. Es kann jedoch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erwartet werden. Diese Wechselwirkungen haben klar ausgeprägte Signale in den entsprechenden DSC Kurven zur Folge. Durch die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen wird die Annahme, dass Wasserstoffbrückenbindungen

ausgebildet werden, weiter unterstützt (Abbildung 40). Das NH Signal der Amidfunktion verschiebt sich von 8.1 ppm bei 20 °C auf 6.9 ppm bei 100 °C. Diese ausgeprägte Hochfeldverschiebung geht auf das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zurück, welche bei Raumtemperatur deutlich ausgeprägt sind. Die Temperaturunabhängigkeit des Signals, welches zur CH-Einheit des Triazols gehört (bei etwa 7.5 ppm), bestätigt, dass die Triazoleinheiten nicht als Donor an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

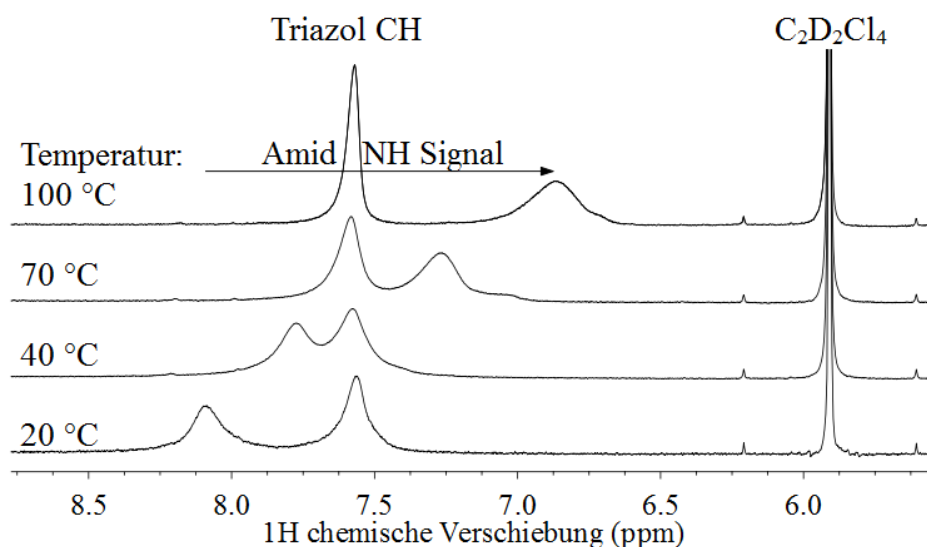


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem Protonen-NMR von Polymer **9b/15** bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind in Tetrachlorethan als Lösungsmittel aufgenommen. Tetrachlorethan dient als interne Referenz zur Kalibrierung der Spektren auf Tetramethylsilan als externen Standard.

Der Vergleich der Schmelzpunkte der Polymere **9a/14** und **9a/15** zeigt eine um etwa 11 °C höhere Schmelztemperatur für Polymer **9a/15**. Der geringe Siloxangehalt dieser Polymere hat eine hohe Steifigkeit zur Folge. Durch die zusätzliche Methylen-Einheit in **15** (verglichen mit **14**), könnte hier eine erhöhte Flexibilität und damit eine verbesserte Fähigkeit zur Kristallisation einhergehen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für das Kristallisationsverhalten der Polymere **9a/11** und **9b/11** oben beschrieben. Der Einsatz von **9b** erhöht die Flexibilität der gesamten Polymerkette derart, dass der Einfluss der zusätzlichen Methylen Einheit, in Bezug auf die gesamte Flexibilität, nicht weiter ins Gewicht fällt. Der gemessene Schmelzpunkt liegt für **9b/14** (73 °C) sogar deutlich über dem von **9b/15** (66 °C). Erklärt werden kann diese Beobachtung durch die Anordnung der Amid-Gruppen in der Polymerkette (Abbildung 41). Hierdurch kann ein ähnlicher Effekt, wie der von *Sijbesma* beschriebene *gerade-ungerade* (engl. *odd-even*) Effekt auftreten.<sup>[209]</sup>

Die Annahme einer bevorzugten *all-trans* Konformation ergibt für lineare Diamide mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen eine antiperiplanare Anordnung. Bei ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome ergibt sich für die Amid-Funktionen eine synperiplanare Anordnung. Eine antiperiplanare Ausrichtung der Amide erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ähnlich wie bei Polyamid 6,6.<sup>[210]</sup> Bei Comonomer **15** ist eine analoge Anordnung der Wasserstoffbrücken Akzeptoren und Donoren in einer *all-trans* Konformation nicht möglich. Auf Grundlage von quantenmechanischen Rechnungen kann die *all-trans* Konformation als die thermodynamisch stabilste Konformation linearer Alkane angenommen werden. Experimente und Berechnungen anhand von *N,N'*-Dipropylglutarsäurediamid (welches ein niedermolekulares Analogon zu den Polymeren **9a-c/15** ist) zeigen, dass durch Rotation der Methylen-Einheiten in eine energetisch ungünstige *gauche* Konformation beide Amid-Gruppen an Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen können.<sup>[211]</sup> Auch wenn die Schmelzpunkte der Polymere **9b/14** und **9b/15** im Vergleich zu den durch  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen Verknüpften **9b/11** und **9b/12** deutlich erhöht sind, zeigen die Polymere mit den längeren Siloxan-Fragmenten, **9c/14** und **9c/15**, kein endothermes Signal in ihren Schmelzkurven. Ähnlich wie bei **9c/11** und **9c/12** sind Prüfkörper aus diesem Material nicht formstabil.

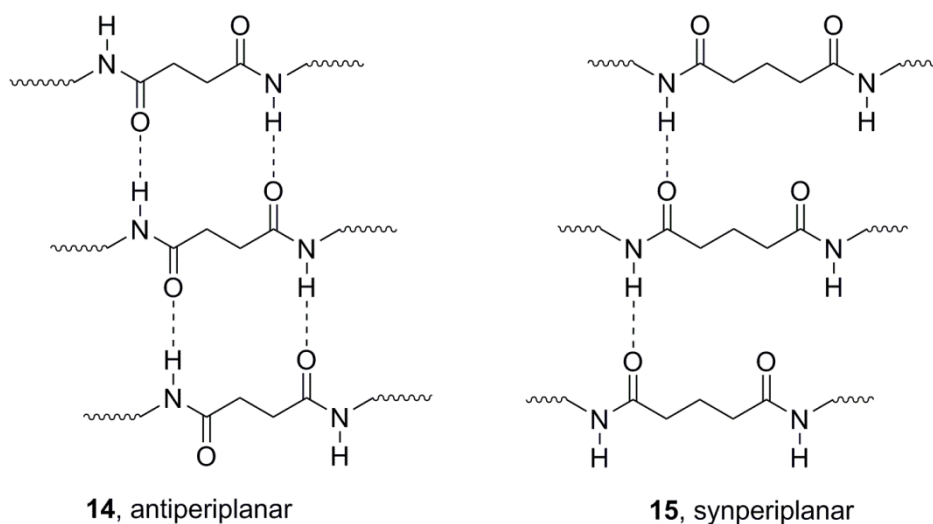


Abbildung 41: Comonomere **14** und **15** in *all-trans* Konformation. Die Amide bei **14** sind antiperiplanar angeordnet, bei **15** ist die Anordnung synperiplanar.

Der Einsatz des unflexiblen und amidfunktionellen Monomers **16** zusammen mit den Siloxan-Fragmenten **9a** und **9b** resultiert in einer Erhöhung der Schmelztemperatur auf

105 °C für **9a/16** und 92 °C für **9b/16**. Während **9a/16** sich sehr spröde verhält, ist Polymer **9b/16** zwar sehr hart, zeigt aber dennoch elastisches Verhalten. Bei dem Polymer mit langem PDMS Segment **9c/16** steigt der Einfluss der flexiblen Siloxanketten und es wird ein gummiartiges Material erhalten. Auch die Kombination aus  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen resultieren nicht in der Ausbildung eines ausgeprägten Schmelzsignals in der DSC Kurve.

### 3.6. Mechanische Eigenschaften der erhaltenen Polymere

Abgesehen von den thermischen Eigenschaften lassen sich auch die mechanischen Eigenschaften durch die Wahl der Comonomere beeinflussen. Die erhaltenen Polymere sind, wie oben bereits beschrieben, entweder spröde und fest, elastisch und gummiartig oder auch viskose Öle beziehungsweise nicht formbeständige, klebrige Substanzen. Zur Untersuchung des Einflusses der intermolekularen  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen auf die Materialeigenschaften wurden Prüfkörper aus den Polymeren **9b/11**, **9b/12** und **9b/13** angefertigt. Zug-Dehnungsmessungen zeigen für **9b/13** eine für spröde Materialien typische Kurve (Abbildung 42 a). Die beobachtete Bruchdehnung liegt bei 2.5% und die Kraft bei 3 MPa. Die weniger stark ausgeprägten  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen in Polymer **9b/12** wirken sich deutlich auf die Zug-Dehnungskurve aus. Zwar ist die Kraft bei Bruch mit 1.9 MPa deutlich niedriger als für **9b/13**, allerdings ist ein deutlicher Anstieg der maximalen Dehnung auf etwa 425% zu beobachten. Zwischen **9b/11** und **9b/12** lässt sich kein signifikanter Unterschied feststellen. Die gefundene maximale Dehnung ist vergleichbar mit der von *Yilgör et al.* beschriebenen siloxanhaltigen Copolymeren. Dies sind typische Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers.<sup>[212]</sup> Der Vergleich der mechanischen Eigenschaften von **9b/12** und **9b/13** deckt sich mit den korrespondierenden thermischen Eigenschaften. Durch das größere  $\pi$ -System von **13** bestimmen die harten, kristallinen Domänen die mechanischen und thermischen Eigenschaften und das Material ist sehr spröde. Im Fall der Polymere mit **11** und **12** sind die  $\pi$ -Systeme deutlich kleiner, so dass die Siloxansegmente wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften gewinnen. Hierdurch werden letztendlich die elastischen Eigenschaften hervorgerufen.

Das elastomere Verhalten zeigt sich besonders deutlich in zyklischen Zug-Dehnungs Versuchen (Abbildung 42 b). Nach Dehnung auf 50% der Ausgangslänge zieht sich das Material, nach Entfernen der äußeren Kraft, innerhalb einer Minute wieder nahezu vollständig zusammen. Nach dem ersten Zyklus verbleibt eine kleine Dehnung von etwa 5%. Der Zuwachs der verbleibenden Dehnung wird mit jedem Zyklus geringer, so dass sie nach fünf Zyklen 12-15% beträgt. Dies zeigt, dass die  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen den mechanischen Belastungen standhalten. Das Material kann folglich als thermoplastisches Elastomer bezeichnet werden.

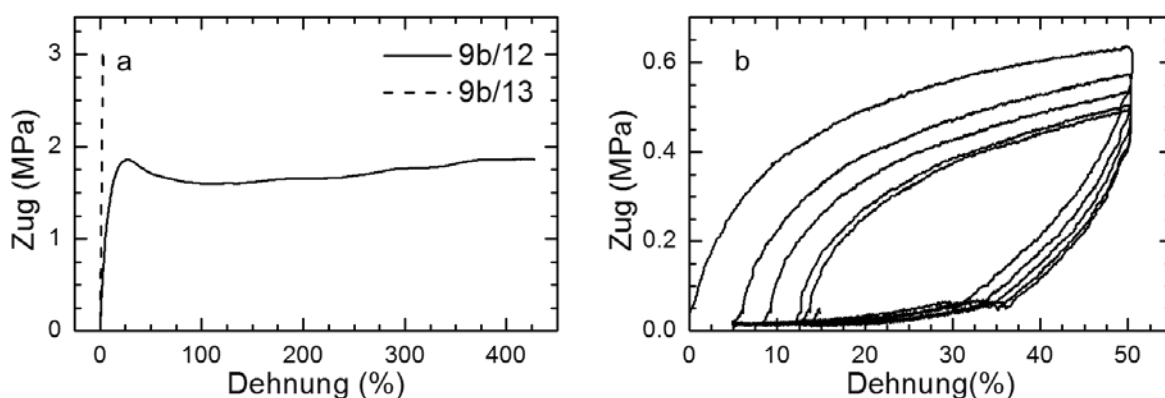


Abbildung 42: a Zug-Dehnungskurven für **9b/12** und **9b/13**; b Zyklisches Zug-Dehnungs-Experiment mit Polymer **9b/12**. Prüfkörper wird auf 50% gedehnt, bevor die äußere Kraft entfernt wird und innerhalb einer Minute sich die ursprüngliche Form wieder ausbilden kann.

### 3.7. Resümee

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die CuAAC Reaktion sehr gut dazu geeignet ist, um durch Polyaddition siloxanhaltige Makromoleküle aufzubauen. Die erhaltenen maximalen Molmassen von  $43.5 \text{ kg mol}^{-1}$  und Polymerisationsgrade von bis zu 124 verknüpften Monomeren zeigen, dass die angewendete Strategie funktioniert.

Bei Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen ist es möglich, Epoxid terminierte Siloxane unterschiedlicher Kettenlängen quantitativ und ohne Verlust des telechelen Charakters in die benötigten Azid terminierten PDMS Bausteine zu überführen. Zusätzlich zu drei kommerziell erhältlichen Dialkinen erfolgte die Polymerisation auch mit vier

synthetisierten Comonomeren. Die hohe Toleranz der CuAAC Reaktion erlaubt es, die Polymerisation nicht nur mit aliphatischen und aromatischen sondern auch mit amidfunktionellen Dialkinen durchzuführen.

Die Polymerisationsreaktion kann, anhand der intensiven Streckschwingungsbande organischer Azide sehr gut mittels *in-situ* IR Spektroskopie verfolgt werden. Die Reaktionsbeschleunigung durch Liganden wie TBTA lässt sich auf die Polymerisation anwenden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der beschleunigende Effekt nicht alleine mit der Stabilisierung von Kupfer(I) zu erklären ist. Auch die Struktur des Liganden, und nicht nur die Triazol-Einheiten, haben entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsbeschleunigung. Die Beobachtung, dass bereits sehr geringe Mengen des Liganden einen starken beschleunigenden Effekt hervorrufen kann auf zwei unterschiedliche Ursachen zurückgehen. Einerseits sind die Liganden sehr effektiv darin, inaktive Kupfer(I)-Acetylid Cluster aufzulösen, beziehungsweise deren Bildung zu verhindern, andererseits steht eine alternative Erklärung, welche sich kongruent zum Mechanismus der Reaktion verhält, zur Verfügung. Sie geht davon aus, dass ein Ligand mehrere Kupferzentren gleichzeitig koordinieren kann. Hierdurch könnten kooperative Effekte zwischen den Metallzentren entstehen, wodurch eine Reaktionsbeschleunigung hervorgerufen würde.

Die Analyse der thermischen Eigenschaften zeigt, dass eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen Materialeigenschaften und Monomerzusammensetzung besteht. Das organische Fragment, welches zum Anbinden der Azidfunktionalitäten an die PDMS-Segmente benötigt wird, zeigt kaum Einfluss auf die Materialeigenschaften. Interessanterweise wird die Kristallisation nicht nur von der Größe eingebrachter  $\pi$ -Systeme beeinflusst sondern auch durch deren Geometrie. Auch die Flexibilität der Polymerkette hat einen deutlichen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften. Bei den aliphatischen Diamiden wird die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen scheinbar durch die Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome beeinflusst.

Das mechanische Profil kann über einen weiten Bereich, von spröde über elastisch hin zu hochviskosen Verhalten angesteuert werden. Durch Zug-Dehnungs-Experimente ist gezeigt worden, dass sich Dehnungen von bis zu über 425% erzielen lassen. Da diese Dehnung reversibel ist, sind alle Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers vorhanden.



## **4 Supramolekulare Wechselwirkungen in Polydimethylsiloxanen**

### 4.1. Motivation und Zielsetzung

Supramolekulare Polymere sind eine von der gegenwärtigen Polymerchemie intensiv untersuchte Materialklasse. Dies ist nachvollziehbar, wenn die faszinierenden Eigenschaften dieser Materialien betrachtet werden.<sup>[213-217]</sup> Sie können beispielsweise auf vielfältige Arten der äußeren Stimulation reagieren und sich so ihrer Umwelt anpassen.<sup>[213-217]</sup> Für einige Beispiele siehe Abschnitt 2.1.2. Um derartige Materialien gezielt entwickeln zu können, ist ein genaues Verständnis der supramolekularen Bindungsereignisse notwendig.

Für die Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven stellt PDMS eine sehr interessante Umgebung dar. Die hohe Kettenflexibilität verleiht den Bindungsmotiven die notwendige Mobilität, um sich räumlich auszurichten und Wechselwirkungen auszubilden.<sup>[8]</sup> Die schwachen Kräfte zwischen den PDMS-Ketten ermöglichen es, dass sich die supramolekularen Wechselwirkungen frei von Einflüssen durch das Polymerrückgrat entfalten. Dies wurde bereits anhand von mit Ureidopyrimidon (UPy) terminierten PDMS Ketten, von der Gruppe um *Meijer*, gezeigt.<sup>[218]</sup> Der hydrophobe Charakter der Silikone ist ebenfalls vorteilhaft, da es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren kommt.

Die Verknüpfung supramolekularer Bindungsmotive an PDMS Bausteine kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So ist es möglich, die Bindungsmotive an den Kettenenden von oligomeren Siloxanbausteinen anzubringen. Alternativ können auch entlang des PDMS Rückgrats sogenannte Seitenketten-Modifikationen erfolgen. Die Art des supramolekularen Bindungsmotivs stellt eine weitere Variationsmöglichkeit dar. Es existieren selbstkomplementäre Bindungsmotive, wie das bereits erwähnte UPy, welche eine sehr hohe Dimerisierungskonstante aufweisen. Orthogonal existieren hierzu, wie in Abbildung 5 gezeigt, komplementäre Motive wie Nucleobasen, welche zwar mit sich selbst nur schwach wechselwirken, aber bei Anwesenheit eines passenden Bindungspartners ebenfalls sehr hohe Dimerisierungskonstanten zeigen.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich polare Nucleobasen kovalent mit PDMS Ketten verknüpfen lassen. Es wird außerdem untersucht, wie diese polaren Strukturen die Materialeigenschaften beeinflussen und auf die Anwesenheit komplementärer Bindungspartner reagieren.

## 4.2. Synthetische Vorgehensweise

Die Anbindung von hoch polaren Nucleobasen an hydrophobe PDMS Fragmente stellt aus synthetischer Sicht eine Herausforderung dar. Speziell bei der Kettenendfunktionalisierung ist darauf zu achten, dass die Reaktion quantitativ abläuft, um den Restriktionen, welchen die supramolekulare Polymerisation unterliegt, Rechnung zu tragen. Wie aus der retrosynthetischen Betrachtung hervorgeht (Abbildung 43), wird als Schlüsselschritt für das Anbringen der Nucleobasen an PDMS Kettenenden die unter Abschnitt 2.2.1 betrachtete und im Kapitel 3 erfolgreich angewendete Kupfer(I) katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen verwendet. Diese Reaktion lässt sich auch zur Seitenketten-Funktionalisierung heranziehen. Ein entsprechendes azidhaltiges PDMS kann durch nucleophile Substitution von Chlorid an Poly(3-chloropropylmethylsiloxan-co-dimethylsiloxan) gegen Azid erhalten werden (Abbildung 44).

Die Alkinfunktionalisierung der Nucleobasen ist, unter der Berücksichtigung der Reaktivitäten, an den gewünschten 9- und 1-Positionen möglich. Auch wenn es bei den Modifikationen der Nucleobasen zu Nebenreaktionen kommt, sind Schutzgruppenstrategien und Aufreinigungsmethoden aus der organischen Chemie bekannt, um reine 1-Propargylpyrimidinbasen beziehungsweise 9-Propargylpurinbasen zu erhalten.

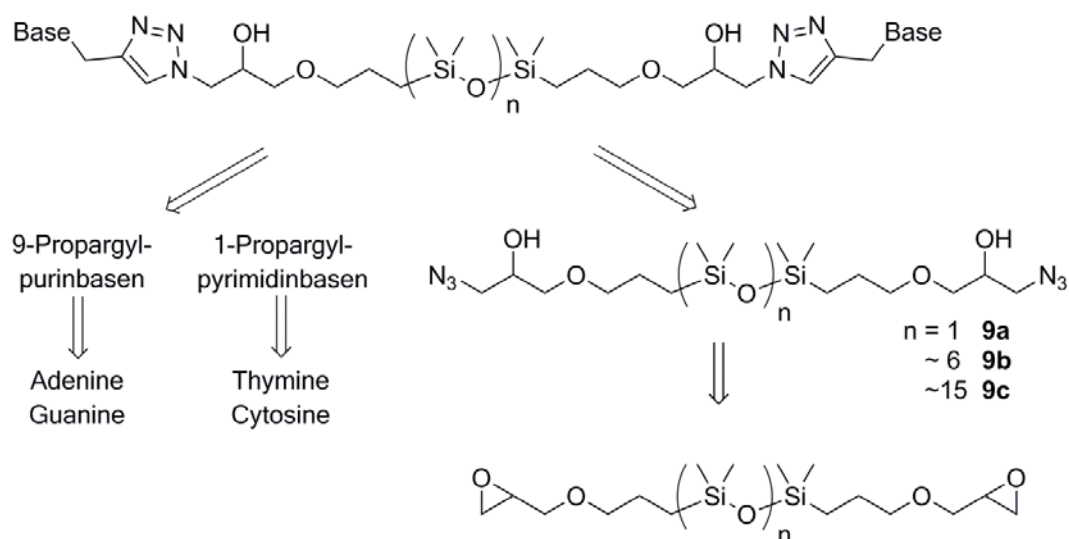


Abbildung 43: Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von Nucleobasen-terminierten Polydimethylsiloxanen.

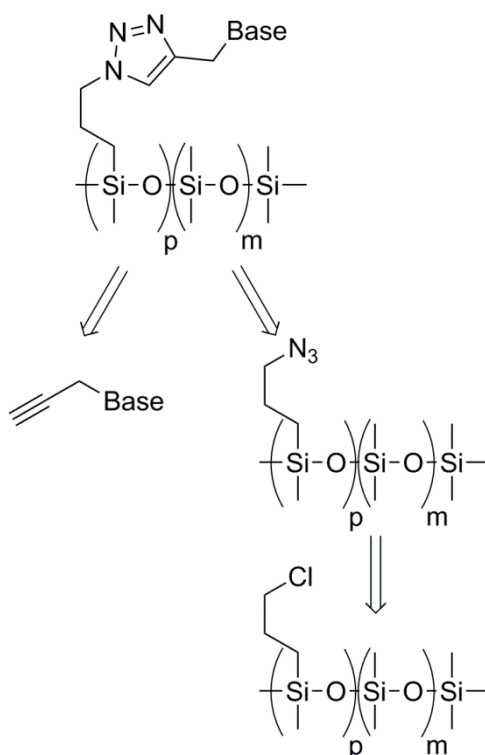


Abbildung 44: Retrosynthetische Betrachtung der Seitenkettenfunktionalisierung von PDMS mit Nucleobasen.

### 4.3. Funktionalisierung von Polydimethylsiloxanen mit Nucleobasen

#### 4.3.1. PDMS mit Azid-funktionellen Seitenketten

Die Verteilung supramolekularer Bindungsmotive entlang eines Polymerrückgrats kann durch Seitenkettenmodifikation erfolgen. Hierfür bietet sich die von *Gonzaga et al.* beschriebene Substitutionsreaktion von Chlorid gegen Azid an.<sup>[145]</sup> Im Gegensatz zur Literatur verläuft diese Reaktion nicht in wenigen Stunden sondern benötigt etwa acht Tage. Der Reaktionsfortschritt lässt sich durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie verfolgen (Abbildung 45). Im Edukt-Spektrum ist eine Protonenresonanz bei 3.50 ppm zu sehen. Diese ist der Methylen-Einheit in direkter Nachbarschaft zum Chlorid zuzuordnen. Mit zunehmendem Umsatz verringert sich die Intensität dieses Signals und ein neues Signal bei 3.25 ppm erscheint in den Spektren. Dieses neue Signal stammt von den Protonen der Methylen-Einheit in direkter Nachbarschaft zur Azid-Funktionalität in Verbindung **17**.

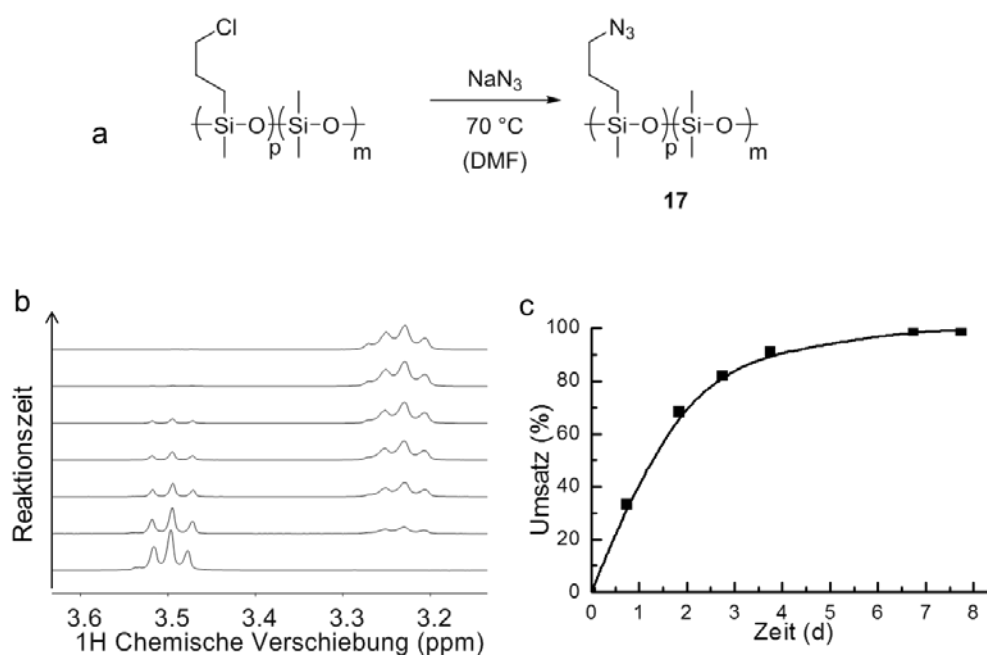


Abbildung 45: a) Synthese von Azid funktionellem PDMS **17** durch Substitutionsreaktion von Chlorid gegen Azid. b) Reaktion kann mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie verfolgt werden. Das Signal bei 3.50 ppm entspricht der Methyleinheit neben dem Chloratom, das Signal bei 3.25 ppm ist der Methylengruppe, welche an die Azid-Funktion bindet zuzuordnen. c) Die Reaktion ist nach etwa acht Tagen abgeschlossen. Die Datenpunkte (im Graphen rechts) resultieren aus den gezeigten  $^1\text{H-NMR}$  Spektren links.

### 4.3.2. Pyrimidin Basen Thymin und Cytosin

#### 4.3.2.1. Alkin-Funktionalisierung von Thymin

Die Synthese von 1-Propargylthymin (**18**) kann ausgehend von 3-Benzoylthymin erfolgen. Hierfür ist allerdings erst eine vorhergehende Umsetzung von Thymin mit Benzoylchlorid nötig. Abschließend muss bei dieser Syntheseroute noch die Benzoyl-Schutzgruppe in 3-Position wieder abgespalten werden.<sup>[219, 220]</sup> Da sich 1-Propargylthymin auch direkt durch die Reaktion von Thymin mit Propargylbromid mit Kaliumcarbonat als Base synthetisieren lässt (Abbildung 46), ist die genannte Schutzgruppenstrategie obsolet. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die NH-Gruppe in 3-Position von zwei elektronenziehenden Carbonyl-Funktionen benachbart ist. Hierdurch sollte sich der nucleophile Charakter des Stickstoffs deutlich verringern. Verbindung **18** wurde nach der Reaktion durch Säulenchromatographie gereinigt und in einer Ausbeute von 56% erhalten.

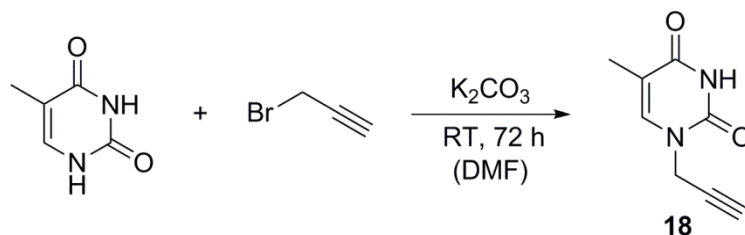


Abbildung 46: Synthese von 1-Propargylthymin ausgehend von Thymin

#### 4.3.2.2. Alkin-Funktionalisierung von Cytosin

Cytosin weist im Gegensatz zu Thymin eine primäre Aminogruppe auf. Um bei der Alkylierung eine hohe Ausbeute zu erzielen ist die Einführung einer Schutzgruppe notwendig. Wie durch *Zenchoff et al.* gezeigt, reagiert Cytosin mit Essigsäureanhydrid quantitativ zum 4-*N*-Acetylcytosin (**19**).<sup>[221]</sup> Nach Einführung der Schutzgruppe erfolgt die Alkylierung analog der zur Synthese von **18** angewendeten Methode.<sup>[220]</sup> Zu beachten ist, dass bei der Entfernung des Lösungsmittels, die Temperatur unter 40 °C zu halten ist, da es sonst zu einer Zersetzung des Produkts kommt. Die Entschützung von 4-*N*-Acetyl-1-*N*-propargylcytosin (**20**) durch Reaktion mit wässriger Ammoniaklösung in Methanol liefert das gewünschte Produkt 1-Propargylcytosin (**21**).

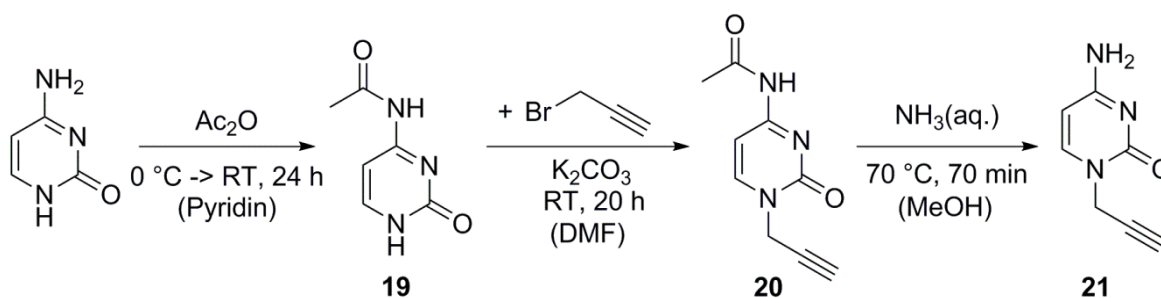


Abbildung 47: Synthese von 1-Propargylcytosin, ausgehend von Cytosin.

### 4.3.3. Purin Basen Adenin und Guanin

#### 4.3.3.1. Alkin-Funktionalisierung von Adenin

Die Alkylierung von Adenin in 9-Position erfordert unter basischen Bedingungen keinen Einsatz von Schutzgruppen (Abbildung 15). Die Synthesevorschrift nach *Lolk et al.* liefert zwar das gewünschte Produkt 9-Propargyladenin (**22**), jedoch liegen die erzielten Ausbeuten häufig unter 40%. Durch den Einsatz von Natriumhydrid als Base (Abbildung 48), sind wesentlich höhere Ausbeuten zu erzielen. Nach der Reaktion zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Rohprodukts eine Mischung aus **22** und 3-Propargyladenin **22a** im Verhältnis von etwa 70:30. Produkt und Nebenprodukt können durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Die isolierte Ausbeute von Verbindung **22** beträgt auf diesem Syntheseweg 67%.

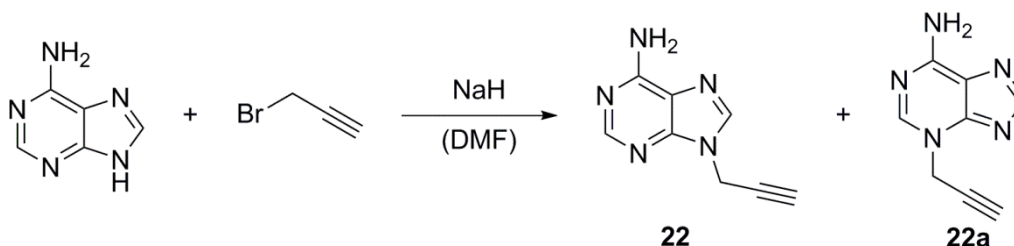


Abbildung 48: Synthese von 9-Propargyladenin (**22**) ausgehend von Adenin. 3-Propargyladenin (**22a**) entsteht als Nebenprodukt.

#### 4.3.3.2. Alkin-Funktionalisierung von Guanin

Alkylierungsreaktionen an Guanin ergeben häufig eine Mischung aus Vielzahl unterschiedlicher Produkte (Kapitel 2.1.3.1). Um eine gezielte Monoalkylierung in 9-Position zu erreichen, kann folglich nicht auf Schutzgruppen verzichtet werden. Die von *Dalpozzo et al.* entwickelte Strategie (Abbildung 49) beginnt bei der Reaktion von Guanin mit Essigsäureanhydrid.<sup>[222]</sup> Das auf diese Weise erhaltene 2,9-Diacetylguanin (**23**) kann in Gegenwart von Diisopropylethylamin (DIPEA) mit Diphenylcarbamoylchlorid zum in 2- und 6-Position geschützten Guanin Derivat **24** reagieren. Die Diphenylcarbamoylgruppe schützt nicht nur vor einer Lactam-Lactim Tautomerisierung am Sechsring, sondern durch ihren sterischen Anspruch auch die 7-Position vor möglichen Alkylierungen.

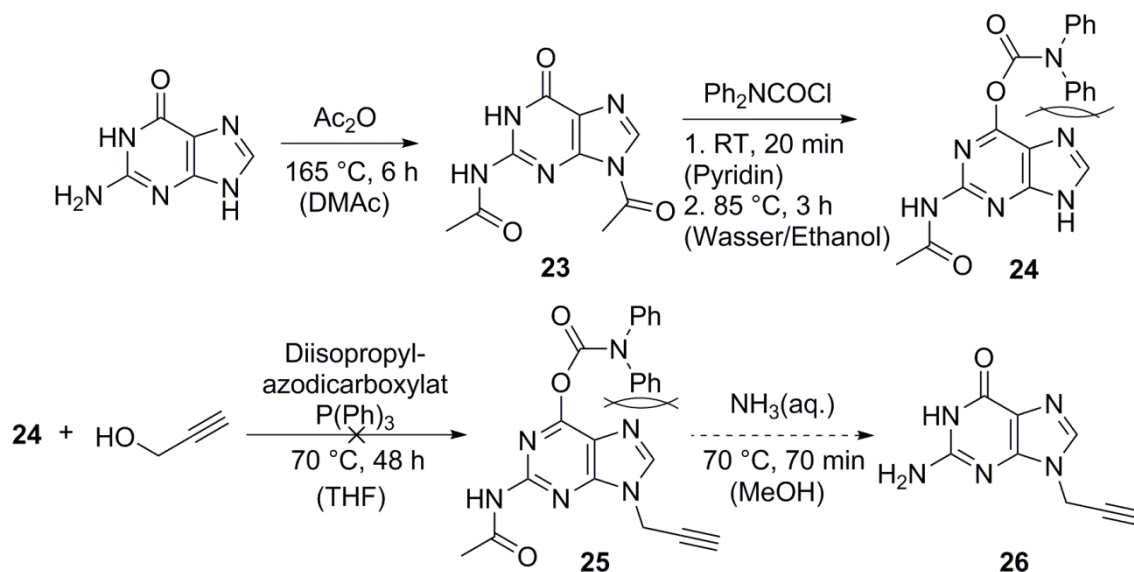


Abbildung 49: Zweistufige Einführung von Schutzgruppen an Guanin, gefolgt von einer *Mitsunobu* analogen *N*-Alkylierung. Aufgrund des Scheiterns dieses Alkylierungsschritts wurde auch die darauf folgende Entschützung nicht durchgeführt.

Nach der Synthese von **24** sollte anhand einer von *Lu et al.* beschriebenen *Mitsunobu* ähnlichen Reaktion die Alkylierung in 9-Position hin zum 2-*N*-Acetyl-6-*O*-diphenylcarbamoyl-9-propargylguanin (**25**) möglich sein.<sup>[223]</sup> Da eine Reproduktion dieser in der Literatur beschriebenen Ergebnisse nicht möglich war, erfolgte die Synthese von 9-Propargylguanin (**26**) über eine alternative Route (Abbildung 50). Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-*N*-Acetylguanin kann eine Alkylierungsreaktion mit Propargylbromid und Kaliumcarbonat als Base durchgeführt werden.<sup>[224]</sup> Das 2-*N*-Acetyl-9-propargylguanin (**27**) lässt sich durch Säulenchromatographie von anderen, nicht weiter analysierten Nebenprodukten abtrennen. Die geringe Ausbeute von 14% bei der Synthese von **27** ist vermutlich auf Probleme bei der Regioselektivität zurückzuführen. Die Acetylgruppe in 2-Position kann anschließend durch Behandlung mit Ammoniak in Methanol unter Wärmezufuhr abgespalten werden. Der anschließende Entschützungsschritt von **27** zu **26** verläuft, mit einer isolierten Ausbeute von 85%, relativ gut. Aufgrund der weiter unten beschriebenen Beobachtungen (Abschnitt 4.3.4.2) wurde auf eine Optimierung der Synthese an dieser Stelle verzichtet.



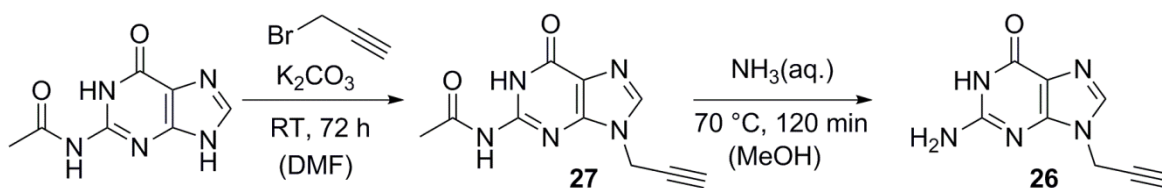


Abbildung 50: Alternative Synthese von 9-Propargylguanin ausgehen von 2-N-Acetylguanin.

#### 4.3.4. Click Funktionalisierung der Polysiloxane

##### 4.3.4.1. Funktionalisierung mit Pyrimidin-Basen

Die Kettenendfunktionalisierung von Siloxanfragmenten ist nach der erfolgreichen Synthese von 1-Propargylthymine (**18**) und 1-Propargylcytosin (**21**) nach der gleichen Strategie wie bei den Polymerisationen in Kapitel 3 möglich (Abbildung 51). **9a-c** werden in 1:1 Mischungen aus THF und Wasser gelöst. Die benötigten Stoffmengen an **18** beziehungsweise **21** lassen sich aus den Ergebnissen der Elementaranalysen für die PDMS Bausteine berechnen. Als Katalysatorsystem kommt die bereits bewährte Kombination aus Kupfer(II)sulfat (2 mol%) und Natriumascorbat (10 mol%) zum Einsatz. Die Reaktionen werden 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. So lassen sich die Thymin-terminierten Silikone **28a-c** bzw. die Cytosin-terminierten Silikone **29a-c** erhalten. Unter diesen Bedingungen ist auch die Synthese der Thymin und Cytosin seitenkettenfunktionellen Polydimethylsiloxane **30** und **31** möglich (Abbildung 52).

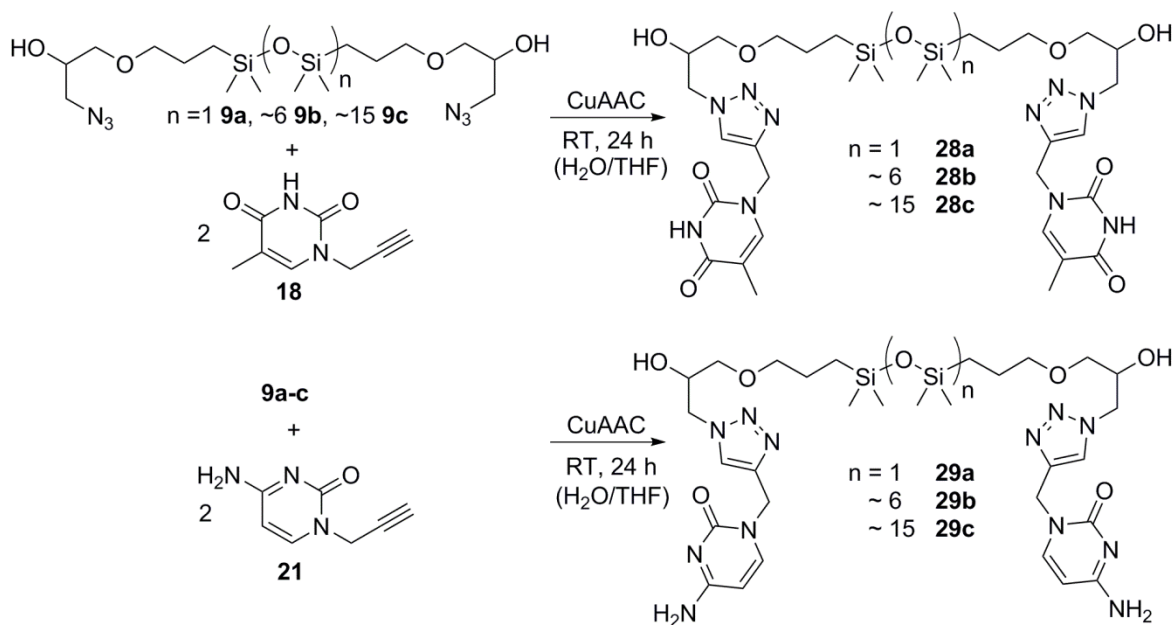


Abbildung 51: Endgruppenfunktionalisierung von PDMS Fragmenten durch CuAAC Reaktion von **9a-c** mit den Pyrimidinderivaten **18** beziehungsweise **21**.

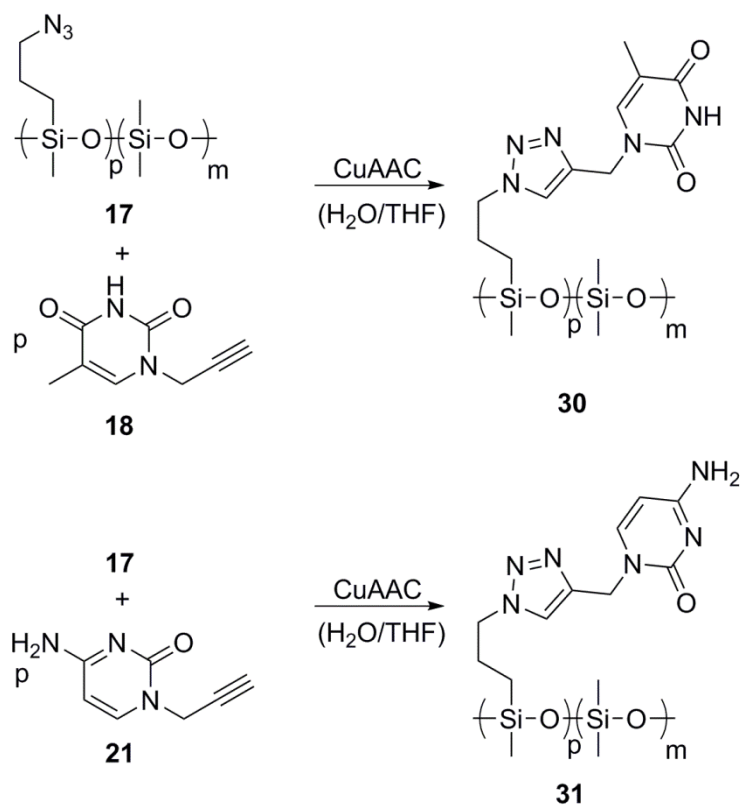


Abbildung 52: Seitenkettenfunktionalisierung von PDMS durch CuAAC Reaktion von Azidfunktionellem PDMS **17** mit 1-Propargylthymin **18** beziehungsweise 1-Propargylcytosin **21**.

Die vollständige Abwesenheit der Azid-Schwingungsbanden in den IR-Spektren ist bereits nach 60 Minuten erreicht und lässt auf eine vollständig abgelaufene Reaktionen schließen (Abbildung 53), was mit den aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren übereinstimmt.

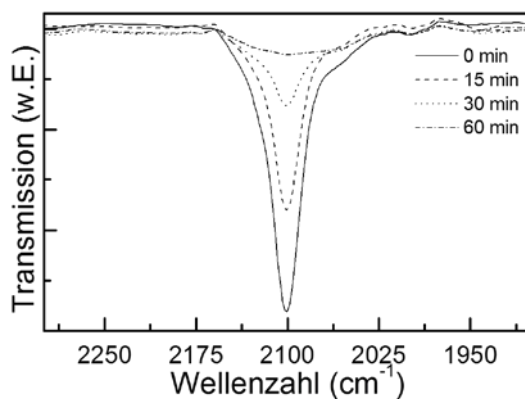


Abbildung 53: Das Verschwinden der Azid-Streckschwingungs Bande bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  während der CuAAC Reaktion kann durch ATR-IR Spektroskopie verfolgt werden. Die gezeigten Spektren entsprechen der Synthese von **28c** bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.

#### 4.3.4.2. Click-Reaktionen mit Purin-Basen

Die Purin-Basen Derivate **22** und **26** reagieren im Gegensatz zu den Pyrimidinen **18** und **21** nicht in einer CuAAC Reaktion mit Azidfunktionellen PDMS (Abbildung 54). Bei Raumtemperatur konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$  und IR Spektroskopie keinerlei Reaktion beobachtet werden. Auch der Einsatz des reaktionsbeschleunigenden Liganden TBTA resultierte nicht in der Bildung der gewünschten Triazol-Ringe.

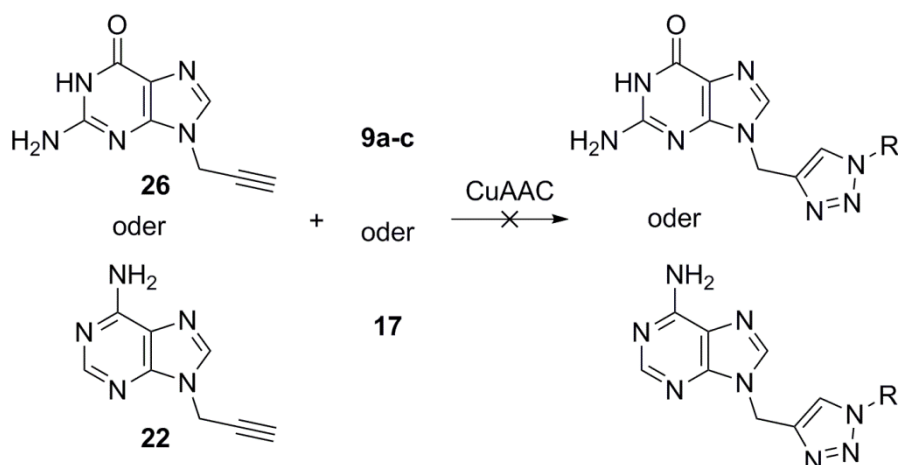


Abbildung 54: CuAAC Reaktionen von 9-Propargylguanin und 9-Propargyladenin mit Azid-funktionellen PDMS Bausteinen ergaben nicht die erwünschten Triazole.

Es ist zwar bekannt, dass die CuAAC Reaktion unter Eintrag von Mikrowellenstrahlung schneller abläuft,<sup>[220]</sup> jedoch konnte dies nicht problemlos auf die Reaktion der Purin-Basen mit den Azidfunktionellen Siloxanen übertragen werden. Das erhaltene Produkt zeigt zwar im IR-Spektrum keine Azid-Streckschwingungsbande, allerdings ist das Triazol CH-Signal im <sup>1</sup>H-NMR kein Singulett sondern weist deutliche Schultern auf, welche wahrscheinlich auf niedermolekulare Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind. Diese Zersetzung hat den Verlust des telechelen Charakters der Siloxan-Bausteine zur Folge.

Um einen besseren Einblick in die CuAAC Reaktion mit **22** als Substrat zu gewinnen, wurden mehrere Testreaktionen mit Benzylazid durchgeführt (Abbildung 55). Hierbei erfolgte eine Variation des Lösungsmittels, des Katalysatorsystems und des Substrats. Zur Überprüfung, ob das primäre Amin von **22** einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat, wird dieses durch Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc<sub>2</sub>O) in das entsprechende Carbamat (**32**) überführt. Neben der Erhöhung des sterischen Anspruchs, verringern die zwei elektronenziehenden Schutzgruppen auch die Elektronendichte am Stickstoff. Dies sollte eine Chelatisierung des Kupfers, durch die Stickstoffatome in 7- und 6-Position, weiter erschweren. Zusätzlich zu dem bewährten CuSO<sub>4</sub>/Natriumascorbat System wurde die CuAAC Reaktion auch mit [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> als alternativer Kupfer(I) Quelle getestet.

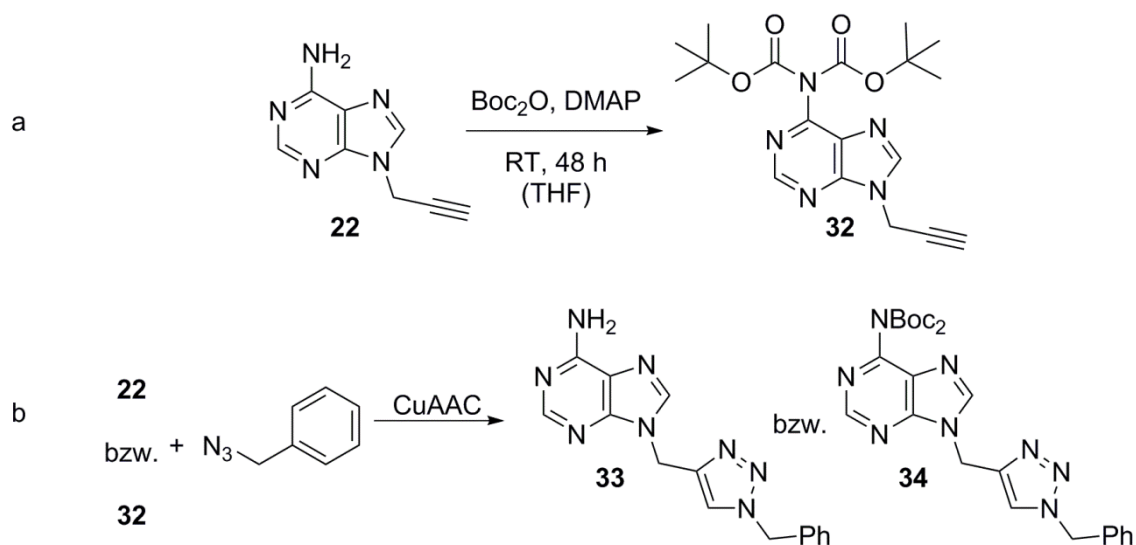


Abbildung 55: a Einführen von *N*-Boc-Schutzgruppen an 9-Propargyladenin. b Niedermolekulare Testreaktion der CuAAC Reaktion mit **22** beziehungsweise **32** (9-Propargyladenin, ungeschützt und *N*-Boc geschützt) und Benzylazid. Die CuAAC Reaktion erfolgt in unterschiedlichen Lösungsmitteln und verschiedenen Katalysatorsystemen.

Die vorgenommenen Variationen (Tabelle 5) zeigen, dass die CuAAC Reaktion mit **32** als Substrat meist besser verlaufen als mit **22**, jedoch lässt sich kein klarer Trend beobachten. Verbindung **22** zeigt auch bei Variation des Lösungsmittels kaum eine Reaktion unter Verwendung des  $\text{CuSO}_4$ /Natriumascorbat Katalysatorsystems. Der Einsatz von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  erfordert Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre und trockenes Acetonitril als Lösungsmittel. Nach 24 Stunden zeigt die Reaktion einen Umsatz von 18%. Bei Verwendung von **32** kommt es unter diesen Bedingungen lediglich zu einem Umsatz von 8%. Jedoch reagiert **32** deutlich besser als **22** wenn  $\text{CuSO}_4$ /Natriumascorbat als Katalysatorsystem eingesetzt wird. Bei dem bisher verwendeten Lösungsmittelgemisch ( $\text{H}_2\text{O}/\text{THF} = 1/1$ ) ergibt sich zwar lediglich ein Umsatz von 9% nach 24 Stunden, dieser lässt sich aber durch Wechsel des Lösungsmittels auf eine 1:1 Mischung von Wasser und Aceton auf 65% erhöhen. Auch wenn durch Variation der Reaktionsbedingungen höhere Umsätze zu erzielen sind, verläuft die Reaktion nicht gut genug, um eine quantitative, polymeranaloge Kettenendfunktionalisierung zu erzielen. Für die weiteren Arbeiten ist daher auf den Einsatz der Purin-Basen verzichtet worden.

Tabelle 5: Durchgeführte CuAAC Testreaktionen mit **17** und **31** als Alkin-Komponente und Benzylazid.

Eintrag	Substrat	Lösungsmittel <sup>a</sup>	Katalysator <sup>b</sup>	Umsatz <sup>c</sup>
1	<b>22</b>	H <sub>2</sub> O/THF	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	Spuren
2	<b>22</b>	H <sub>2</sub> O/Aceton	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	Spuren
3	<b>22</b>	Acetonitril	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	Spuren
4	<b>22</b>	Acetonitril	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	18
5	<b>32</b>	H <sub>2</sub> O/THF	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	9
6	<b>32</b>	H <sub>2</sub> O/Aceton	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	65
7	<b>32</b>	Acetonitril	CuSO <sub>4</sub> /Natriumascorbat	2
8	<b>32</b>	Acetonitril	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	8

<sup>a</sup> Bei Lösungsmittelgemischen handelt es sich um 1:1 Mischungen, der Einsatz von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> als Katalysator erfordert Einsatz von trockenem Lösungsmittel und Arbeiten unter Inertgasatmosphäre; <sup>b</sup> Bei allen Reaktionen wurden 10mol% der Kupferspezies eingesetzt; <sup>c</sup> Umsatz, bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

#### 4.4. Selbstkomplementäre Wechselwirkungen pyrimidinbasen-modifizierter Siloxane

##### 4.4.1. Thymin Funktionelle Siloxane

Das Kristallisationsverhalten der synthetisierten Thymin modifizierten Siloxane **28a-c** und **30** kann durch DSC Messungen untersucht werden. Es zeigt sich, dass sowohl die Länge des Siloxanfragments als auch die Struktur (Endgruppen- beziehungsweise Seitengruppen-funktionalisierung) einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallisationsverhalten aufweisen.

Das Thymin modifizierte Disiloxan **28a** zeigt in den Thermogrammen lediglich eine Glasübergangstemperatur bei 23 °C. Die Siloxane **28b** und **28c** zeigen hingegen deutlich ausgeprägte Schmelzübergänge in den DSC-Kurven (Abbildung 56). Selbst nach dem Tempern von **28a** bei 45 °C über einen Zeitraum von sieben Tagen konnten in den DSC Messungen keine Hinweise auf einen Schmelzpunkt gefunden werden. Erst der Einsatz von längeren Siloxan-Fragmenten mit 6 beziehungsweise 15 Siloxan-Wiederholungseinheiten lieferte Schmelzpunkte bei 71 °C (**28b**) beziehungsweise 67 °C (**28c**). Da diese Schmelzsignale in den zweiten Heizkurven nicht auftauchen, wird von einem langsamen Kristallisationsprozess ausgegangen. Eine thermische Zersetzung während der Messung

kann hingegen ausgeschlossen werden, da die Schmelzsignale nach dem Tempern der Proben für 24 Stunden bei Raumtemperatur wieder in den DSC Kurven zu finden sind.

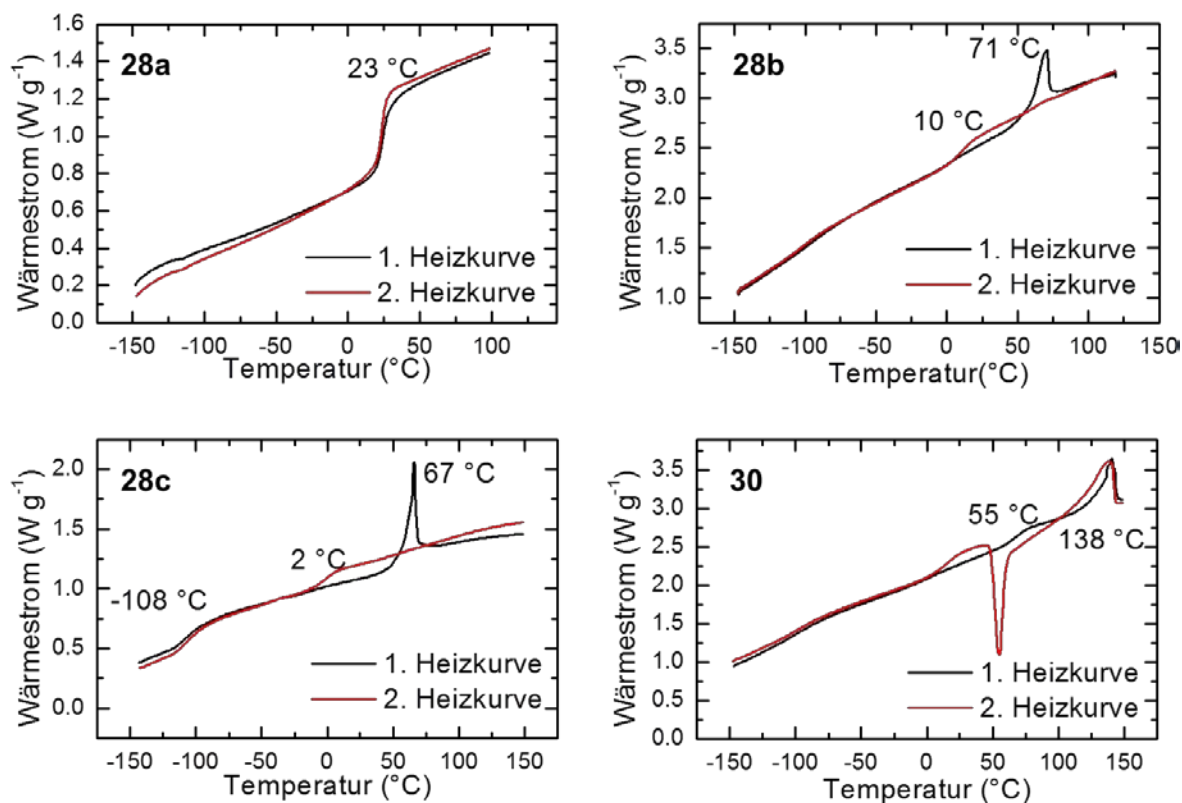


Abbildung 56: DSC Thermogramme für die Verbindungen **28a-c** und **30**. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von jeweils  $10 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Endotherme Ereignisse zeigen ein Signal nach oben.

Das Fehlen eines Schmelzübergangs für Verbindung **28a** könnte ähnlich wie bei Polymer **9a/11** auf eine fehlende Flexibilität des Disiloxanfragments zurückgehen. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass für **28b**, mit einem deutlich flexibleren Siloxan-Fragment, ein deutlicher Schmelzübergang in der DSC Kurve zu erkennen ist. Ein analoges Verhalten ist bei Polymer **9b/11** zu erkennen.

Bei **28c** kann der Prozess der Kristallisation auch optisch und mit einem polarisierten Lichtmikroskop verfolgt werden (Abbildung 57). Die kristalline Phase ist opak und zeigt eine deutlich ausgeprägte Maltäserkreuzstruktur. Diese Struktur verschwindet vollständig, wenn das Material über  $67 \text{ °C}$  erhitzt und somit in den Zustand einer isotropen Schmelze gebracht wird. Diese Beobachtungen gehen vermutlich auf einen ähnlichen Effekt wie den von *Leibler et al.* beschriebenen Ordnungs-/Unordnungsübergang für Thymin terminiertes Poly(propylenoxid) zurück.<sup>[225]</sup> Aufgrund der Inkompatibilität der Thyminfragmente mit

den PDMS-Ketten kommt es zu einer Phasenseparation. Es können sich lamellenartige Strukturen ausbilden, welche möglicherweise durch komplementäre Thymin-Thymin Wechselwirkungen stabilisiert sind (Abbildung 58). Die Bildung derartiger Thymin-Thymin Paare durch Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen ist literaturbekannt.<sup>[226]</sup> Die Verbindungen **28a,b** und **30** hingegen erscheinen unter dem polarisierten Lichtmikroskop optisch isotrop.

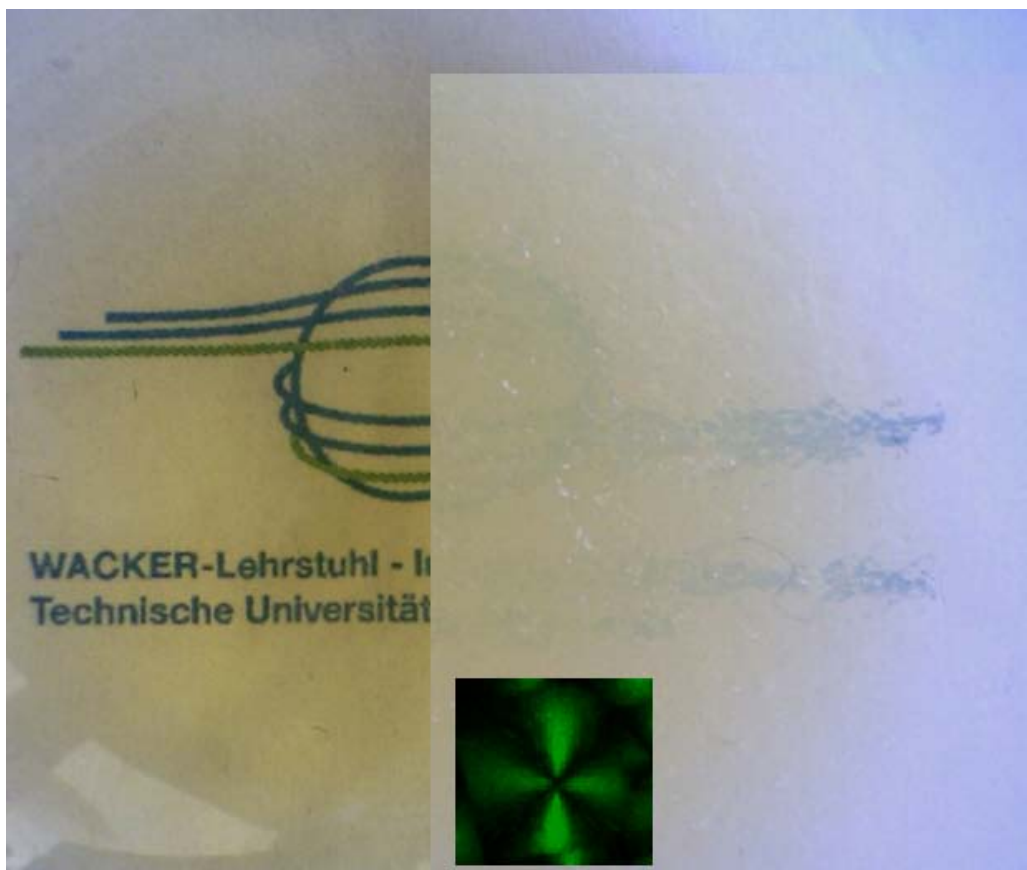


Abbildung 57: Fotografie des Logos des Instituts für Siliciumchemie durch eine Schicht von Verbindung **28c**. Im Zustand der isotropen Schmelze (links) ist das Material transparent und klebrig. Nach 24 Stunden Kristallisation bei Raumtemperatur (rechts) erscheint das Material opak und das Logo lässt sich kaum durch die Schicht **28c** erkennen. Unter dem polarisierten Lichtmikroskop sind deutliche Maltäserkreuzstrukturen zu erkennen, deren Abbildung nicht Maßstabsgetreu ist. Dies deutet auf eine optische Anisotropie des kristallisierten **28c** hin.

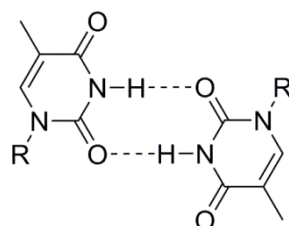


Abbildung 58: Komplementäre Thymin-Thymin Wechselwirkung durch Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[225]</sup>



Im Vergleich zu **28a-c** zeigt sich für das Thymin-Seitenkettenfunktionalisierte PDMS ein deutlich anderes Kristallisationsverhalten. Die Stickstoffelementaranalyse lässt eine Aussage über die Dichte der Thyminfunktionen im PDMS zu. Es zeigt sich, dass Verbindung **28b** eine nahezu identische Anzahl Thyminfunktionen pro Masse PDMS aufweist wie Verbindung **30**. Der beobachtete Schmelzübergang bei 138 °C liegt deutlich höher. Auch die Kristallisation verläuft im Vergleich zu **28b,c** wesentlich schneller. Während des zweiten Aufheizens zeigen diese Materialien bei 55 °C ein deutliches exothermes Signal, welches auf die erneute Ausbildung der kristallinen Phase zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen zeigen, dass neben dem supramolekularen Bindungsmotiv auch die Flexibilität des Systems, die Phasenverträglichkeit der Komponenten und die Architektur (linear oder verzweigt) einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften supramolekularer Polymere haben.

### 4.4.2. Cytosin Funktionelle Siloxane

Analog zum Thymin-Bindungsmotiv kann für das Cytosin-Bindungsmotiv ein selbstkomplementäres Verhalten gefunden werden. Durch DSC Messungen ist es möglich, Einblick in die Art und Weise der Wechselwirkungen zu gewinnen.

Die DSC Kurve für Verbindung **29a** zeigt zwei sehr scharfe endotherme Signale. Ein Signal bei 0 °C und ein weiteres bei 145 °C (Abbildung 59). Bei **29b** ist hingegen nur noch das relativ breite Schmelzsignal bei 145 °C zu sehen. Außerdem zeigt sich ein schwach ausgeprägter Glasübergang bei einer Temperatur kleiner -100 °C. Im Fall von **29c** ist die Schmelztemperatur weiter verringert (111 °C), und der Glasübergang bei -112 °C deutlich zu erkennen. Für cytosinfunktionelles PDMS **29a-c** gilt, dass die Kristallisationen sehr viel schneller ablaufen als für die thyminfunktionellen Silikone **28a-c**. Die seitenkettenfunktionelle Verbindung **31** zeigt erst bei genauer Betrachtung bei etwa 170 °C ein Schmelzübergang in der ersten Heizkurve. Interessanterweise zeigt die Abkühlkurve ein deutlich ausgeprägtes exothermes Signal, was auf eine Kristallisation hindeutet.

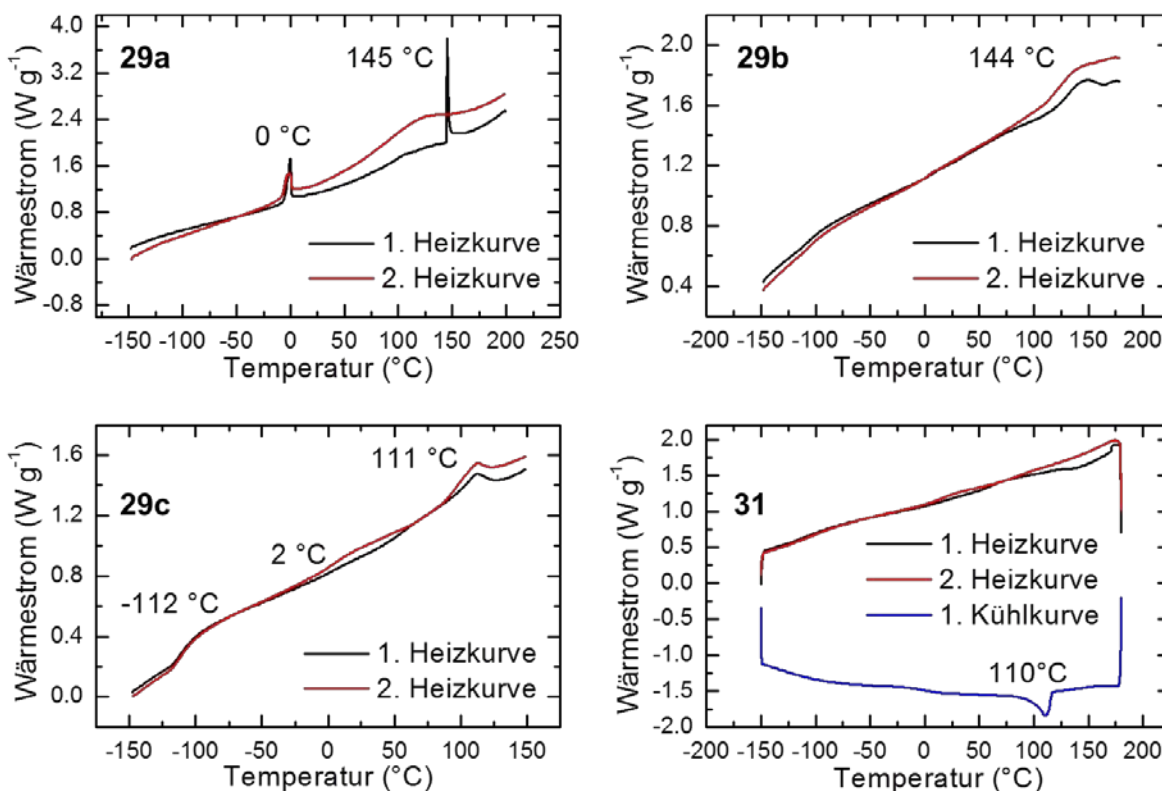
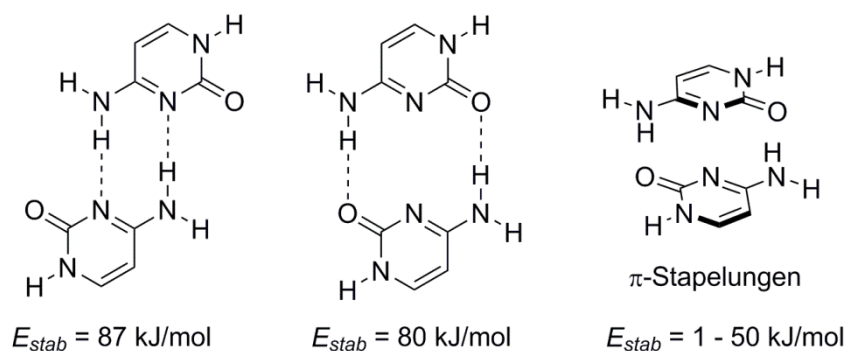


Abbildung 59: DSC Thermogramme für die Verbindungen **29a-c** und **31**. Die Messungen wurden mit Heiz- und Kühlraten von jeweils  $10 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Endotherme Ereignisse zeigen ein Signal nach oben.

Die teilweise deutlich ausgeprägten Schmelzübergänge in den DSC Kurven deuten auf starke Wechselwirkungen zwischen den supramolekularen Bindungsmotiven in den Siloxanen **29a-c** und **31** hin. Diese Cytosin-Cytosin Wechselwirkungen stehen im Einklang mit den von *Hobza et al.* berechneten Stabilisierungsenergien ( $E_{stab}$ ) für eine derartige Dimerisierung.<sup>[227]</sup> Die Ausbildung von Dimeren durch Wasserstoffbrückenbindungen kann einen Energiegewinn von  $80$  bzw.  $85 \text{ kJ mol}^{-1}$  verursachen. Bei  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen beträgt die  $E_{stab}$  je nach Konformation  $1$ - $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abbildung 60). Auch wenn diese berechneten Werte sicherlich von den realen Werten der Nucleobasen funktionalisierten Siloxane abweichen, können sie doch einen Hinweis darauf geben, welches Bindungsmotiv sich wahrscheinlich ausbildet. So könnte eventuell der beobachtete Schmelzübergang von Verbindung **29a** bei  $0 \text{ °C}$  auf eine schwache sekundäre Wechselwirkung wie beispielsweise  $\pi$ -Wechselwirkungen zurückgehen.

Abbildung 60: Berechnete Stabilisierungsenergien ( $E_{stab}$ ) für Cytosin Dimere.<sup>[227]</sup>

Ähnlich wie bei den Thymin-funktionellen PDMS zeigt eine Seitenkettenmodifikation ein deutlich anderes Verhalten als eine Endgruppenfunktionalisierung. Auf das in der Abkühlkurve deutlich sichtbare Kristallisationssignal folgt allerdings beim anschließenden Aufheizen kein ebenso gut sichtbares Schmelzsignal. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass während des ersten Aufheizens und des anschließenden Abkühlens eine stabile Phase gebildet wird, welche erst bei Temperaturen von über 175 °C in den Zustand einer isotropen Schmelze übergeht.

## 4.5. Niedermolekulare Quervernetzung

### 4.5.1. Molekulare Erkennung zwischen Thymin und Adenin

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Thymin-terminierten PDMS mit komplementären Adenin Motiven kann durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie beobachtet werden. Hierfür ist allerdings die Auswahl eines nicht konkurrierenden Lösungsmittels, wie Chloroform oder Tetrachlorethan, nötig. Um eine gute Löslichkeit des Adenin-Derivats zu erzielen, erfolgt vorher die Alkylierung in 9-Position mit Benzylbromid zum 9-Benzyladenin (Abbildung 61, **35**).

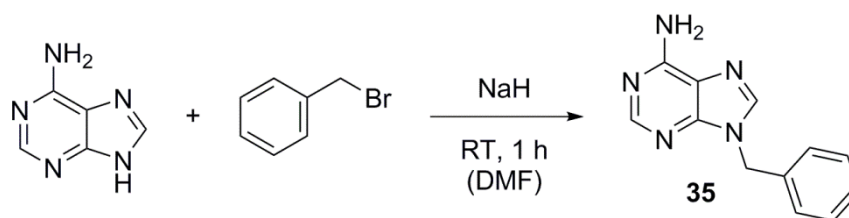


Abbildung 61: Synthese von 9-Benzyladenin, ausgehend von Adenin und Benzylbromid.

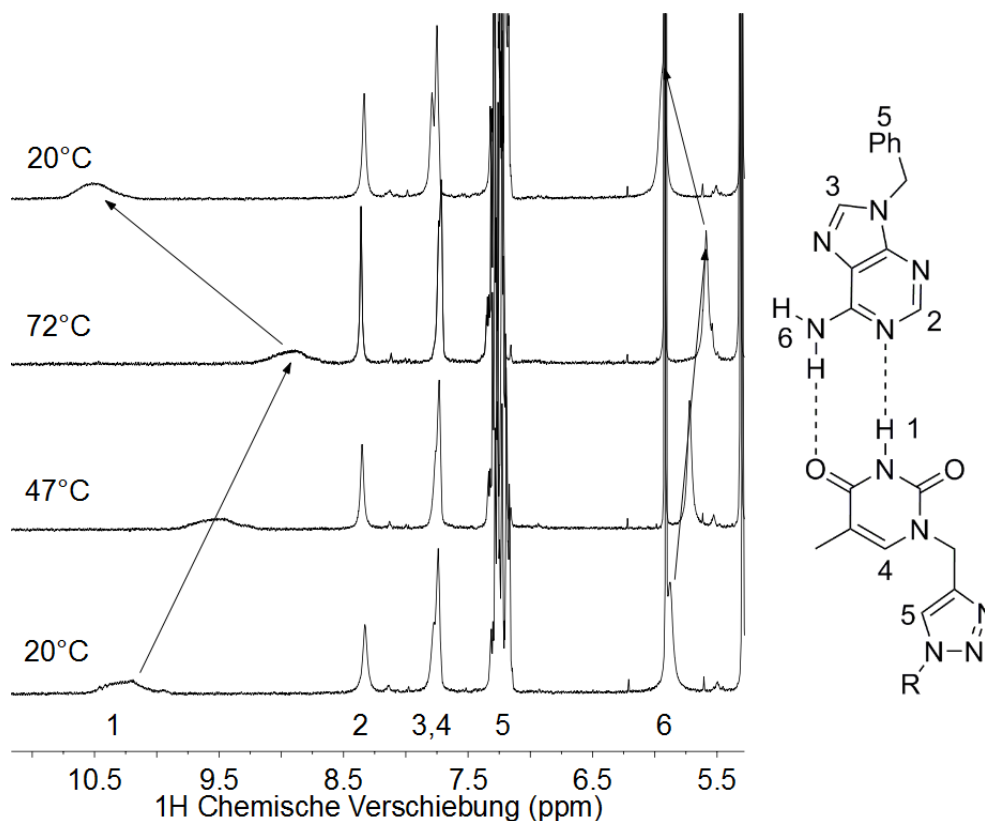


Abbildung 62: Ausschnitt von  $^1\text{H-NMR}$  Spektren einer 1:1 Mischung von **28c** und **35**. Die Spektren sind in Tetrachlorethan bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der Signale 1 und 6 weist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei tiefen Temperaturen hin. Signal 6 überlappt bei 20 °C mit dem Restprotonensignal des Tetrachlorethan.

In Abwesenheit von Adenin-Motiven zeigt das NH-Signal der Thymin-Endgruppen von **28c** im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum eine chemische Verschiebung von etwa 9.3 ppm. Eine Mischung der Verbindungen **28c** und **35** (äquimolar zu den Endgruppen) resultiert, bei 20 °C, in einer deutlichen Tieffeldverschiebung des Signals (Abbildung 62). Eine schrittweise Temperaturerhöhung von 20 °C über 47 °C hin zu 72 °C resultiert mit zunehmender Temperatur in einer Hochfeldverschiebung des besagten NH-Signals von 10.2 ppm über 9.5 ppm bis 8.9 ppm. Abgesehen vom Signal der Thymin-NH Gruppe verschiebt sich auch das Signal der primären Aminogruppen von Verbindung **35**. Dies deutet darauf hin, dass die primäre Aminogruppe ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht und sich zwischen den Bindungsmotiven, wie bei *Watson-Crick* und *Hoogsteen* Basenpaaren üblich (Abbildung 12), zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die beim Erwärmen der NMR-Probe beobachteten Signalverschiebungen sind reversibel. Nach dem Abkühlen auf 20 °C sind die Signale der Thymin-NH Gruppe sowie

des primären Amins von Verbindung **35** wieder bei Ihren tieffeldverschobenen Positionen zu finden.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass niedermolekularer Verbindungen, welche mehr als ein Adenin-Motiv tragen, in der Lage sein sollten, die thyminfunktionellen Siloxane reversibel zu vernetzen.

#### 4.5.2. Synthese Niedermolekularer Adenin-Quervernetzer

Da 9-Propargyladenin bereits für die Anwendung in der CuAAC Reaktion synthetisiert wurde, bietet sich mit einer [2+2+2] Cycloadditionsreaktion eine äußerst elegante Methode zum Erhalt eines Adenin-Trimers (**36**). Diese Cycloaddition, welche auch als *Vollhardt-Reaktion* bekannt ist, wird durch Übergangsmetalle wie Cobalt katalysiert.<sup>[228, 229]</sup> Auch wenn diese Reaktion als tolerant gegenüber funktionellen Gruppen bezeichnet wird,<sup>[230]</sup> zeigten die getesteten Katalysatoren Dicobaltoctacarbonyl ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) und Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl ( $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) keinerlei Aktivität hinsichtlich der Trimerisierung von **22**.

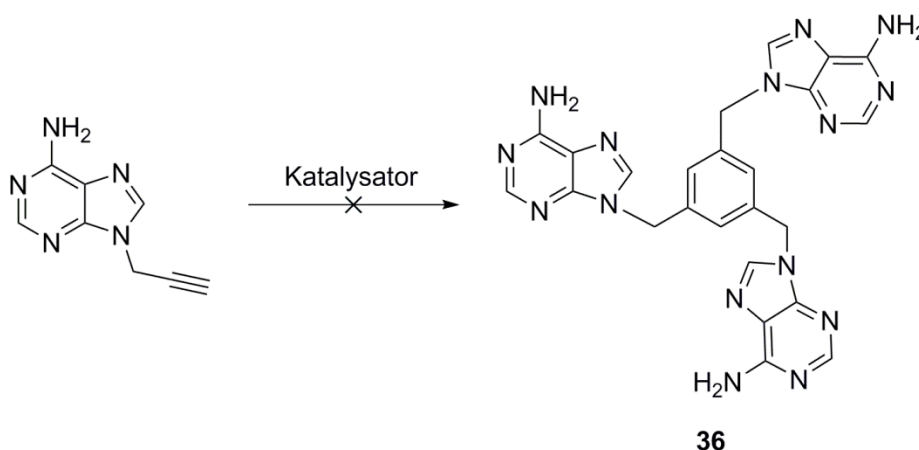


Abbildung 63: [2+2+2] Cycloaddition von 9-Propargyladenin. Als Katalysatoren kamen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  zum Einsatz. Die Reaktionsbedingungen finden sich im Kapitel 8 Experimenteller Teil.

Eine Alternative zur *Vollhardt*-Reaktion stellt eine Variation der Synthese von Verbindung **35** dar. Eine Alkylierung von Adenin mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-*p*-xylol sollte eine Verbindung mit zwei Adenin-Funktionen zugänglich machen (Abbildung 64). Die Reaktion liefert ein weißes Pulver, welches sich nicht in den gängigen Lösungsmitteln wie

Pentan, THF, Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und, zwar nicht abschließend aufgeklärt aber durch Versuche angedeutet, auch nicht in überkritischem CO<sub>2</sub> löst. Eine sehr geringe Löslichkeit ist in DMSO zu beobachten, weshalb mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie auf das Vorliegen einer Produktmischung geschlossen werden kann. Die Vermutung, dass es sich hierbei um eine Mischung aus 9- und 3-Alkylierungsprodukten des Adenins (**37a-c**) handelt konnte durch HPLC-MS Messung (bei einem pH-Wert von 1) bekräftigt werden. Bei diesen Messungen sind drei Signale zu entdecken, welche alle ein identisches m/z von 395.40 aufweisen. Dies entspricht der Molaren Masse der Alkylierungsprodukte zuzüglich eines Natrium Kations. Die erhaltene Produktmischung lässt sich nicht in präparativen Maßstab trennen und geht auf fehlende Regioselektivität bei der Alkylierungsreaktion zurück.

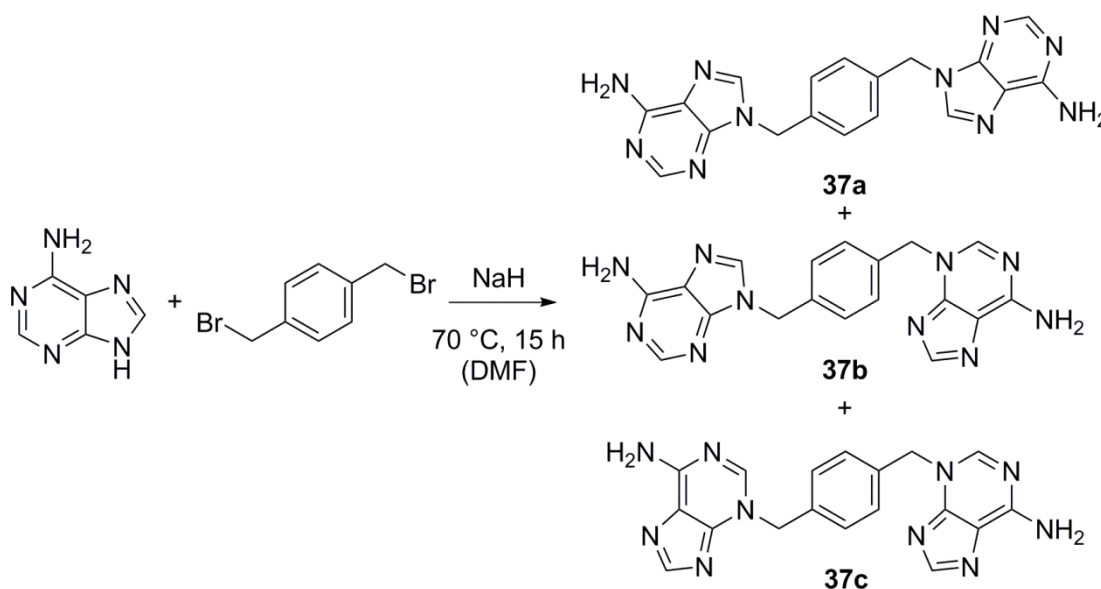


Abbildung 64: Dimerisierung von Adenin durch Alkylierungsreaktion von Adenin mit  $\alpha, \alpha'$ -Dibromo-*p*-xylyl liefert vermutlich ein Produktgemisch aus **37a-c**.

Auf Grund der Probleme bei der Auftrennung der Verbindungen **37a-c**, sowie der sehr eingeschränkten Löslichkeit, (nur schlecht löslich in Lösungsmitteln welche die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung stark inhibieren), ist eine Variation der Synthesestrategie notwendig. Um das Auftrennungsproblem zu lösen, sollte die Synthese regioselektiv ablaufen. Eine Verbesserte Löslichkeit könnte durch das Einführen von zusätzlichen Bindungen, um welche eine möglichst freie Rotation möglich ist, erreicht werden.

Eine regioselektive Reaktionsführung lässt sich durch das Einführen unterschiedlicher funktioneller Gruppen erreichen. Hierfür kann Adenin zunächst mit Ethylencarbonat in

Anwesenheit von Natriumhydroxid zum 9-(2'-Hydroxyethyl)adenin (**38**) umgesetzt werden (Abbildung 65). Die nun vorhandene Hydroxygruppe reagiert mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan in Anwesenheit von Imidazol als Aktivierungsreagenz für das Chlorsilan in sehr guten Ausbeuten zum 9-(2'-*tert*-Butyldimethylsiloxyethyl)adenin (**39**).<sup>[80, 231]</sup> Da die Hydroxygruppe dadurch nicht für weitere Reaktionen zur Verfügung steht, kann anschließend die primäre Aminogruppe durch Boc<sub>2</sub>O in das entsprechende Carbamat (**40**) überführt werden. Die Reaktion verläuft analog der Synthese von Verbindung **32**. Nach der Abspaltung der Silyl-Schutzgruppe durch Tetrabutylammoniumfluorid wird Verbindung **41** mit einer freien Hydroxygruppe und einer Carbamat-Geschützten primären Aminogruppe erhalten.

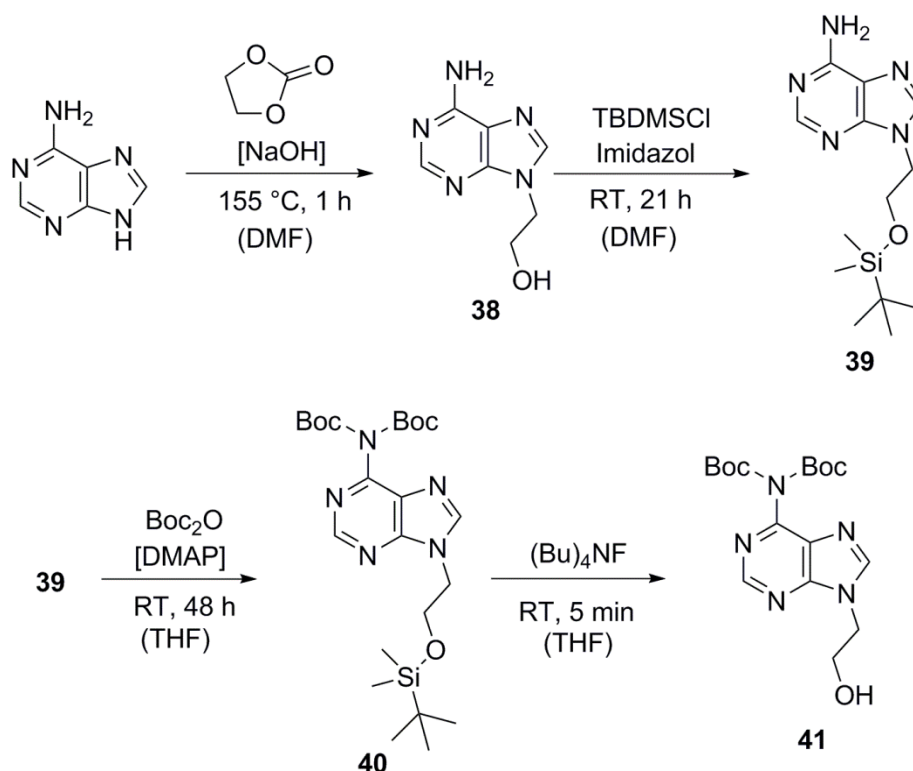


Abbildung 65: Orthogonale Schutzgruppenstrategie zur regioselektiven Funktionalisierung von Adenin.

Verbindung **41** ermöglicht nun eine regioselektive Funktionalisierung der Hydroxygruppe. Außerdem sind durch die zwei Methylen-Gruppen zwischen Hydroxygruppe und dem Adenin-Fragment Bindungen eingeführt worden, um welche eine Rotation möglich sein sollte.

Die *Steglich*-Veresterung<sup>[206]</sup> von **41** mit Benzoesäure (Abbildung 66) ergibt den entsprechenden Benzoesäureester (**42**). Die erfolgreiche Synthese von **42** lässt sich auch auf die Veresterung mit Therephthalsäure und Trimesinsäure übertragen (Abbildung 67). Bei den erhaltenen Verbindungen **42-44** ist allerdings noch das Abspalten der Boc-Schutzgruppen an den primären Aminen der Adenin-Fragmente erforderlich, um die Ausbildung von *Watson-Crick* oder *Hoogsteen* Basenpaaren mit Thyminfragmenten zu ermöglichen.

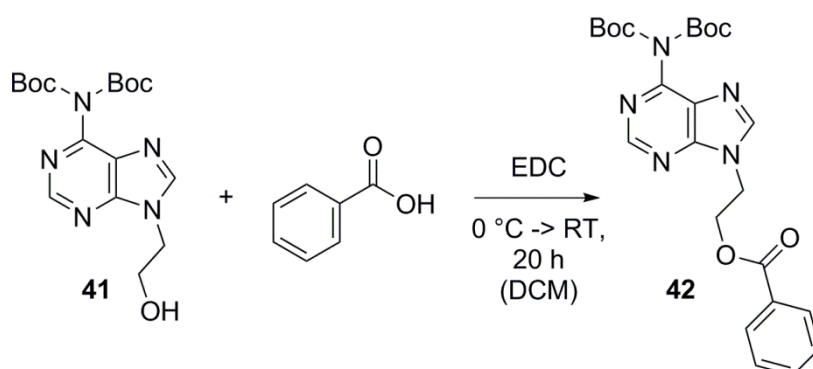


Abbildung 66: *Steglich*-Veresterung mit EDC in Dichlormethan bei 0 °C.

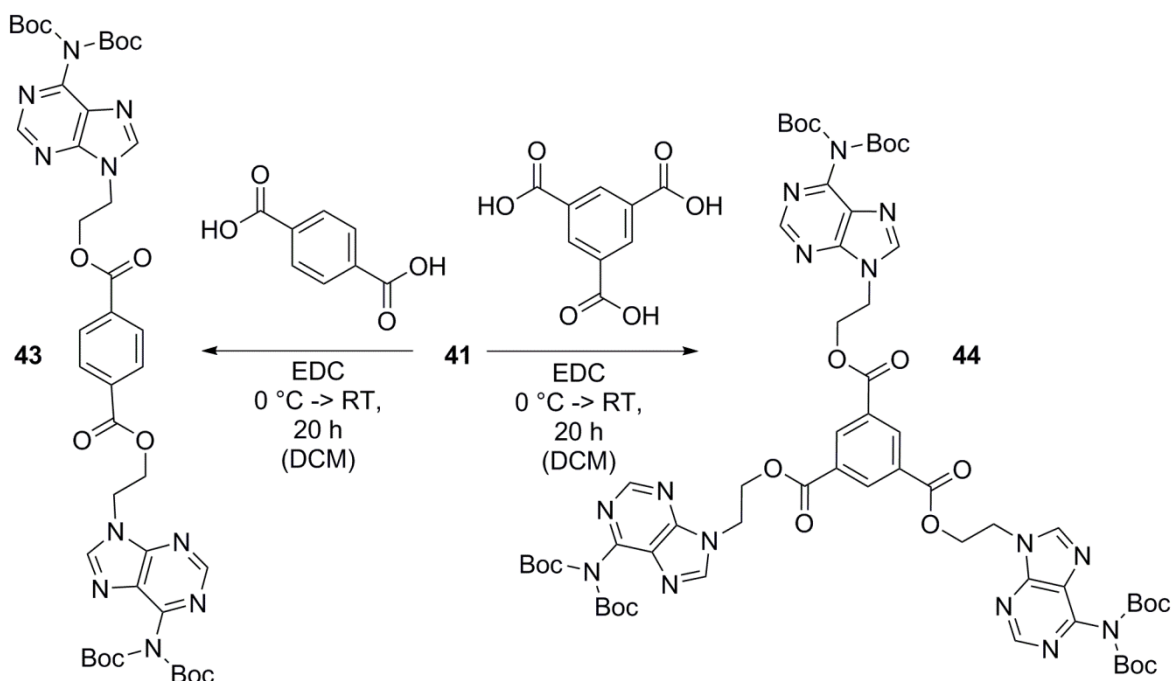


Abbildung 67: *Steglich*-Veresterung zu den di- und trifunktionellen Quervernetzern.



Die Entschützung der primären Aminogruppen wird meist im sauren Milieu durchgeführt. Da jedoch hierbei die Gefahr einer Hydrolyse der Estergruppen besteht, ist auf eine alternative Entschützungsmethode zurückgegriffen worden. Cer(IV)-ammonium-nitrat (CAN) ist in der Lage, durch einen Elektronentransfer Prozess, die Entschützungsmethode zu katalysieren (Abbildung 68).<sup>[232]</sup> Dieser Prozess findet in Acetonitril unter wasserfreien Bedingungen statt und bietet daher gute Bedingungen, die Esterbindung nicht zu spalten.

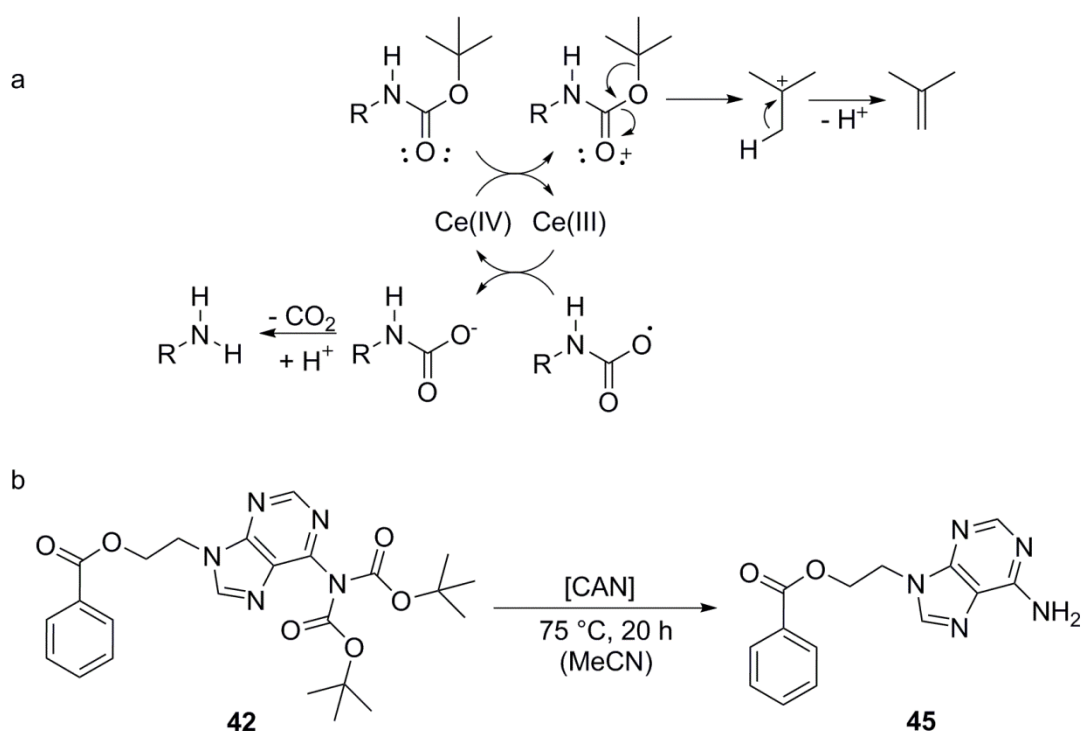


Abbildung 68: a Mechanismus der CAN katalysierten Spaltung von Boc geschützten Aminen; b Entschützung der durch Boc-Gruppen geschützten Verbindung **42**.

Auf diese Weise war es möglich, das Adeninderivat **45** zu erhalten. Auch die Verbindungen **43** und **44** können auf diese Art und Weise umgesetzt werden. Während der Reaktion bildet sich allerdings ein weißer, nicht mehr löslicher Niederschlag. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um die Zielverbindungen handelt. Diese sind allerdings aufgrund ihrer ausgeprägten Unlöslichkeit nicht geeignet, um durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung zwei oder drei Thymin-funktionelle PDMS Stränge zu verbinden. Die Löslichkeit der erhaltenen Feststoffe scheint noch geringer zu sein, als dies für die zuvor beschriebene Verbindung **37** der Fall war. Es kann vermutet werden, dass der Grund hierfür der Tatsache geschuldet ist, dass es sich im Gegensatz zu

**37** nicht um eine Mischung aus unterschiedlich substituierten Aromaten handelt, und Reinstoffe häufig besser kristallisieren und daher auch schlechter löslich sind. Ein weiterer Grund könnte in den eingeführten Ethylenfragmenten liegen. Durch die freie Drehbarkeit könnte eine Anordnung und Orientierung der Zielmoleküle erleichtert sein, wodurch sich wiederum eine Kristallphase stabilisieren könnte und womit letztendlich auch wieder die Löslichkeit herabgesetzt wird.

Um dennoch eine derartige supramolekulare Quervernetzung zu erreichen, ist daher eine Anpassung der Strategie nötig. Anstatt der Synthese relativ großer organischer Moleküle ( $M_w$  von **44** beträgt  $1294.35 \text{ g mol}^{-1}$  vor der Entschützung und  $693.64 \text{ g mol}^{-1}$  danach) wird nun auf kleine, möglichst einfach verfügbare Strukturen zurückgegriffen. Die Auswahl einer derartigen Struktur erfolgt unter dem Vorbehalt, dass diese Wechselwirkungen zu mehr als einem Thymin-Rest ausbilden kann. Eine Verbindung, welche diese Voraussetzungen erfüllt, ist Melamin.

#### 4.5.3. Melamin als supramolekularer Quervernetzer

Melamin ist in der Lage, mit bis zu drei Thymin-Fragmenten jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden (Abbildung 69). Es kann daher erwartet werden, dass die Dimerisierung eines Moleküls Melamin mit einem Thymin-Rest eine ähnliche Assoziationskonstante aufweist, wie dies zwischen Diaminotriazin-Motiven und Thymin der Fall ist.<sup>[233]</sup>

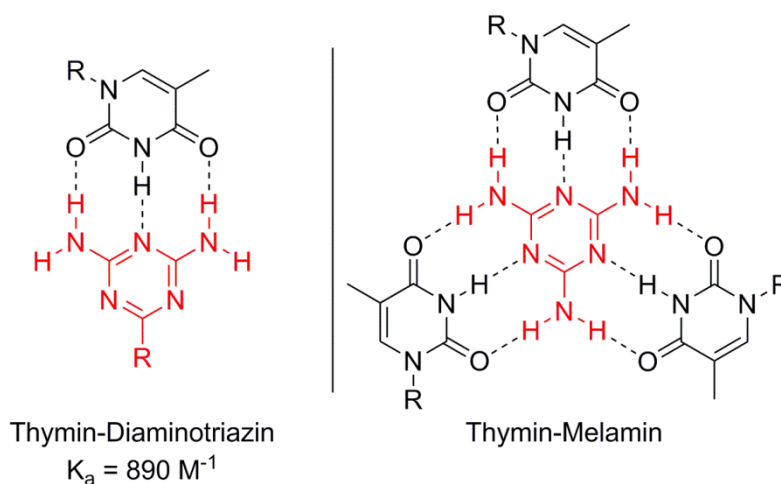


Abbildung 69: Starke Dimerisierung von Thymin und Diaminotriazin (rot, links),<sup>[233]</sup> Ein Molekül Melamin (rot, rechts) ist in der Lage bis zu drei Thymin-Fragmente zu koordinieren.

Ein Nachteil des Melamins besteht in seiner geringen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Lediglich in heißem Wasser (99 °C) können bis zu 5 g Melamin pro 100 g Wasser gelöst werden.<sup>[234]</sup> Eine Möglichkeit, die Löslichkeit zu erhöhen, ist die Modifikation von Melamin mit einer Octyl-Kette (Abbildung 70). *N*-Octylmelamin (**46**) kann durch eine nucleophile aromatische Substitution des Chlorids von 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin gegen das Amin von Octylamin synthetisiert werden. Die Synthese kann, nach *Leibler et al.*, in einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol mit NaHCO<sub>3</sub> als Base unter Reflux durchgeführt werden.<sup>[235]</sup> Durch Säulenchromatographie lässt sich **46** in hoher Reinheit isolieren. Jedoch kann Verbindung **46** aufgrund der Octylkette an einer der Aminogruppen, im Gegensatz zu Melamin, nur noch Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Thyminfragmenten ausbilden.

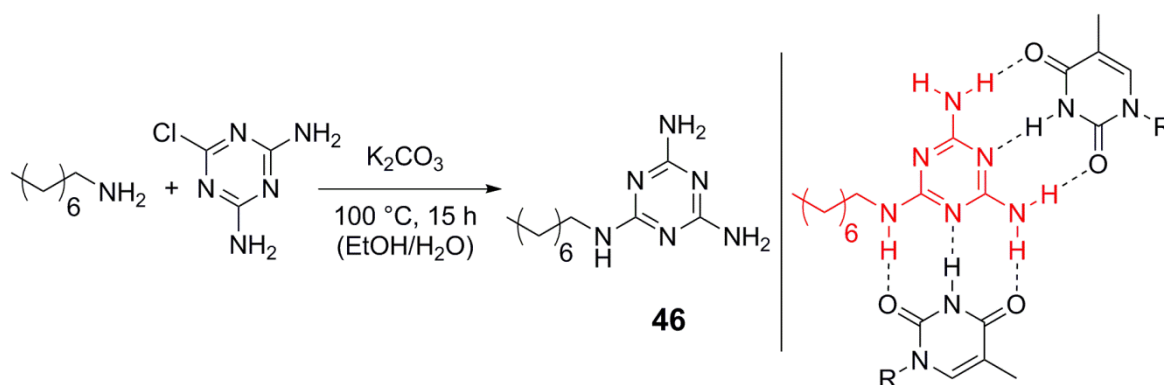


Abbildung 70: Synthese eines löslichen Melamin Derivats (**46**). Koordination von zwei Thymin-Fragmenten an **46**.

Das DSC Thermogramm der Verbindung **46** zeigt während des Aufheizens drei deutliche endotherme Signale (Abbildung 71 a). Aus den Integralen der Signale geht hervor, dass bei 43 °C (6.5 J g<sup>-1</sup>) das System noch nicht die gesamte Ordnung einbüßt. Erst bei Überschreitung von 72 °C und 83 °C (43.5 und 13.3 J g<sup>-1</sup>) geht **46** in den Zustand einer isotropen Schmelze über. Die charakteristischen Verfärbungen unter dem polarisierten Lichtmikroskop (Abbildung 71 b) lassen vermuten, dass zwischen 43 °C und 72 °C eine flüssigkristalline Phase vorliegt. Unterhalb von 43 °C handelt es sich um eine festkristalline Verbindung.

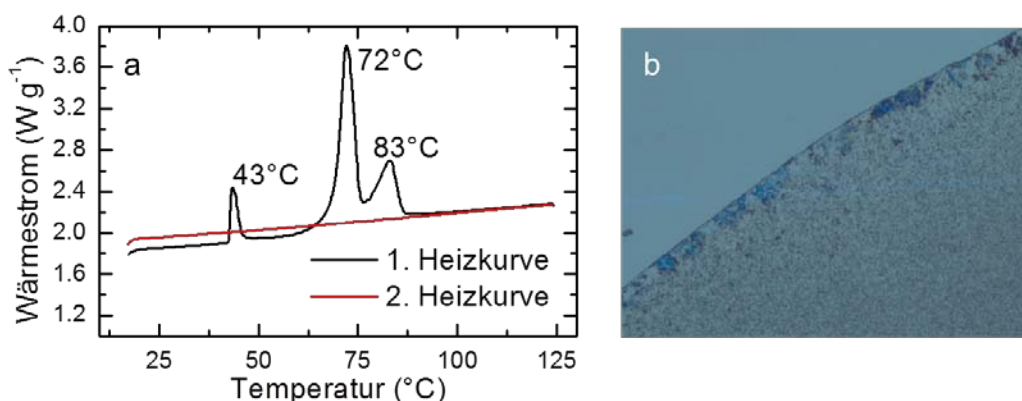


Abbildung 71: a DSC Kurve (links) für *N*-Octylmelamin zeigt drei deutliche endotherme Signale während des ersten Aufheizens. b Fotografie durch polarisiertes Lichtmikroskop.

#### 4.5.4. Molekulare Erkennung zwischen Thymin und Melamin

Wie bereits erwähnt, können Thyminfragmente und Verbindung **46** einen supramolekularen Komplex bilden. Neben der Bildung eines 1:1 Komplexes ist allerdings auch die Bildung eines 1:2 Komplexes möglich (Abbildung 72). Es sei darauf hingewiesen, dass bei der ersten Bindung zwischen **46** und einem Thymin-Fragment das sekundäre Amin von **46** beteiligt sein kann. Des Weiteren steht nicht fest, welche der Thymin-Carbonylfunktionen mit welcher der Aminogruppen wechselwirkt.

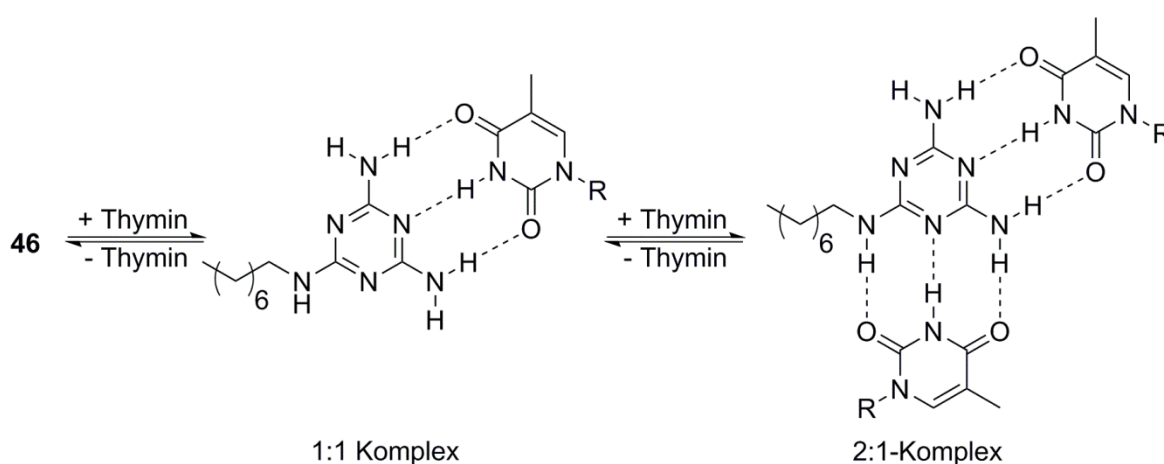


Abbildung 72: Mögliche 1:1 und 2:1 Komplexbildung zwischen **46** und Thymin-Fragmenten.

Um Einsicht in die Bildung des supramolekularen Komplexes zu gewinnen, kann die Methode der kontinuierlichen Variation (*Job-Plot*) angewendet werden.<sup>[236, 237]</sup> Hierbei

wird die Summe der Konzentrationen (von **46** und den Thymin-Fragmenten) konstant gehalten und bei verschiedenen molaren Verhältnissen jeweils die Komplexkonzentration bestimmt. Dies kann beispielsweise über die chemische Verschiebung der Amin-Signale in  $^1\text{H-NMR}$  Spektren geschehen. Im Falle eines 1:1 Komplexes wird für ein molares Verhältnis (der Bindungsmotive) von 0.5 eine maximale Komplexkonzentration erwartet. Handelt es sich um einen 2:1 Komplex, so wird ein Maximum bei einem Verhältnis der Bindungspartner von 0.66:0.33 erwartet.<sup>[236, 237]</sup>

Bei der Komplexbildung von **46** mit Thymin-Fragmenten wird ein Maximum bei 0.4 gefunden (Abbildung 73). Dies kann als Hinweis darauf verstanden werden, dass zwischen einem 1:1 und einem 2:1 Komplex ein dynamisches Gleichgewicht herrscht.

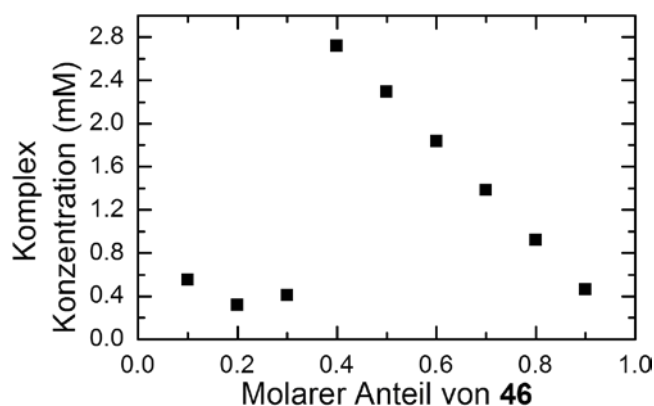


Abbildung 73: Job-Plot von **46** und **28c**. Die Gesamtkonzentration ist auf 50 mM konstant gehalten.

Durch die in Abbildung 73 gezeigten Ergebnissen, und unter Beachtung der Tatsache, dass sich verschiedene supramolekulare Komplexe mit unterschiedlichen Stöchiometrien ausbilden können (Abbildung 72), wird klar, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen Thymin-Resten und dem Melamin Derivat **46** um ein komplexes System handelt. Näheren Einblick in dieses System kann durch ein NMR-Titrationsexperiment gewonnen werden (Abbildung 74). Bei einer konstant gehaltenen Konzentration der Thymin-Endgruppen von **28c** (43 mM) wird die Konzentration von **46** schrittweise erhöht (0-137 mM). In Abwesenheit von **46** erscheint das Thymin-Imid-Protonensignal bei einer chemischen Verschiebung von 9.4 ppm. Bereits geringe Mengen an **46** (17 mM) verursachen, dass eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung des Thymin-Imid-Protonensignals, um 2.8 ppm, stattfindet. Eine weitere Erhöhung der Konzentration von **46** auf einen Wert von 137 mM (3.2 Moleküle **46** pro Thymin-Rest) resultiert in einer Singalverschiebung auf 14.0 ppm (Tieffeldverschiebung von 4.6 ppm). Dies zeigt, dass die Thymin-

Motive mit steigender Konzentration an **46** mehr und mehr in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind. Zusätzlich zu dem eben diskutierten Thymin-Imid-Signal ändern sich auch die Verschiebung und die Formen der Signale der Amin-Protonen von **46** im Laufe der Titration. Bei hohen Überschüssen an **46** (molare Verhältnisse zu den Thymin-Resten von 3.2-2.3) erscheinen diese Signale annähernd bei der gleichen chemischen Verschiebung wie bei reinen Spektren dieser Substanz. Eine leichte Tieffeldverschiebung resultiert aus einer schwachen Konzentrationsabhängigkeit dieser Protonensignale. Die Verringerung des molaren Verhältnisses (1.9-1.0) hat zusätzlich zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung auch noch eine Aufspaltung des Signals zur Folge. Die Beobachtung, dass in diesem Konzentrationsbereich eines der Signale eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung erfährt, könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Thymin-Fragmente bevorzugt dann mit Verbindung **46** Wechselwirken, wenn **46** noch keine Wasserstoffbrückenbindungen zu einem weiteren Thymin-Rest ausgebildet hat. Es kommt also vermutlich bevorzugt zu einer Ausbildung von 1:1 Komplexen wenn ein Überschuss an **46** vorliegt. Eine weitere Verringerung des molaren Verhältnisses (0.7) resultiert in einer noch stärker ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Amin-Signale. Allerdings erscheinen die Amin-Signale nicht weiter getrennt. Dies kann so gedeutet werden, dass bei diesen niedrigen molaren Verhältnissen alle Amine des Melaminderivats **46** an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Folglich bildet sich ein 2:1 Komplex aus.

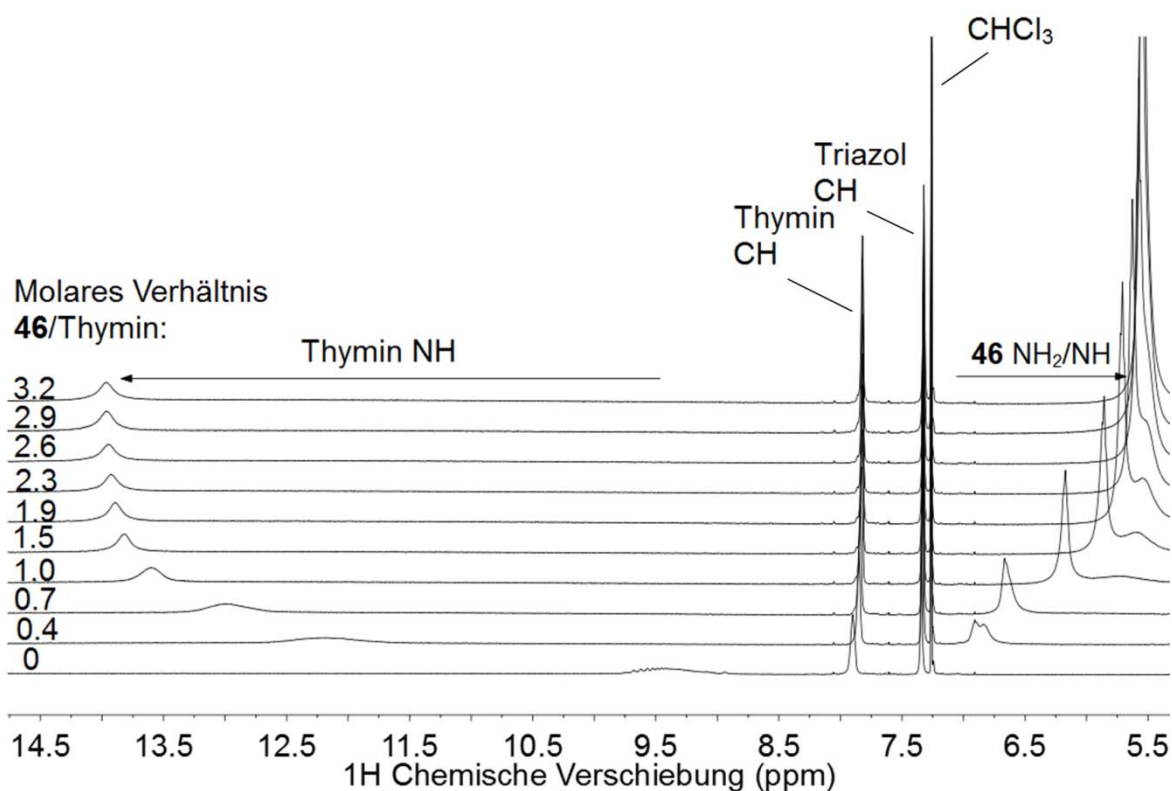


Abbildung 74: NMR Titration von **28c** und **46**. Die NMR Spektren sind in Chloroform bei Raumtemperatur gemessen und zeigen von unten nach oben einen zunehmenden molaren Anteil von **46**. Die Konzentration der Thymin-Endgruppen von **28** liegt in allen gezeigten Spektren bei 43 mM, die Konzentration von **46** steigt von unten nach oben von 0-137 mM.

Bemerkenswert ist, dass die Thymin-Imid-Protonensignale des supramolekularen Komplexes nicht gleichzeitig mit den freien Imid-Protonen in den Spektren auftauchen. Dies lässt darauf zurückschließen, dass die Lebensdauer des Bindungsereignisses im Vergleich zur NMR Zeitskala (die gezeigten Spektren sind bei einer Protonenresonanz von 300 MHz gemessen) kurz ist.

Das gezeigte NMR-Experiment ermöglicht auch die Abschätzung der Assoziationskonstanten  $K_a$ . Es bleibt allerdings zu beachten, dass die Genauigkeit der  $K_a$ -Bestimmung aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen 1:1 Komplexen und 2:1 Komplexen begrenzt ist. Im Fall eines 1:1 Komplexes lässt sich  $K_a$  wie folgt ausdrücken:<sup>[238]</sup>

$$K_a = \frac{[M : T]}{[M][T]} = \frac{[M : T]}{([M]_0 - [M : T])([T]_0 - [M : T])} \quad (12)$$

Hierbei steht  $[M : T]$  für die Konzentration des 1:1 Komplexes aus **46** und einem Thymin-Rest,  $[M]$  steht für die Konzentration der Verbindung **46**,  $[M]_0$  steht für die

eingesetzte Konzentration von **46**,  $[T]$  steht für die Konzentration der Thymin-Fragmente und  $[T]_0$  für die Konzentration der eingesetzten Thymin-Fragmente. Unter der Annahme einer starken Assoziationskonstante sowie einem Überschuss von Verbindung **46** gilt in Näherung:<sup>[238]</sup>

$$[M : T] = \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{max}} [M]_0 \quad (13)$$

Hierbei steht  $\Delta\delta$  für die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen dem Thymin-Imid-Protonensignal in Ab- und in Anwesenheit von **46**. Bei  $\Delta\delta_{max}$  handelt es sich um die durch eine Komplexbildung maximal zu erzielende Differenz in der chemischen Verschiebung (entspricht der chemischen Verschiebung des supramolekularen Komplexes). Das Einsetzen von Gleichung 13 in Gleichung 12 liefert:

$$K_a = \frac{\frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{max}} [M]_0}{([M]_0 - \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{max}} [M]_0)([T]_0 - \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{max}} [M]_0)} \quad (14)$$

In Gleichung 14 sind alle Größen bekannt oder durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie zugänglich und lässt sich für einen Überschuss von Verbindung **46** anwenden. Wie bereits diskutiert, bildet sich unter diesen Bedingungen ein 1:1 Komplex aus. Die chemischen Verschiebungen für das Thymin-Imid-Protonensignal, ergeben eine Assoziationskonstante von  $K_a \sim 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ . Da das beobachtete Signal, besonders in Abwesenheit von **46**, sehr breit ist, sind die Terme  $\Delta\delta$  und  $\Delta\delta_{max}$  stark fehlerbehaftet. Folglich wird an dieser Stelle die Assoziationskonstante hier nicht exakter angegeben. Sie steht allerdings in guter Übereinstimmung zu der von *Beijer et al.* gemessenen Assoziationskonstante für ein Thyminderivat mit einem Diaminotriazin-Motiv von  $890 \text{ M}^{-1}$  (Abbildung 69).<sup>[233]</sup>

Abgesehen von der Wechselwirkung in Lösung, hat die Bildung der supramolekularen Komplexe Einfluss auf die Eigenschaften der Thymin-Modifizierten Polysiloxane im lösungsmittelfreien Zustand.



#### 4.6. Effekte durch die Niedermolekulare Quervernetzung

Die supramolekulare Wechselwirkung zwischen den Thymin-funktionalisierten Siloxanen **28a-c** und **30** zeigt sich deutlich in den Thermogrammen der DSC Messungen. Die Präparation der Proben mit variablem molarem Verhältnis von **46** zu Thymin-Resten von 0.1 bis 2.0 erfolgt aus methanolischen Lösungen der Siloxane und des Melaminderivats **46**. Nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels für 24 Stunden bei Raumtemperatur werden die Proben für zwei Stunden unter Vakuum gesetzt ( $\sim 10^{-1}$  mbar), um letzte volatile Bestandteile zu entfernen. Vor dem Durchführen der DSC-Messungen wurden alle Proben für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Die aufgenommenen Thermogramme zeigen für die Glasübergangstemperaturen der Verbindungen **28a,b** und **30** einen gemeinsamen Trend (Abbildung 75). Bereits geringe Mengen (0.1 eq) von Verbindung **46** verursachen einen deutlichen Anstieg der Glasübergangstemperatur. Für diese drei Siloxane wird eine maximale  $T_g$  bei einem molaren Verhältnis von Melamin zu Thymin-Resten von 0.5 beobachtet. Eine weitere Erhöhung des n-Octylmelamingehalts geht mit einem leichten aber kontinuierlichen Absinken der  $T_g$  einher. Dennoch verbleibt die  $T_g$  im Vergleich zu den Siloxanen **28a,b** und **30** deutlich erhöht. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den zuvor beschriebenen NMR Experimenten. Für die ideale Stöchiometrie eines in Abbildung 72 gezeigten 2:1 Komplexes, ist das Maximum der  $T_g$  zu beobachten. Dies kann dadurch interpretiert werden, dass ein Molekül **46** als molekulare Klammer wirkt und zwei Thyminreste verbindet. Hierdurch wird die Flexibilität stark eingeschränkt, was sich folglich in einem starken Anstieg der  $T_g$  ausdrückt. Eine Erhöhung des molaren Verhältnisses auf über 0.5 resultiert in der Ausbildung von 1:1 Komplexen. Da diese Art der Komplexe keine zwei Thymin-Reste miteinander verbindet, verbleibt eine vergleichsweise erhöhte Flexibilität und somit eine erhöhte Glasübergangstemperatur. Dennoch findet durch die Ausbildung des 1:1 Komplexes eine Koordination der End- beziehungsweise Seitengruppen statt. Dies hat eine, im Vergleich zu den reinen Siloxanen **28a,b** und **30**, erhöhte  $T_g$  zur Folge. Bei Verbindung **28c** ist dieser Glasübergang in den DSC Kurven nicht zu erkennen. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei den beobachteten Glasübergängen um die der Thyminreste, vermutlich einschließlich der organischen Linker welche zur Anbindung an die Siloxanfragmente benötigt werden, handelt. Für **28c** ist die geringste Anzahl an Thyminresten, bezogen auf die Masse, vorhanden. Folglich ist dieser

Übergang nur wenig bis gar nicht ausgeprägt. Dass die Verbindungen **28b** und **30** einen nahezu identischen Verlauf der Glasübergangstemperaturen zeigen, deckt sich mit dem Ergebnis der Elementaranalyse, dass bei diesen Verbindungen die Anzahl an Thymin-Fragmenten pro Masseneinheit sehr ähnlich ist.

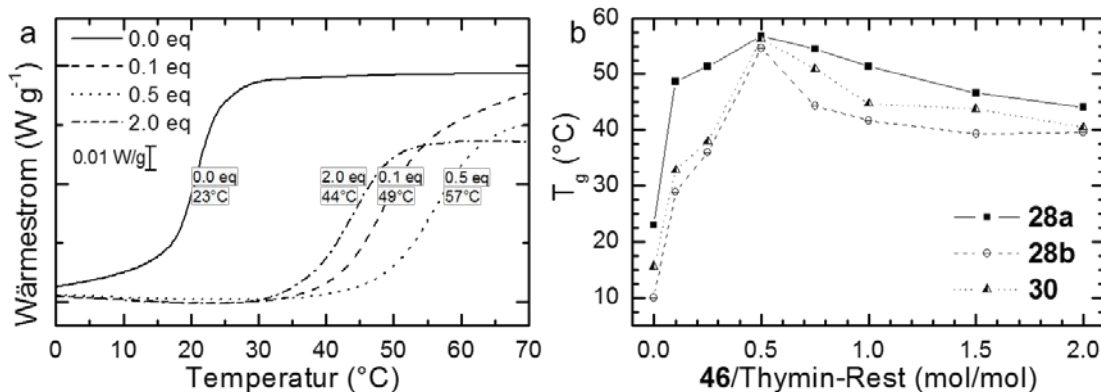


Abbildung 75: Verschiebung der Glasübergangstemperatur der Thymin-Funktionellen Siloxane bei Zugabe von **46**. a Thermogramme von Verbindung **28a** mit Verschiedenen Anteilen **46**. Die angegebenen Äquivalente entsprechen der Anzahl von **46** pro Thymin-Endgruppe. b Vergleich der T<sub>g</sub> Verschiebungen bei unterschiedlichen **46**/Thymin-Rest Verhältnissen.

Abgesehen von einer Verschiebung der Glasübergänge, zeigen die Verbindungen **28b** und **28c** in Anwesenheit von **46** deutlich stärker veränderte Schmelzsignale in den DSC Kurven, als dies für die reinen Substanzen der Fall ist (Abbildung 76). Im Fall von **28b** zeigt sich bei einem Unterschuss von **46** (0.1 – 0.25 Äquivalente, jeweils bezogen auf Thyminfragmente) ein schwach ausgeprägtes Schmelzsignal bei 65 °C. Eine Erhöhung des Octylmelamin/Thymin-Endgruppenverhältnisses auf 0.5 resultiert in einem leichten Anstieg des Schmelzsignals auf 68 °C. Bei Verhältnissen von 0.75 bis 2.0 wird dieses Signal auf bis zu 75 °C verschoben. Zusätzlich erscheint ein weiteres Schmelzsignal im Bereich 103 -108 °C. Der endotherme Vorgang im Bereich 65 – 75 °C geht vermutlich auf das Schmelzen der 2:1 Komplexe zurück und das Signal bei 103 -108 °C vermutlich auf das Auflösen von 1:1 Komplexen.

Das Schmelzverhalten von **28c** in Anwesenheit variabler Mengen an **46** bestätigt diese Annahmen. Die DSC Thermogramme (Abbildung 76) zeigen für die Mischung, welche der Stöchiometrie eines 2:1 Komplexes entspricht, ein deutliches Schmelzsignal bei 75 °C. Dieses Signal liegt deutlich über dem Schmelzpunkt von reinem **28c** (67 °C, Abbildung 56). Eine Erhöhung des n-Octylmelamin Gehalts auf 0.75 Äquivalente hat die Erscheinung eines weiteren Schmelzsignals bei 110 °C zur Folge. Das Signal bei 75 °C bleibt erhalten, ist aber nicht mehr so stark ausgeprägt. Dieser Trend setzt sich bei einer weiteren

Erhöhung des molaren Verhältnisses von **46** zu den Thymin-Endgruppen auf 1.0 und 1.5 fort. Bei dem Verhältnis von 1.0, der idealen Stöchiometrie des 1:1 Komplexes, ist das Signal bei 75 °C kaum zu erkennen. Eine weitere Erhöhung auf 1.5 Äquivalente resultiert in einem kompletten Verschwinden dieses Signals. Das Signal bei 110 °C bleibt hingegen deutlich zu erkennen. Wie bei **28b** wird davon ausgegangen, dass bei 75 °C 2:1 Komplexe und bei 110 °C die 1:1 Komplexe schmelzen. Im Vergleich zu den reinen Siloxanen **28b** und **c** verläuft die Kristallisation in Anwesenheit von **46** wesentlich schneller. Dies zeigt sich daran, dass in den zweiten Heizkurven ebenfalls die Schmelzsignale zu erkennen sind

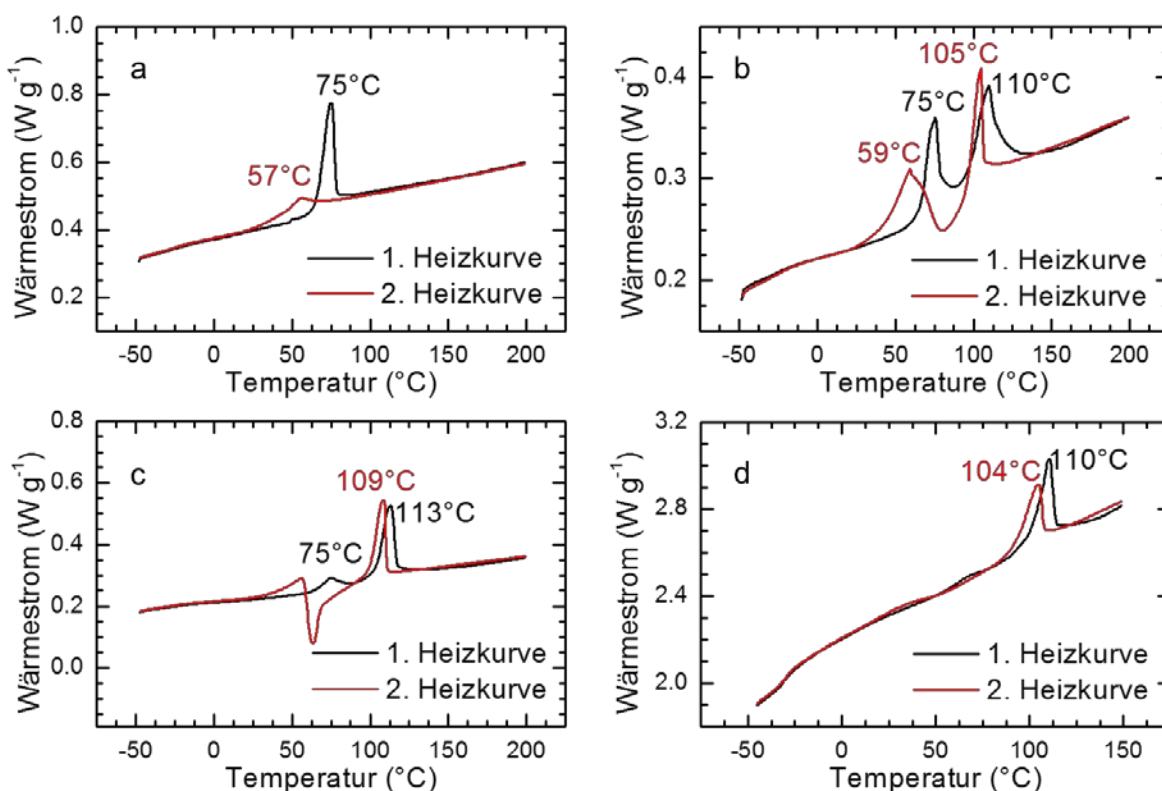


Abbildung 76: DSC Kurven von Mischungen bestehend aus **28c** und **46**. Das Verhältnis von **46** zu Thymin-Resten variiert dabei von a: 0.5, b: 0.75, c: 1.0 bis d: 1.5.

### 4.7. Resümee

Die kovalente Anknüpfung von Nucleobasen an Polysiloxane ist unter Verwendung der CuAAC Reaktion zumindest eingeschränkt möglich. Um zusätzlich zu den Kettenendfunktionalisierungen der Siloxane **9a-c** auch Seitenkettenfunktionalisierungen durchzuführen, erfolgte die Synthese eines PDMS mit 3-Azidopropyl Gruppen entlang dem Polymerrückgrat (**17**). Der Fortschritt der Synthese von Verbindung **17** lässt sich gut mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgen.

Die Synthesen der alkinfunktionellen Nucleobasen gelingt im Fall von 1-Propargylthymin (**18**) und 9-Propargyladenin (**22**) in einem Syntheseschritt, ohne dass der Einsatz von Schutzgruppen notwendig ist. Bei den Synthesen von 1-Propargylcytosin (**21**) und 9-Propargylguanin (**26**) hat es sich hingegen als vorteilhaft herausgestellt, auf Schutzgruppenstrategien zurückzugreifen. Es gelang letztendlich die Darstellung aller vier Nucleobasenderivate.

Die Anbindung der Nucleobasenfragmente an die Siloxane, unter Verwendung der CuAAC Reaktion, verlief für die Pyrimidin-Basen erfolgreich. Unter verschiedenen getesteten Reaktionsbedingungen gelang hingegen keine Anbindung von Adenin oder Guanin an die PDMS Bausteine, zumindest nicht ohne einen Abbau des PDMS-Segments. Die Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung resultiert zwar in der Bildung der Triazol-Ringe, geht allerdings mit einer Zersetzung des PDMS einher (Verlust des telechelen Charakters). In einer Testreaktion zwischen **22** und Benzylazid kann auch durch die Variation von Katalysator und Lösungsmittel keine quantitative Reaktion erzielt werden.

Thermische Eigenschaften der Thymin und Cytosin funktionellen PDMS sind von der Länge des Siloxan Blocks und von der Architektur abhängig. Die Kettenendfunktionalisierung liefert deutlich andere Ergebnisse im Vergleich zur Seitenkettenfunktionalisierung. In einem Fall (Verbindung **28c**) findet eine Phasenseparation zwischen Nucleobase und PDMS-Fragmenten statt.

Durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die Thyminfragmente an den Siloxanen in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Adeninderivat (**35**) auszubilden. Zur Ausnutzung dieser Wechselwirkung können niedermolekulare Verbindungen synthetisiert werden, welche mehrere Adenin-Fragmente beinhalten. Eine

einstufige Synthese ist zwar möglich, allerdings verhindern die Regioselektivität der Reaktion und die limitierte Löslichkeit der erhaltenen Verbindungen (**36**, **37a-c**) deren Einsatz als supramolekularen Quervernetzer. Die Anwendung einer orthogonalen Schutzgruppenstrategie ermöglicht zwar eine regioselektive Synthese, führt allerdings ebenfalls zu Produkten mit stark eingeschränkter Löslichkeit.

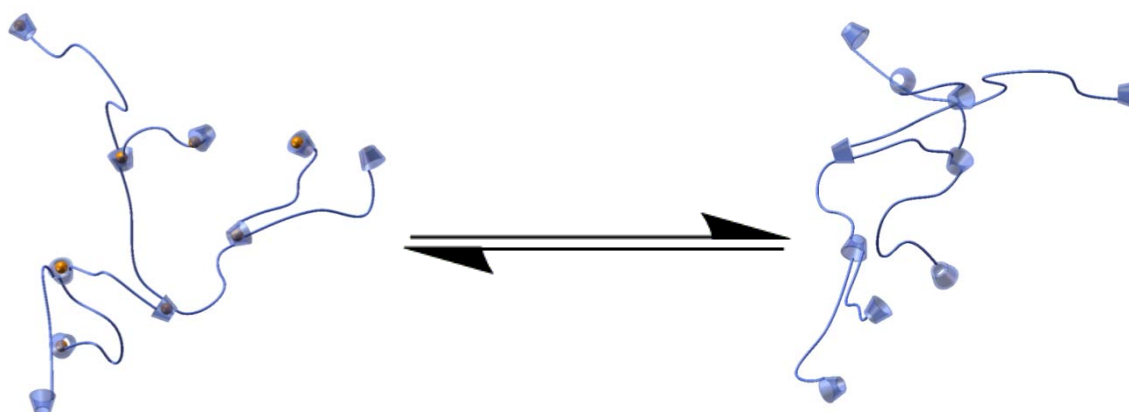
Melamin ist in der Lage, starke Wechselwirkungen mit drei Thyminfragmenten auszubilden. Durch eine Octylkette am Melaminbaustein gelang es, eine ausreichend hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erzielen. Diese Octylkette verhindert allerdings im Gegenzug auch die Koordination eines dritten Thyminfragments, so dass nur noch zwei End- beziehungsweise Seitengruppen miteinander verknüpft werden können.

Die Thymin-Melamin Wechselwirkung kann durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie beobachtet werden. Es zeigt sich, dass bei Variation der Stöchiometrie ein Wechsel zwischen 1:1 Komplexen und 2:1 Komplexen stattfindet. Die Abschätzung einer Assoziationskonstante für die Bildung der 1:1 Komplexe liefert eine mit der Literatur übereinstimmende Größenordnung.

Die Bildung unterschiedlicher Komplexe zeigt sich auch in DSC-Messungen. Die beobachteten  $T_g$  korrelieren direkt mit der eingesetzten Stöchiometrie der Thyminfragmente und dem Melaminderivat. Für eine Stöchiometrie, die 2:1 Komplexen entspricht, wird ein Maximum der  $T_g$  gefunden. Dies deckt sich mit der Überlegung, dass 2:1 Komplexe zwei Polymerketten verbinden, wodurch die Flexibilität der involvierten End- und Seitengruppen deutlich eingeschränkt wird. Abgesehen von einer Verschiebung der  $T_g$  sind auch zwei neue Schmelzübergänge in den DSC-Thermogrammen zu beobachten. Die neu beobachteten Übergänge korrelieren mit der Stöchiometrie der 2:1 und 1:1 Komplexe.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die supramolekularen Wechselwirkungen zwischen Nucleobasen in einer Siloxanmatrix entfalten können und, dass sich die Ausbildung der supramolekularen Komplexe über die Stöchiometrie der Bindungspartner direkt steuern lässt. Durch das gezielte Ausnutzen komplementärer Bindungsmotive lassen sich so die Materialeigenschaften variieren und an gewünschte Anwendungen anpassen.

## 5 Cyclodextrin Funktionelle Polymergele



## 5.1. Motivation und Zielsetzung

Derzeit finden CD funktionelle Polymergele (CD-PG) sehr viel Aufmerksamkeit in der aktuellen Forschung. Diese Aufmerksamkeit ist auf eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften wie selbstheilendes Verhalten oder die Fähigkeit sich makroskopisch selbst anzuordnen zurückzuführen (Abbildung 10).<sup>[239-243]</sup> Diese Fähigkeiten beruhen auf der Ausbildung von Wirt-Gast Komplexen und zeigen, dass Cyclodextrinmoleküle sowohl an der Oberfläche von Polymergele als auch in deren Innerem potente Wirtsstrukturen sind. Derartige Gele können auf unterschiedliche externe Stimuli (wie Änderungen im pH-Wert, Temperaturschwankungen oder auf UV-Licht) reagieren.<sup>[66, 243, 244]</sup>

Die Meisten der untersuchten CD-funktionellen Polymergele basieren auf Polyacrylamiden (PAAm).<sup>[239-243]</sup> Dies hat den Vorteil, dass die Monomere wasserlöslich sind und sich somit eine gute Kompatibilität mit den polaren Cyclodextrinstrukturen ergibt. Es ergeben sich bei diesen Systemen aber auch inhärente Nachteile, die aus der Verwendung von PAAm resultieren. In Anwesenheit von Wasser kann sich PAAm durch Hydrolyse zu den korrespondierenden Carboxylsäurederivate zersetzen. Unter UV-Bestrahlung wurde allerdings auch die Freisetzung des giftigen Monomers Acrylamid beobachtet.<sup>[245, 246]</sup> Ein weiterer Nachteil dieser Polymergele beruht auf ihrer Synthese. Diese beruht auf der Copolymerisation von Acrylamiden mit Cyclodextrinderivaten wie Mono-6-(*N*-acrylamido)-6-deoxy- $\beta$ -cyclodextrin (6-AAm- $\beta$ -CD). Die Verwendung von monofunktionalisierten Cyclodextrinen erfordert häufig eine mehrstufige Syntheseroute sowie aufwendige Aufreinigungsmethoden.<sup>[86]</sup> Im Fall von 6-AAm- $\beta$ -CD sind vier Syntheseschritte nötig (Abbildung 77). Die Gesamtausbeute liegt bei dieser Strategie lediglich im Bereich von deutlich unter 10%.<sup>[247]</sup>



Abbildung 77: Die Synthese von 6-AAm- $\beta$ -CD erfordert vier Stufen und ergibt eine Gesamtausbeute von unter 10%. In der ersten Stufe wird eine primäre Hydroxygruppe in ein Tosylester überführt. Die Stufen zwei und drei umfassen eine Substitutionsreaktion zum Azid sowie eine anschließende Reduktion des Azids zu einem Amin. In einer vierten Stufe wird durch Reaktion des gebildetenamins mit Acrylsäurechlorid das Amid 6-AAm- $\beta$ -CD erhalten.<sup>[247]</sup>

Polysiloxane weisen im Gegensatz zu Polyacrylamiden eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften auf. Sie sind bekannt für UV- und chemische Beständigkeit,<sup>[248]</sup> Transparenz,<sup>[8]</sup> und thermische Stabilität.<sup>[3, 4]</sup> Die außergewöhnlich schwachen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten haben eine nahezu temperaturunabhängige Flexibilität und eine sehr hohe Durchlässigkeit für Gase und unterschiedliche Chemikalien zur Folge.<sup>[249]</sup> Im Folgenden wird gezeigt, wie sich CD-funktionelle Polymergele auf Basis von PDMS synthetisieren lassen. Nach Derivatisierung von nativem  $\beta$ -CD werden in Kombination mit unterschiedlichen kommerziell erhältlichen PDMS zwei verschiedene Reaktionen zur Netzwerk-Bildung herangezogen. Polysiloxane mit Si-H Funktionalitäten ermöglichen die Nutzung der Platin-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion, um CD-haltige Siloxanetzwerke zu bilden.<sup>[250-252]</sup> Eine alternative Route geht von mercaptofunktionellem PDMS aus, welches die Nutzung der Thiol-En *Click*-Reaktion zur Netzwerkbildung ermöglicht. Des Weiteren wird untersucht, ob diese Polymergele in der Lage sind kleine Moleküle aufzunehmen und wieder abzugeben.

## 5.2. Synthese der Polymergele

### 5.2.1. Kompatibilisierung von $\beta$ -Cyclodextrin und PDMS

Das stark ausgeprägte hydrophobe Verhalten von Silikonen erfordert eine andere Synthesestrategie als die oben beschriebene, welche bei Acrylamid basierten Polymergele häufig verfolgt wird.<sup>[253-255]</sup> Während Acrylamid und 6-AAM- $\beta$ -CD jeweils sehr polar und wasserlöslich sind, zeigen PDMS und  $\beta$ -CD stark unterschiedliche Charaktere.

Durch Reaktion mehrerer oder aller Hydroxy-Funktionen der  $\beta$ -CD Moleküle mit Allylbromid kann deren polarer Charakter deutlich reduziert werden (Abbildung 78). Die Effizienz dieser Strategie besteht unter anderem darin, dass gleichzeitig mit dem Verringern der Polarität auch funktionelle Gruppen eingeführt werden. Diese lassen sich anschließend zur weiteren Funktionalisierung oder zur Ausbildung von dreidimensionalen Polymernetzwerken nutzen. Aufgrund ihrer Polyfunktionalität sind die  $\beta$ -CD-Derivate **47** und **48** ideale Strukturen für eine Vernetzung.



Bei Verbindung **47** (Heptakis(2,3,6-tri-*O*-allyl)- $\beta$ -cyclodextrin) ist jede der 21 Hydroxyfunktionen des nativen  $\beta$ -CD in einen Allylether überführt. Sie lässt sich, analog der von *Kraus et al.* beschriebenen Vorschrift, ausgehend von  $\beta$ -CD synthetisieren (Abbildung 78).<sup>[256]</sup> Bei **48** handelt es sich um eine Produktmischung, welche Verbindung **47** sehr ähnliche ist. Es sind allerdings einige der Hydroxygruppen nicht in einen Allylether überführt worden. Produktmischung **48** ist deshalb von Interesse, da die Hydroxygruppen bei einigen Einschlussverbindungen einen Einfluss auf die Komplexbildung haben. Die Synthese von **48** erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie **47**. Der Unterschied besteht lediglich in einer limitierenden Menge des eingesetzten Allylbromids (15 Äquivalente Allylbromid pro Äquivalent  $\beta$ -CD).

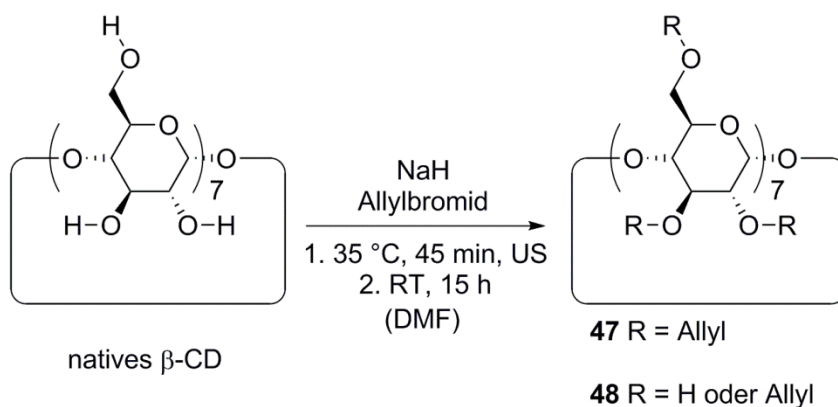


Abbildung 78: Vollständige und partielle Veretherung der Hydroxygruppen von nativem  $\beta$ -CD.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei **48** um eine Produktmischung. Mittels MALDI-TOF MS ist es möglich, eine mittlere Anzahl der Allylgruppen pro CD-Struktur herauszufinden (Abbildung 79). Die Aufgenommenen MALDI-TOF Massenspektren zeigen eine multimodale Verteilung für **48**. Dies kann mit den unterschiedlichen Reaktivitäten der chemisch nicht identischen Hydroxygruppen des nativen  $\beta$ -CD erklärt werden.<sup>[45]</sup> Die Berechnung des Mittelwertes von 13.3 Allylfunktionen pro  $\beta$ -CD-Einheit erfolgt unter der Annahme, dass sich die unterschiedlichen  $\beta$ -CD Derivate nicht stark bezüglich Ihrer Nachweisbarkeit im MALDI-TOF MS unterscheiden. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum.

Sowohl **47** als auch **48** zeigen eine gute Löslichkeit in einer Reihe organischer Lösungsmittel wie Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Diethylether und Tetrahydrofuran. Allerdings ist an dieser Stelle noch keine Löslichkeit in den unverdünnten Polysiloxanen, welche zur Vernetzung eingesetzt werden, gegeben. Dennoch können durch Zugabe

organischer Lösungsmittel vollständige Lösungen mit **47** beziehungsweise **48** und PDMS erreicht werden.

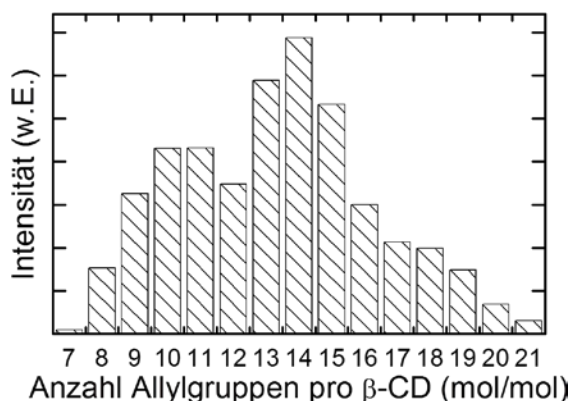


Abbildung 79: Mittels MALDI-TOF MS bestimmte Verteilung der Allylfunktionen pro  $\beta$ -CD-Fragment bei **48**. Gemessen mit Ditranol als Matrixsubstanz. Die mittlere Anzahl Allylgruppen beträgt 13.3 pro Cyclodextrinmolekül.

Eine noch bessere Kompatibilität kann erreicht werden, wenn einige der Allylfunktionen von **47** bzw. von **48** mit Bis(trimethylsiloxy)methylhydrosilan in einer Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt werden (Abbildung 80). Es ist jedoch darauf zu achten, dass das Silan im Unterschuss zu den Allylfunktionen eingesetzt wird, da andernfalls keine Funktionalitäten für die Ausbildung des Polymernetzwerks verbleiben. Bei Verbindung **47** kamen 14 Äquivalente und bei Produktmischung **48** 5 Äquivalente des Silans, jeweils bezogen auf eine  $\beta$ -CD-Einheit, zum Einsatz. Die Hydrosilylierungsreaktionen können auch als Testreaktionen für die spätere Vernetzung mit Si-H funktionellen Polysiloxanen verstanden werden. Sie erfolgten unter Einsatz von 100 ppm eines Platinkatalysators (Karstedt's Katalysator) und verliefen bei 50 °C in Toluol als Lösungsmittel erfolgreich ab.

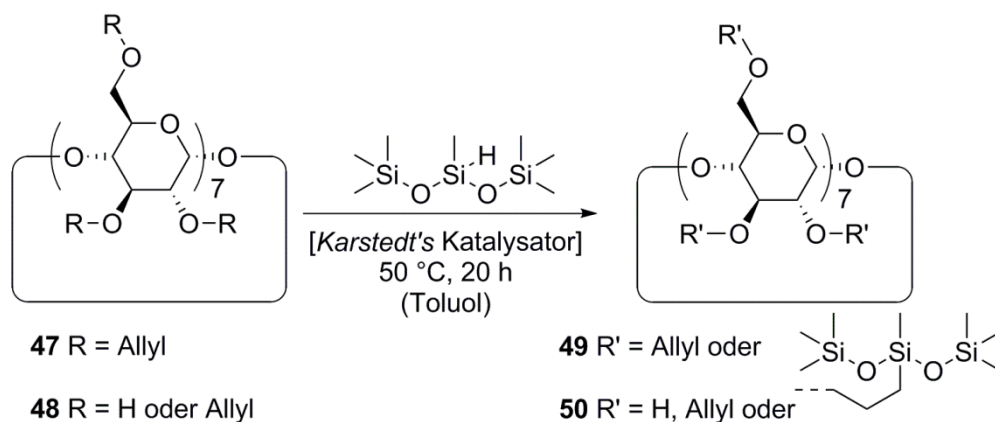


Abbildung 80: Partielle Hydrosilylierung an **47** bzw. **48** zur Erhöhung der Kompatibilität zu PDMS. Die Umsetzung von Verbindung **47** erfolgt mit 14 Äquivalenten des Silans, bei **48** kamen 5 Äquivalente zum Einsatz.

Der Erfolg der Hydrosilylierungsreaktionen kann anhand der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren beurteilt werden. Hierbei eignet sich besonders die gebildete Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Siliciumatom da diese Methylengruppe eine charakteristische Protonenresonanz bei 0.4 ppm zeigt, welche nicht mit anderen Signalen überlappt. Zusätzlich sind die molaren Massen der gebildeten Additionsprodukte mittels MALDI-TOF-MS nachweisbar (Abbildung 81). Die gefundene monomodale Verteilung lässt vermuten, dass sich die Allylfunktionen im Gegensatz zu den Hydroxyfunktionen nicht in Ihrer Reaktivität unterscheiden.

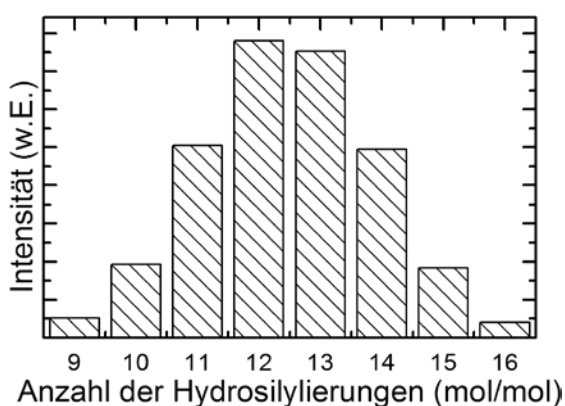


Abbildung 81: Partielle Hydrosilylierung an den Allylgruppen von Verbindung **47**. Die gezeigte Verteilung für Produktmischung **49** ist mittels MALDI-TOF MS unter Anwendung von Ditranol als Matrix bestimmt worden.

Die gebildeten Produktmischungen sind mit PDMS auch ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln mischbar und können für die Bildung von Polymernetzwerken verwendet werden.

### 5.2.2. Bildung der Polymergele

Nach der Einführung von Allylfunktionalitäten an den Cyclodextrinstrukturen ist die Ausbildung von Polymernetzwerken auf zwei Wegen möglich. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit einer Vielzahl von Si-H-funktionellen Polysiloxane bietet sich die Hydrosilylierungsreaktion an. Die Verwendung eines Thiol-funktionellen PDMS erlaubt den Einsatz der Thiol-En *Click*-Reaktion (Abbildung 82), wodurch sich ein photochemischer Zugang zu den erwünschten Polymernetzwerken ergibt.

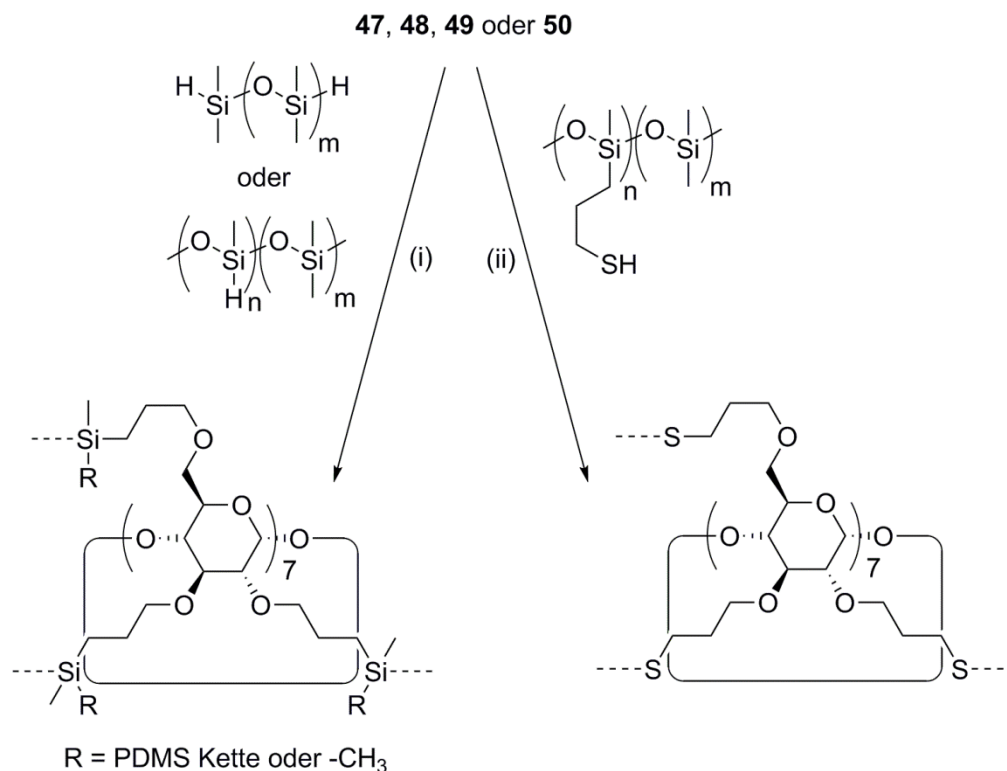


Abbildung 82: Ausbildung von PDMS-Netzwerken mit Cyclodextrin-Strukturen als Vernetzungsstellen. (i) Quervernetzung mittels Hydrosilylierungsreaktion mit 100 ppm *Karstedt* Katalysator; (ii) Quervernetzung durch Thiol-En Addition, thermisch mittels AIBN oder UV-Initiiert. Der dargestellte Fall, dass alle Allylfunktionalitäten reagieren, ist in realen Polymernetzwerken unwahrscheinlich. Im realen System verbleiben nach den Vernetzungsreaktionen nicht reagierte Allylfunktionalitäten.

Bei der Auswahl der PDMS-Vorstufen ist zu beachten, dass  $\gamma$ -Cyclodextrinmoleküle auf PDMS auffädeln können, wodurch sich Rotaxane bzw. Polyrotaxane bilden können. Für die engeren  $\beta$ -Cyclodextrinstrukturen ist die Rotaxanbildung mit PDMS jedoch nur für sehr geringe Molmassen ( $M_n < 760 \text{ g mol}^{-1}$ ) beobachtet worden.<sup>[257]</sup> Die für die Netzwerkbildung verwendeten Silikone wurden folglich so ausgewählt, dass sie neben den erforderlichen Funktionalitäten auch ein ausreichendes Molekulargewicht aufweisen, um die Ausbildung von Rotaxanen zu verhindern. Neben einem  $\alpha,\omega$ -hydridterminierten PDMS ( $M_n \sim 4200 \text{ g mol}^{-1}$ ) ist auch ein Silikon mit Hydridfunktionalitäten entlang der Polymerkette ( $M_n \sim 1900\text{-}2000 \text{ g mol}^{-1}$ , 4-5 Si-H Funktionalitäten pro Kette) und ein PDMS mit 3-Mercaptopropylgruppen entlang dem Polymerrückgrat ( $M_n \sim 6000\text{-}8000 \text{ g mol}^{-1}$ , 4-6 Thiol Funktionalitäten pro Kette) zum Einsatz gekommen.

Bei allen im Folgenden diskutierten Vernetzungsreaktionen war ein Cyclodextrinderivat zu PDMS Verhältnis so eingestellt, dass durchschnittlich vier Polymerketten an eine

Cyclodextrinstruktur binden. Um ein derartiges Verhältnis einstellen zu können, wird für **48**, **49** und **50** eine durchschnittliche molare Masse mittels MALDI-TOF und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestimmt. Die Mischungen aus PDMS,  $\beta$ -CD-Derivaten, Katalysatoren bzw. Initiatoren und gegebenenfalls Lösungsmittel werden in Formen gegossen und darin entweder durch eine Hydrosilylierungsreaktion bzw., durch die Thiol-En-Reaktion ausgehärtet.

Die Netzwerkbildung mittels Hydrosilylierungsreaktion erfolgt unter Einsatz des *Karstedt* Katalysators bei einer Temperatur von 50 °C. Die erhaltenen Polymergele sind klar, transparent und elastisch. Der Erfolg der Hydrosilylierungsreaktion kann mittels ATR IR Spektroskopie bestätigt werden. Hier ist ein völliges Verschwinden der Si-H Schwingung bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  ein deutlicher Hinweis auf den Erfolg der Additionsreaktion. Bei Verwendung der  $\beta$ -Cyclodextrinderivate **47** und **48** wurde auf Toluol als Lösungsmittel zurückgegriffen, um eine homogene Mischung der Edukte zu erreichen. Bei Einsatz von **49** und **50** ergibt sich ohne Lösungsmittel eine homogene Mischung, so dass deren Verwendung nicht nötig ist. Die gleiche Mischungsproblematik ergibt sich bei Einsatz des mercaptopropylfunktionellen Siloxans.

Die Netzwerkbildung mittels Thiol-En-Reaktion unter Verwendung von **47** und **48** erfolgt thermisch bei 90 °C unter Einsatz von AIBN als Radikalstarter. Wie bereits erwähnt, war der Einsatz von Dichlormethan als Lösemittel notwendig, um eine homogene Lösung zu erhalten. Obwohl elastische Silikonstreifen erhalten wurden, sind diese im Gegensatz zu den durch die Hydrosilylierungsreaktion erhaltenen Polymergele nicht transparent. Dies könnte auf ein Verdampfen des Lösungsmittels unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Hierdurch kann es zu einer Phasenseparation von **47** bzw. **48** und dem Silikon, nach Überführung der Mischungen in die Formen zur Aushärtung, kommen. Da bei Einsatz der bereits siloxanfunktionalisierten Vernetzungsstrukturen **49** und **50** auf den Einsatz von Lösemittel verzichtet werden kann, lassen sich auf diese Weise klare Polymergele erhalten. Außerdem kann die Gelbildung durch initiatorfreie UV-Vernetzung erfolgen. Auf diese Weise lassen sich klare, formbeständige Polymerfilme erhalten.



und mit Acetonitril (ohne Fluoren) abgewaschen. Das Abwaschen mit Acetonitril erfolgt, um eventuelle Fluorenrückstände an der Oberfläche der Polymergele, welche das Ergebnis beeinflussen könnten, zu entfernen. Vor der Betrachtung der Polymergele unter UV-Licht werden die Proben bei Raumtemperatur im Abzug gelagert, um das Acetonitril langsam zu verflüchtigen. Es zeigt sich, dass nur bei dem Silikonstück mit  $\beta$ -Cyclodextrin-funktionalitäten eine deutliche Fluoreszenz zu beobachten ist (Abbildung 84). Das Polymergel mit Verbindung **51** als Quervernetzer zeigt lediglich an den Rändern eine schwache Fluoreszenz. Dieser Vergleich erlaubt die Schlussfolgerung, dass  $\beta$ -Cyclodextrinstrukturen für die Aufnahme von Fluoren in die PDMS Matrix von entscheidender Bedeutung sind.

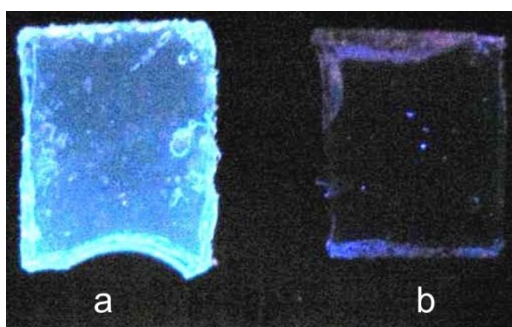


Abbildung 84: UV-Bestrahlung der Polymergele nach Einwirken von  $10\mu\text{M}$  Fluoren in Acetonitril für 15 Stunden. a Polymergel mit **47** als Vernetzungsstruktur zeigt eine deutliche Fluoreszenz; b Polymergel mit **51** als Vernetzungsstruktur zeigt nur an den Rändern eine schwache Fluoreszenz. Die Oberflächen beider Polymergele wurden vor der Betrachtung unter UV-Licht mit Acetonitril abgespült.

Zusätzlich zur Untersuchung ob die  $\beta$ -CD-funktionellen Polymergele in der Lage sind, kleine Moleküle aufzunehmen, stellte sich die Frage ob diese Gastmoleküle reversibel abgegeben werden können. Ein Polymergel, welches aus Si-H terminiertem PDMS, das durch Verbindung **47** vernetzt ist, besteht, kann durch Eintauchen in eine Fluorenlösung ( $10\mu\text{M}$  Fluoren in Acetonitril) mit Fluoren beladen werden. Anschließend zeigt diese Probe eine deutliche Fluoreszenz unter UV-Licht. Durch Einlegen dieses Polymergels in Chloroform kann das Fluoren wieder abgegeben werden. Dies zeigt sich deutlich daran, dass die Fluoreszenz nicht mehr erkennbar ist (Abbildung 85). Es sei darauf hingewiesen, dass die Extraktion des Fluorens aus der Probe nur dann vollständig gelang, wenn die Probe in Chloroform geschwenkt wurde, bei Einlegen ohne schwenken blieb die Fluoreszenz erhalten. Es wurde gezeigt, dass das extrahierte Silikon anschließend wieder mit

Fluoren beladen werden kann. Folglich sind die Aufnahme und die Abgabe von Fluoren in die bzw. aus den  $\beta$ -CD funktionellen Polymergelen reversibel.

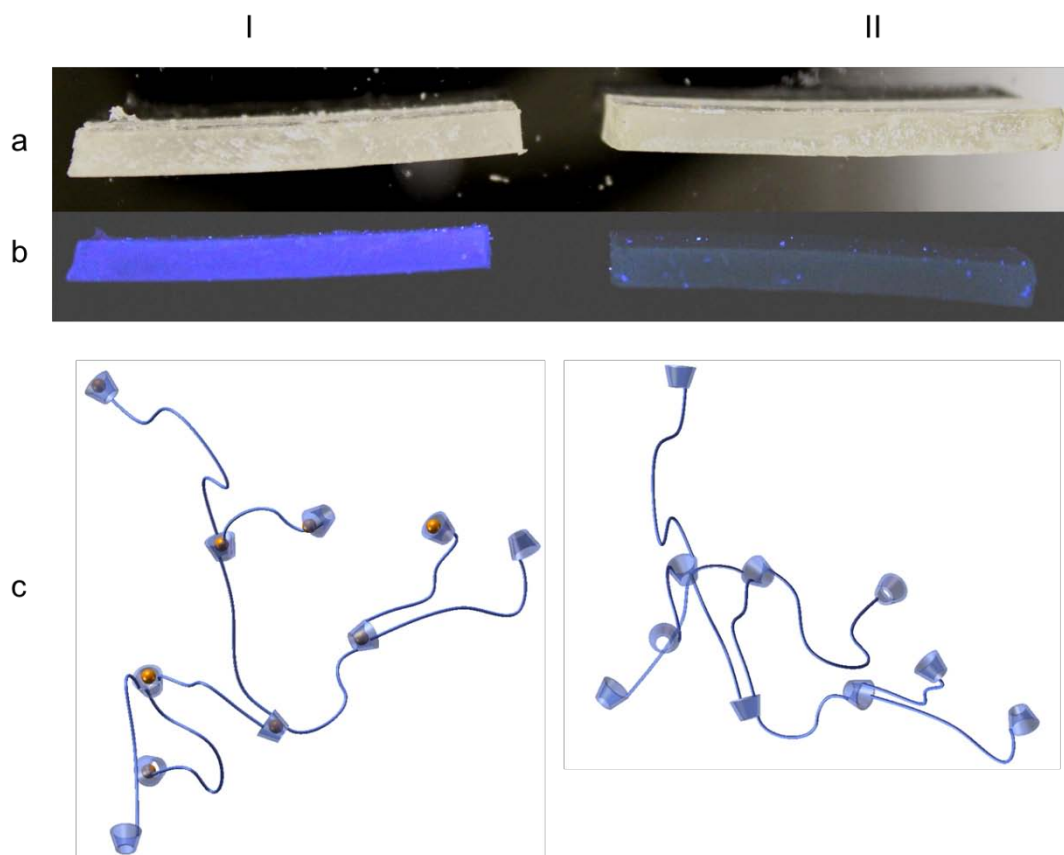


Abbildung 85: I mit Fluoren beladenes Polymergel mit **47** als Vernetzungsstruktur; II dasselbe Polymergel nach dem Auswaschen von Fluoren. a Fotografie unter sichtbarem Licht; b Fotografie unter UV Licht; c schematische Darstellung des Polymergels, wobei das Polymergel blau dargestellt ist und die Gastmoleküle orange dargestellt sind.



## 5.4. Resümee

Die Synthese von Polymergelen auf Basis von  $\beta$ -Cyclodextrinen und Silikonen ist auf zwei unterschiedlichen Routen möglich. Neben der platinkatalysierten Hydrosilylierungsreaktion kann auch die Thiol-En *Click*-Reaktion verwendet werden, um aus allylfunktionellen  $\beta$ -Cyclodextrinfragmenten und kommerziell erhältlichen Silikonen Polymergele zu synthetisieren. Die geeignete Kompatibilisierung der  $\beta$ -CD-Einheiten mit den Silikonen erlaubt es, die Polymergele auch Lösungsmittelfrei zu synthetisieren. In diesem Fall war es außerdem möglich, die Polymergele initiatorfrei, lediglich durch UV-Bestrahlung, zu synthetisieren.

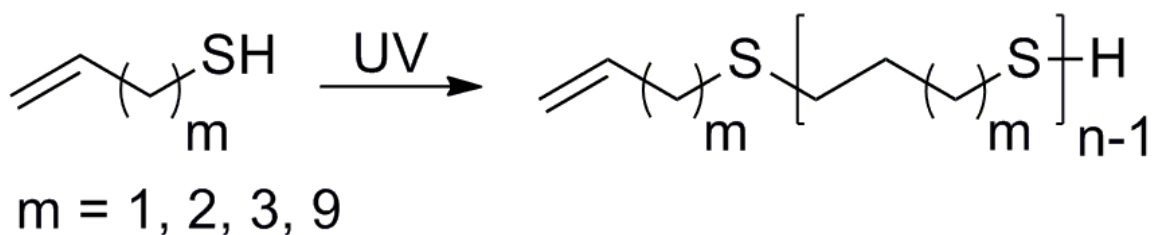
Bei Verwendung der  $\beta$ -CD-Strukturen als Vernetzungsstellen ist es möglich, die aufwendige Syntheseroute, welche für die Literaturbekannten, Polyacrylamid basierten Polymergele mit CD Strukturen notwendig ist, zu umgehen.

Eine vergleichende Studie zwischen einem CD-funktionellen Gel mit einem CD-freien Polymergel zeigt, dass die  $\beta$ -CD-Strukturen für die Aufnahme kleiner Moleküle entscheidend sind. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Aufnahme und die Abgabe dieser kleinen Moleküle reversibel ist.

Diese funktionellen Materialien könnten in verschiedenen zukünftigen Entwicklungen eine Rolle spielen. Die Kombination aus ausgezeichneter Permeabilität der Siloxane sowie die Komplexierungseigenschaften der  $\beta$ -CD-Strukturen legen die Verwendung als Separationsmedium nahe. In medizinischen Anwendungen könnte die Fähigkeit dieser Materialien kleine Moleküle abzugeben interessant sein, um Wirkstoffe über lange Zeit zur Verfügung zu stellen. Besonders die hohe optische Transparenz der Silikone lassen auch Anwendungen in der Sensorik als denkbar erscheinen. Eine Akkumulation von Molekülen durch die Bildung von Einschlusskomplexen könnte so zur Detektion von Verbindungen, beispielsweise durch Fluoreszenzmessungen, genutzt werden.

## 6 Polymerisation ungesättigter Thiole

Teile der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Frank Deubel entstanden und wurden in dem Artikel „*Polythioethers by Thiol-ene Click Polyaddition of  $\alpha,\omega$ -Alkylene Thiols*“ in der Fachzeitschrift „*Macromolecular Rapid Communications*“ veröffentlicht (F. Deubel, V. Bretzler, R. Holzner, T. Helbich, O. Nuyken, B. Rieger, R. Jordan, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 1020-1025.).<sup>[259]</sup>



## 6.1. Motivation und Zielsetzung

Aliphatische Poly(thioether) (PTE) sind Materialien, für welche eine Vielzahl potenzieller Anwendungsgebiete denkbar sind. Sie eignen sich als Polymerelektrolyte in Batterien,<sup>[260]</sup> Dicht- oder Klebstoffe,<sup>[261]</sup> Metall-komplexierende Polymere,<sup>[262]</sup> oder als oxidationssensitive Materialien in medizinischen Anwendungen.<sup>[263-265]</sup>

Die relativ geringe Aufmerksamkeit welche diese Materialien bisher erfahren haben, lässt sich mit Schwierigkeiten bei deren Synthese begründen. So lassen sich PTE mit hohen molaren Massen nur schwer durch die lichtinduzierte Addition von Dithiolen und Dienen (AA und BB Monomere) erreichen.<sup>[184-190, 266]</sup> Auch der Einsatz von Dibromalkanen und Dimercaptanen oder den korrespondierenden Alkalisalzen führt häufig nicht zu hochmolekularen Verbindungen.<sup>[260, 267-269]</sup> Die Nachteile der Strategie mit AA und BB Monomeren können zwar durch die lebende ionische Ringöffnungspolymerisation umgangen werden, jedoch ergeben sich hier Probleme bei der Reaktivität sowie Nebenreaktionen für Cyclen, welche mehr als drei Bindungen aufweisen.<sup>[263]</sup>

Eine weitere Möglichkeit PTE zu erhalten, ist die lichtinduzierte Polymerisation von  $\alpha,\omega$ -Alkylen Thiolen. Dies wurde bereits von *Braun et al.*<sup>[270, 271]</sup> und später von *Oswald et al.*<sup>[272]</sup> bei Allylmercaptan beobachtet. Spätere Arbeiten von *Nuyken et al.* befassen sich mit der Polymerisation von Thiol-funktionellen Styrolderivaten.<sup>[191-196]</sup> Eine Beschreibung der lichtinduzierten Polymerisation verschiedener  $\alpha,\omega$ -Alkylen Thiole war bisher nicht in der Literatur bekannt.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich telechele Polythioether durch die UV-induzierte Thiol-En Addition von  $\alpha,\omega$ -Alkylen Thiolen initiatorfrei erhalten lassen. Durch Variation der Monomere lässt sich direkten Einfluss auf den Schwefelgehalt der Polymere nehmen. Neben der Synthese linearer PTE, ausgehend von AB Monomeren, wird auch auf die Synthese verzweigter Strukturen, auf Grundlage von AA'B bzw. von ABB' Monomeren, eingegangen.

## 6.2. Synthese der Monomere

Für die Synthese der Monomere stehen drei unterschiedliche Synthesewege zur Verfügung. Diese lassen sich in der Synthese von AB-, ABB'- und AA'B-Monomeren nutzen (Abbildung 86). Allen drei Routen ist gemeinsam, dass sie von Alkylketten ausgehen, welche mit guten Abgangsgruppen wie Tosylat oder Bromid funktionalisiert sind.

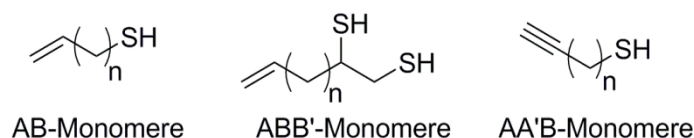


Abbildung 86: Mögliche Monomerstrukturen.  $\alpha,\omega$ -Alkylenthiole ergeben lineare PTE, bei zwei Thiol-Gruppen an einem Monomer (ABB') führt die Thiol-En Addition zu hyperverzweigten Strukturen, bei  $\alpha,\omega$ -Alkylinthiolen (AA'B) bildet sich durch die Thiol-In Reaktion ebenfalls eine hyperverzweigte Struktur aus.

Die Umsetzung eines aktivierten Alkohols oder eines Bromids mit Natriumhydrogensulfid liefert in einer einstufigen Reaktion das gewünschte Thiol. Allerdings ist berichtet, dass diese Reaktion nur in geringen Ausbeuten verläuft.<sup>[273]</sup> Eine gute Alternative stellt die Reaktion der Alkylbromide und -tosylate mit Kaliumthioacetat dar. Hierbei wird der entsprechende Thioester in guten Ausbeuten gebildet (>90%). In einer zweiten Stufe lässt sich dieser mit Lithiumalanat reaktiv spalten, wobei sich das gewünschte Alkylthiol bildet (Abbildung 87).<sup>[273, 274]</sup> Die dritte Syntheseroute sieht eine Umsetzung der Alkylbromide bzw. -tosylate mit Thiouroniumion vor, an welche sich eine alkalische Hydrolyse anschließt.<sup>[275]</sup> Auch diese Syntheseroute liefert gute Ausbeuten, jedoch findet die alkalische Hydrolyse unter sehr harschen Reaktionsbedingungen statt.

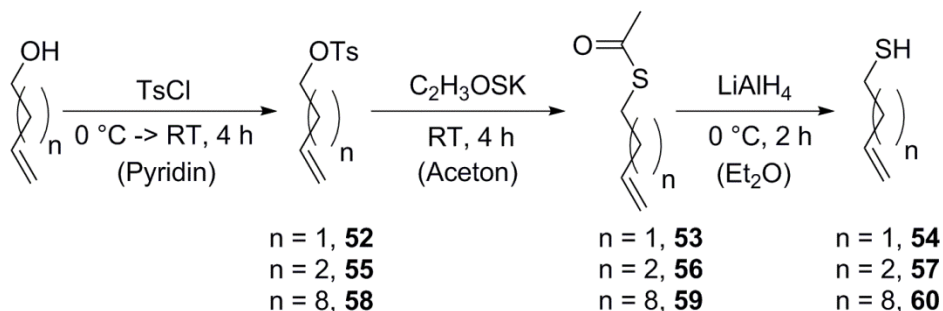


Abbildung 87: Schematische Darstellung der Monomersynthese ausgehend von den Alkoholen. Nach einer Aktivierung des Alkohols durch Tosylierung erfolgt eine Substitutionsreaktion mit

Kaliumthioacetat. Das erhaltene Alkylthioacetat wird anschließend reaktiv gespalten. Die Synthese der Alkylthioacetate erfolgt auch ausgehend von den Bromiden.

Die Synthese der AB Monomere But-3-en-thiol (**54**), Pent-4-en-thiol (**57**) und Undec-10-en-thiol (**60**) ist in dieser Arbeit anhand der in Abbildung 87 gezeigten Methode erfolgt. Als viertes AB Monomer kommt das kommerziell erhältliche Allylmercaptan (Prop-2-en-thiol) zum Einsatz. Aufgrund der Flüchtigkeit der Monomere **54** und **57** ist keine vollständige Trennung vom Extraktions- und Lösungsmittel Diethylether möglich. Eine Methode diese Problemstellung zu umgehen, könnte der Einsatz eines hochsiedenden Ethers wie Diethylglycoldiethylether (Siedepunkt bei 980 mbar: 187 °C)<sup>[276]</sup> sein. Die Monomere zeigen bei Lagerung bei -20 °C im Dunkeln innerhalb von zwei Wochen keine Anzeichen der Zersetzung.

Die Synthese des ABB'-Monomers But-3-en-1,2-dithiol (**63**) kann ausgehend vom entsprechenden Diol erfolgen (Abbildung 88). Die Tosyl-Gruppen dienen als gute Abgangsgruppen für anschließende Substitutionsreaktionen und können durch eine Synthese, ähnlich der von *Richardson et al.* beschriebenen, eingeführt werden.<sup>[277]</sup> Die anschließende Umsetzung zum entsprechenden But-3-en-1,2-dithioacetat (**62**) und die reduktive Spaltung der Essigsäurethiolester hin zu Verbindung **63** erfolgt nach der von *Minozzi et al.* beschriebenen Vorgehensweise.<sup>[274]</sup> Erst wird das Tosylat mit Kaliumthioacetat umgesetzt, und der resultierende Thiolester anschließend reaktiv mit Lithiumalanat gespalten. Es war nicht möglich, Verbindung **63** zu isolieren. Bei dem Versuch scheint das Produkt spontan zu polymerisieren.

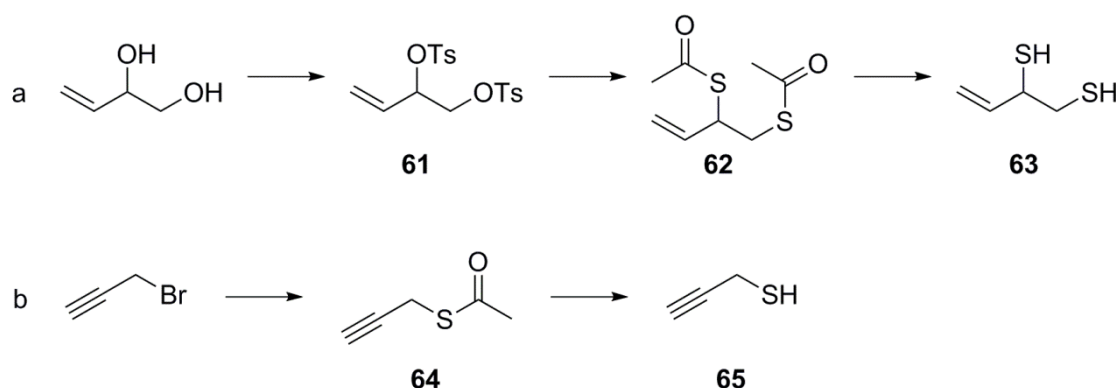


Abbildung 88: a Synthese des ABB'-Monomers But-3-en-1,2-dithiol (**63**) und b des AA'B-Monomers Propargylmercaptan (**65**).

Bei der Synthese von Propargylmercaptan (**65**), dem AA'B-Monomer, wird von Propargylbromid ausgegangen. Dieses kann mit Kaliumthioacetat zum Thiolester

reagieren. Verbindung **64** ist auf diesem Weg in sehr hoher Reinheit quantitativ zugänglich. Die reduktive Spaltung des Thiolesters mit  $\text{LiAlH}_4$  hin zum Propargylmercaptan **65** liefert bei Einsatz von Diethylether als Lösungsmittel und Dichlormethan als Extraktionsmittel zwar einen quantitativen Umsatz, jedoch ist auf diesem Weg lediglich eine verdünnte Lösung (0.15 M) von **65** zugänglich.<sup>[278]</sup> Davon ausgehend, dass **65** einen relativ hohen Dampfdruck aufweist, wird durch den Einsatz des hochsiedenden Diethylglycoldiethylethers versucht, das Produkt direkt aus der Reaktionsmischung durch Umkondensation zu isolieren. Es wird auf diese Weise eine flüssige Substanz erhalten, welche sich jedoch sehr schnell in einen unlöslichen Feststoff umwandelt. Dies deutet eine spontane Polymerisationsreaktion an. Eine alternative Synthese ist von *Um* und *Drueckhammer* beschrieben.<sup>[279]</sup> Hierbei reagiert Propargylchlorid mit Natriumthiophosphat. Dabei sollte sich der entsprechende Thiophosphorsäureester bilden, welcher anschließend bei pH 4 gespalten wird. Das Produkt wird in dieser Vorschrift isoliert und mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.<sup>[279]</sup> Es sollte bei dieser Syntheseroute jedoch beachtet werden, dass Thiophosphorsäureester entstehen, welche bekannt sind für Ihre Toxizität. Diese Verbindungsklasse findet unter anderem auch in Nervenkampfstoffen Anwendung.<sup>[280]</sup>

### 6.3. Polymerisation der AB Monomere

Die Polymerisationen der AB Monomere wurden in 2 M Lösungen durchgeführt und verlaufen nach dem in Abbildung 89 dargestellten, allgemeinen Schema.

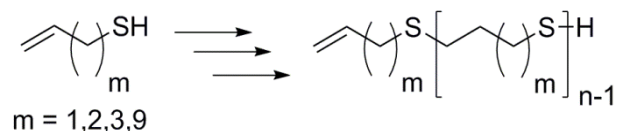


Abbildung 89: Allgemeine Darstellung der Polymerisation linearer AB Monomere.

Durch kontinuierliche Bestrahlung mit UV Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ) und intensives Rühren über einen Zeitraum von 24 Stunden ergeben sich Molgewichte im Bereich von  $3.7\text{-}7.3 \text{ kg mol}^{-1}$  mit Dispersitäten um 2 oder niedriger (Tabelle 6). Die besten Polymerisationsergebnisse lassen sich, wie bereits von *Oswald* berichtet, mit Chloroform als Lösungsmittel erzielen.<sup>[272]</sup> *Oswald* erreichte allerdings lediglich Molgewichte im Bereich

von  $0.5 - 5 \text{ kg mol}^{-1}$ . Obwohl die Thiol-En Reaktion auch in Benzol abläuft, lassen sich so nur niedermolekulare Produkte erhalten. Bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel fallen bereits Oligomere aus der Reaktionsmischung aus. Die Aufreinigung der Polymere aus Chloroform kann einfach durch Ausfällen in Methanol erfolgen. Auf diese Weise lassen sich die Produkte als geruchsfreie und farblose Polymere erhalten. Die starke Abnahme der Intensität der olefinischen Protonen Signale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (bei 5.8 und 5.1 ppm) weist auf einen sehr hohen Umsatz hin. Noch wesentlich höhere Polymerisationsgrade lassen sich durch Bestrahlung von Monomer in Substanz über einen Zeitraum von 48 Stunden erreichen. Im Fall von Poly(butylensulfid) wurden so Polymerisationsgrade von bis zu 180 erzielt.

Tabelle 6: Überblick der Polymerisationsergebnisse von  $\alpha,\omega$ -Alkylenthiole. Die Polymerisationen sind in Chloroform mit einer Monomerstartkonzentration von 2 M durch Bestrahlung über 24 h mit UV Licht bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Bei durch \* gekennzeichneten Werten erfolgte die Polymerisation in Substanz für 48 Stunden, ebenfalls durch UV Bestrahlung und bei Raumtemperatur.

Poly(thioether)	$M_n$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>	$M_w$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>	$DP$ <sup>(b)</sup>	$\bar{D}$ <sup>(c)</sup>	Umsatz (%) <sup>(d)</sup>
Poly(propylensulfid)	2.3	5.5	74	2.37	99
Poly(butylensulfid)	2.9	3.7	42	1.27	98
	8.5*	16.1*	183*	1.90*	<99*
Poly(pentylensulfid)	2.5	3.7	36	1.48	97
Poly(undecylensulfid)	4.4	7.3	39	1.65	98

<sup>(a)</sup> Zahlenmittel ( $M_n$ ) und Gewichtmittel ( $M_w$ ) der Molgewichte, bestimmt durch GPC <sup>(b)</sup> Polymerisationsgrad, berechnet aus  $M_w$ , <sup>(c)</sup> Dispersität,  $\bar{D} = M_w(M_n)^{-1}$  <sup>(d)</sup> Umsatz, berechnet aus Carother's Gleichung.

Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von Poly(undecylensulfid) geht hervor, dass sich Disulfide bilden. Das Polymer weist dennoch ein hohes Molgewicht und einen hohen Polymerisationsgrad auf. Daher ist davon auszugehen, dass falls sich Disulfide während der Polymerisationsreaktion bilden, diese durch UV-Licht oder durch Reaktion mit anderen Radikalen gespalten werden. Folglich behindern diese Disulfidbrücken den Aufbau hochmolekularer Verbindungen nicht. Diese Interpretation der Beobachtungen steht in Einklang mit den Beobachtungen durch *Hallensleben*.<sup>[281, 282]</sup> Die Beobachteten Disulfide könnten sich allerdings auch erst nach dem Ausfällen des Polymers unter dem oxidativen Einfluss des Luftsauerstoffs gebildet haben.<sup>[283]</sup>

Um zu überprüfen, ob sich während der Polymerisationsreaktion zyklische Produkte bilden, erfolgte die Bestrahlung von But-3-en-thiol und Pent-4-en-thiol in verdünnten, benzolischen Lösungen. Die Auswahl der Monomere ist durch Überlegungen bezüglich der sich möglicherweise bildenden Zyklen inspiriert. Die Ausbildung von Fünf- und Sechsringen sollte gegenüber der Bildung von Vierringen kinetisch bevorzugt sein. Die Ausbildung von größeren Ringen, wie Elfringen sollte hingegen kinetisch nicht gegenüber einer linearen Polymerisation bevorzugt sein. In Abbildung 90 ist die Zyklisierung von But-3-en-thiol hin zum Tetrahydrothiophen dargestellt. Pent-4-en-thiol könnte analog zum Thian reagieren.

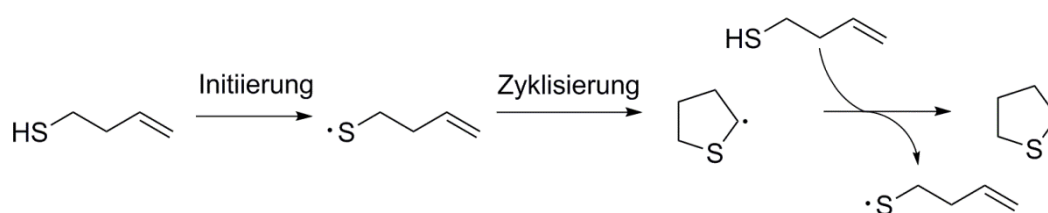


Abbildung 90: Denkbare Zyklisierung von But-3-en-thiol hin zum Tetrahydrothiophen.

Die  $^1\text{H-NMR}$  Experimente weisen auf keine Zyklisierung der Monomere hin. Nichtsdestotrotz ist die Bildung von Makrozyklen nicht auszuschließen. Unter Annahme einer im folgenden Abschnitt näher erläuterten Stufenpolymerisation ist die Bildung hochmolekularer Zyklen sogar als wahrscheinlich anzunehmen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich Makrozyklen nicht einfach mittels Massenspektroskopie von linearen Additionsprodukten unterscheiden lassen. Der Grund liegt darin, dass es sich um eine Additionsreaktion handelt. Folglich weisen lineare und zyklische Produkte identische Summenformeln und somit auch identische Molekulargewichte auf.

### 6.3.1. Mechanistische Überlegungen zur Polymerisationsreaktion

Für die Polymerisation der AB Monomere sind zwei unterschiedliche Polymerisationsmechanismen denkbar (Abbildung 91). Nach Initiierung durch homolytische Spaltung einer S-H-Bindung, erfolgt die Addition an eine C-C-Doppelbindung. Es bildet sich das *Anti-Markownikow* Produkt und ein Kohlenstoffradikal. Bei bevorzugter Hydridradikalübertragung vom endständigen Thiol auf das Kohlenstoffradikal bleibt das Kettenende eine aktive Spezies und der Polymerisationsmechanismus folgt einer Kettenpolymerisation.



Wird das Kohlenstoffradikal jedoch durch Reaktion mit einem Thiol eines weiteren Monomers oder eines anderen Kettenendes abgesättigt, so sollte sich die Kinetik der Polymerisationsreaktion nach dem Mechanismus einer Stufenpolymerisation verhalten. Dies bedeutet, dass erst bei sehr hohen Umsätzen hohe Molekulargewichte erzielt werden (Abbildung 8). Bei der Kettenpolymerisationen sollten bereits geringe Umsätze zu hohen Molekulargewichten führen.<sup>[126]</sup>

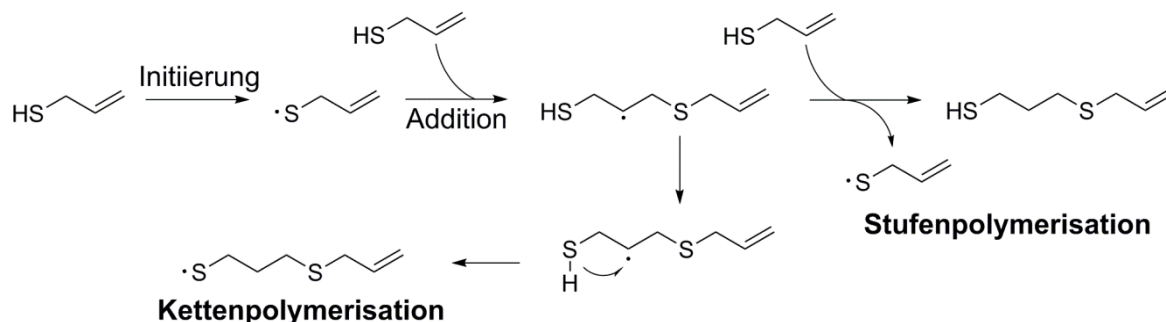


Abbildung 91: Zwei denkbare Polymerisationsmechanismen bei der Polymerisation ungesättigter Alkenylthiole am Beispiel von Prop-2-en-1-thiol.

Diese beiden Polymerisationsmechanismen lassen sich durch kinetische Messungen unterscheiden.

### 6.3.2. Kinetische Untersuchungen der Polymerisation

Um Einblick in den Polymerisationsmechanismus zu erhalten, wird eine Polymerisation von frisch destilliertem Prop-2-en-thiol in Chloroform durchgeführt. Die Monomerkonzentration beträgt vor der UV-Bestrahlung  $6 \text{ mol l}^{-1}$ . Aus der Polymerisationslösung erfolgt die Entnahme bekannter Volumina bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Nach dem Verdünnen dieser Proben erfolgt die Analyse durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Es zeigt sich, dass sich die GPC-Spuren mit voranschreitender Polymerisationsdauer deutlich verändern (Abbildung 92). Vor der Polymerisation zeigt das Elugramm ein Signal für das Monomer sowie ein kleines zweites Signal für Dimere. Dies steht im Einklang mit  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des frisch destillierten Monomers, in welchem etwa 3.2% Dimer zu erkennen sind. Bereits nach einer Stunde UV-Bestrahlung ist das Monomer Signal stark reduziert und es haben sich hauptsächlich Dimere und Trimere gebildet. Höhermolekulare Strukturen lassen sich allerdings noch nicht erkennen. Erst nach fünf

Stunden bilden sich Oligomere, welche mit voranschreitender Bestrahlungsdauer weiter an Molekulargewicht gewinnen. Das Monomersignal verschwindet hierbei nahezu vollständig. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den oben beschriebenen  $^1\text{H-NMR}$  Experimenten, bei welchen sich keine niedermolekularen zyklischen Verbindungen erkennen lassen.

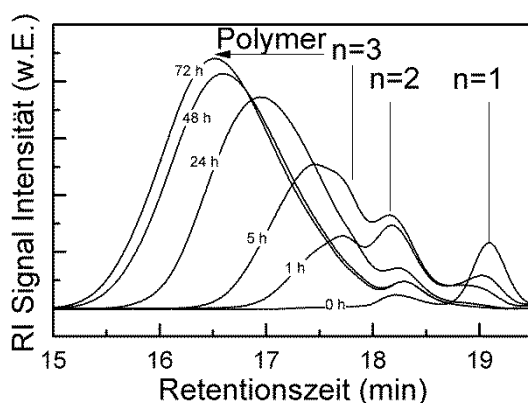


Abbildung 92: Polymerisation von 6 M Prop-2-en-thiol Lösung in Chloroform durch UV Bestrahlung. Entwicklung der GPC-Spuren mit zunehmender Bestrahlungsdauer.

Wie die gezeigten GPC-Spuren vermuten lassen, nimmt das Molekulargewicht mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu (Abbildung 93). Die Dispersität ( $\mathcal{D}$ ) nähert sich einem Wert von etwa 2.0 an. Dieses Verhalten ist typisch für Sufenpolymerisationen. Die scheinbare Annäherung des Molekulargewichts an einem Wert von  $2 \text{ Kg mol}^{-1}$  könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei der Entnahme der Probenvolumina Spuren an Sauerstoff in das Reaktionsgefäß eindringen konnten, wodurch die radikalische Reaktion gestört wird. Des Weiteren zeigt sich, dass die Polymerisation mit einer Monomer-Anfangskonzentration von 6 M langsamer verläuft, als bei einer Anfangskonzentration von 2 M (vgl. Tabelle 6 und Abbildung 93). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Viskosität bei höherer Monomerkonzentration sehr stark ansteigt und vermutlich eine Verlangsamung der Reaktion zur Folge hat.

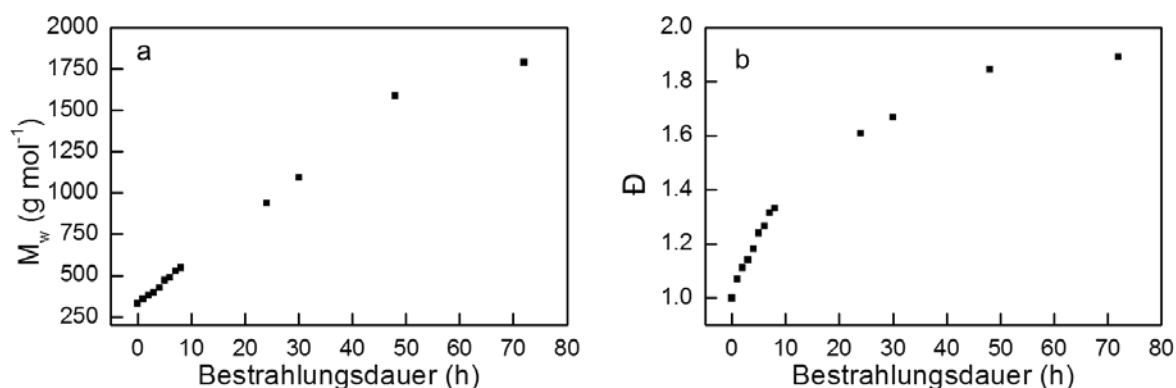


Abbildung 93: Entwicklung des Molekulargewichts (a) und der Dispersität (b) mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Die Messwerte sind mittels GPC-Messungen bestimmt worden.

Eine Probe aus der Reaktionsmischung zeigt nach 2.5 Stunden ein mittleres Molekulargewicht von 150 g mol<sup>-1</sup> (GPC-Messung), dies entspricht in etwa einem Dimer (148.29 g mol<sup>-1</sup>). Mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie kann für diese Probe auf einen Umsatz von 40% geschlossen werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Stufenpolymerisation. Die Entwicklung des Umsatzes gegen die Bestrahlungszeit läuft analog der von *Cramer* und *Bowman* gemachten Beobachtung bei der Photopolymerisation von Dithiolen zusammen mit Dienen (Abbildung 94).<sup>[284]</sup>

Die präsentierten Messergebnisse der Photopolymerisation linearer  $\alpha,\omega$ -Alkylenthiole lassen auf eine Stufenpolymerisation schließen, wie er in Abbildung 91 dargestellt ist. Unterstützt wird diese Annahme durch die Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Beobachtungen von *Cramer* und *Bowman* für die Photopolymerisation von Dithiolen und Dienen, welche ebenfalls dem Stufenwachstum folgt.<sup>[178, 284]</sup>

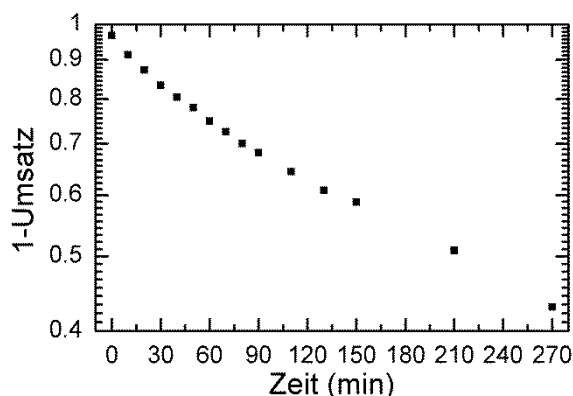


Abbildung 94: <sup>1</sup>H-NMR-Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von Prop-2-en-1-thiol mittels UV-Licht. Halbblgarithmisch aufgetragen ist die Zunahme des Umsatzes mit der Bestrahlungsdauer.

#### 6.4. Eigenschaften der linearen Polymere

Zusätzlich zu Untersuchungen bezüglich des Polymerisationsmechanismus fand auch eine erste Analyse der thermischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere statt. Hierfür wurden die Polymere für 72 Stunden bei Raumtemperatur gelagert bevor DSC Messungen erfolgten. Aus den Thermogrammen ist, besonders deutlich am Beispiel von Poly(propylensulfid), während des zweiten Aufheizens mehr als ein Schmelzsignal erkennbar (Abbildung 95).

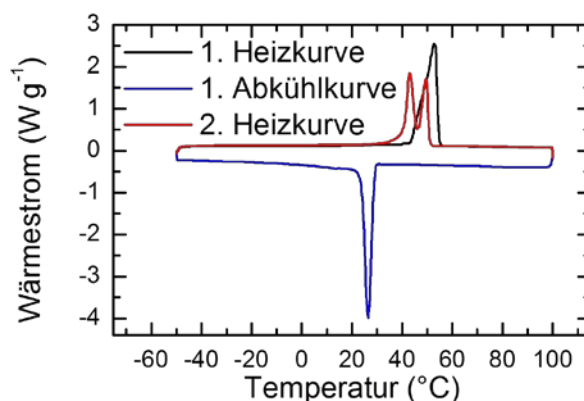


Abbildung 95: DSC-Thermogramm von Poly(propylensulfid). Aufgenommen mit einer Probe, welche zuvor für 72 Stunden bei Raumtemperatur gelagert wurde. Heiz- und Kühl-Raten betragen  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Eine mögliche Erklärung für die zwei beobachteten Schmelzsignale könnte sein, dass sich zunächst eine metastabile Kristallphase bildet und diese sich anschließend in eine stabile Phase umwandelt. Eine solche Situation findet sich wie von *Rastogi et al.* beschrieben bei Polyethylen.<sup>[285]</sup> Vor der Ausbildung der stabilen orthorhombischen Kristallphase bildet sich eine hexagonale Phase aus. Untersuchungen von 1,4-*trans*-Polybutadien haben gezeigt, dass der Übergang von einer metastabilen Phase in eine stabile Phase von der Lamellendicke der Polymerkristalle abhängig ist.<sup>[286]</sup> Auch für Poly( $\epsilon$ -caprolacton) sind Hinweise auf metastabile Kristallphasen in der Polymerkristallisation zu beobachten.<sup>[287]</sup> Diese metastabilen Phasen sind aufgrund ihres kurzlebigen Charakters nur sehr schwer zugänglich. Dennoch stellen diese einen wichtigen Baustein für das Verständnis der Polymerkristallisation dar.<sup>[287]</sup>

Ein einfaches Experiment, um eine Einschätzung darüber treffen zu können, ob eine metastabile Phase zu beobachten ist oder nicht, kann mittels DSC-Messungen durchgeführt werden (Abbildung 96). Durch Erhitzen des Materials auf eine Temperatur deutlich über

dem Schmelzpunkt der stabilen Phase (100 °C) wird der Zustand einer isotropen Schmelze herbeigeführt und somit die thermische Vorgeschichte der Probe gelöscht. Dies ist nötig, da während der thermischen Vorgeschichte unkontrollierte Kristallisationsprozesse stattgefunden haben können. Anschließendes kontrolliertes Abkühlen der Probe mit immer gleicher Kühlrate auf eine definierte Temperatur (0 °C) stellt gleichbleibende Kristallisationsbedingungen sicher. Nach dem Kristallisieren wird die Probe mit unterschiedlichen Heizraten erwärmt. Bei sehr niedrigen Heizraten ( $1 \text{ K min}^{-1}$ ) hat eine mögliche metastabile Phase sehr viel Zeit um sich in die Stabile Phase umzuwandeln. Folglich ist das Integral des Schmelzübergangs der stabilen Phase relativ groß. Bei steigenden Heizraten (5, 10, 15 und  $20 \text{ K min}^{-1}$ ) bleibt für den Phasenübergang von metastabil zu stabil weniger Zeit und das Integral des Schmelzübergangs der metastabilen Phase sollte relativ zum Schmelzübergang der stabilen Phase zunehmen. Wie aus Abbildung 96 hervorgeht, zeigt sich für Poly(propylensulfid) genau dieses Verhalten.

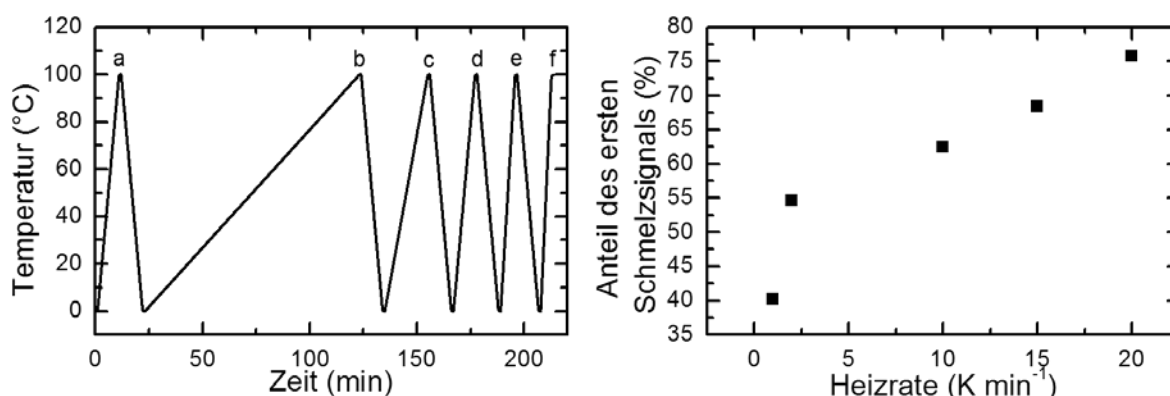


Abbildung 96: DSC-Messung mit variabler Heizrate. Links: Darstellung des Temperaturprogramms. Zu Beginn (a) wird die Probe in eine isotrope Schmelze gebracht um das thermische Gedächtnis zu löschen. Die Kühlrate beträgt immer  $10 \text{ K min}^{-1}$ , um konstante Kristallisationsbedingungen zu erzielen. Die Heizrate variiert von 1 bis  $20 \text{ K min}^{-1}$  (b-f). An den Extrema (0 und  $100 \text{ °C}$ ) wird die Temperatur jeweils für eine Minute konstant gehalten. Rechts: Prozentualer Anteil des ersten Schmelzsignals an der gesamten Schmelzwärme in Abhängigkeit von der Heizrate.

Die Betrachtung der Schmelzsignale der stabilen Phasen, der in Tabelle 6 aufgelisteten Polymere, zeigt eine, mit zunehmender Anzahl  $\text{CH}_2$ -Einheiten pro Wiederholungseinheit ansteigende Schmelztemperatur (Abbildung 97). Der Vergleich mit den strukturanalogen Poly(ether) (PE) zeigt große Unterschiede. Während bei den PTE der Schmelzpunkt ab einer  $\text{CH}_2$ -Anzahl von drei ansteigt, fällt der Schmelzpunkt für die Poly(ether) zunächst deutlich ab. Bei Poly(oxy-methylen) (POM) beträgt der Schmelzpunkt etwa  $150 \text{ °C}$ . Bei zwei, drei und vier  $\text{CH}_2$ -Einheiten pro Wiederholungseinheit sinkt der Schmelzübergang

auf 62-75 °C für Poly(ethylenoxid), 35 °C für Poly(propylenoxid) und 23-28 °C für Poly(butylenoxid).<sup>[2]</sup> Dies zeigt, dass das Schwefelatom in den PTE einen deutlich anderen Einfluss auf die Kristallisation hat als die Sauerstoffatome in den PE. Bei zunehmender Anzahl der CH<sub>2</sub> Gruppen, scheinen sich die Schmelztemperaturen anzugleichen. Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss der Heteroatome erwartungsgemäß abnimmt.

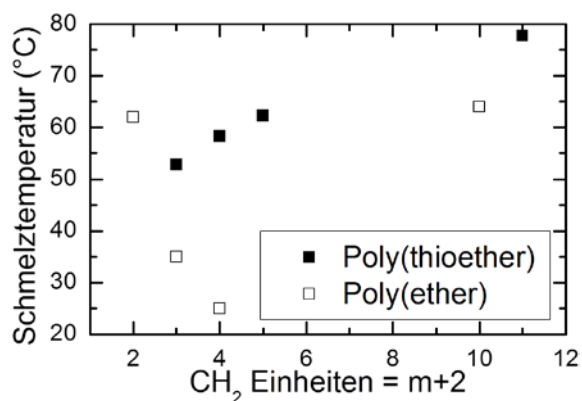


Abbildung 97: Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Anzahl der aufeinander folgenden CH<sub>2</sub>-Einheiten im Polymerrückgrat. Die Schmelzpunkte der Poly(thioether) wurden mittels DSC bestimmt. Die der strukturanalogen Poly(ether) stammen aus dem *Polymer Handbook*.<sup>[2]</sup>

## 6.5. Hyperverzweigte Strukturen

Ausgehend von den Monomeren **63** und **65** lassen sich hyperverzweigte PTE erhalten (Abbildung 98). Jedoch war es im Rahmen dieser Arbeiten nicht möglich, die Monomere in guten Ausbeuten zu isolieren. Es ist allerdings möglich gewesen, aus monomerhaltigen Lösungen Feststoffe zu erhalten, und diese mittels Elementaranalyse zu untersuchen. Weitere Untersuchungen fanden nicht statt, da sich die Feststoffe als unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser erwiesen. Die Elementaranalysen dieser Feststoffe (Tabelle 7) zeigen nicht zu vernachlässigende Abweichungen von den berechneten Werten.

Tabelle 7: Elementaranalysen der erhaltenen Feststoffe. Die berechneten Werte basieren auf der Elementzusammensetzung der Monomere.

	C (%)	H (%)	S (%)
Berechnet für ( <b>63</b> )	40.0	6.7	53.3
Gefunden für ( <b>63</b> )	42.4	6.9	45.1
Berechnet für ( <b>65</b> )	50.0	5.6	44.4
Gefunden für ( <b>65</b> )	52.4	8.7	15.6

Die berechneten Werte basieren auf den Elementzusammensetzungen für die Monomere **63** und **65**. Da es sich um Additionsreaktionen handelt, ist zu erwarten, dass die Polymere die gleiche Zusammensetzung aufweisen wie die Monomere. Die deutlichen Abweichungen können ein Hinweis darauf sein, dass nicht alle Thioester unter dem Einfluss von Lithiumalanat gespalten wurden. Eventuell könnten auch gewisse Mengen des Diethylenglycoldiethylethers bei der Umkondensation übergegangen sein. Gerade für das Polymer, welches auf Monomer **63** basiert, ergeben die Elementaranalysen einen sehr hohen Schwefelgehalt. Die bei den beiden Polymerstrukturen beobachtete Unlöslichkeit kann mit der Ausbildung von Disulfidbrücken zwischen den einzelnen Fragmenten erklärt werden. Diese auch beim linearen Poly(undecenylsulfid) beobachtete Nebenreaktion kann zu einer Quervernetzung führen.

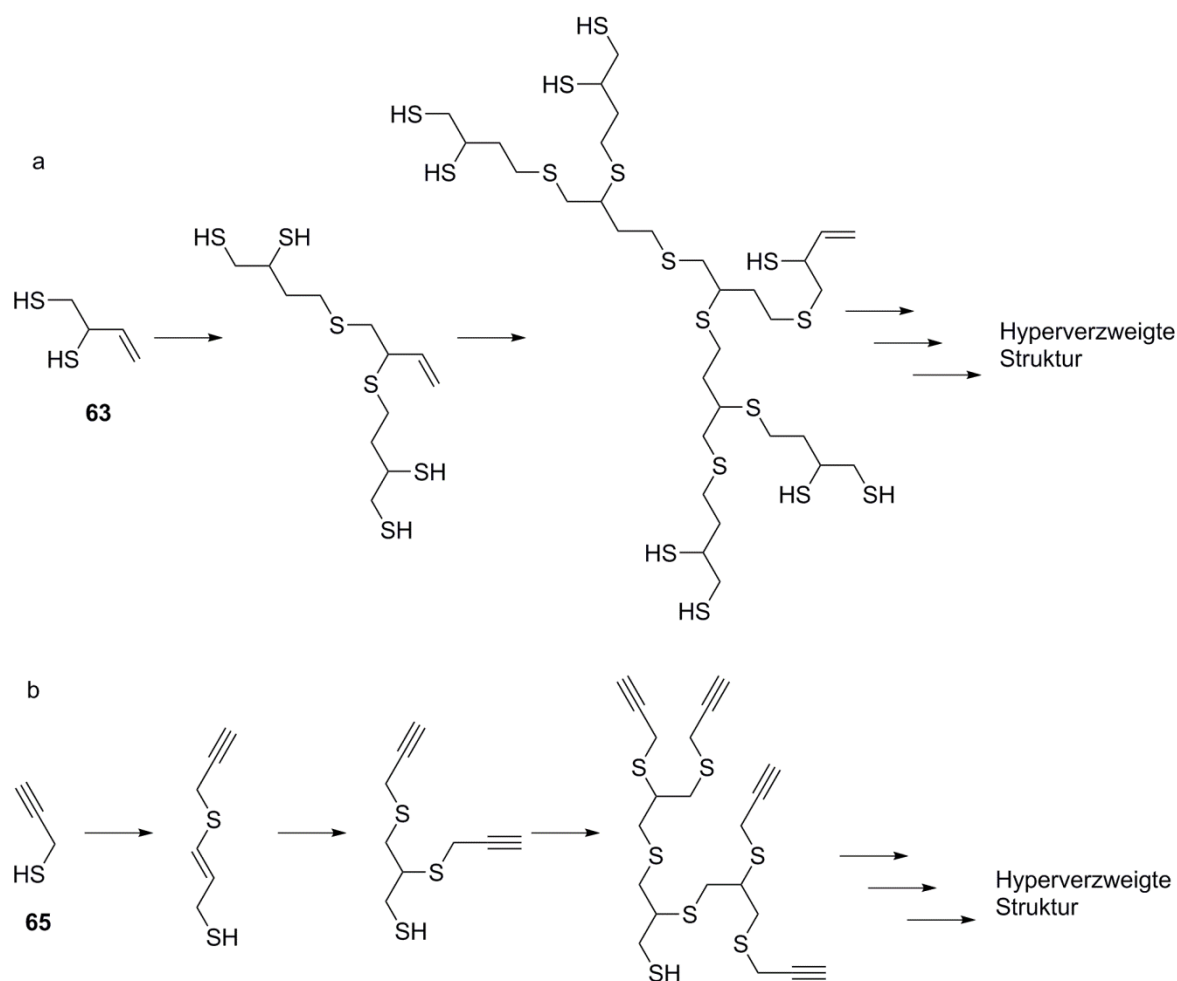


Abbildung 98: Ausbildung Hyperververzweigter Strukturen, ausgehend von a Verbindung **63** und b Verbindung **65**.

Die in Abbildung 98 gezeigten hyperververzweigten Strukturen unterscheiden sich leicht in ihrem Schwefelgehalt. In der Anordnung der Schwefelatome gibt es ebenfalls Unterschiede. Bei den auf Verbindung **65** basierenden Strukturen, sind ausgehend von einem Schwefelatome, die nächst gelegenen zwei Schwefelatome jeweils im Abstand einer C-C Einfachbindung zu finden. Ein weiteres Schwefelatome ist zwei C-C Einfachbindungen entfernt. Baut sich die Struktur hingegen aus Monomer **63** auf, so befindet sich ebenfalls ausgehend von einem Schwefelatome immer ein weiteres Schwefelatome in einem Abstand von einer C-C Einfachbindung. Zwei weitere Schwefelatome sind immer durch zwei C-C Einfachbindungen von dem ursprünglichen Schwefelatome getrennt. Aus diesen strukturellen Unterschieden kann erwartet werden, dass die Polymere sich bezüglich Ihrer Eigenschaften als Chelatliganden unterscheiden.



Einen weiteren Unterschied stellen die nach der Polymerisation verbleibenden funktionellen Gruppen dar. Im Fall von Monomer **63** verbleibt bei jeder Addition eines Thiols an eine Doppelbindung ein unreaktiertes Thiol. Dies führt dazu, dass im Polymer sehr viele Thiol-Funktionen vorhanden sind, jedoch kaum C-C Doppelbindungen. Folglich sollte eine weitere Funktionalisierung, welche auf der Reaktivität der Thiol-Funktionen beruht, erfolgsversprechend sein. Die Betrachtung von Monomer **65** zeigt den umgekehrten Fall. Da jeweils zwei Thiole an eine C-C Dreifachbindung addieren können, erfolgt eine Verarmung des Systems an Thiolen. Wie die Arbeiten von *Konkolewicz et al.* zeigen, addieren Thiole schneller an Doppelbindungen als an Dreifachbindungen.<sup>[198]</sup> Folglich verbleiben im resultierenden Polymer hauptsächlich endständige Dreifachbindungen welche sich beispielsweise durch die CuAAC Reaktion weiter funktionalisieren lassen.

## 6.6. Resümee und Ausblick

Die Thiol-En *Click*-Reaktion lässt sich dazu nutzen um  $\alpha,\omega$ -Alkylenthiole zu linearen Poly(thioether)n zu polymerisieren. Die Monomere lassen sich aus den entsprechenden Alkoholen beziehungsweise Bromiden synthetisieren. Hierbei haben sich die Synthese über eine Thioacetat-Zwischenstufe und eine alternative Route über ein Thiouroniumbromid als geeignet erwiesen.

Die Polymerisation lässt sich initiatorfrei, am besten mit Chloroform als Lösungsmittel, durchführen. Es hat sich herausgestellt, dass eine zu hohe Monomerkonzentration (6 M) eine langsamere Polymerisation zur Folge hat, als eine geringere Monomerkonzentration (2 M). Die erhaltenen Molekulargewichte liegen deutlich über den aus der Literatur bekannten.

Auch wenn die Thiol-En Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus (Abbildung 27) verläuft, verhält sich die Polymerisation der  $\alpha,\omega$ -Alkylenthiole nicht nach dem für radikalische Polymerisationen üblichen Kettenwachstumsmechanismus. Auf GPC Messungen basierende kinetische Untersuchungen zeigen, wie zunächst aus dem Monomer das Dimer und Trimer entsteht. Erst mit voranschreitender Polymerisationsdauer bilden sich hochmolekulare Verbindungen. Dieser Hinweis auf Stufenwachstumspolymerisation ist durch eine NMR-Kinetik unterstützt.

Die Betrachtung der DSC-Diagramme, insbesondere von Poly(propylensulfid), zeigt in der zweiten Aufheizrate zwei klar erkennbare Schmelzübergänge. Dies kann ein Hinweis auf eine metastabile Kristallphase sein, welche sich im frühen Stadium der Polymerkristallisation bildet. DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten zeigen, dass die höher schmelzende Phase (thermodynamisch stabiler) bei sehr schnellem Aufheizen nur schwach ausgeprägt ist. Dies kann als Hinweis auf die Gegenwart der metastabilen Phase vor der Bildung der stabilen Phase interpretiert werden. Um weitere Einsicht in das Phasenverhalten während dem Kristallisieren und Schmelzen zu erhalten, bieten sich Streuexperimente, wie Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) oder temperaturmodulierte DSC Messungen an. Die beschriebenen Beobachtungen lassen vermuten, dass sich anhand von Poly(propylensulfid) metastabile Kristallphasen untersuchen lassen. Diese sind wichtig für das Verständnis der Polymerkristallisation. Die Betrachtung der Schmelzpunkte der stabilen Phase zeigt, dass mit zunehmender Anzahl an CH<sub>2</sub>-Einheiten pro Wiederholungseinheit der Schmelzpunkt ansteigt. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den strukturanalogen Polyethern. Bei sehr vielen Methyleneinheiten gleichen sich die Schmelzpunkte von Poly(thioether)n und Poly(ether)n an. Dies lässt darauf schließen, dass der Einfluss der Heteroatome auf die Materialeigenschaften abnimmt.

Die ABB' und AA'B Monomere ließen sich zwar nicht als Reinstoffe isolieren, jedoch bildet sich in beiden Fällen ein Feststoff, dessen Elementaranalysen einen hohen Schwefelgehalt zeigen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die hyperverzweigten Strukturen aus den Monomeren gebildet haben. Da die erhaltenen Feststoffe sich in den meisten organischen Lösemitteln als nicht löslich erwiesen, wird allerdings auch angenommen, dass durch Ausbildung von Disulfidbrücken eine Quervernetzung stattgefunden hat.

Die augenscheinlich sehr hohe Reaktivität der ABB' und AA'B Monomere kann eventuell dadurch reduziert werden, in dem diese mit AB Monomeren verdünnt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herabsetzung der Reaktivität stellt die Synthese von Monomeren mit mehreren CH<sub>2</sub>-Einheiten zwischen den reaktiven Gruppen dar. Hierdurch kommt es zu einer intrinsischen Verdünnung, was ebenfalls die Reaktivität reduzieren sollte. Beispielsweise könnte Anstelle von Propargylthiol (**65**) Hex-5-in-thiol eingesetzt werden.

Die erhaltenen PTE bieten eine Reihe an Möglichkeiten zur postsynthetischen Modifikation. So sind möglicherweise durch Oxidation die entsprechenden Sulfoxide und Sulfone zugänglich. Insbesondere die Sulfone gelten als hochvoltstabile Verbindungen, was sie zu potenziellen Ionenleitern für Batterien macht. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, die Thiol-Funktionalitäten von PTE direkt auf Goldelektroden anzubinden. So könnte eine ideale Verbindung zwischen der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt gebildet werden. Die Oxidierbarkeit von Thioethern ließe sich eventuell auch in medizinischen Anwendungen ausnutzen. Da in entzündetem Gewebe in der Regel oxidierende Bedingungen herrschen, könnte ein in einem Polythioether eingekapselter Wirkstoff gezielt dort freigesetzt werden. Die Oxidation des Polymers ändert dessen Löslichkeitseigenschaften, was die Freisetzung des Wirkstoffes zur Folge hätte.

Auch die Komplexierung von Metallen könnte durch die PTE möglich sein. So ließen sich womöglich Metalle aus Flüssigkeiten filtern oder eventuell katalytisch aktive Beschichtungen erzeugen.

Die linearen PTE sind telechele Strukturen, welche an einem Kettenende eine Doppelbindung aufweisen und am anderen eine Thiol-Gruppe. Das Thiol-Ende könnte mit RAFT Reagenzien funktionalisiert werden. Hierdurch ließen sich Blockcopolymere aufbauen. Auch das Doppelbindungsende könnte weiterfunktionalisiert werden, beispielsweise durch *Diels-Alder* Reaktionen oder auch durch Kreuzmetathese. Bei den trifunktionellen ABB' und AA'B Monomeren verbleibt nach der Polymerisation, je nach eingesetztem Monomer, entweder Mercaptogruppen oder endständige Alkine. Dadurch ist es grundsätzlich möglich unterschiedliche Funktionalisierungen durchzuführen. Die Alkine lassen sich durch die CuAAC *Click*-Reaktion weiter umsetzen. Bei den Mercaptanen bietet sich eine Funktionalisierung mittels Thiol-En *Click*-Reaktion an.

## 7 Zusammenfassung

In den vorhergehenden Kapiteln drei bis sechs fanden vier unterschiedliche Projekte Betrachtung. Auch wenn jeder dieser Abschnitte als in sich geschlossene Einheit betrachtet werden kann, fallen doch einige Ähnlichkeiten auf. Beginnend mit der Copolymerisation von PDMS Fragmenten mit Comonomeren unterschiedlicher Art wird in Kapitel 3 zunächst gezeigt, dass es mit der präsentierten Strategie möglich ist, polare Strukturen in das Polymerrückgrat einzubinden. Durch die unterschiedlichen Monomere lassen sich hierbei unterschiedliche sekundäre Wechselwirkungen, wie  $\pi$ - $\pi$  Stapelung und Wasserstoffbrückenbindungen, in das Polymerrückgrat einbringen und beobachten. Mit einer sehr ähnlichen Strategie wie die, welche bei der Copolymerisation erfolgreich angewendet wurde, ist es möglich, hydrophile Nucleobasen an die hydrophoben PDMS Ketten anzubinden. Es wird gezeigt, dass die Nucleobase Thymin starke Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Melamin-Struktur ausbilden kann. Dadurch lassen sich die Materialeigenschaften durch supramolekulare Wechselwirkungen beeinflussen. Der Einsatz von Cyclodextrinen als Quervernetzer für Silikone führt zu Materialien, welche kleinere Moleküle aufnehmen und wieder abgeben können. Dieser Effekt beruht auf der Ausbildung von Einschlusskomplexen, eine weitere supramolekulare Wechselwirkung. Die Vernetzung kann durch die Thiol-En *Click*-Reaktion erfolgen. Diese Reaktion kann auch genutzt werden um einfachen Zugang zu Poly(thioether)n zu erhalten. Diese Polymere zeigen einige Eigenschaften welche sie für zukünftige Anwendungen attraktiv machen.

In Kapitel drei ist gezeigt, wie die Polymerisation von Azid-terminierten Silikon-Fragmenten mit Dialkinen mittels CuAAC Reaktion möglich ist. Durch den Einsatz der CuAAC *Click*-Reaktion lassen sich hohe Umsätze und dadurch hohe Molekulargewichte erzielen. Die ausgeprägte Toleranz dieser Reaktion erlaubt es, unterschiedliche funktio-

nelle Gruppen in das Polymerrückgrat zu integrieren. Es ist gezeigt worden, dass die Copolymerisation sowohl mit aliphatischen, aromatischen als auch mit Amid-funktionellen Monomeren erfolgreich durchgeführt werden kann. Während bei den aliphatischen monomeren lediglich Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten auftreten, ermöglichen die aromatischen Monomere  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen und die Amid-funktionellen Monomere resultieren in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten. So lassen sich die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere gezielt durch Auswahl der Monomere erhalten. Das Eigenschaftsspektrum reicht von viskosen Ölen und thermoplastischen Elastomeren bis hin zu spröden Festkörpern. Die Reaktion kann mittels *in situ* IR Spektroskopie verfolgt werden. Kinetische Untersuchungen zeigen den Einfluss des reaktionsbeschleunigenden Liganden TBTA. Es stellt sich heraus, dass substöchiometrische Mengen des Liganden eine sehr effektive Reaktionsbeschleunigung zur Folge haben. Dies lässt sich als Hinweis auf kooperative Effekte interpretieren welche auf der Koordination zweier Kupferzentren an einem Liganden resultieren.

Da die PDMS-Blockcopolymeren aus Polyadditionen von AA und BB Monomeren resultieren, unterliegt deren Bildung auch den Restriktionen aus *Carother's* Gleichung. Um hohe Molekulargewichte zu erzielen sind sehr hohe Umsätze nötig. Hierfür sind häufig lange Polymerisationszeiten notwendig. Zusätzlich muss die Stöchiometrie der Comonomere exakt stimmen. Die Beobachtung, dass sich die Wechselwirkungen der im Polymerrückgrat integrierten funktionellen Gruppen in der PDMS Matrix nahezu ungestört entfalten können führt zu einer Abkehr von der Polymerisationsreaktion und wird in Kapitel vier ausgenutzt.

Die bereits eingesetzten Azid-terminierten Silikon-Fragmente und andere Azid-funktionelle PDMS Strukturen können durch die CuAAC *Click*-Reaktion auch funktionalisiert werden. Diese Strategie verfolgt die Ausnutzung der molekularen Erkennung, um Materialeigenschaften gezielt steuern zu können. Besonders die natürlichen Nucleobasen stellen interessante Motive hierfür dar. Es wurde gezeigt, dass sich hierdurch eine Anbindung der Pyrimidin Basen Thymin und Cytosin an Silikone erreichen lässt. Da die Purin Basen Adenin und Thymin die CuAAC Reaktion inhibieren, war hier eine Anbindung an die Siloxane nicht möglich. Um dennoch Materialeigenschaften durch molekulare Erkennung steuern zu können, wurden Moleküle synthetisiert

(**37** und die entschützten Verbindungen **43** und **44**), welche mehr als eine Adenin-Funktionalität tragen. Der erhebliche synthetische Aufwand führt jedoch zu Verbindungen, welche eine fast nicht vorhandene Löslichkeit in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln aufweisen. Eine Alternative zur molekularen Erkennung zwischen den natürlichen Nucleobasen stellt die Wechselwirkung zwischen Thymin und Melamin dar. Die Synthese eines gut löslichen Melaminderivats gelingt in einem Syntheseschritt. Es können starke Wechselwirkungen von bis zu zwei Thymin-Resten mit einem Melamin-Fragment beobachtet werden. Es zeigt sich, dass je nach Stöchiometrie 1:1 Komplexe beziehungsweise 2:1 Komplexe gebildet werden. Diese haben einen Einfluss auf das thermische Verhalten der Materialien. 1:1 Komplexe führen zu einem hohen Schmelzpunkt und 2:1 Komplexe haben eine hohe Glasübergangstemperatur zur Folge. Molekulare Erkennung in Silikonen kann folglich die Materialeigenschaften direkt beeinflussen.

Kapitel fünf zeigt, dass sich molekulare Erkennung auch nutzen lässt, um kleine Moleküle in eine Silikonmatrix aufzunehmen. Dies gelingt dadurch, dass Poly(dimethylsiloxan)-Ketten durch Allyl-funktionalisierte Cyclodextrinstrukturen quervernetzt werden. Die Quervernetzung ist entweder durch die etablierte Hydrosilylierungsreaktion oder alternativ durch thermisch beziehungsweise UV-induzierte Thiol-En Addition möglich. Die Funktionalisierung der Cyclodextrine ermöglicht es hierbei die Kompatibilität zwischen hydrophoben PDMS und hydrophilen CD-Strukturen zu erhöhen. Die erhaltenen Silikone sind in der Lage, kleine Moleküle, wie beispielsweise Fluoren, aufzunehmen und wieder abzugeben. Besonders bei der Anwendung der Thiol-En Addition in Kombination mit entsprechend funktionalisierten Cyclodextrinen lassen sich photochemisch sehr elegant Quervernetzungen durchführen.

Die Thiol-En Reaktion wird in Kapitel sechs zur Polymerisation von linearen  $\alpha,\omega$ -Alkylthiolen eingesetzt. Die Polymerisation ist anhand einer Serie von Monomeren demonstriert, welche sich in der Anzahl der Methylengruppen zwischen Thiol und olefinischem Ende unterscheiden. Obwohl die Addition eines Thiols an eine C-C-Mehrfachbindung nach einem radikalischen Mechanismus abläuft, verhält sich die Polymerisation nicht nach der Kinetik einer Kettenpolymerisation sondern zeigt die typischen Merkmale einer Stufenpolymerisation. Aus dem Monomer bilden sich erst Dimere und Trimere bevor hochmolekulare Strukturen entstehen. Die zu beobachtenden Schmelzübergänge nehmen mit steigender Anzahl der Methylengruppen pro Wiederho-

lungseinheit zu. Insbesondere Poly(propylensulfid) zeigt ein sehr interessantes Kristallisationsverhalten, in welchem sich scheinbar erst eine metastabile Kristallphase bildet welche sich anschließend in eine thermodynamisch stabilere Phase umwandelt.

## 8 Summary

In the preceding chapters three to six, four different projects are addressed. Although each of those chapters can be considered as a closed entity, the reader will find several similarities. It starts in chapter three with the copolymerization of PDMS with different kind of monomers. It is possible to incorporate rather polar structures into the polymer backbone. The incorporation of different monomers gives rise to different kind of secondary interactions such as  $\pi$ - $\pi$  stacking or hydrogen bonds. Following this strategy, it is shown how to connect polar nucleobases covalently to non-polar Silicones. The nucleobase thymine can establish strong hydrogen bonds with a melamine structure. This leads to a change of material properties that is based on supramolecular interaction. The use of cyclodextrin structures as cross-linking points in silicones leads to soft and elastic materials that can take up and release small molecules. The ability to take up small molecules is an effect of inclusion complex formation, an additional secondary interaction. The cross-linking can be achieved either by a classical hydrosilylation reaction or by a photochemically induced thiol-en *click* reaction. The same reaction can be used to have easy access to poly(thioether)s. These polymers show several behaviors and are likely to be used in future applications.

In chapter three it is shown how azide terminated PDMS can be copolymerized with dialkynes by use of CuAAC *click* reaction. The powerful cyclization reaction leads to very high conversions of the functional groups and thus gives rise to high molecular weight materials. As this reaction shows a high tolerance towards numerous functional groups, it is possible to incorporate different functional groups. This is shown for aliphatic chains, aryl functions that can undergo  $\pi$ -stacking and hydrogen bond forming amides. The properties of the resulting polymers are strongly dependent on the monomers they comprise. Besides brittle solids, also thermoplastic elastomers and highly viscous oils can be obtained by the approach presented. Studies of the polymerization reaction show that the effect of a reaction accelerating ligand can be applied in the polymerization reaction.



Interestingly, it was found that substoichiometric amounts of the ligand result in a very effective acceleration of the reaction. It is suggested that this may be a cooperative effect that results from two copper centers which can be coordinated by one ligand.

However, the presented approach for obtaining PDMS-block copolymers is based on an AA BB type polyaddition reaction. Consequently it suffers from the restriction of *Carother's* equation which requires high conversions and exact stoichiometries of functional groups. Nevertheless it was observed that secondary interaction in the silicone matrix can be established almost free of disturbing effects. Thus a different approach than polymerization reactions was applied in chapter four.

Azide terminated PDMS that were already used for synthesis of block copolymers and other azide bearing PDMS structures can be functionalized by using the CuAAC *click* reaction. This way it should be possible to control material properties by molecular recognition. Whilst pyrimidine bases thymine and cytosine can be attached to PDMS, their partner structures for molecular recognition, adenine and guanine seem to inhibit the CuAAC *click* reaction. For controlling the material properties, molecules were synthesized that provide two to three adenine fragments. These molecules were intended to establish supramolecular cross-links between adenine functionalized silicones. The substantial synthetic efforts for synthesizing such structures in a controlled manner did not pay out. Although the structures were obtained, they show an extremely bad solubility in every reasonable solvent. An alternative to the molecular recognition of natural nucleobase pairs is the strong interaction that can be established between thymine moieties and melamine fragments. The synthesis of a well soluble melamine derivative was achieved in a single step and formation of hydrogen bonds between thymine and melamine fragments was observed. Depending on the stoichiometry of the binding motives, a predominant formation of 1:1 and 2:1 complexes respectively is observable. These complexes have a distinct influence on the materials' thermal properties. Whilst 1:1 complexes result in an increase of the melting temperature, the 2:1 complexes increase the glass transition temperature.

As shown in chapter five, the use of supramolecular interactions is not only used for the alteration of material properties. It also enables the uptake and release of small molecules into and from a silicone matrix. This can be achieved by cross-linking of poly(dimethylsiloxane)s with allyl functionalized cyclodextrins, which are potent host

structures. The cross-linking can be achieved by both, well established platinum catalyzed hydrosilylation curing and thermally or photochemically initiated thiol-ene reaction. The prefunctionalization of the CD structures allows a good compatibility of PDMS and the host molecules. This way it is even possible to perform the cross-linking reaction solvent free. The silicones that are obtained by this approach are able to take up and to release small molecules such as fluorene as an exemplary guest molecule.

In chapter six, the thiol-ene reaction is not used for cross-linking of silicones but for polymerization of linear  $\alpha,\omega$ -alkylene thiols. This is shown for a series of monomers that differ in the number of methylene units between a mercapto-functionality on the one end and a C-C double bond on the other end. Although the reaction mechanism follows the one of a free radical reaction, the reaction kinetics follow a typical step growth polymerization mechanism. The monomer is first converted into dimers and trimers before higher molecular structures are formed. The observed melting transitions rise in temperature when the number of methylene units per repeating unit increases. Especially for poly(propylenesulfide) an interesting melting behavior was observed that indicates the presence of a metastable crystal phase which seems to undergo a phase transition into a stable phase.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Die Handhabung Feuchtigkeits- oder Luftempfindlicher Substanzen erfolgte unter Anwendung der Standard-Schlenk Technik oder in einer Glovebox der Firma *MBraun*. Als Inertgas wurde Argon 4.8 der Firma *Westfalen* eingesetzt. Die Trocknung der Lösungsmittel Pentan, THF, Diethylether, Dichlormethan und Toluol unter Einsatz eines *MB-SPS-800* Systems der Firma *MBraun*.

### 9.2. Instrumente und Hilfsmittel

#### Chemikalien und Lösungsmittel

Eingesetzte Chemikalien wurden, falls nicht anders angegeben, von den Firmen ABCR, Sigma-Aldrich, Acros oder VWR bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Technische Lösungsmittel durch Destillation vor der Verwendung gereinigt worden. Trockene Lösungsmittel wurden aus einem *Solvent Purification System* (SPS) der Firma *MBraun* entnommen, als trockene Lösungsmittel bezogen worden oder durch Filtration über aktiviertem Aluminiumoxid getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel zum Einsatz in der NMR-Spektroskopie wurden von den Firmen Deutero und Eurisotop bezogen.

Die von der Firma ABCR bezogenen Epoxypropoxypropyl terminierten PDMS wurden vor Verwendung über Kieselgel filtriert und für fünf Stunden unter Vakuum auf 80 °C geheizt. Dies war notwendig, um Katalysatorreste und Allylglycidylether (Rückstände aus der Produktion) zu entfernen.

H-terminiertes PDMS und natives  $\beta$ -Cyclodextrin wurden freundlicherweise von der Firma Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt.

### NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurde ein *ARX-300* Spektrometer der Firma *Bruker* verwendet. Die Resonanzfrequenz beträgt 300.13 MHz für Protonen und 75.90 MHz für  $^{13}\text{C}$  Kerne. Die Spektren sind auf die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel auf Tetramethylsilan als externen Standard kalibriert. Die Spektren sind, falls nicht anders angegeben, bei 300 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Angabe von Kopplungskonstanten erfolgt in Hz und die Signalmultiplizitäten sind folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = quartett, qu = Quintett, m = Multiplett.

Chemische Verschiebungen der verwendeten Lösungsmittel:

$\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$  7.26ppm,  $^{13}\text{C}$  77.16 ppm.

DMSO:  $^1\text{H}$  2.50 ppm;  $^{13}\text{C}$  39.52 ppm.

$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ :  $^1\text{H}$  5.91 ppm.

### IR Spektroskopie

Die IR Spektren sind an einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer mit einem MCT-Detektor der Firma *Bruker* und einem *Platinum ATR*-Aufsatz gemessen. Die Angabe der Absorptionsbanden erfolgt in Wellenzahlen, die Intensitäten der Banden wird folgendermaßen beschrieben: vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) und br (broad).

*In-Situ* IR Spektroskopie wurde mit einem *ReactIR 45mm* der Firma *Mettler-Toledo* durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem *iC45*-Detektor ausgerüstet.

### UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden an einem *Cary* Spektrometer der Firma *Varian* aufgezeichnet. Die verwendeten Küvetten haben eine Schichtdicke von 10 mm. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

**Elektrospray-Massenspektroskopie (ESI-MS)**

ESI-MS wurde an einem *LC-MS 500* der Firma *Varian* gemessen.

**Matrix-Assistierte Laser Desorption/Ionisation Massenspektroskopie (MALDI-TOF-MS)**

MALDI-TOF-MS wurden an einem Ultraflex II Maldi TOF/TOF Spektrometer der Firma *Bruker* aufgezeichnet. Ditranol wurde als Matrixsubstanz verwendet. Die Proben wurden in Chloroform gelöst und mit  $\text{Na}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$  versetzt. Es wurde im Linear- oder Reflektor-Modus gemessen.

**Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)**

DSC-Messungen sind an einer *DSC Q-2000* der Firma *Thermo Analysis* durchgeführt worden. Die Heiz- und Kühlraten betragen, falls nicht anders angegeben,  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

**Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Zur Aufzeichnung von TGA-Kurven wurde ein *TGA Q-5000* der Firma *Thermo Analysis* verwendet. Die Heizraten betragen  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Gemessen wurde unter Stickstoffatmosphäre.

**Zug-Dehnungs-Messungen**

Zug-Dehnungs-Messungen sind mit einer *Zmart.Pro* der Firma *Zwick-Roell* durchgeführt worden.

**Elementaranalytik**

Die Elementaranalysen wurden am mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt. Die Bestimmung von C, H, N und S erfolgte an einem *Vario El Analyzer* der Firma *Elementar*.

### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassenbestimmung mittels GPC erfolge an *GPC 50 Plus* Geräten der Firma *Polymer Laboratories*. Die Kalibrierung basiert auf Polystyrolstandards. Die Detektion basiert auf Messung des Brechungsindex. Die Flussrate betrug 1 ml/min mit stabilisiertem THF oder  $\text{CHCl}_3$  als Eluent.

### Dünnschicht Chromatographie (DC)

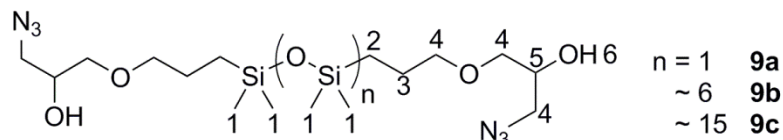
DC wurde auf Fertigfolien der Firma *Machery-Nagel* durchgeführt (0.2 mm Kieselgel, Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>). Die Detektion erfolgte durch UV-Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ), durch Anfärben mit Kalimpermanganat-Lösung, in einer Iod-Kammer oder durch Cer(IV)ammoniumnitrat Lösung.

### Säulenchromatographie

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma *Riedel-de Haën* mit 60 Å Porengröße als stationäre Phase eingesetzt. Die Fraktionen werden mittels Dünnschicht Chromatographie unterschieden. Lösungsmittelmischungen sind als Volumenprozent angegeben. Alternativ erfolgte die Durchführung der Säulenchromatographie an einem *IntelliFlash 310* System der Firma *Varian*. Die Detektion basiert auf UV-Absorptionsmessung ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ).

## 9.3. Synthesen

Azid terminierte Siloxane **9a-c**



**9a:** 2.00 g (5.50 mmol, 2.00 eq.) von Epoxypropoxypropyl terminierten Disiloxan werden in 20 mL DMF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von 1.70 g

(27.6 mmol, 5.00 eq.) Natriumazid in 5.0 mL Wasser. Nach der Zugabe von 4.5 mL Eisessig, wird die Reaktionsmischung für 15 Stunden auf 50 °C geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 mL Pentan verdünnt und 50 mL gesättigter, wässrige NaHCO<sub>3</sub> Lösung zugegeben (CO<sub>2</sub> Entwicklung). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 mL NaHCO<sub>3</sub> Lösung und zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem trocknen über NaSO<sub>4</sub> erfolgt eine Filtration und die Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 40 °C unter Vakuum. Es bleiben 1.5 g (Ausbeute: 60%) eines klaren und farblosen Öls.

Ausbeute: 60% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 3.94 (qu, 2H; H-5, *J* = 5.5 Hz); 3.42 (m, 12H, H-4); 2.63 (s, 2H, H-6); 1.60 (m, 4H, H-3); 0.50 (m, 4H, H-2); 0.06 (s, 12H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  = 2964 (w, CH<sub>3</sub>), 2869 (w, CH<sub>2</sub>), 2105 (s, N<sub>3</sub>), 1257 (CH<sub>2</sub>), 1014 (s, SiOSi).

**9b:** 2.0 g (4.0 mmol, 1.0 eq.) von Epoxypropoxypropyl terminierten Oligosiloxan werden in 15 mL DMF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von 1.3 g (20 mmol, 5.0 eq.) Natriumazid in 4 mL Wasser. Nach der Zugabe von 1.8 mL Eisessig, wird die Reaktionsmischung für 15 Stunden auf 50 °C geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 mL Pentan verdünnt und 50 mL gesättigter, wässrige NaHCO<sub>3</sub> Lösung zugegeben (CO<sub>2</sub> Entwicklung). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 mL NaHCO<sub>3</sub> Lösung und zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem trocknen über NaSO<sub>4</sub> erfolgt eine Filtration und die Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 40 °C unter Vakuum. Es bleiben 1.62 g (Ausbeute: 81%) eines klaren und farblosen Öls.

Ausbeute: 81% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 3.94 (qu, 2H; H-5, *J* = 5.5 Hz); 3.42 (m, 12H, H-4); 2.63 (s, 2H, H-6); 1.61 (m, 4H, H-3); 0.52 (m, 4H, H-2); 0.05 (m, 52H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  = 2964 (w, CH<sub>3</sub>), 2869 (w, CH<sub>2</sub>), 2105 (s, N<sub>3</sub>), 1257 (CH<sub>2</sub>), 1014 (s, SiOSi).

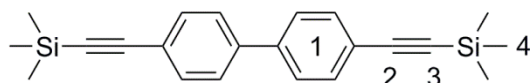
**9c:** 10 g (10 mmol, 1.0 eq.) von Epoxypropoxypropyl terminierten Polysiloxan werden in 50 mL 2-Propanol gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung von 3.3 g (50 mmol, 5.0 eq.) Natriumazid in 20 mL Wasser. Nach der Zugabe von 4.6 mL Eisessig, wird die Reaktionsmischung für 15 Stunden auf 50 °C geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 mL Diethylether verdünnt und 50 mL gesättigter, wässrige NaHCO<sub>3</sub> Lösung zugegeben (CO<sub>2</sub> Entwicklung). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 mL NaHCO<sub>3</sub> Lösung und zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem trocknen über NaSO<sub>4</sub> erfolgt eine Filtration und die Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 40 °C unter Vakuum. Es bleiben 9.7 g (Ausbeute: 95%) eines klaren und farblosen Öls.

Ausbeute: 95% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 3.94 (qu, 2H; H-5, *J* = 5.5 Hz); 3.42 (m, 12H, H-4); 2.63 (s, 2H, H-6); 1.61 (m, 4H, H-3); 0.52 (m, 4H, H-2); 0.05 (m, 90H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  = 2964 (w, CH<sub>3</sub>), 2869 (w, CH<sub>2</sub>), 2105 (s, N<sub>3</sub>), 1257 (CH<sub>2</sub>), 1014 (s, SiOSi).

**13a:** 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl



Zu 80 mg [Pd(Cl)2(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.11 mmol, 0.02 eq.) in 25 ml trockenem THF werden 95 mg CuI (0.50 mmol, 0.10 eq.), 4,4'-Dioddiphenyl (4.3 mmol, 1.0 eq.) und 0.85 g Piperidin (10 mmol, 2.1 eq.) zugegeben. Anschließend werden 1.5 g Trimethylsilyladetylen (15 mmol, 3.0 eq.) zugetropft. Nach dem die Reaktionsmischung für 14 h bei 55 °C gerührt wurde, wird mit Pentan verdünnt und über Kieselgel filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Vakuum entfernt. Es werden 0.68 g (3.43 mmol) des Produkts als gelblichen Feststoff erhalten. Die aufgenommenen NMR Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[288]</sup>

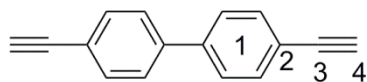
Ausbeute: 80 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.53 (s, 8H, H-1), 0.26 (t, 18H, <sup>2</sup>*J*<sub>HSi</sub> = 6.4 Hz, H-4).



$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 140.5 (C-1), 132.7 (C-1), 127.0 (C-1), 122.7 (C-1), 105.1 (C-2), 95.5 (C-3), 0.3 (C-4).

**13:** 4,4'-Diethynylbiphenyl



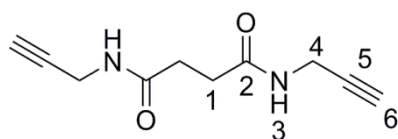
1.3 g von Verbindung **13a** (3.8 mmol, 1.0 eq.) werden in 80 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 1.5 g wird das Gemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die Lösung mit Pentan verdünnt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und erneut filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Das Produkt wird als orangener Feststoff (0.42 g, 2.1 mmol) erhalten. Die aufgenommenen NMR Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[288]</sup>

Ausbeute: 56% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.53 (s, 8H, H-1), 3.14 (s, 2H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 132.6 (C-1), 126.9 (C-1), 78.1 (C-3), 77.2 (C-4).

**14:** Bernsteinsäurediproparglyamid



1.2 g Bernsteinsäure (10 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 4.2 g *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimid hydrochlorid (EDC\*HCl) (22.0 mmol, 2.2 eq.) und 0.61 g 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP, 5.0 mmol, 0.50 eq.) in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.2 g Propargylamin (22 mmol, 2.2 eq.) langsam zugetropft. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans wird das

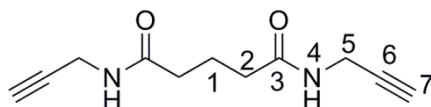
Rohprodukt Säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Chloroform/Methanol, 96/4 bis 75/25). Es werden 1.3 g des Produkts (6.8 mmol) als fahlgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 68% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.28 (t, 2H, H-3,  $^3J = 5.4$  Hz), 3.80 (dd, 4H, H-4,  $^3J = 5.4$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz), 3.09 (t, 2H, H-6,  $^4J = 2.5$  Hz), 2.31 (s, 4H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 171.9 (C-2), 82.2 (C-5), 73.8 (C-6), 31.1 (C-4), 28.7 (C-1).

### 15: Glutarsäuredipropargylamid



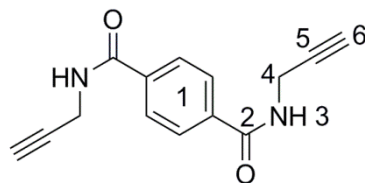
1.3 g Glutarsäure (10 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 4.2 g EDC\*HCl (22 mmol, 2.2 eq.) und 0.61 g DMAP (5.0 mmol, 0.50 eq.) in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.2 g Propargylamin (22 mmol, 2.2 eq.) langsam zutropft. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans wird das Rohprodukt Säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Chloroform/Methanol, 96/4 bis 75/25). Es werden 1.6 g des Produkts (7.6 mmol) als fahlgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 76% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.25 (t, 2H, H-4,  $^3J = 5.4$  Hz), 3.83 (dd, 4H, H-5,  $^3J = 5.4$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz), 3.08 (t, 2H, H-7,  $^4J = 2.5$  Hz), 2.07 (t, 4H, H-2,  $^3J = 7.6$  Hz), 1.70 (qu, 2H, H-1,  $^3J = 7.6$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 172.4 (C-3), 82.3 (C-), 73.8 (C-7), 35.3 (C-5), 28.7 (C-2), 22.1 (C-1).

## 16: Therephthalsäuredipropargylamid



1.7 g Therephthalsäure (10 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 4.2 g EDC\*HCl (22 mmol, 2.2 eq.) und 0.61 g DMAP (5.0 mmol, 0.50 eq.) in 50 ml Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 1.2 g Propargylamin (22 mmol, 2.2 eq.) langsam zugetropft. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans wird das Rohprodukt Säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: Chloroform/Methanol, 96/4 bis 75/25). Es werden 1.2 g des Produkts (4.8 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

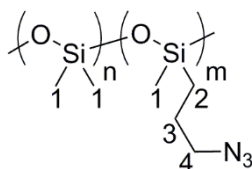
Ausbeute: 48% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300.13 MHz, δ/ppm): 9.07 (t, 2H, H-3, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 7.93 (s, 4H, H-1), 4.07 (dd, 4H, H-4, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz), 3.15 (t, 2H, H-6, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 75.90 MHz, δ/ppm): 165.2 (C-2), 134.1 (C-1), 120.7(C-1), 79.2 (C-5), 79.0 (C-6), 54.0 (C-4).

## 17: (Azidopropyl)methylsiloxanedimethylsiloxan copolymer

(14-16 mol% (azidopropyl)methylsiloxane)



20 g (Chloropropyl)methylsiloxanedimethylsiloxan copolymer (14-16 mol% (chloropropyl)methylsiloxane) werden in einer Mischung aus 50 mL DMF und 50 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 8.0 g Natriumazid wird die Reaktion auf 70 °C erhitzt. Nachdem das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum vollständigen Umsatz anzeigt wird mit 100 mL Wasser verdünnt, und dreimal mit je 100 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL gesättigter Natriumchlorid Lösung

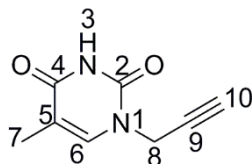
gewaschen. Nach der Trocknung über Natriumsulfat werden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt und die flüchtigen Bestandteile bei 40°C im Vakuum verdampft. Es werden 21 g (Ausbeute 93%) eines klaren und farblosen Öls erhalten.

Ausbeute: 93% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 3.25 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1.72 – 1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 0.65 – 0.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Si); 0.19 – 0.01 (m, 46H, Si-CH<sub>3</sub>);

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961 (m, CH<sub>3</sub>), 2096 (s, N<sub>3</sub>), 1258 (CH<sub>2</sub>), 1009 (s, SiOSi).

### 18: 1-Propargylthymin



5.0 g Thymin (39.7 mmol, 1.0 eq.) werden in 250 ml trockenem DMF suspendiert. Nach Zugabe von 5.8 g Kaliumcarbonat (42 mmol, 1.1 eq.) werden 5.0 g Propargylbromid (42 mmol, 1.1 eq.) tropfenweise, über einen Zeitraum von 45 Minuten, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 72 h bei Raumtemperatur gerührt bevor das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/Methanol 95/5). 3.6 g des Produkts (22.1 mmol, 56%) werden als weißes Pulver erhalten. Es werden außerdem 6.7 mmol des Nebenprodukts 1,3-Bispropargylthymin erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[220]</sup>

Ausbeute: 56% d. Th.

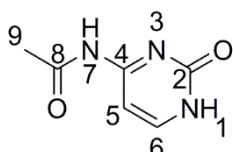
**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz, δ/ppm): 11.37 (s, 1H, H-3), 7.56 (q, 1H, H-6, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz), 4.47 (d, 2H, H-8, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz), 3.39 (t, 1H, H-10, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz), 1.76 (d, 3H, H-7, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz, δ/ppm): 164.2 (C-4), 150.4 (C-2), 140.2 (C-6), 109.4 (C-5), 78.7 (C-9), 75.7 (C-10), 36.3 (C-8), 12.0 (C-7)

**135-DEPT-<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 140.2 (C-6), 78.7 (C-9), 75.7 (C-10), 36.3 (C-8), 12.0 (C-7)

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3251.79 (m,  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 3014.99 (w,  $=\text{C-H}$ ), 2832.03 (w, C-H), 2123.56 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1702.04 (s, N-H), 1654.30 (s, C=O).

**19:** 4-*N*-Acetylcytosin



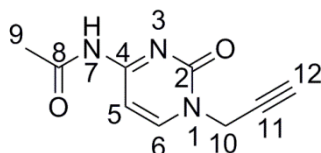
2.0 g Cytosin (18 mmol, 1.0 eq.) werden in 20 g Pyridin suspendiert. Nach Abkühlen auf 0 °C werden langsam 1.9 ml Essigsäureanhydrid (20 mmol, 1.1 eq.) zugetropft. Nach 24 Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in Wasser suspendiert und abfiltriert. Nach dem Trocknen werden 2.7 g 4-*N*-Acetylcytosin (17 mmol) erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[221]</sup>

Ausbeute: 96% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 11.53 (s, 1H, H-1), 10.75 (s, 1H, H-7), 7.79 (d, 1H, H-5,  $^3J = 7.0$  Hz), 7.10 (d, 1H, H-6,  $^3J = 7.0$  Hz), 2.08 (s, 3H, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 170.1 (C-2), 163.2 (C-11), 156.1 (C-4), 147.1 (C-6), 94.5 (C-5), 24.3 (C-9).

**20** 4-*N*-Acetyl-1-propargylcytosin



Zu einer Lösung von 0.20 g von 4-*N*-Acetylcytosin (1.30 mmol, 1.0 eq.) in 10 ml trockenem DMF werden 0.19 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.4 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Nach dem Zutropfen von 174 mg Propargylbromid (1.40 mmol, 1.1 eq.) wird die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum, ohne

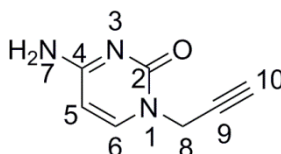
zu heizen, abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/MeOH, 100/0-75/25). Es werden 0.18 g des Produkts (0.95 mmol) als farbloser Feststoff erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[220]</sup>

Ausbeute: 73% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 10.89 (s, 1H, H-7), 8.14 (d, 1H, H-6,  $^3J = 7.3$  Hz), 7.21 (d, 1H, H-5,  $^3J = 7.3$  Hz), 4.63 (d, 2H, H-10,  $^4J = 2.6$  Hz), 3.47 (t, 1H, H-12,  $^4J = 2.6$  Hz), 2.09 (s, 3H, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 171.0 (C-2), 162.7 (C-8), 154.6 (C-4), 149.2 (C-6), 95.7 (C-5), 78.3 (C-10), 76.3 (C-12), 38.4 (C-6), 24.3 (C-9)

### 21: 1-Propargylcytosin



0.18 g 4-*N*-Acetyl-1-propargylcytosin (0.95 mmol, 1.0 eq.) werden in 19 ml methanol gelöst. Nach Zugabe von 1 ml wässriger Ammoniaklösung (25 wt%) Wird die Reaktionsmischung für 70 Minuten auf 70°C geheizt. Nach dem alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt wurde wird das Produkt in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

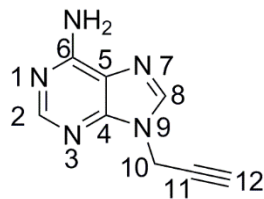
Ausbeute: > 99% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 7.63 (d, 1H, H-6,  $^3J = 7.2$  Hz), 7.16, (s, 2H, H-7), 5.70 (d, 1H, H-5,  $^3J = 7.2$  Hz), 4.46 (d, 2H, H-10,  $^4J = 2.5$  Hz), 3.33 (t, 1H, H-12,  $^4J = 2.6$  Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 166.0 (C-2), 155.1 (C-4), 144.8 (C-6), 94.1 (C-9), 79.5 (C-10), 75.3 (C-5).

**ESI-MS** m/z: 150.0 (M+H<sup>+</sup>), 172.0 (M+Na<sup>+</sup>)

## 22: 9-Propargyladenin

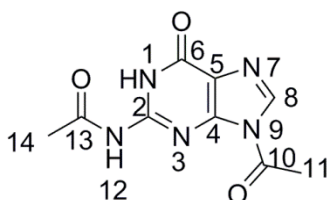


6.0 g Adenin (44 mmol, 1.0 eq.) werden in 200 ml trockenem DMF suspendiert. Nach Zugabe von 2.0 g Natriumhydrid (60 wt.% in Paraffin, 49 mmol, 1.1 eq.) wird die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 5.9 ml Propargylbromid (80 wt.% in Toluol, 53 mmol, 1.2 eq.) über 30 Minuten zutropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum zeigt das <sup>1</sup>H-NMR eine Produktmischung von 9-Propargyladenin zu 3-Propargyladenin von 70 zu 30. Die Produktmischung wird säulenchromatographisch (DCM/MeOH 100/0-92.5/7.5) aufgetrennt und es werden 5.2 g 9-Propargyladenin (30 mmol) als weißer Feststoff isoliert. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[289]</sup>

Ausbeute: 67% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.20 (s, 1H, H-2), 8.17 (s, 1H, H-8), 7.32 (s, 2H, H-6), 5.03 (d, 2H, H-10, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz), 3.47 (t, 1H, H-12, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 75.90 MHz, δ/ppm): 156.0 (C-6), 152.7 (C-2), 149.1 (C-4), 140.1 (C-8), 118.5 (C-5), 78.4 (C-11), 75.9 (C-12), 32.2 (C-10).

23: 2,9-Bis-*N*-acetylguanin

2.0 g Guanin (13 mmol, 1.0 eq.) werden in 17 ml trockenem *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) vorgelegt. Nach Zugabe von 4 ml Essigsäureanhydrid (43 mmol, 3.2 eq.) wird die Mischung bei 165 °C für 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Während dem Abkühlen auf

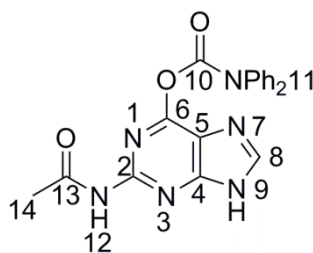
Raumtemperatur fällt das Produkt 2,9-Bisacetylguanin als weißer Feststoff aus. Der Feststoff wird durch Filtration isoliert und mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum werden 2.1 g 2,9-Bisacetylguanin (8.8 mmol) erhalten.

Ausbeute 67% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 12.24 (s, 2H, H-1), 11.77 (1H, s, H-12), 8.47 (s, 1H, H-8), 2.81 (3H, s, H-11), 2.21 (3H, s, H-14).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 174.2 (C-13), 168.4 (C-10), 155.6 (C-6), 148.8 (C-2, C-4), 137.9 (C-8), 25.1 (C-11), 24.3 (C-14).

#### 24: 2-*N*-Acetyl-6-*O*-diphenylcarbamoylguanin



Zu einer Suspension von 2.1 g 2,9-Bis-*N*-acetylguanin (8.9 mmol, 1.0 eq.) in 21 ml Pyridin werden 3.1 ml (18 mmol, 2.1 eq.) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) gegeben. Nach der Zugabe von 2.3 g Diphenylcarbamoylchlorid (9.8 mmol, 1.1 eq.) verfärbt sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten von weiß nach rot. Nach 20 Minuten werden 4 ml Wasser zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende violett/orangene Rückstand wird in 100 ml einer Wasser/Ethanol 1/1 Mischung aufgenommen und für 3 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt als violetter Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Nach dem trocknen werden 2.66 g des Produkts (6.9 mmol) als violettes Pulver erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[222]</sup>

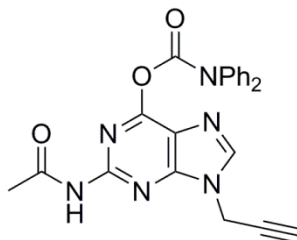
Ausbeute: 78% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 13.56 (s, 1H, H-12), 10.62 (s, 1H, H-9), 8.44 (s, 1H, H-8), 7.70-7.25 (m, 10H, H-11), 2.16 (s, 3H, H-14).



$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 168.7, 154.1, 153.8, 152.4, 144.9, 144.7, 140.6, 129.6, 119.2, 118.4, 116.5, 22.9.

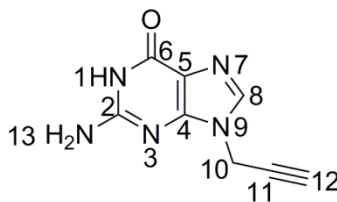
**25:** 2-*N*-Acetyl-6-*O*-diphenylcarbamoyl-9-propargylguanin



0.25 g 2-*N*-Acetyl-6-*O*-diphenylcarbamoylguanin (0.64 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 0.18 g Triphenylphosphin (0.68 mmol, 1.1 eq.) und 38 mg Propargylalkohol (0.68 mmol, 1.1 eq.) in 20 ml THF unter Argonatmosphäre gelöst. Nach Zugabe von 0.14 g DIAD (0.68 mmol, 1.1 eq.) wird die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird versucht durch Säulenchromatographie das Produkt zu isolieren. Es konnte kein Produkt gewonnen werden.

Ausbeute: 0% d. Th.

**26:** 9-Propargylguanin



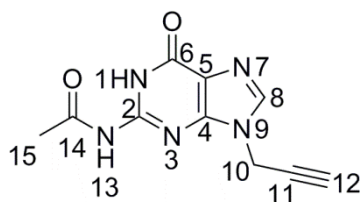
0.13 g 2-*N*-Acetyl-9-propargylguanin (0.57 mmol, 1.0 eq.) werden in 38 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2 ml wässriger Ammoniaklösung (25 wt%) wird die Mischung für 2 Stunden bei 70 °C gerührt. Während dem Abkühlen auf 0 °C fällt 9-Propargylguanin als weißes Pulver aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 0.92 g 9-Propargylguanin (0.48 mmol) als weißes Pulver.

Ausbeute: 85% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 10.60 (s, 1H, H-1), 7.73 (s, 1H, H-8), 6.53 (s, 2H, H-13), 4.80 (d, 2H,  $^4J = 2.4$  Hz, H-10), 3.43 (t, 1H,  $^4J = 2.4$  Hz, H-12).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 156.7 (C-6), 153.8 (C-2), 150.9 (C-5), 136.7 (C-8), 116.4 (C-4), 78.5 (C-10), 75.7 (C-12), 32.0 (C-11).

**27: 2-N-Acetyl-9-propargylguanin**

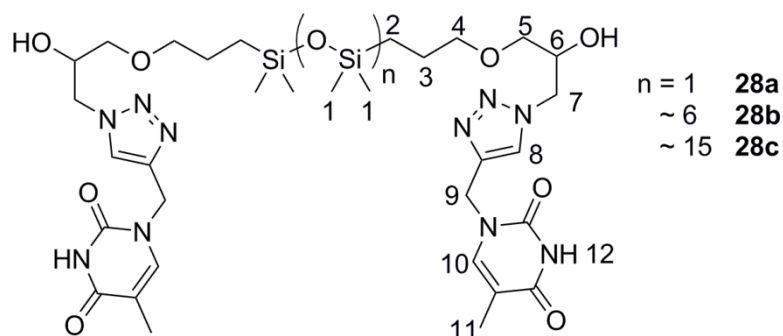


0.77 g 2-N-Acetylguanin (4.0 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 0.55 g Kaliumcarbonat (4.0 mmol, 1.0 eq.) in trockenem DMF suspendiert. Nach Zugabe von 1.4 g Propargylbromid (12 mmol, 3.0 eq.) wird die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand säulenchromatographisch (DCM/Methanol 100/0 – 90/10) aufgereinigt. Es werden 0.13 g des Produkts (0.56 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 14% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 12.07 (s, 1H, H-1), 11.79 (s, 1H, H-13), 8.04 (s, 1H, H-8), 4.95 (d, 2H, H-10  $^4J = 2.5$  Hz), 3.51 (t, 1H, H-12,  $^4J = 2.5$  Hz), 2.18 (s, 3H, H-15).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 173.6, 154.8, 148.4, 148.0, 139.1, 120.0, 78.0, 76.3, 32.7, 23.8.

**28:**  $\alpha,\omega$ -Thymin-terminierte Silikone**28a:**  $\alpha,\omega$ -Thymin-terminiertes Disiloxan ( $n = 1$ )

6.0 g der Verbindung **9a** ( $n(\text{Azid}) = 25 \text{ mmol}$ , 1.0 eq.) werden in 40 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Wasser werden 4.1 g 1-Propargylthymin (25 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (4.1 ml 0.3 M Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , 1.2 mmol, 0.050 eq.) und Natriumascorbat (4.9 ml 1.0 M Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , 4.93 mmol, 0.2 eq.) wird die Reaktionsmischung für 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 70 ml) und Chloroform (1x, 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 10 g von Verbindung **28a** (25 mmol Thymin-Funktionalitäten).

Ausbeute: > 99% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 9.98 (s, 2H, H-12), 7.97 (s, 2H, H-8), 7.36 (s, 2H, H-10), 4.94 (s, 4H, H-9), 4.53-4.58 (m, 2H, H-6), 4.32-4.44 (m, 2H,  $\text{H}_a$ -7), 4.11-4.21 (m, 2H,  $\text{H}_b$ -7), 3.38-3.51 (m, 8H, H-4, H-5), 1.84-1.87 (s, 6H, H-11), 1.64-1.54 (m, 4H, H-3), 0.45-0.51 (m, 4H, H-2), 0.01-0.06 (m, 12H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3157.97 (w, OH), 2928.35 (m, C-H), 1670.50 (s, C=O), 1249.92 (m, Si- $\text{CH}_3$ ), 1046.29 (s, Si-O), 836.35 (s), 779.61 (s).

**DSC:**  $T_g = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

**28b:**  $\alpha,\omega$ -Thymin-terminiertes PDMS (n ~ 6)

6.0 g der Verbindung **9b** (n(Azid) = 12 mmol, 1.0 eq.) werden in 40 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Wasser werden 2.0 g 1-Propargylthymin (12 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (2.0 mL 0.3 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.59 mmol, 0.050 eq.) und Natriumascorbat (2.4 mL 1.0 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 2.4 mmol, 0.20 eq.) wird die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 70 ml) und Chloroform (1x, 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 7.8 g von Verbindung **28b** (12 mmol Thymin-Funktionalitäten).

Ausbeute: 98% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 9.64 (s, 2H, H-12), 8.08 (s, 2H, H-8), 7.41 (s, 2H, H-10), 4.99 (s, 4H, H-9), 4.55 (m, 2H, H-6), 4.45 (m, 2H, H<sub>a</sub>-7), 4.20 (m, 2H, H<sub>b</sub>-7), 3.47-3.43 (m, 8H, H-4, H-5), 2.93 (s, 2H, OH), 1.90 (s, 6H, H-11), 1.64-1.59 (m, 4H, H-3), 0.56-0.50 (m, 4H, H-2), 0.06-0.01 (m, 54H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3145.01 (w, OH), 2960.29 (w, C-H), 1674.92 (s, C=O), 1257.47 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1015.03 (s, Si-O), 790.64 (s).

**DSC:** T<sub>m</sub> = 71 °C

**28c:**  $\alpha,\omega$ -Thymin-terminiertes PDMS (n ~ 15)

6.0 g der Verbindung **9c** (n(Azid) = 7.4 mmol, 1.0 eq.) werden in 30 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Wasser werden 1.2 g 1-Propargylthymin (7.4 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (1.2 ml 0.3 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.37 mmol, 0.050 eq.) und Natriumascorbat (1.5 ml 1.0 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 1.5 mmol, 0.20 eq.) wird die Reaktionsmischung für 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 70 ml) und Chloroform (1x, 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 6.5 g von Verbindung **28c** (6.7 mmol Thymin-Funktionalitäten).

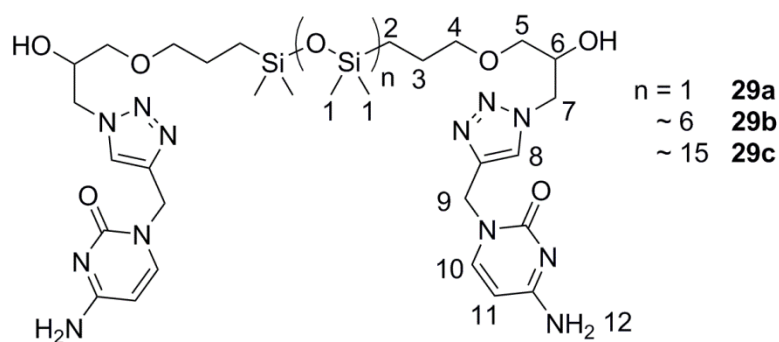
Ausbeute: 90% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 9.30 (s, 2H, H-12), 7.90 (s, 2H, H-8), 7.35 (s, 2H, H-10), 4.95 (s, 4H, H-9), 4.57-4.53 (m, 2H, H-6), 4.41-4.34 (m, 2H, H<sub>a</sub>-7), 4.20-4.10 (m, 2H, H<sub>b</sub>-7), 3.52-3.35 (m, 8H, H-4, H-5), 2.13 (s, 2H, OH), 1.89 (m, 6H, H-11), 1.63-1.57 (m, 4H, H-3), 0.54-0.48 (m, 4H, H-2), 0.08-0.04 (m, 12H, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2961.15 (w, C-H), 1681.08 (m, C=O), 1257.70 (s, Si-CH<sub>3</sub>), 1013.07 (s, Si-O), 788.54 (s).

**DSC**:  $T_m = 67\text{ }^\circ\text{C}$

**29**:  $\alpha,\omega$ -Cytosin-terminierte Silikone



**29a**:  $\alpha,\omega$ -Cytosin-terminiertes Disiloxan ( $n = 1$ )

1.4 g der Verbindung **9a** ( $n(\text{Azid}) = 6.0$  mmol, 1.0 eq.) werden in 10 ml Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Wasser werden 1.0 g 1-Propargylcytosin (6.7 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (0.4 ml 0.3 M Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.12 mmol, 0.020 eq.) und Natriumascorbat (0.60 ml 1.0 M Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.60 mmol, 0.10 eq.) wird die Reaktionsmischung für 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 70 ml) und Chloroform (1x, 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 2.2 g von Verbindung **29a** (5.7 mmol Cytosin-Funktionalitäten).

Ausbeute: 95% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{DMSO}$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.90 (s, 2H, H-8), 7.67 (d, 2H, H-10,  $^2J = 7.2$  Hz), 7.18-7.06 (m, 4H, H-12), 5.66 (bs, 2H, OH), 5.24 (d, 2H, H-10,  $^2J = 7.2$  Hz), 4.88 (s,

4H, H-9), 4.43-4.40 (m, 2H, H-7<sub>a</sub>), 4.27-4.19 (m, 2H, H-7<sub>b</sub>), 3.93 (m, 2H, H-6), 3.5-3.0 (m, 8H, H-4 und H-5, Überlapp mit HDO), 1.51 (4H, m, H-3), 0.49 (4H, m, H-2), 0.05 (m, 12H, H-1).

**DSC:**  $T_m = 145\text{ °C}$

### **29b:** $\alpha,\omega$ -Cytosin-terminiertes PDMS (n ~ 6)

0.72 g der Verbindung **9b** (n(Azid) = 3.2 mmol, 1.0 eq.) werden in 10 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Wasser werden 0.50 g 1-Propargylcytosin (3.4 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (0.56 ml 0.3 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.17 mmol, 0.050 eq.) und Natriumascorbat (0.67 ml 1.0 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.67 mmol, 0.20 eq.) wird die Reaktionsmischung für 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 70 ml) und Chloroform (1x, 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 1.1 g von Verbindung **29b** (3.0 mmol Cytosin-Funktionalitäten).

Ausbeute: 95% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.15 (m, 4H, H-10, H-8), 7.39 (m, 4H, H-12), 5.71 (m, 2H, H-11), 5.01 (m, 2H, H-9<sub>a</sub>), 4.73 (m, 2H, H-9<sub>b</sub>), 4.28 (2H, m, H-7<sub>a</sub>), 4.17 (2H, m, H-7<sub>b</sub>), 3.45 (8H, m, H-4, H-5), 1.63 (4H, m, H-3), 0.45 (4H, m, H-2), 0.06 (m, 12H, H-1).

**DSC:**  $T_m = 144\text{ °C}$

### **29c:** $\alpha,\omega$ -Cytosin-terminiertes PDMS (n ~ 15)

0.67 g der Verbindung **9c** (n(Azid) = 0.86 mmol, 1.0 eq.) werden in 18 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 18 ml Wasser werden 0.14 g 1-Propargylcytosin (0.95 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Nach Zugabe von Kupfersulfat (0.57 ml 0.3 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.17 mmol, 0.020 eq.) und Natriumascorbat (0.86 ml 1.0 M Lösung in H<sub>2</sub>O, 0.86 mmol, 0.10 eq.) wird die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2x, 50 ml) und Chloroform (1x, 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum verbleiben 0.35 g von Verbindung **29c** (3.0 mmol Cytosin-Funktionalitäten).

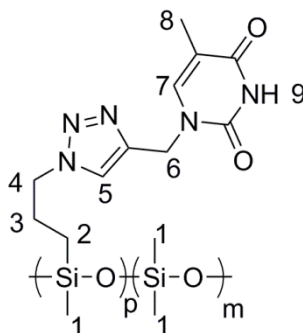
Ausbeute: 40% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.00 (m, 4H, H-10, H-8), 7.45 (m, 4H, H-12), 5.71 (m, 2H, H-11), 4.94 (m, 2H, H-9<sub>a</sub>), 4.57 (m, 2H, H-9<sub>b</sub>), 4.35 (2H, m, H-7<sub>a</sub>), 4.19 (2H, m, H-7<sub>b</sub>), 3.42 (8H, m, H-4, H-5), 1.59 (4H, m, H-3), 0.51 (4H, m, H-2), 0.07 (118H, m, H-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3343, 2961, 2904, 2872, 1658, 1624, 1519, 1494, 1414, 1390, 1257, 1198, 1013, 863, 787, 104, 684, 663, 615

**DSC**:  $T_m = 111$  °C

### 30: PDMS mit Thyminfunktionellen Seitenketten



6.0 g von Polymer **17** ( $n(\text{Azid}) = 11$  mmol, 1.0 eq) werden in 40 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Wasser werden 1.9 g 1-Propargylthymin (11 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktion wird durch 1.9 ml wässriger Kupfersulfatlösung (0.3 M, 0.56 mmol, 0.050 eq.) und 2.2 ml wässriger Natriumascorbatlösung (1.0 M, 2.2 mmol, 0.20 eq.) gestartet. Nach dem die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser (je 50 ml) und einmal mit gesättigter Natirumchloridlösung (50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Es werden 7.3 g des Produkts (10 mmol Thymin-Funktionalitäten) erhalten.

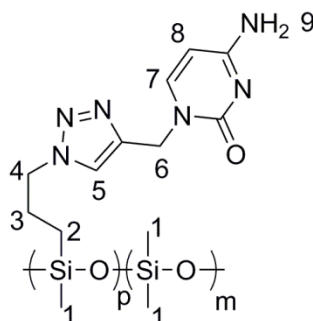
Ausbeute: 93% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 10.03 (s, 1H, H-9), 7.73 (s, 1H, H-5), 7.38 (s, 1H, H-7), 4.98 (s, 2H, H-6), 4.37-4.30 (m, 2H H4), 1.95-1.90 (m, 5H, H-3 und H-8), 0.54-0.47 (m, 2H, H-2), 0.26-0.13 (m, 36H, H1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2961.23 (w, C-H), 1685.99 (s, C=O), 1257.87 (s, Si-CH<sub>3</sub>), 1008.84 (s, Si-O), 790.70 (s).

**DSC**:  $T_m = 145\text{ }^\circ\text{C}$

### 31: PDMS mit Cytosinfunktionellen Seitenketten



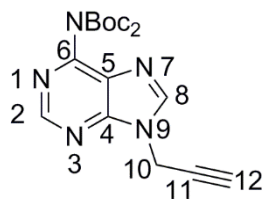
2.0 g von Polymer **17** ( $n(\text{Azid}) = 3.7\text{ mmol}$ , 1.0 eq) werden in 15 ml Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von 15 ml Wasser werden 0.58 g 1-Propargylthymine (3.9 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Die Reaktion wird durch 0.45 ml wässriger Kupfersulfatlösung (0.3 M, 0.15 mmol, 0.050 eq.) und 0.74 ml wässriger Natriumascorbatlösung (1.0 M, 0.74 mmol, 0.20 eq.) gestartet. Nach dem die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser (je 50 ml) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Es werden 2.4 g des Produkts (3.6 mmol Cytosin-Funktionalitäten) erhalten.

Ausbeute: 96% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.77 (s, 1H, H-5), 7.60 (m, 1H, H-7), 6.36-5.59 (s, 2H, H-9), 5.76 (m, 1H, H-8), 5.02, (s, 2H, H-6), 4.28 (m, 2H, H-4), 1.92 (m, 2H, H-3), 0.50, (m, 2H, H-2), 0.06 (m, 48H, H-1).

**DSC**:  $T_m \sim 170\text{ }^\circ\text{C}$



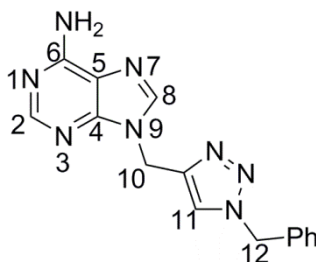
**32:** 6-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-9-propargyladenin

1.5 g 9-Propargyladenin (8.7 mmol, 1.0 eq.) werden in 150 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 0.10 g DMAP (0.87 mmol, 0.10 eq.) und 7 ml Di-*tert*-butyldicarbonat (31 mmol, 3.5 eq.) wird die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie ( $R_f = 0.48$  (P/EA = 1:1) Hexan/Ethylacetat 80/20 – 50/50) isoliert. Es werden 3.1 g des Produkts (8.2 mmol) als weißer Feststoff erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[290]</sup>

Ausbeute: 95% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.89 (s, 1H, H-2), 8.71 (s, 1H, H-8), 5.22 (d, 2H, H-10,  $^4J = 2.5$  Hz), 3.56 (t, 1H, H-12,  $^4J = 2.5$  Hz, C $\equiv$ CH), 1.37 (s, 18H, 6 CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3196 (br, H-C $\equiv$ C); 3003, 2977, 2932 (m, C<sub>aliph.</sub>); 2135 (s, C $\equiv$ C); 1752, 1730 (d, C<sub>carbamat</sub>); 1599, 1578 (d, C<sub>arom.</sub>).

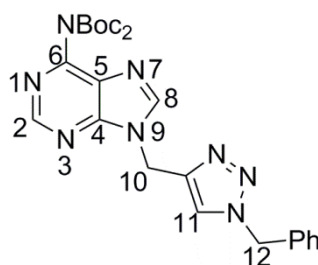
**33:** 9-(1'-benzyl-4'-methylen-(1',2',3'-triazolyl))-adenin

Die Synthese von Verbindung **33** diente zur Beurteilung der Effektivität der CuAAC Reaktion. Das Produkt wurde nicht isoliert, an dieser Stelle ist das allgemeine Vorgehen beschrieben. 9-Propargyladenin wird zusammen mit Benzylazid gelöst (Lösungsmittel, siehe Tabelle 5). Nach Zugabe des Katalysators, (CuSO<sub>4</sub>/Natriumascorbat oder [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>) wird die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der Umsatz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.20 (s, 1H, H-2), 8.14 (s, 1H, H-8), 8.13 (s, 1H, H-11), 7.43-7.20 (m, 5H, H-Phenyl), 5.55 (s, 2H, H-10), 5.43 (s, 2H, H-12).

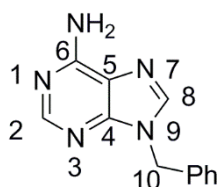
**34:** 6-Bis(*tert*-butyloxycarbonyl)-9-(1'-benzyl-4'-methylen-(1',2',3'-triazolyl))-adenin



Die Synthese von Verbindung **34** diente zur Beurteilung der Effektivität der CuAAC Reaktion. Das Produkt wurde nicht isoliert, an dieser Stelle ist das allgemeine Vorgehen beschrieben. 9-Propargyladenin wird zusammen mit Benzylazid gelöst (Lösungsmittel, siehe Tabelle 5). Nach Zugabe des Katalysators, ( $\text{CuSO}_4/\text{Natriumascorbat}$  oder  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ) wird die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der Umsatz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.83 (s, 1H, H-2), 8.71 (s, 1H, H-8), 8.24 (s, 1H, H-11), 7.43-7.20 (m, 5H, H-Phenyl), 5.60 (s, 2H, H-10), 5.57 (s, 2H, H-12), 1.36 (s, 18H, 6  $\text{CH}_3$ ).

**35:** 9-Benzyladenin



1.0 g Adenin (7.4 mmol, 1.0 eq.) werden in 50 ml trockenem DMF vorgelegt. Nach Zugabe von 0.33 g NaH (60 wt.% in Paraffin, 8.1 mmol, 1.0 eq.) wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Hierbei

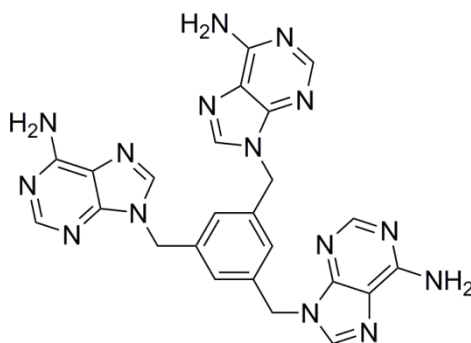
steigt die Viskosität stark an. Nach Zugabe von 1.0 ml Benzylbromid (8.1 mmol, 1.0 eq.) wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis Adenin nicht mehr per DC nachgewiesen werden kann. Das DMF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/MeOH 95/5 – 85/15). Es werden 1.1 g 9-Benzyladenin als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 66% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.26 (s, 1H, H-2), 8.15 (s, 1H, H-8), 7.37 – 7.20 (m, 7H, H-6 und H-Ph), 5.36 (s, 2H, H-10).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 156.44 (C-6), 153.08 (C-2), 149.91 (C-4), 141.26 (C-8), 137.60 (C-Ph), 129.12 (C-Ph), 128.16 (CPh), 127.96 (C-Ph), 119.11 (C-5), 46.60 (C-10).

**36:** 1,3,5-Tris(9'-methylenadenin)benzol



Synthese Strategie 1:

0.20 g 9-Propargyladenin (1.2 mmol, 1.0 eq.) werden in 50 ml trockenem THF gelöst. Nach Zugabe von 13 mg  $\text{CpCO}(\text{CO})_2$  (0.070 mmol, 0.060 eq.) wird die Reaktionsmischung auf 110 °C geheizt. Hierbei wechselt die Farbe von rot nach grau. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der Rückstand mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie untersucht. Es konnte lediglich 9-Propargyladenin nachgewiesen werden.

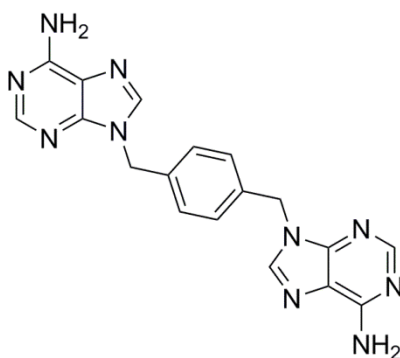
Synthese Strategie 2:

0.11 g Adenin (0.78 mmol, 3.3 eq.) werden in 10 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 0.19 g Natriumhydrid (0.78 mmol, 3.3 eq.) wird zwei Stunden gewartet bis die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Anschließend werden 84 mg 1,3,5-Tribrommethylbenzol (0.24 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und auf 70 °C erhitzt. Nach

dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelber Rückstand. Der Rückstand ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löslich. In DMSO ist eine schwache Löslichkeit zu beobachten, so dass ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen werden kann. Es weist darauf hin, dass Adenin auf unterschiedliche Arten substituiert wurde. Eine Trennung der Produkte war nicht möglich.

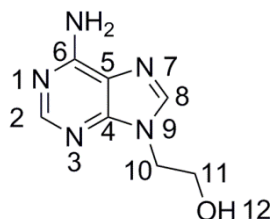
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.13 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.21 (s, 3H), 5.94 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.27 (s, 2H).

**37:** Bis(9'-methylenadenin)benzol



0.10 g Adenin (0.74 mmol, 2.2 eq.) werden in 15 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 30 mg Natriumhydrid (0.74 mmol, 2.2 eq.) wird zwei Stunden gewartet bis die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Anschließend werden 89 mg 1,4-Dibromdimethylbenzol zugegeben und für 15 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelber Rückstand. Der Rückstand ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löslich. In DMSO ist eine schwache Löslichkeit zu beobachten, so dass ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum aufgenommen werden kann. Es weist darauf hin, dass Adenin auf unterschiedliche Arten substituiert wurde. Eine Trennung der Produkte war in analytischem Maßstab per *Reversed-Phase* (RP) HPLC MS bei einem pH Wert von 1 möglich.

RP-HPLC-MS (Wasser, pH 1): 395.15 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 395.15 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 395.15 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ )

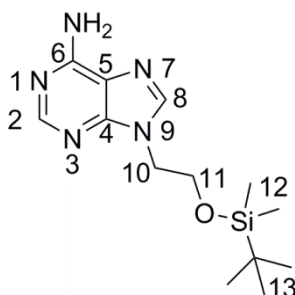
**38:** 9-(2'-Hydroxyethyl)adenin

1.4 g Adenin (10 mmol, 1.0 eq.) werden in 50 ml DMF gelöst. Nach Zugabe von 1.0 g Ethylencarbonat (11 ml, 1.1 eq.) und katalytischen Mengen Natriumhydroxid wird die Reaktionsmischung für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das DMF unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Ethanol umkristallisiert. Es werden 1.4 g des Produkts (7.7 mmol) als weißes Pulver erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[291]</sup>

Ausbeute: 77% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.13 (s, 1H, H-2), 8.07 (s, 1H, H-8), 7.20 (s, 2H, H-6), 5.01 (s, 1H, H-12), 4.18 (t, 2H, H-10,  $^3J = 5.4$  Hz), 3.73 (t, 2H, H-11,  $^3J = 5.4$  Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 155.94 (C-6), 152.27 (C-2), 149.56 (C-4), 141.35 (C-8), 118.72 (C-5), 59.28 (C-11), 45.74 (C-10).

**39:** 9-(2'-tert-Butyldimethylsilyloxyethyl)adenin

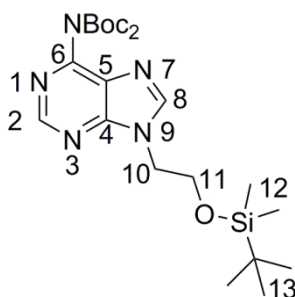
6.4 g *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (42 mmol, 1.2 eq.) und 6.3 g (35 mmol, 1.0 eq.) werden in 250 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 6.0 g Imidazol (88 mmol, 2.5 eq.) wird die Reaktionslösung für 21 Stunden gerührt. Es bildet sich erst eine klare Lösung und dann ein feiner weißer Niederschlag. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (DCM/MeOH 100/0 – 92.5/7.5) aufgereinigt. Es werden 8.50 g des Produkts (29 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 82% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.13 (s, 1H, H-2), 8.04 (s, 1H, H-8), 7.18 (s, 2H, H-6), 4.23 (t, 2H, H-10  $^3J = 5.1$  Hz), 3.90 (t, 2H, H-11,  $^3J = 5.1$  Hz), 0.74 (s, 9H, H-13), -0.19 (s, 6H, H-12).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 155.93, 152.32, 149.54, 141.41, 118.74, 60.88, 45.44, 39.52, 25.62, 17.76, -5.76.

**40:** 9-(2'-tert-Butyldimethylsilyloxyethyl)-6-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)adenin



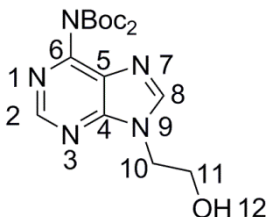
3.8 g von Verbindung **39** (13 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 0.16 g DMAP (1.3 mmol, 0.10 eq.) in 50 ml trockenem THF gelöst. Nach Zugabe von 11 g Di-*tert*-butyldicarbonat (51 mmol, 4.0 eq.) wird die Reaktion bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 Stunden lässt sich mittels DC kein Edukt mehr nachweisen. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/MeOH 100/0 – 95/5). Es werden 5.5 mg des Produkts (11 mmol) als durchsichtiges Öl erhalten.

Ausbeute: 85% d. Th.

$R_f = 0.84$  (DCM/MeOH 9/1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz,  $\delta$ /ppm): 8.85 (s, 1H, H-2), 8.18 (s, 1H, H-8), 4.41 (t, 2H, H-10  $^3J = 5.4$  Hz), 3.97 (t, 2H, H-11,  $^3J = 5.4$  Hz), 1.42 (s, 18H, H-Boc), 0.83 (s, 9H, H-13), -0.09 (s, 6H, H-12).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz,  $\delta$ /ppm): 153.4 (C-6), 152.00 (C-2), 150.5 (C-Carbonyl), 150.3 (C-4), 146.1 (C-8), 128.9 (C-5), 83.8 (C-Boc-quartär), 61.3 (C-10), 46.6 (C-11), 27.9 (C-CH<sub>3</sub>), 25.9 (C-CH<sub>3</sub>), 18.2 (C-Si-quartär), -5.5 (C-13).

**41:** 9-(2-Hydroxyethyl)-6-bis(*tert*-butyloxycarbonyl)adenin

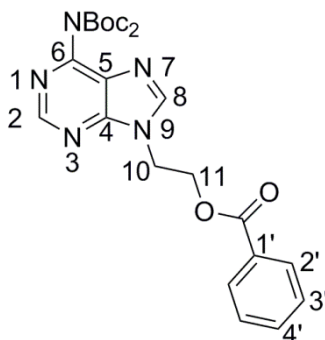
6.2 g der Verbindung **40** (13 mmol, 1.0 eq) werden in 150 ml trockenem THF gelöst. Nach Zugabe von 17 ml Tetrabutylammoniumfluoridlösung (TBAF, 1 M in THF, 17 mmol, 1.4 eq.) wird die Reaktionsmischung für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck konzentriert. Der Rückstand wird in 200 ml Ethylacetat aufgenommen und viermal mit gesättigter Natriumhydrogencarboatlösung (je 100 ml) und einmal gegen gesättigte Natriumchloridlösung (100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Anschlieoend werden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Es werden 4.5 g des Produkts (12 mmol) erhalten.

Ausbeute: 95% d. Th.

$R_f = 0.13$  (DCM/MeOH 20/1).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.83 (s, 1H, H-2), 8.22 (s, 1H, H-8), 4.41 (d, 2H, H-10  $^3J = 4.7$  Hz), 4.00 (d, 2H, H-11,  $^3J = 4.7$  Hz), 3.64 (s, 1H, H-12), 1.45 (s, 18H, H-Boc).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 153.2 (C-6), 152.0 (C-2), 150.6 (C-Carbonyl), 150.2 (C-4), 145.91 (C-8), 128.16 (C-5), 84.21 (C-Boc-quartär), 60.80 (C-10), 47.45 (C-11), 27.93 (C-Boc- $\text{CH}_3$ ).

**42:** Benzoessäure-(9-ethyl-6-bis(tert-butyloxycarbonyl)-adenin)ester

Zu einer Lösung von 0.21 g DMAP (1.7 mmol, 1.1 eq), 0.21 g Benzoessäure (1.7 mmol, 1.1 eq) und 0.60 g von Verbindung **41** (1.6 mmol, 1.0 eq) in 150 ml trockenem DCM werden 0.33 mg EDC·HCl (1.7 mmol, 1.1 eq) bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 0.71 g des Produkts (1.5 mmol) erhalten.

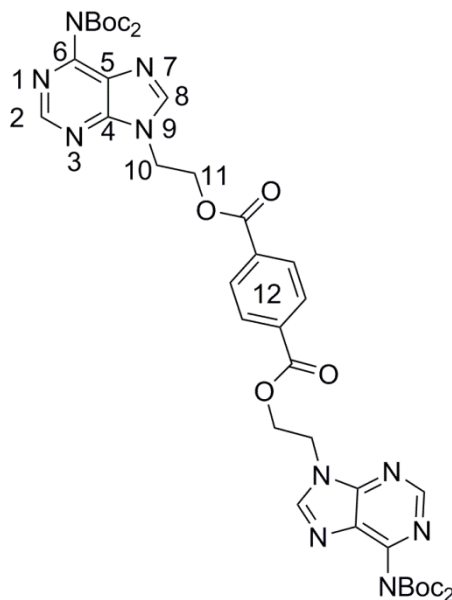
Ausbeute: 92% d. Th.

R<sub>f</sub> = 0.74 (DCM/MeOH 9/1)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.84 (s, 1H, H-2), 8.14 (s, 2H, H-8), 7.91 (dd, 2H, H-2', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 7.55 (tt, 1H, H-4', <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz), 7.39 (dd, 2H, H-3', <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 7.5 Hz), 4.73–4.67 (m, 4H, H-10, H-11), 1.40 (s, 18H, CH<sub>3</sub>-Boc).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz, δ/ppm): 166.1 (C-Carbonyl-Boc), 152.4 (C-2), 150.5 (C-5), 144.9 (C-8), 133.7 (C-4'), 129.75 (C-2'), 128.7 (C-3'), 84.0 (C-Boc-quartär), 62.6 (C-10), 43.3 (C-11), 27.9 (C-Boc-CH<sub>3</sub>).



**43:** Therephthalsäuredi-(9-ethyl-6-bis(tert-butyloxycarbonyl)-adenin)ester

Zu einer Lösung von 0.32 mg DMAP (2.64 mmol, 2.2 eq), 0.20 mg Therephthalsäure (1.2 mmol, 1.0 eq.) und 1.0 g von Verbindung **41** (2.6 mmol, 2.2 eq) in 75 ml trockenem DCM werden 0.51 mg EDC·HCl (1.7 mmol, 1.1 eq) bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 0.77 g des Produkts (1.5 mmol) erhalten.

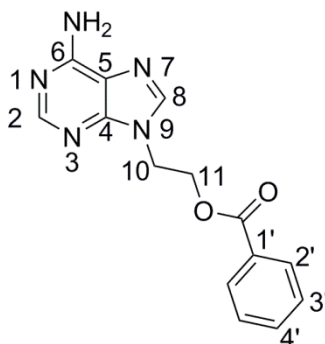
Ausbeute: 72% d. Th.

$R_f = 0.65$  (DCM/MeOH 9/1)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.85 (s, 2H, H-2), 8.18 (s, 2H, H-8), 7.98 (s, 4H, H-12), 4.80-4.68 (m, 8H, H-10 und H-11), 1.44 (s, 36H, CH<sub>3</sub>-Boc).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz, δ/ppm): 172.28 (C-Ester-Carbonyl), 165.09 (C-Boc-Carbonyl), 152.94 (C-6), 152.68 (C-2), 150.28 (C-4), 144.86 (C-8), 133.39 (C-12), 129.92 (C-12), 124.38 (C-5), 84.58 (C-Boc-quartär), 63.07 (C-11), 43.60 (C-10), 27.92 (C-Boc-CH<sub>3</sub>).



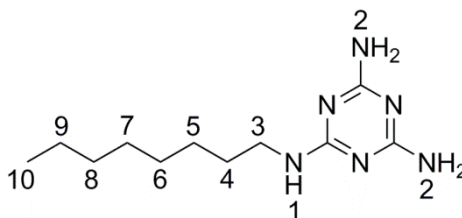
**45:** Benzoessäure-(9-ethyl-adenin)ester

Zu einer Lösung von 353 mg der Verbindung **42** (0.73 mmol, 1.0 eq.) in 20 ml trockenem Acetonitril werden 80.1 mg Diammonium Cer(IV)nitrat (0.15 mmol, 0.2 eq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden bei 75 °C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum wird der Rückstand durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 150 mg des Produkts (0.53 mmol) als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 72% d. Th.

$R_f = 0.33$  (DCM/MeOH 9/1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 8.22 (s, 1H, H-2), 8.12 (s, 1H, H-8), 7.86 (dd, 1H, H-2',  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz), 7.63 (tt, 1H, H-4',  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz), 7.48 (dd, 2H, H-3',  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz), 7.21 (s, 2 H,  $-\text{NH}_2$ ).

**46:** *N*-Octylmelamin

2.0 g 2-Chloro-4,5-amino-1,3,5-triazin (14 mmol, 1.0 eq.) und 2.3 g (28 mmol, 2.0 eq.)  $\text{NaHCO}_3$  werden in 100 ml einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol suspendiert. Nach der Zugabe von 4.6 ml *N*-Octylamin wird die Reaktionsmischung unter Rückfluss zum

Sieden erhitzt. Während dem Aufheizen geht die Suspension in eine klare Lösung über. Nach 15 Stunden werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird anschließend mittels Säulenchromatographie (DCM/MeOH 90/10) isoliert. Es werden 2.7 g eines zunächst farblosen und trüben Öls (11 mmol) erhalten. Über Nacht kristallisiert dieses Öl in einen weißen Feststoff.

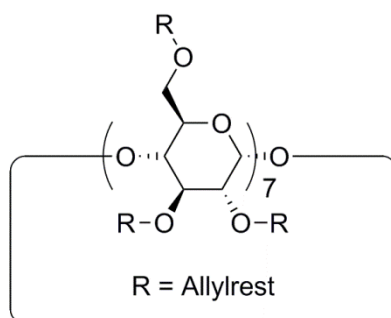
Ausbeute: 82% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.03 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 1H, s, 4H), 3.34 (td,  $^3J = 7.1$ , 5.8 Hz, 1H), 1.61 – 1.46 (m, 2H), 1.37 – 1.21 (m, 10H), 0.89 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 166.83, 40.84, 31.95, 29.86, 29.44, 29.37, 27.02, 22.78, 14.23.

ESI-MS: 239.1 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

#### 47: Heptakis(2,3,6-tri-*O*-allyl)- $\beta$ -cyclodextrin



3.0 g frisch getrocknetes natives  $\beta$ -CD (2.6 mmol, 1.0 eq.) werden in 150 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 2.7 g Natriumhydrid (0.11 mol, 42 eq., Paraffin zuvor durch waschen mit trockenem Pentan entfernt) und 12 ml Allylbromid (0.14 mol, 53 eq.) wird die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei 35 °C mit Ultraschall behandelt. Hierbei kommt es zu Wasserstoffentwicklung und die Viskosität steigt stark an. Nach dem die Reaktionsmischung weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, hat sich die Lösung aufgeklärt, die Viskosität ist gesunken. Die Lösung wird langsam auf 250 ml Wasser gegossen. Anschließend wird dreimal mit einer 1:1 Mischung Pentan:Ethylacetat (je 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser (je 200 ml) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen (200 ml). Nach dem

Trocknen über Natriumsulfat wird abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird als gelbliches, hochviskoses Öl erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[256]</sup>

Ausbeute: 94% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm):

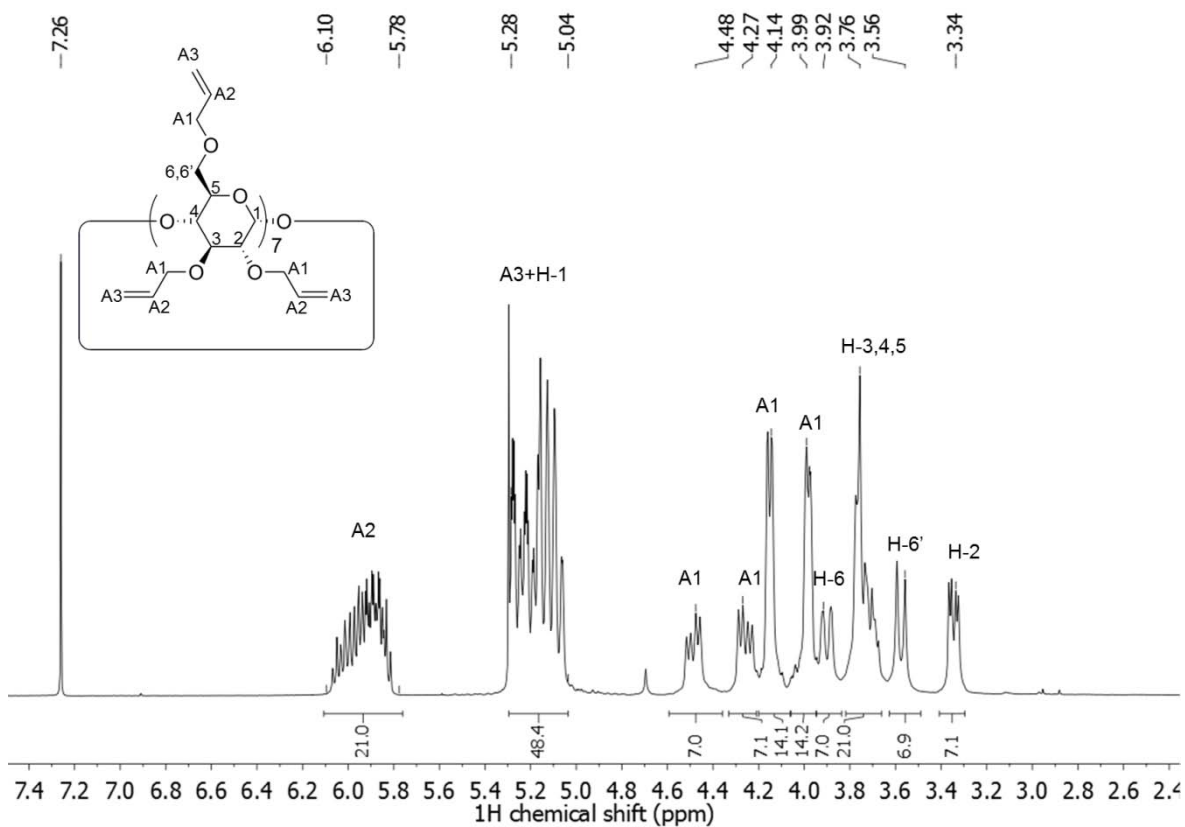


Abbildung 99: <sup>1</sup>H-NMR von Verbindung **47** in Chloroform.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ):

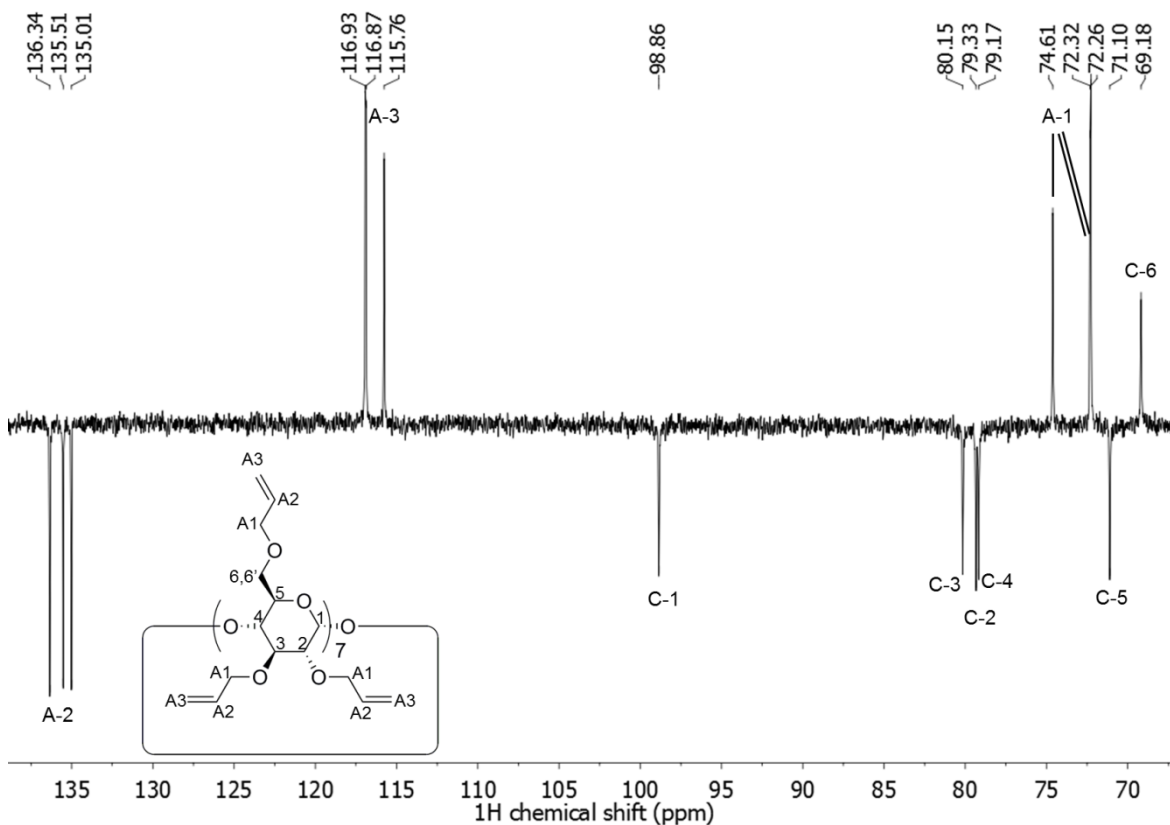
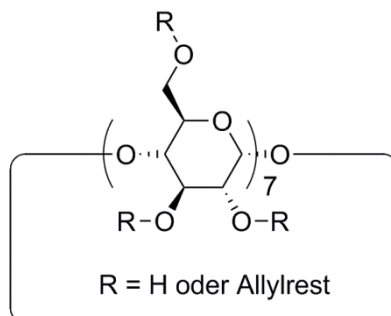


Abbildung 100:  $^{13}\text{C}$  NMR 135DEPT Experiment von Verbindung **47** in Chloroform.

#### **48:** Zufällig(2,3,6-*O*-allyl)- $\beta$ -cyclodextrin



2.0 g frisch getrocknetes natives  $\beta$ -CD (1.8 mmol, 1.0 eq.) werden in 100 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 1.8 g Natriumhydrid (74 mmol, 42 eq., Paraffin zuvor durch waschen mit trockenem Pentan entfernt) und 2.3 ml Allylbromid (26 mmol, 15 eq.) wird die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei 35 °C mit Ultraschall behandelt. Hierbei

kommt es zu Wasserstoffentwicklung und die Viskosität steigt stark an. Nach dem die Reaktionsmischung weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, hat sich die Viskosität verringert. Die Lösung wird langsam auf 500 ml Wasser gegossen. Anschließend wird viermal mit Ethylacetat (je 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser (je 200 ml) und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen (200 ml). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird als gelblicher Schaum erhalten. Die aufgenommenen Spektren zeigen die Allylfunktionen (Abbildung 101, Abbildung 102).

Ausbeute: 89% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ):

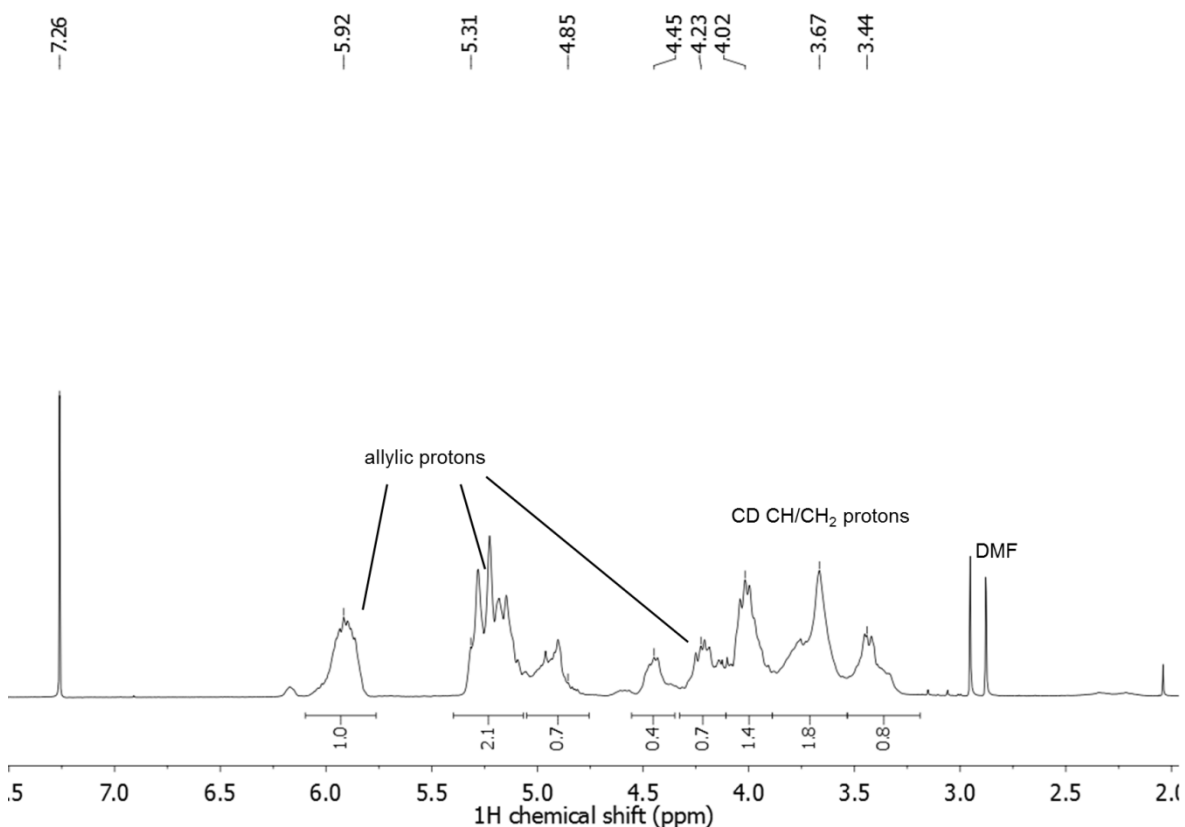


Abbildung 101:  $^1\text{H-NMR}$  von **48** in Chloroform.

MALDI-TOF-MS: gefunden:  $m/z = 1678$ ;

berechnet:  $M(\beta\text{-CD}) + 13 \cdot M(\text{allyl}) + M(\text{Na}^+) = 1677$

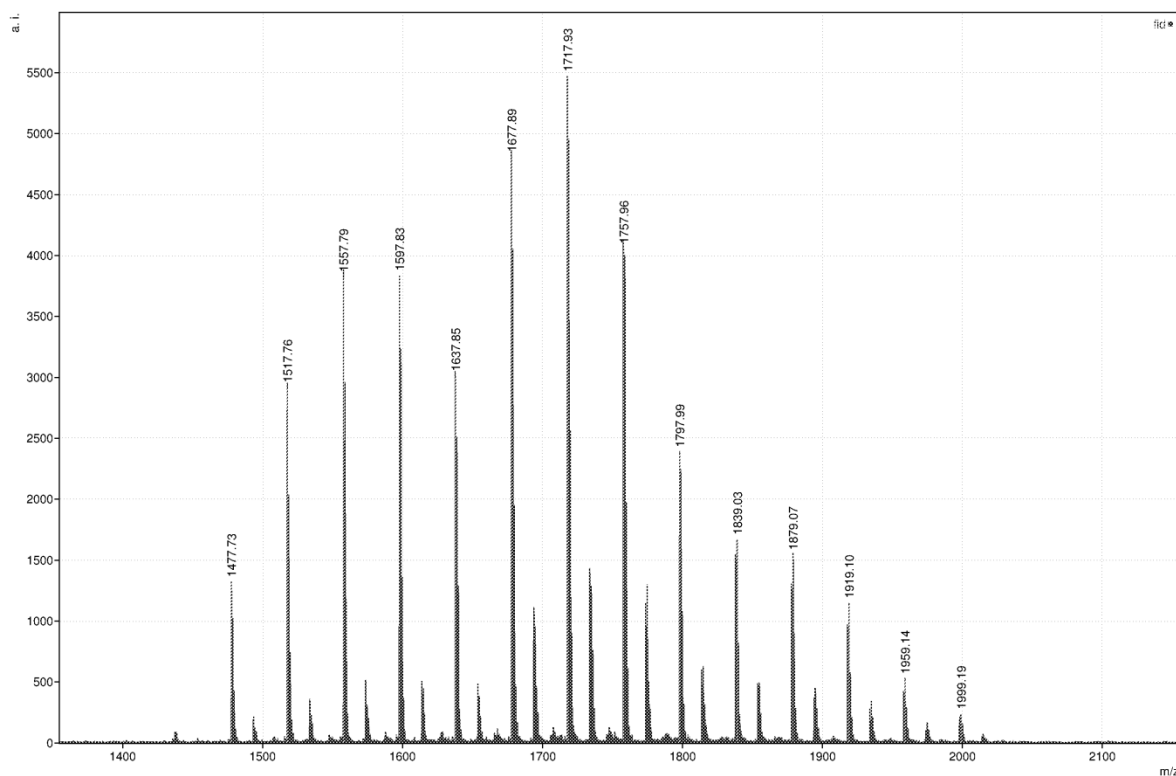
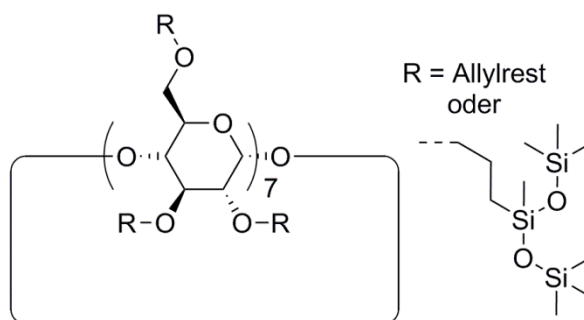


Abbildung 102: MALDI-TOF-MS von **48**. Gemessen mit einer Ditranol-Matrix. Die Serie mit schwacher Intensität korrespondiert zu  $M+K^+$  die Serie mit hoher Intensität zu  $M+Na^+$ .

#### 49: Partiiell Silyliertes Heptakis(2,3,6-tri-*O*-allyl)- $\beta$ -cyclodextrin



0.98 g von Verbindung **47** (0.49 mmol, 21 eq.) werden in trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 1.5 g Bis(trimethylsiloxy)methylsilan (1.9 ml, 6.9 mmol, 14 eq.) werden 100 ppm (in Bezug auf Si-H Funktionalitäten) *Karstedt* Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden bei 50 °C gerührt, bis durch NMR Spektroskopie die Bildung der Si-CH<sub>2</sub> Fragmente beobachtet werden kann. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal durch Kieselgel filtriert. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, wird das Produkt als



gelbliches Öl erhalten. Es zeigt sich, dass zweidrittel der Allylfunktionalitäten reagiert haben (Abbildung 103, Abbildung 104).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ):

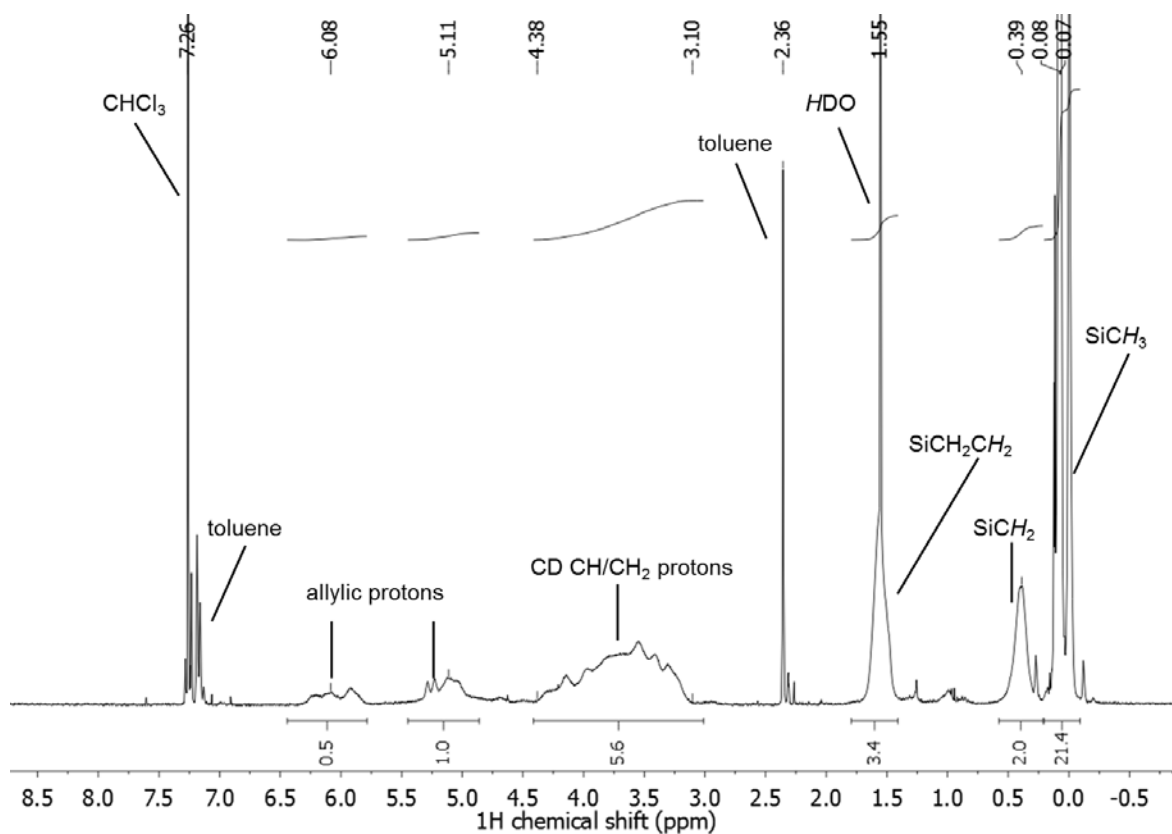


Abbildung 103:  $^1\text{H-NMR}$  Experiment von **49** in Chloroform.

MALDI-TOF-MS:

gefunden:  $m/z = 4672$ ;

berechnet:  $M(\mathbf{1}) + 12 \cdot M(\text{bis(trimethylsiloxy)methylsilane}) + M(\text{Na}^+) = 4671$

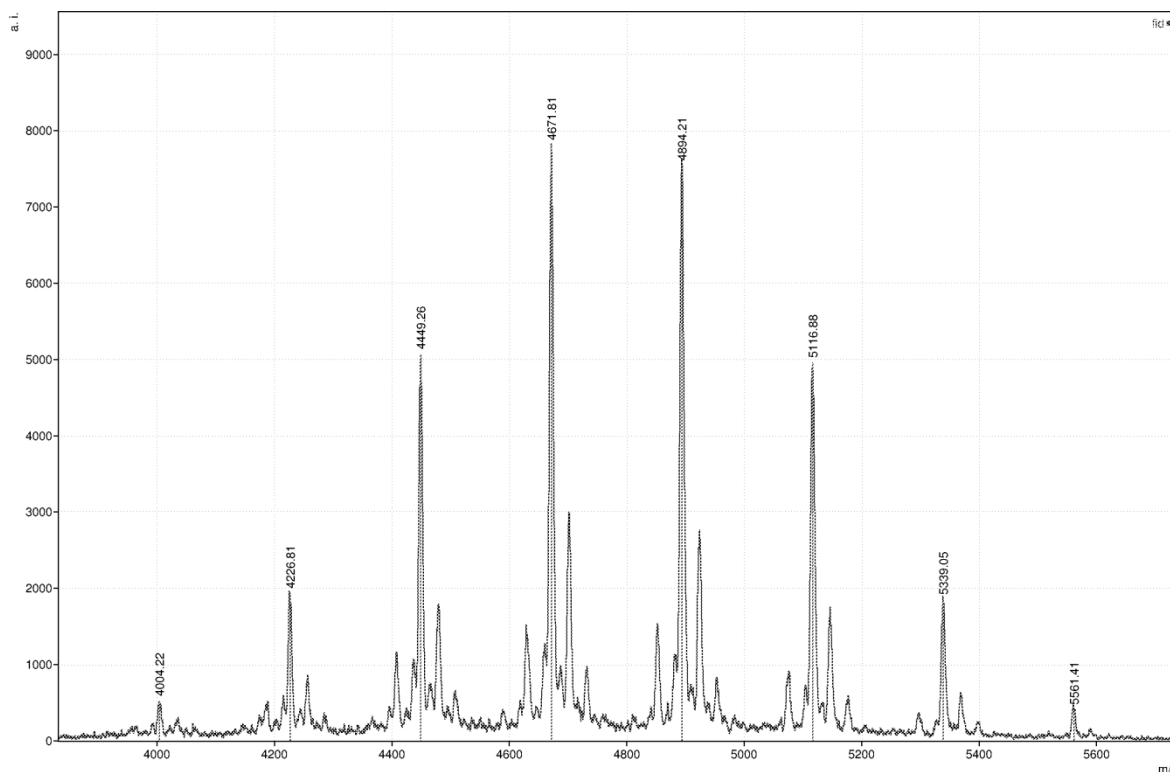
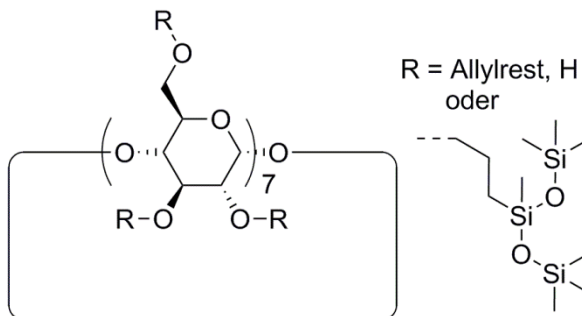


Abbildung 104: MALDI-TOF-MS von **49**. Gemessen mit einer Ditranol-Matrix.

### **50:** Partiiell Silyliertes Zufällig(2,3,6-*O*-allyl)- $\beta$ -cyclodextrin



1.0 g von Verbindung **48** (0.60 mmol, etwa 7.8 mmol Allylfunktionen, 1.0 eq.) werden in 25 ml trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 0.67 g Bis(trimethylsiloxy)methylsilan (0.82 ml, 3.0 mmol, 5.0 eq.) werden 100 ppm (in Bezug auf Si-H Funktionalitäten) *Karstedt* Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden bei 50 °C gerührt, bis durch NMR Spektroskopie die Bildung der Si-CH<sub>2</sub> Fragmente beobachtet werden kann. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal durch Kieselgel filtriert. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, wird das Produkt als gelbliches Öl erhalten. Spektroskopisch

lassen sich alle Signale und die Entsprechenden Massen finden (Abbildung 105, Abbildung 106).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ):

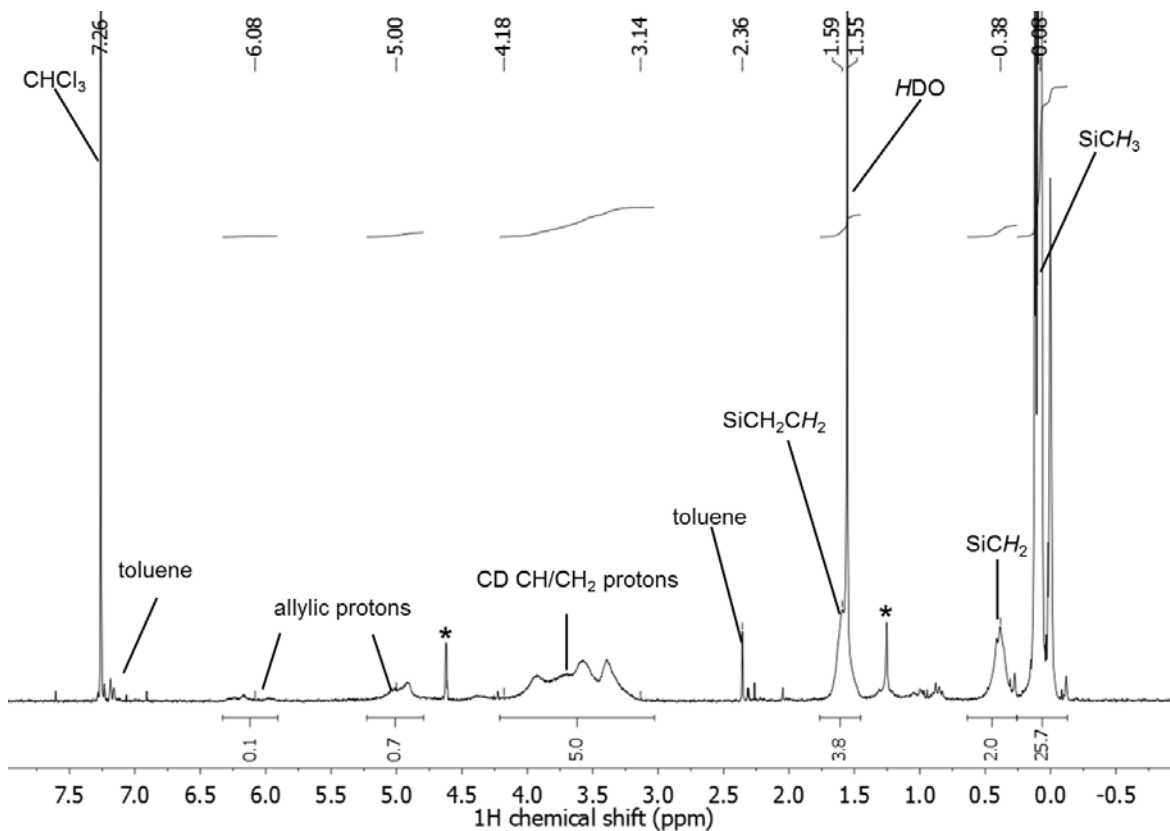
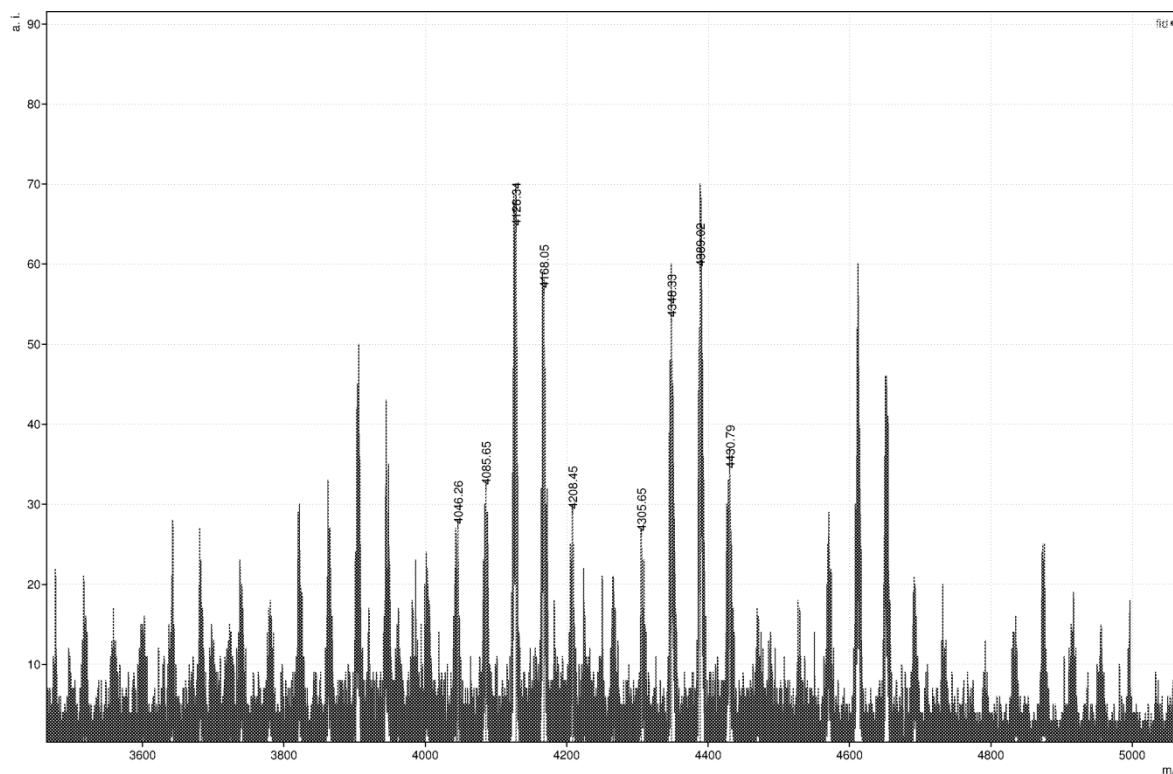
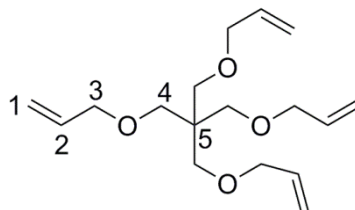


Abbildung 105:  $^1\text{H-NMR}$  Experiment von Verbindung **50** in Chloroform. \* Markiert Verunreinigungen.

MALDI-TOF-MS:

gefunden:  $m/z = 4045$ ;

berechnet:  $M(\beta\text{-CD}) + 11 \cdot M(\text{allyl}) + 11 \cdot M(\text{Bis}(\text{trimethylsiloxy})\text{methylsilan}) = 4045$

Abbildung 106: MALDI-TOF-MS von **50**. Gemessen mit einer Ditrinol-Matrix.**51:** Tetra-*O*-allyl-pentaerytritol

5.0 g Pentaerytritol (37 mmol, 1.0 eq.) werden in 100 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 4.0 g Natriumhydrid (0.17 mol, 4.5 eq., Paraffin zuvor durch waschen mit trockenem Pentan entfernt) wird die Reaktionsmischung für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden 14.5 ml Allylbromid (165 mmol, 4.6 eq.) zugegeben. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser für 18 Stunden gerührt. Anschließend wird mit 100 ml Wasser verdünnt und dreimal mit einer 1:1 Mischung Ethylacetat/Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile werden im

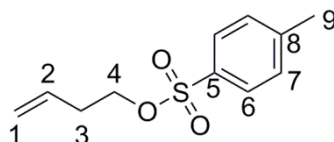
Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch isoliert (Hexan/Ethylacetat). Es werden 9.01 g des Produkts (30.4 mmol) als klare, farblose Flüssigkeit erhalten. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[292]</sup>

Ausbeute: 83% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 5.88 (ddt, 4H, H-2, <sup>3</sup>J = 17.3, 10.5, 5.3 Hz.), 5.25 (m, 4H, H-1<sub>a</sub>), 5.13 (m, 4H, H-1<sub>b</sub>), 3.95 (m, 8H, H-3), 3.46 (s, 8H, H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz, δ/ppm): 135.4 (C-2), 116.2 (C-1), 72.4 (C-3), 69.5 (C-4), 45.5 (C-5).

### 52: But-3-en-tosylat

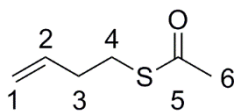


5.5 g Tosylchlorid (29 mmol, 1.1 eq.) werden in 60 ml trockenem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nachdem Zutropfen von 2.0 g But-3-en-ol (28 mmol, 1.0 eq.) wird die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 15 Stunden bei 4 °C gelagert. Nach Zugabe von 40 ml Wasser und 80 ml Chloroform wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und viermal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Es verbleibt das Produkt als farbloses Öl (0.68 g). Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[293]</sup>

Ausbeute: 11% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.79 (d, 2H, H-6, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.35 (d, 2H, H-7, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 5.68 (ddt, 1H, H-2, <sup>3</sup>J = 16.4 Hz, 10.7 Hz, 6.7 Hz), 5.08 (m, 2H, H-1), 4.06 (t, 2H, H-4, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 2.45 (s, 3H, H-9), 2.40 (m, 2H, H-3).

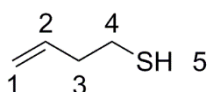
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz, δ/ppm): 144.9 (C-5), 133.2 (C-8), 132.5 (C-2), 130.0 (C-7), 128.1 (C-6), 118.4 (C-1), 69.6 (C-4), 33.3 (C-3), 21.8 (C-9).

**53:** But-3-en-thioacetat

1.7 g Kaliumthioacetat (15 mmol, 1.1 eq.) werden in 140 ml Aceton vorgelegt. Es werden 1.9 g But-3-en-bromid (14 mmol, 1.0 eq.) über einen Zeitraum von 10 min. zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Vakuum werden nahezu alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt bis eine klare Lösung entsteht. Es wird viermal mit je 70 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingengt. Der Rückstand wird mittels Vakuumdestillation aufgereinigt. Es werden 1.7 g des Produkts in Pentan isoliert. Das aufgenommene Spektrum stimmt mit der Literatur überein.<sup>[274]</sup>

Ausbeute: 94% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 5.78 (ddt, 1H, H-2, <sup>3</sup>J = 16.9 Hz, 10.1 Hz, 6.6 Hz), 5.07 (m, 2H, H-1), 2.94 (t, 2H, H-4, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 2.37-2.29 (m, 2H, H-3), 2.33 (s, 3H, H-6)

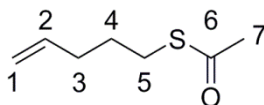
**54:** But-3-en-thiol

In 30 ml trockenem Diethylether werden 0.57 g LiAlH<sub>4</sub> (15 mmol, 1.2 eq.) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. 1.7 g But-3-en-thioacetat (13 mmol, 1.0 eq.) werden in 30 ml trockenem THF gelöst und tropfenweise zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird mit wässriger 1 M HCl auf pH 2 angesäuert und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingengt. 0.31 g des Produkts werden als Lösung in THF/Diethylether erhalten. Das aufgenommene Spektrum stimmt mit der Literatur überein.<sup>[274]</sup>

Ausbeute: 27% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.78 (ddt, 1H, H-2,  $^3J = 17.0$  Hz, 10.3 Hz, 6.7 Hz), 5.10 (m, 2H, H-1), 2.59 (m, 2H, H-4), 2.39 (m, 2H, H-3), 1.43 (t, 1H, H-5,  $^3J = 7.6$  Hz).

**56: Pent-4-en-thioacetat**



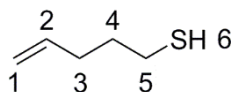
4.2 g Kaliumthioacetat (37 mmol, 1.1 eq.) werden in 340 ml Aceton vorgelegt. Es werden 5.0 g Pent-4-en-bromid (34 mmol, 1.0 eq.) über einen Zeitraum von 10 min. zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Unter Vakuum werden nahezu alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt bis eine klare Lösung entsteht. Es wird viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Pentan) aus dem Rückstand isoliert. Es werden 4.5 g des Produkts als hellrosa Öl erhalten. Das aufgenommene Spektrum stimmt mit der Literatur überein.<sup>[294]</sup>

Ausbeute: 93% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.78 (ddt, 1H, H-2,  $^3J = 16.9$  Hz, 10.1 Hz, 6.6 Hz), 5.01 (m, 2H, H-1), 2.88 (t, 2H, H-5,  $^3J = 7.5$  Hz), 2.33 (s, 3H, H-7), 2.12 (m, 2H, H-3), 1.67 (tt, 2H, H-4,  $^3J = 8.3$  Hz, 7.5 Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 196.93 (C-6), 137.51 (C-2), 115.52 (C-1), 32.86 (C-4), 30.74 (C-7), (28.80, 28.60 (C-3-5))

**57: Pent-4-en-thiol**



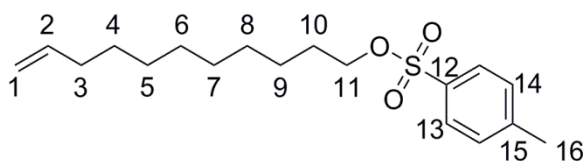
In 60 ml trockenem Diethylether werden 1.2 g  $\text{LiAlH}_4$  (31 mmol, 1.1 eq.) suspendiert und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. 4.1 g Pent-4-en-thioacetat (28 mmol, 1.0 eq.) werden in 30 ml

trockenem Diethylether gelöst und tropfenweise zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wässriger 1 M HCl auf pH 3 angesäuert und viermal mit je 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingengt. 1.9 g des Produkts werden als Lösung in Diethylether erhalten.

Ausbeute: 64% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 5.79 (ddt, 1H, H-2, <sup>3</sup>J = 16.9 Hz, 10.2 Hz, 6.7 Hz), 5.01 (m, 2H, H-1), 2.54 (m, 2H, H-5), 2.17 (m, 2H, H-3), 1.71 (m, 2H, H-4), 1.33 (t, 1H, H-6, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz).

**58:** Undec-10-en-tosylat



16 g Tosylchlorid (83 mmol, 2.8 eq.) werden zusammen mit 25 ml Triethylamin (0.18 mol, 6.1 eq.) in 250 ml trockenem Dichlormethan suspendiert. Nachdem Zutropfen von 5.9 ml Undec-10-en-ol (29 mmol, 1.0 eq.) wird die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird im Vakuum auf ein Volumen von etwa 150 ml eingengt und viermal mit wässriger HCl-Lösung (je 40 ml) und zweimal mit Wasser (je 40 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Aus dem Rückstand wird anschließend durch Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc 100/0 – 80/20) das Produkt als farbloses Öl (8.1 g) isoliert. Die aufgenommenen Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[295]</sup>

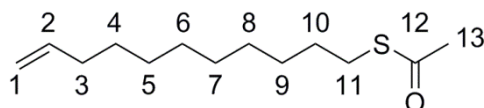
Ausbeute: 84% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.78 (d, 2H, H-13, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.34 (d, 2H, H-14, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 5.82 (ddt, 1H, H-2, <sup>3</sup>J = 16.9 Hz, 10.1 Hz, 6.7 Hz), 5.00 (m, 2H, H-1), 4.02 (t, 2H, H-11, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 2.45 (s, 3H, H-16), 2.03 (m, 2H, H-3), 1.63 (m, 2H, H-10), 1.36 (m, 2H, H-9), 1.22 (m, 10 H, H-4-8).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 144.8 (C-12), 139.3 (C-2), 133.4 (C-15), 129.9 (C-14), 128.0 (C-13), 114.3 (C-1), 70.8 (C-11), 33.9 (C-3), (29.5, 29.2, 29.0 C-4-5-6-7-8), 28.9 (C-10), 25.5 (C-9), 21.8 (C-16).

**59:** Undec-10-en-thioacetat

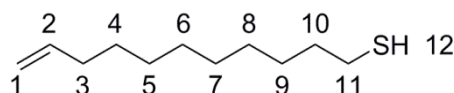


0.85 g Kaliumthioacetat (7.4 mmol, 1.4 eq.) werden in 60 ml Aceton vorgelegt. Es werden 1.7 g Undec-10-en-tosylat (5.3 mmol, 1.0 eq.) über einen Zeitraum von 10 min. zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Vakuum wird das Volumen auf etwa 15 ml reduziert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt bis eine klare Lösung entsteht. Es wird viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingedunstet. Es werden 1.2 g des Produkts als Öl isoliert. Das aufgenommene Spektrum stimmt mit der Literatur überein.<sup>[296]</sup>

Ausbeute: 98% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.80 (ddt, 1H, H-2,  $^3J = 16.9$  Hz, 10.1 Hz, 6.7 Hz), 4.95 (m, 2H, H-1), 2.85 (t, 2H, H-11,  $^3J = 7.4$  Hz), 2.32 (s, 3H, H-13), 2.03 (m, 2H, H-3), 1.58 (m, 2H, H-10), 1.42-1.19 (m, 12H, H-4-9).

**60:** Undec-10-en-thiol



In 20 ml trockenem Diethylether werden 0.22 g  $\text{LiAlH}_4$  (5.8 mmol, 1.1 eq.) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. 1.2 g Undec-10-en-thioacetat (5.3 mmol, 1.0 eq.) werden in 20 ml trockenem Diethylether gelöst und tropfenweise zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Anschließend wird mit wässriger 1 M HCl auf pH 2 angesäuert und viermal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über

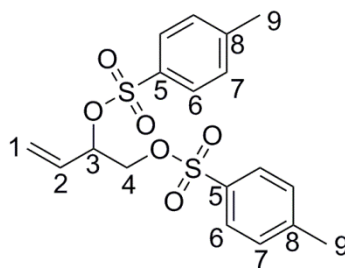
Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingeengt. Aus dem Rückstand wird säulenchromatographisch (Hexan/DCM 95/5 – 50/50) das Produkt als hellgelbes Öl (0.50 g) isoliert.

Ausbeute: 52% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.80 (ddt, 1H, H-2,  $^3J = 16.9$  Hz, 10.1 Hz, 6.7 Hz), 4.95 (m, 2H, H-1), 2.52 (m, 2H, H-11), 2.04 (m, 2H, H-3), 1.61 (m, 2H, H-10), 1.40-1.25 (m, 13H, H-4-5-6-7-8-9-12).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 139,29 (C-2), 114,25 (C-1), 34,18 (C-10), 33,93 (C-3), (29,59, 29,54, 29,23, 29,19, 29,05, 28,50 (C-4-5-6-7-8-9)), 24,78 (C-11).

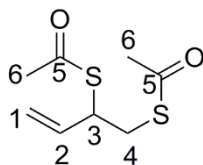
#### 61: But-3-en-1,2-ditosylat



27 g Tosylchlorid (0.14 mol, 2.5 eq.) werden in 100 ml trockenem Pyridin vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nachdem Zutropfen von 5.0 g But-3-en-1,2-diol (57 mmol, 1.0 eq.) wird die Reaktionsmischung für fünf Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 70 ml Wasser und 130 ml Chloroform wird mit 1 M Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Aus dem Rückstand wird das Produkt als farbloses Öl (0.68 g) mittels Säulenchromatographie isoliert (Pentan/EtOAc 66/33).

Ausbeute: 39% d. Th.

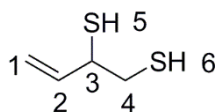
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.72 (m, 4H, H6), 7.32 (m, 4H, H7), 5.65 (m, 1H, H-2), 5.30 (m, 2H, H-1), 5.03 (m, 1H, H-3), 4.04 (m, 2H, H-4), 2.46 (s, 3H, H-9), 2.45 (s, 3H, H-9).

**62:** But-3-en-1,2-dithioacetat

1.2 g Kaliumthioacetat (11 mmol, 2.2 eq.) werden in 200 ml Aceton vorgelegt. Es werden 2.0 g But-3-en-1,2-ditosylat (5.0 mmol, 1.0 eq.) über einen Zeitraum von 10 min. zuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Vakuum werden nahezu alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser versetzt, so dass eine klare Lösung entsteht. Es wird viermal mit je 70 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingeengt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (DCM/Pentan 90/10) aus dem Rückstand isoliert. Es werden 0.94 g des Produkts als hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 91%

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.74 (ddd, 1H, H-2,  $^3J = 17.0$  Hz, 10.2 Hz, 8.0 Hz), 5.22 (m, 2H, H-1), 4.20 (m, 1H, H-3), 3.24 (m, 2H, H-4), 2.34 (s, 3H, H-6), 2.33 (s, 3H, H-6).

**63:** But-3-en-1,2-dithiol

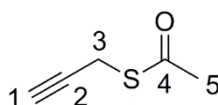
In 20 ml trockenem Diethylether werden 0.37 g  $\text{LiAlH}_4$  (9.7 mmol, 2.2 eq.) suspendiert und auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. 0.90 g But-3-en-1,2-dithioacetat (4.4 mmol, 1.0 eq.) werden in 20 ml trockenem Diethylether gelöst und tropfenweise zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Anschließend wird mit wässriger 1 M HCl auf pH 3 angesäuert und viermal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingeengt. Noch während dem

Einengen bildet sich ein weißer Feststoff, welcher nicht wieder in Lösung geht. Es wird angenommen, dass dieser Feststoff das polymerisierte Produkt darstellt.

Ausbeute: 42% (berechnet aus dem erhaltenen Feststoff).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 5.78 (m, 1H, H-2), 5.19 (m, 2H, H-1), 3.55 (m, 1H, H-3), 2.80 (m, 2H, H-4), 1.91 (d, 1H, H-5, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.44 (m, 1H, H-6).

#### 64: Propargylthioacetat



5.0 g Kaliumthioacetat (44.0 mmol, 2.00 eq.) werden in 75 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es werden 2.6 g Propargylbromid (22 mmol, 1.0 eq., als 80 wt% Lösung in Toluol) über einen Zeitraum von 15 min. gleichmäßig zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion in 75 ml Wasser gegossen. Es wird viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingengt. Das verbleibende braune Öl wird mittels Vakuumdestillation aufgereinigt (Kopftemperatur 55 °C bei 17 mbar). Es werden 2.5 g des Produkts als farbloses Öl erhalten.

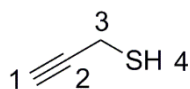
Ausbeute: > 99%

**GC-MS:** Reinheit > 99%, m/z: 43.4 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 71.3 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>), 114.0 (M<sup>+</sup>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 3.63 (d, 2H, H-3, <sup>4</sup>J = 2.7 Hz), 2.36 (s, 3H, H-5), 2.17 (t, 1H, H-1 <sup>4</sup>J = 2.7 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.90 MHz, δ/ppm): 194.0 (C-4), 78.9 (C-2), 71.0 (C-1), 30.3 (C-5), 17.6 (C-3).

**135-DEPT-<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO, 75.90 MHz, δ/ppm): 78.9 (C-2, quartär, Kopplung mit H-1), 71.0 (C-1, CH), 30.3 (C-5, CH<sub>3</sub>), 17.6 (C-3, CH<sub>2</sub>).

**65:** Propargylthiol

In 40 ml trockenem Diethylenglycoldiethylether werden 0.80 g  $\text{LiAlH}_4$  (21 mmol, 1.2 eq.) suspendiert und auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. 2.0 g Propargylthioacetat (18 mmol, 1.0 eq.) werden in 15 ml trockenem Diethylenglycoldiethylether gelöst und tropfenweise über einen Zeitraum von etwa 20 min. zur ersten Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Anschließend wird mit 6 ml einer wässrigen, gesättigten Ammoniumchloridlösung das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  deaktiviert. Das Produkt wird bei vermindertem Druck abdestilliert. Hierbei kommt es zur Polymerisation. Spuren der Verbindung **65** konnten mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 3.26 (dd, 2H, H-3,  $^3J = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.6\text{ Hz}$ ), 2.27 (t, 1H, H-1,  $^4J = 2.6\text{ Hz}$ ), 2.03 (t, 1H, H-4,  $^3J = 7.6\text{ Hz}$ ).

## 9.4. Polymerisationen und Vulkanisationen

### 9.4.1. *Click*-Polymerisationen von Silikonfragmenten

Die *Click*-Polymerisationen der Azid-terminierten Siloxane **9a-c** erfolgte zusammen mit den Dialkinen **10-16** nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift:

1.0 eq. der Azid-terminierten Silikone **9a-c** werden zusammen mit 1.0 eq. des organischen Dialkins in so viel THF gelöst, dass eine 0.25 M Lösung entsteht. Nach Zugabe der gleichen Menge Wasser werden frisch hergestellte 0.3 M wässrige Lösung Kupfersulfat (0.020 eq.) und 1.0 M (0.10 eq.) wässrige Lösung Natriumascorbat zugegeben. Die Reaktionsmischungen werden für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und unter Vakuum eingeeengt.

Bei den organischen Dialkinen **14-16** erfolgt die Polymerisation in DMSO anstelle von THF.

Die im Folgenden aufgelisteten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren wurden von *Matthias Grübel* gemessen und ausgewertet.

Polymer **9a/10**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.45 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.46-4.64 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.30-4.43 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.16-4.26 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.40-3.46 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 2.58-2.84 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.68-1.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54-1.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.43-0.56 (m, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.05 (s, 21H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

Polymer **9b/10**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300.13 MHz, 100 °C,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.32 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.52 (dd, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz), 4.21-4.32 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.06-4.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.36-3.44 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 2.70 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 1.69-1.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.59 (qu, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 0.52 (dt, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 0.02 (s, 54H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HSi}} = 6.3$  Hz).

Polymer **9c/10**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.47 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 4.52 (dd, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.4 Hz), 4.34-4.41 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.11-4.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.39-3.47 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.78 (t, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 1.68-1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54-1.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.52 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz), 0.06 (s, 85H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Hsi</sub> = 6.3 Hz).

Polymer **9a/11**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.33-7.99 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 4.53-4.67 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.21-4.50 (m, 4H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.33-3.71 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.53-1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.43-0.62 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.07 (s, 16H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9b/11**:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300.13 MHz, 100 °C, δ/ppm): 7.68-7.90 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 4.52 (dd, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.0 Hz), 4.30-4.43 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.13-4.24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.35-3.49 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.59 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz), 0.50 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz), 0.02 (s, 58H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Hsi</sub> = 6.3 Hz).

Polymer **9c/11**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.39-7.94 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 4.56-4.69 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.22-4.53 (m, 4H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.39-3.72 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.56-1.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.47-0.61 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 84H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9a/12**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.64-8.08 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>), 6.79-7.37 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 4.51-4.71 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.21-4.49 (m, 4H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.36-3.72 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.50-1.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.42-0.63 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.08 (s, 14H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9b/12**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300.13 MHz, 100 °C,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.68-7.90 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.52 (dd, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 14.0$  Hz), 4.30-4.43 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.13-4.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.35-3.49 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.59 (qu, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 0.50 (dt, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 0.02 (s, 58H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HSi}} = 6.3$  Hz).

Polymer **9c/12**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.47-7.99 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.54-4.67 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.13-4.51 (m, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.89-3.98 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.38-3.51 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.55-1.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.52 (dt, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz), 0.07 (s, 90H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HSi}} = 6.3$  Hz).

Polymer **9a/13**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.50-7.98 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.56-4.68 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.39-4.50 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.21-4.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.35-3.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.55-1.71 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.46-0.60 (m, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.07 (s, 18H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).

Polymer **9b/13**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 300.13 MHz, 100 °C,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.56-7.89 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.54 (dd, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz), 4.40 (dd, 2H,  $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz), 4.20 (dt, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz), 3.37-3.51 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.62 (qu, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), 0.54 (dt, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz), 0.05 (s, 56H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HSi}} = 6.9$  Hz).

Polymer **9c/13**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.48-7.97 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 4.56-4.68 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.39-4.50 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 4.21-4.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), 3.35-3.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.55-1.71 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.46-0.60 (m, 4H,  $\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.07 (s, 86H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).



Polymer **9a/14**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.65 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 4.08-4.63 (m, 8H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.04-4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.32-3.55 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.36-2.55 (m, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.52-1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.42-0.56 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 14H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 6.0 Hz).

Polymer **9b/14**:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300.13 Mhz, 100 °C, δ/ppm): 7.57 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 6.84 (s, 1H, O=CNH), 4.33-4.50 (m, 6H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.30 (dd, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 4.04-4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.39-3.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.38-2.54 (m, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.59 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz), 0.52 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz), 0.05 (s, 62H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 5.4 Hz).

Polymer **9c/14**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 7.69 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 4.08-4.64 (m, 8H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.90-4.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.32-3.55 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.96 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.54-1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.51 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz), 0.06 (s, 90H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 6.0 Hz).

Polymer **9a/15**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.36 (s, 1H, O=CNH), 7.67 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 4.23-4.57 (m, 8H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.08-4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.34-3.50 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.02-2.15 (m, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.75-1.86 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.53-1.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz), 0.44-0.54 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz), 0.06 (s, 15H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9b/15**:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300.13 Mhz, 100 °C, δ/ppm): 7.57 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 6.84 (s, 1H, O=CNH), 4.33-4.50 (m, 6H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.30 (dd, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 4.04-4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.39-3.43 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.07-2.21 (m, 4H, NHCOCH<sub>2</sub>), 1.83-1.96 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.60 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz), 0.52 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz), 0.06 (s, 60H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 6.0 Hz).

Polymer **9c/15**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.54 (s, 1H, O=CNH), 7.65 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 4.24-4.59 (m, 8H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.07-4.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.37-3.51 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 2.04-2.23 (m, 4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.75-1.90 (m, 2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.60 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 0.51 (dt, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz), 0.06 (s, 91H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9a/16**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): 8.47 (s, 1H, O=CNH), 7.29-7.88 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 4.26-4.70 (m, 6H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.07-4.24 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.87-3.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.37-3.49 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.49-1.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.40-0.53 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.03 (s, 14H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Polymer **9b/16**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300.13 MHz, 100 °C, δ/ppm): 7.54-7.85 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 7.04 (s, 1H, O=CNH), 4.53-4.70 (m, 4H, NHCH<sub>2</sub>), 4.44 (dd, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz), 4.22-4.37 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.05-4.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.33-3.49 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.60 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz), 0.52 (t, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz), 0.06 (s, 62H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HSi</sub> = 6.0 Hz).

Polymer **9c/16**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz, δ/ppm): -7.56-7.86 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 4.33-4.76 (m, 6H, NHCH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.14-4.31 (m, 2H, N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.91-4.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.38-3.57 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.60 (qu, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 0.46-0.55 (m, 4H, OSi(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.06 (s, 90H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 9.4.2. Vulkanisationen von Silikonen mit $\beta$ -Cyclodextrinfragmenten

#### UV-Initiierte Vulkanisation durch Thiol-En Reaktion:

Als Silikon kommt ein PDMS mit 3-Mercaptopropylgruppen entlang dem Polymerrückgrat ( $M_n \sim 6000-8000 \text{ g mol}^{-1}$ , 4-6 Thiol Funktionalitäten pro Kette) zum Einsatz. Dieses wird als mercaptofunktionelles Silikon bezeichnet.

**47** als Vernetzer für mercaptofunktionelles PDMS. UV-Initiiert ohne Initiator:

9.2 g **47** (0.46 mmol, 1.0 eq.) und 9.5 g (1.4 mmol, 2.9 eq.) PDMS (1 S-H auf 8 Allylgruppen) werden in 10 mL DCM gelöst. Das Lösungsmittel wird anschließend unter Vakuum verdampft. Das inhomogene, trübe, weiße Reaktionsgemisch wird weiter entgast und unter Argonatmosphäre in Formen gegossen. Die Gussformen werden 16 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das Gemisch härtet nicht vollständig aus. Am Boden (der Bestrahlungsseite) der Gussform entstehen unter überstehendem noch flüssigem Reaktionsgemisch, dünne, milchig, weiße, weiche, wenig reißfeste Polymerstreifen, die isoliert werden können.

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2961 (m, C-H), 2906, 2868, 1646, 1452, 1412, 1348, 1259 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1085, 1013 (s, SiOSi), 918, 862, 794, 703, 662.

**TGA**: onset T = 250 °C; Gewichtsverlust 90.17%

**DSC**:  $T_g = -123.36 \text{ °C}$

**49** als Vernetzer für mercaptofunktionelles PDMS. UV initiiert ohne Initiator:

0.48 g **49** und 2 ml mercaptofunktionelles PDMS werden miteinander Vermischt. Die Mischung wird unter Vakuum gesetzt bis sich keine Blasen mehr bilden. Das homogene, durchsichtige Reaktionsgemisch wird unter Argonatmosphäre in Formen gegossen. Die Gussformen werden für 24 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das Gemisch härtet nicht vollständig aus. Am Boden (der Bestrahlungsseite) der Gußform entstehen unter überstehendem, noch flüssigem Reaktionsgemisch, dünne, transparente, flexible Polymerstreifen, die isoliert werden können.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961 (m, C-H), 2904 (w, C-H), 2868.69 (w), 1412 (w), (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1010 (s, SiOSi).

**Thermisch-Initiierte Vulkanisation durch Thiol-En Reaktion:**

Als Silikon kommt ein PDMS mit 3-Mercaptopropylgruppen entlang dem Polymerrückgrat ( $M_n \sim 6000-8000$  g mol<sup>-1</sup>, 4-6 Thiol Funktionalitäten pro Kette) zum Einsatz. Dieses wird als mercaptofunktionelles Silikon bezeichnet.

**47** als Vernetzer für mercaptofunktionelles PDMS. Thermisch initiiert, AIBN als Initiator:

0.68 mg von Verbindung **47** (0.34 mmol, 1.0 eq.) werden zusammen mit 7.0 g des mercaptofunktionellen Silikons in 10 ml DCM gelöst. Nach Zugabe von 5.0 mg AIBN (0.030 mmol, 0.10 eq.). Nach dem Entgasen wird die Reaktionsmischung in Formen gegossen und auf 120 °C erhitzt. Nach 12 Stunden ist das Gemisch ausgehärtet.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2962 (m, C-H), 1726 (w), 1412 (w), 1258 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1080 (s), 1009 (vs, SiOSi).

**TGA**: onset T = 175 °C; Gewichtsverlust 96.38 %

**DSC**:  $T_g = -121.91$  °C

**Platinkatalysierte Vulkanisation durch Hydrosilylierung:**

Für die Platin-katalysierten Vulkanisationen werden entweder ein  $\alpha,\omega$ -H terminiertes PDMS mit  $M_n \sim 4200$  g mol<sup>-1</sup> (als H-terminiertes PDMS bezeichnet) oder ein Silikon mit Hydridfunktionalitäten entlang der Polymerkette mit einem  $M_n \sim 1900-2000$  g mol<sup>-1</sup> pro Polymerkette (es sind etwa 4-5 Si-H Funktionalitäten vorhanden; dieses Silikon wird als H-Seitenkette PDMS bezeichnet) verwendet. Bei den Vulkanisationen wurde darauf geachtet, dass an ein Cyclodextrin-Fragment vier bis fünf Si-H Funktionen addieren.

Alle Vulkanisationen wurden unter Schutzgas mit 100 ppm Platinkatalysator, bezogen auf Si-H Funktionalitäten durchgeführt. Als Platinkatalysator kommt der *Karstedt*-Katalysator als 2.1 – 2.4 wt.% (Pt) Lösung in Xylol zum Einsatz.

**47** als Vernetzer für H-terminiertes PDMS in Toluol, *Karstedt`s*-Katalysator:

0.10 g von Verbindung 47 (0.050 mmol, 1.0 eq.) werden entgast und in 5 ml trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.53 g H-terminiertem Siloxans (~0.13 mmol, ~2.5 eq.) und 100 ppm Karstedt-Katalysator wird das Reaktionsgemisch für 20 min. bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei erstarrt das Reaktionsgemisch vollkommen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum vollständig verdampft. Es wird ein elastischer, farbloser, transparenter Feststoff isoliert.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961 (m, C-H), 2904(w, C-H), 1411 (w), 1257 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1081 (s, C-O), 1008 (vs, SiOSi), 864 (w), 787 (s), 701 (w), 662 (w).

**TGA**: onset T = 300 °C, Gewichtsverlust 65%

**DSC**: T<sub>g</sub> = -120.44 °C

**49** als Vernetzer für H-terminiertes PDMS in Substanz:

0.48 g von Verbindung **49** werden zusammen mit 0.5 ml H-Seitenketten Silikon vermischt. Die Platinreste in Verbindung **49** reichen aus, um eine Quervernetzung und damit ein Aushärten des Gemischs innerhalb von zwei Stunden zu erreichen. Es werden elastische, farblose und transparente Polymerstücke erhalten.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2959 (m, C-H), 2902 (m, C-H), 1411 (w), 1256 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 1013 (s, SiOSi), 911 (w), 839 (m), 792 (s), 753 (m), 687 (m), 637 (w).

**50** als Vernetzer für H-Seitenketten Silikon, in Substanz, *Karstedt`s* Katalysator:

Ein  $\beta$ -CD-Gemisch mit durchschnittlich 13 Allylfunktionen, wovon durchschnittlich drei mit einem mono-Hydridfunktionellen PDMS hydrosilyliert wurden, wird zusammen mit 0.64 g H-Seitenketten Silikon entgast. Nach Zugabe von 100 ppm Karstedt-Katalysator wird die Reaktionsmischung für 15 Stunden bei 50 °C gerührt. Hierbei kommt es zu einem Erstarren des Gemischs.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3027 (w, C=C), 2873 (s, C-H), 1496 (w), 1081 (s, C-O), 1013 (vs, SiOSi), 911 (m), 795 (s).

**51** als Vernetzer für H-terminiertes PDMS, *Karstedt`s*-Katalysator:

5.6 ml des H-terminierten Silikons (5.5 g, ~1.3 mmol, ~1.8 eq.) werden mit 0.27 g Tetra-*O*-allyl-pentaerytritol (0.76 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Das Gemisch wird entgast und anschließend mit 38 ppm Karstedt-Katalysator versetzt. Nach dem das Reaktionsgemisch in Formen gegossen wird, härtet es aus, und kann aus der Form gelöst werden.

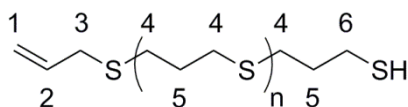
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2962 (m, =C-H), 2904 (w, =C-H), 2331 (w), 2115 (w), 1412 (w), 1258 (s, C-O), 1078 (s, C-O), 1010 (s, C-O), 864 (m), 788 (s), 701 (m), 669 (m), 662 (m)

### 9.4.3. Click-Polymerisationen von $\alpha,\omega$ -Alkylthiolen

Die Polymerisationen der linearen AB-Monomere wurden in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Die Monomerkonzentration beträgt zu Beginn der Reaktion 2.0 M. Alle Reaktionsmischungen werden vor der Reaktion durch drei Frier-Tau-Zyklen entgast. Anschließend werden die Reaktionsmischungen für 24 Stunden gerührt und mit UV-Licht bestrahlt. Die Polymere können durch Ausfällen in Methanol isoliert werden.

Die NMR-Zuordnung erfolgt nach Nummerierung, bei nicht näher identifizierbaren Signalen der Endgruppen, wird mit EG abgekürzt.

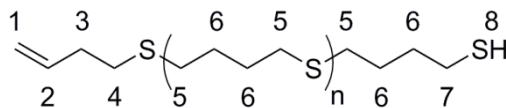
Poly(propylensulfid):



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.85-5.21 (m, 1H, H-2), 5.13-5.07 (m, 2H, H-1), 3.13 (dt, 2H, H-3,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz), 2.61 (t, 117 H, H-4,  $^3J = 7.1$  Hz), 2.55 (m, 2H, H-6), 1.86 (t, 59 H, H-5,  $^3J = 7.1$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 134.4 (C-2), 117.2 (C-1), 34.5 (C-3), 31.0 (C-4), 29.6 (C-5-Nachbar zu C-6), 29.4 (C-5), 29.1 (C-6).

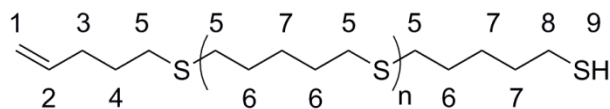
Poly(butylensulfid):



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.90-5.77 (m, 1H, H-2), 5.12-5.01 (m, 2H, H-1), 2.71 (m, 4H, H-3, H-4), 2.52 (m, 32 H, H-5), 2.33 (m, 2 H, H-7), 1.68 (m, 32 H, H-6), 1.19 (t, Austausch mit Deuterium, H-8,  $^3J = 3.0$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 137.0 (C-1), 116.1 (C-2), 34.1 (C-3), 31.8 (C-5), 31.6 (C-4), 28.8 (C-6), 28.4 (C-6 oder 7), 28.4 (C-6 oder 7).

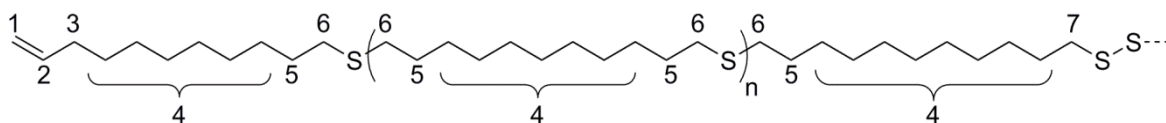
Poly(pentylensulfid):



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.86-5.72 (m, 1H, H-2), 5.07-4.95 (m, 2H, H-1), 2.97-2.81 (m, 2H, H-3), 2.81 (m, 2H, H-4), 2.52 (t, 54H, H-5,  $^3J = 7.1$  Hz), 2.20-1.94 (m, 6H, H-7 und H-8), 1.70-1.49 (m, 63H, H-6), 1.49-1.35 (m, 30H, H-7), 1.20 (t, Austausch mit Deuterium, H-8,  $^3J = 3.0$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 138.0 (C-1), 115.3 (C-2), 33.0 (C-EG), 32.8 (C-EG), 32.7 (C-EG), 32.2 (C-5), 31.6 (C-EG), 30.2 (C-EG), 29.5 (C-6), 29.0 (C-EG), 28.3 (C-7), 28.2 (C-EG), 22.5 (C-8).

Poly(undecenylsulfid):

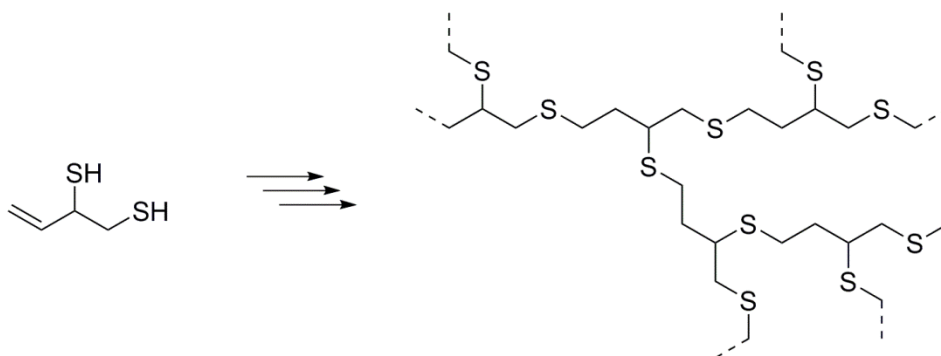


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.88-5.74 (m, 1H, H-2), 5.02-4.90 (m, 2H, H-1), 2.67 (t, 2H, H-7  $^3J = 7.1$  Hz), 2.49 (t, 23 H, H-6,  $^3J = 7.1$  Hz), 2.02 (m, 2H, H-3), 1.56 (m, 25H, H-5), 1.4-1.2 (m, 99H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.90 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 139.4 (C-1), 114.3 (C-2), 39.3 (C-7), 34.0 (C-3), 32.3 (C-6), 29.9 (C-5), 29.7 (C-4), 29.7 (C-4), 29.4 (C-4), 29.1 (C-4).



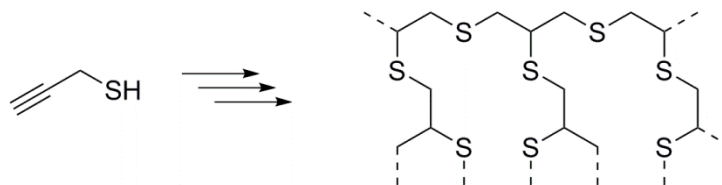
Die ABB' und AA'B Monomer polymerisierten spontan beim Versuch der Isolation. Eine kontrollierte Polymerisationsreaktion konnte nicht durchgeführt werden. Da sich die Polymere als unlöslich erwiesen, (vermutlich Quervernetzung durch Disulfidbrücken), sind im Folgenden nur Ergebnisse der Elementaranalysen angegeben.



Elementaranalyse:

Berechnet für  $C_4H_8S_2$ : C: 40.0%; H: 6.7%; S: 53.3%.

Gefunden: C: 42.4%; H: 6.9%; S: 45.1%.



Elementaranalyse:

Berechnet für  $C_3SH_4$ : C: 50.0%; H: 5.6%; S: 44.4%.

Gefunden: C: 52.4%; H: 8.7%; S: 15.6%.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 121-127.
- [2] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook. 3rd Ed*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**.
- [3] G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lagueard, *Polymer* **2002**, *43*, 2011-2015.
- [4] G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lazzari, *Polymer* **2001**, *42*, 2395-2402.
- [5] Y. Hu, J. Ge, Y. Yin, *Chem. Commun.* **2009**, 914-916.
- [6] Wacker, Produkt Information, Dehesive®, 11.08.2014:  
[http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6188\\_DE.pdf](http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6188_DE.pdf)
- [7] J. E. Mark, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 946-953.
- [8] P. Zheng, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2010**, *26*, 18585-18590.
- [9] L. Pauling, *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 321-323.
- [10] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102<sup>nd</sup> ed., deGruyter, Berlin, **2007**.
- [11] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- [12] F. Crick, *Nature* **1970**, *227*, 561-563.
- [13] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 7<sup>th</sup> ed., Springer Spektrum, **2012**.
- [14] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412*, 397-400.
- [15] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [17] J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849-856.
- [18] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871-892.
- [19] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd., England, Chichester, **2000**.
- [20] P. Wasserscheid, T. Welton, Editors, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [21] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [22] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4603-4610.

- 
- [23] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593-16600.
- [24] M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4976-4983.
- [25] T. P. Lodge, *Science* **2008**, *321*, 50-51.
- [26] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [27] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49-57.
- [28] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752-6754.
- [29] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *97*, 1303-1324.
- [30] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [31] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- [32] M. L. Huggins, *J. Org. Chem.* **1936**, *01*, 407-456.
- [33] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, **1991**.
- [34] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [35] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [36] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446-2492.
- [37] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382-2426.
- [38] L. Pauling, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1928**, *14*, 359-362.
- [39] I. Bolz, Technische Universität Chemnitz (Chemnitz), **2009**.
- [40] W. L. Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008-2010.
- [41] F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 75-78.
- [42] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601-1604.
- [43] T. Park, S. C. Zimmerman, S. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6520-6521.
- [44] B. A. Blight, C. A. Hunter, D. A. Leigh, H. McNab, P. I. T. Thomson, *Nat Chem* **2011**, *3*, 244-248.
- [45] C. J. Easton, S. F. Lincoln, *Modified Cyclodextrins: Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry*, Imperial College Press, **1999**.
- [46] A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Materials Today* **2004**, *7*, 34-39.
- [47] H. Staudinger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, *53*, 1073-1085.
- [48] T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, *453*, 171-173.
-

- [49] J.-L. Wietor, D. J. M. van Beek, G. W. Peters, E. Mendes, R. P. Sijbesma, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1211-1219.
- [50] J. Thiele, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1899**, *306*, 87-142.
- [51] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601-1604.
- [52] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813-817.
- [53] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 203-220.
- [54] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *109*, 5687-5754.
- [55] G. Odian, in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**, pp. 39-197.
- [56] K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4149-4159.
- [57] E. Alami, S. Abrahmsén-Alami, M. Vasilescu, M. Almgren, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *193*, 152-162.
- [58] S. Abrahmsén-Alami, P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *189*, 137-143.
- [59] C. Chassenieux, R. Johannsson, D. Durand, T. Nicolai, P. Vanhoorne, R. Jérôme, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *112*, 155-162.
- [60] A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098-4107.
- [61] E. P. Otocka, M. Y. Hellman, L. L. Blyler, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 4221-4228.
- [62] C. P. Lillya, R. J. Baker, S. Hutte, H. H. Winter, Y. G. Lin, J. Shi, L. C. Dickinson, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2076-2080.
- [63] S. Abed, S. Boileau, L. Bouteiller, N. Lacoudre, *Polym. Bull. (Berlin)* **1997**, *39*, 317-324.
- [64] S. Abed, S. Boileau, L. Bouteiller, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8479-8487.
- [65] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874-878.
- [66] B. V. K. J. Schmidt, M. Hetzer, H. Ritter, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1054-1065.
- [67] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821-836.
- [68] K. Murata, M. Aoki, T. Nishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1715-1718.
- [69] K. V. Rao, K. Jayaramulu, T. K. Maji, S. J. George, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4314-4318.
- [70] A. Noro, M. Hayashi, A. Ohshika, Y. Matsushita, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1667-1670.
- [71] A. Noro, M. Hayashi, Y. Matsushita, *Soft Matter* **2012**, *8*, 6416-6429.

- [72] Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339-343.
- [73] Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3140-3144.
- [74] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [75] K. Hoogsteen, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 907-916.
- [76] H. Moser, P. Dervan, *Science* **1987**, *238*, 645-650.
- [77] M. Egholm, O. Buchardt, P. E. Nielsen, R. H. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1895-1897.
- [78] P. Grandjean, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6185-6188.
- [79] D. L. Helfer, R. S. Hosmane, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4803-4804.
- [80] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley and Sons, Inc., **2007**.
- [81] D. T. Hurst, *An introduction to the chemistry and biochemistry of pyrimidines, purines, and pteridines*, J. Wiley, **1980**.
- [82] M. D. Litwack, B. Weissmann, *Biochemistry* **1966**, *5*, 3007-3012.
- [83] S. Dey, P. Garner, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7697-7699.
- [84] K. Freudenberg, F. Cramer, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 296-304.
- [85] D. French, A. O. Pulley, J. A. Effenberger, M. A. Rougvie, M. Abdullah, *Arch. Biochem. Biophys.* **1965**, *111*, 153-160.
- [86] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870.
- [87] F. Cramer, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 437-447.
- [88] F. W. Lichtenthaler, S. Immel, *Liebigs Annalen* **1996**, 27-37.
- [89] T. Fujiwara, N. Tanaka, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 739-742.
- [90] H. Akasaka, T. Endo, H. Nagase, H. Ueda, S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 1986-1989.
- [91] J. Canceill, L. Jullien, L. Lacombe, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 791-812.
- [92] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075.
- [93] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [94] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249-1262.
- [95] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637.
- [96] R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 633-645.
- [97] R. Sustmann, *Heterocycles* **1995**, *40*, 1-18.
- [98] Z. Wang, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.

- [99] R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2285-2290.
- [100] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2291-2297.
- [101] K. N. Houk, R. A. Firestone, L. L. Munchausen, P. H. Mueller, B. H. Arison, L. A. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7227-7228.
- [102] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6401-6402.
- [103] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *98*, 863-910.
- [104] K. V. Gothelf, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 346-355.
- [105] M. V. Gil, M. J. Arevalo, O. Lopez, *Synthesis-Stuttgart* **2007**, 1589-1620.
- [106] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320-5374.
- [107] S. Braese, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [108] P. Lundberg, C. J. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 998-1015.
- [109] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [110] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [111] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [112] Q. Wang, S. Chittaboina, H. N. Barnhill, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 293-301.
- [113] M. Meldal, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1016-1051.
- [114] L. F. Hatch, D. J. Mangold, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 176-177.
- [115] J. E. Hein, J. C. Tripp, L. B. Krasnova, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8018-8021.
- [116] M. G. Simmons, C. L. Merrill, L. J. Wilson, L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, 1827-1837.
- [117] C. L. Merrill, L. J. Wilson, T. J. Thamann, T. M. Loehr, N. S. Ferris, W. H. Woodruff, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 2207-2221.
- [118] F. Himoto, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210-216.
- [119] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215.
- [120] S. I. Presolski, V. Hong, S.-H. Cho, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14570-14576.
- [121] Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192.
- [122] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853-2855.

- 
- [123] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- [124] P. L. Golas, N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6451-6457.
- [125] C. J. Hawker, V. V. Fokin, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 381-383.
- [126] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5th ed., Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1990**.
- [127] U. Schmidt, P. C. Zehetmaier, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 545-548.
- [128] P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34-38.
- [129] N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3558-3561.
- [130] A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8693-8702.
- [131] A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522-2544.
- [132] S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J.-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2008**, 4138-4140.
- [133] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.
- [134] S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2470-2476.
- [135] E. D. Pressly, R. J. Amir, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 814-819.
- [136] A. S. Goldmann, M. Glassner, A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, n/a-n/a.
- [137] H. Gao, G. Louche, B. S. Sumerlin, N. Jahed, P. Golas, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8979-8982.
- [138] J.-F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 514-518.
- [139] A. P. Vogt, B. S. Sumerlin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5286-5292.
- [140] X.-Y. Wang, A. Kimyonok, M. Weck, *Chem. Commun.* **2006**, 3933-3935.
- [141] B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, G. Louche, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7540-7545.
- [142] W. H. Binder, C. Kluger, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9321-9330.
- [143] E. Fleury, S. Halila, H. Driguez, S. Cottaz, T. Hamaide, S. Fort, *WO 2007/132000*, **2007**.
- [144] S. Halila, M. Manguian, S. Fort, S. Cottaz, T. Hamaide, E. Fleury, H. Driguez, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1282-1290.
- [145] F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook, *Chem. Commun.* **2009**, 1730-1732.
- [146] J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Chem. Commun.* **2005**, 57-59.
-

- [147] H. Durmaz, A. Dag, O. Altintas, T. Erdogan, G. Hizal, U. Tunca, *Macromolecules* **2007**, *40*, 191-198.
- [148] D. Quemener, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Chem. Commun.* **2006**, 5051-5053.
- [149] M. Urien, H. Erothu, E. Cloutet, R. C. Hiorns, L. Vignau, H. Cramail, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7033-7040.
- [150] S. F. M. van Dongen, M. Nallani, S. Schoffelen, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 321-325.
- [151] R. Riva, S. Schmeits, F. Stoffelbach, C. Jerome, R. Jerome, P. Lecomte, *Chem. Commun.* **2005**, 5334-5336.
- [152] H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6633-6639.
- [153] M. Hong, J.-Y. Liu, B.-X. Li, Y.-S. Li, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5659-5665.
- [154] W. J. Yang, T. Cai, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, S. L.-M. Teo, D. Rittschof, *Biomacromolecules* **2013**.
- [155] T. Rambarran, F. Gonzaga, M. A. Brook, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2276-2285.
- [156] F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9220-9224.
- [157] D. D. Diaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 4392-4403.
- [158] J. A. Johnson, D. R. Lewis, D. D. Díaz, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6564-6565.
- [159] B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15020-15021.
- [160] J. L. Mynar, T.-L. Choi, M. Yoshida, V. Kim, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **2005**, 5169-5171.
- [161] K.-N. Lau, H.-F. Chow, M.-C. Chan, K.-W. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6912-6916.
- [162] A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860-880.
- [163] A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 864-883.
- [164] J. W. Lee, J. H. Kim, B.-K. Kim, J. H. Kim, W. S. Shin, S.-H. Jin, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9193-9200.
- [165] M. Malkoch, K. Schleicher, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russell, P. Wu, V. V. Fokin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3663-3678.
- [166] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928-3932.
- [167] E. Fernandez-Megia, J. Correa, I. Rodríguez-Meizoso, R. Riguera, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2113-2120.
- [168] P. Antoni, M. J. Robb, L. Campos, M. Montanez, A. Hult, E. Malmström, M. Malkoch, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6625-6631.



- [169] A. Dondoni, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8995-8997.
- [170] T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 646-657.
- [171] K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 276-290.
- [172] K. Griesbaum, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, *9*, 273-287.
- [173] F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1940**, *27*, 351-412.
- [174] B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2008**, *42*, 211-217.
- [175] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540-1573.
- [176] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301-5338.
- [177] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring*, Carl Hanser Verlag, München, **1995**.
- [178] N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5361-5365.
- [179] S. C. Clark, C. E. Hoyle, S. Jönsson, F. Morel, C. Decker, *Polymer* **1999**, *40*, 5063-5072.
- [180] C. Sivertz, *The Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63*, 34-38.
- [181] N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7964-7969.
- [182] T. M. Roper, C. A. Guymon, E. S. Jönsson, C. E. Hoyle, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6283-6298.
- [183] A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 17-36.
- [184] C. S. Marvel, R. R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 993-998.
- [185] C. S. Marvel, G. Nowlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5026-5029.
- [186] C. S. Marvel, P. H. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1978-1981.
- [187] C. S. Marvel, A. H. Markhart, *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 711-716.
- [188] C. S. Marvel, H. N. Cripps, *Journal of Polymer Science* **1952**, *8*, 313-320.
- [189] C. S. Marvel, C. W. Hinman, H. K. Inskip, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1997-1998.
- [190] E. Klemm, S. Sensfuß, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 159-164.
- [191] O. Nuyken, M. Hofinger, R. Kerber, *Polym. Bull. (Berlin)* **1980**, *2*, 21-24.
- [192] O. Nuyken, M. Hofinger, *Polym. Bull. (Berlin)* **1981**, *4*, 75-82.
- [193] O. Nuyken, M. Hofinger, *Polym. Bull. (Berlin)* **1981**, *4*, 343-350.
- [194] O. Nuyken, M. Hofinger, *Polym. Bull. (Berlin)* **1981**, *4*, 335-341.
- [195] O. Nuyken, M. Hofinger, *Polym. Bull. (Berlin)* **1984**, *11*, 165-170.
- [196] O. Nuyken, G. Reuschel, F. Siebzehnriibl, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1989**, *26*, 313-331.
- [197] C. Cohen, D. Dameron, S. B. Dkhil, E. Drockenmuller, F. Restagno, L. Léger, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1827-1833.

- [198] D. Konkolewicz, A. Gray-Weale, S. b. Perrier, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18075-18077.
- [199] L. Xue, Z. Yang, D. Wang, Y. Wang, J. Zhang, S. Feng, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 1-7.
- [200] J. W. Chan, H. Zhou, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1579-1585.
- [201] S. D. Bhagat, J. Chatterjee, B. Chen, A. E. Stiegman, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1174-1181.
- [202] J.-g. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907-8919.
- [203] S. Halila, M. Manguian, S. Fort, S. Cottaz, T. Hamaide, E. Fleury, H. Driguez, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1282-1290.
- [204] J. S. Park, J. N. Wilson, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, M. Srinivasarao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7714-7715.
- [205] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [206] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 522-524.
- [207] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
- [208] S. Beckendorf, S. Asmus, C. Mück-Lichtenfeld, O. García Mancheño, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1581-1585.
- [209] R. A. Koevoets, R. M. Versteegen, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2999-3003.
- [210] J. J. Wendoloski, K. H. Gardner, J. Hirschinger, H. Miura, A. D. English, *Science* **1990**, *247*, 431-436.
- [211] E. Navarro, C. Aleman, J. Puiggali, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7307-7310.
- [212] E. Yilgör, E. Yurtsever, I. Yilgör, *Polymer* **2002**, *43*, 6561-6568.
- [213] A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2013**.
- [214] S. Seiffert, J. Sprakel, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 909-930.
- [215] G. Chen, M. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2254-2266.
- [216] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042-6065.
- [217] B. Zheng, F. Wang, S. Dong, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1621-1636.
- [218] J. H. K. K. Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696-2705.
- [219] K. A. Cruickshank, J. Jiricny, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 681-684.
- [220] L. Lolk, J. Pøhlsgaard, A. S. Jepsen, L. H. Hansen, H. Nielsen, S. I. Steffansen, L. Sparving, A. B. Nielsen, B. Vester, P. Nielsen, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4957-4967.
- [221] M. Okabe, R. C. Sun, G. B. Zenchoff, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4392-4397.
- [222] R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, G. De Munno, G. Sindona, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4035-4038.
- [223] W. Lu, S. Sengupta, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5012-5015.

- 
- [224] H. B. Lazrek, M. Taourirte, T. Oulih, J. L. Barascuta, J. L. Imbach, C. Pannecouque, M. Witrouw, E. D. Clercq, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2001**, *20*, 1949-1960.
- [225] J. Cortese, C. Soulié-Ziakovic, M. Cloitre, S. Tencé-Girault, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19672-19675.
- [226] K. B. Bravaya, O. Kostko, M. Ahmed, A. I. Krylov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2292-2307.
- [227] P. Jurecka, J. Sponer, P. Hobza, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 5466-5471.
- [228] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150-3152.
- [229] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525-541.
- [230] G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3430-3444.
- [231] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.
- [232] H. Jih Ru, M. L. Jain, T. Shwu-Chen, G. H. Hakimelahi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2035-2038.
- [233] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371-6380.
- [234] R. P. Chapman, P. R. Averell, R. R. Harris, *Industrial & Engineering Chemistry* **1943**, *35*, 137-138.
- [235] J. Cortese, C. Soulié-Ziakovic, S. Tencé-Girault, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3671-3674.
- [236] P. J. Cragg, *A Practical Guide to Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [237] L. Fielding, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6151-6170.
- [238] K. Hirose, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 193-209.
- [239] A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat Chem* **2011**, *3*, 34-37.
- [240] Y. Zheng, A. Hashidzume, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat Commun* **2012**, *3*, 831.
- [241] T. Kakuta, Y. Takashima, M. Nakahata, M. Otsubo, H. Yamaguchi, A. Harada, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2849-2853.
- [242] M. Nakahata, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5731-5735.
- [243] Y. Zheng, A. Hashidzume, A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1062-1066.
- [244] C. Fleischmann, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1085-1089.
- [245] M. J. Caulfield, X. Hao, G. G. Qiao, D. H. Solomon, *Polymer* **2003**, *44*, 1331-1337.
- [246] M. J. Caulfield, X. Hao, G. G. Qiao, D. H. Solomon, *Polymer* **2003**, *44*, 3817-3826.
-

- [247] T. Osawa, K. Shirasaka, T. Matsui, S. Yoshihara, T. Akiyama, T. Hishiya, H. Asanuma, M. Komiyama, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2460-2466.
- [248] W. Huang, Y. Zhang, Y. Yu, Y. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3954-3959.
- [249] A. Singh, B. D. Freeman, I. Pinnau, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 289-301.
- [250] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [251] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [252] P. Gigler, M. Drees, K. Riener, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kuehn, *J. Catal.* **2012**, *295*, 1-14.
- [253] M. T. Khorasani, H. Mirzadeh, P. G. Sammes, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 881-888.
- [254] M. T. Khorasani, H. Mirzadeh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2042-2047.
- [255] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, L. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1805-1809.
- [256] T. Kraus, M. Buděšínský, J. Závada, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4595-4600.
- [257] H. Okumura, Y. Kawaguchi, A. Harada, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6338-6343.
- [258] E. M. M. Del Valle, *Process Biochem. (Amsterdam, Neth.)* **2004**, *39*, 1033-1046.
- [259] F. Deubel, V. Bretzler, R. Holzner, T. Helbich, O. Nuyken, B. Rieger, R. Jordan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1020-1025.
- [260] S. Clancy, D. F. Shriver, L. A. Ochrymowycz, *Macromolecules* **1986**, *19*, 606-611.
- [261] W. Cooper, *Br. Polym. J.* **1971**, *3*, 28-35.
- [262] M. Lauth, Y. Frere, M. Prevost, P. Gramain, *React. Polym.* **1990**, *13*, 73-81.
- [263] C. D. Vo, G. Kilcher, N. Tirelli, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 299-315.
- [264] J. P. Bearinger, S. Terrettaz, R. Michel, N. Tirelli, H. Vogel, M. Textor, J. A. Hubbell, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 259-264.
- [265] A. Napoli, M. Valentini, N. Tirelli, M. Müller, J. A. Hubbell, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 183-189.
- [266] A. Sánchez, C. Marco, J. G. Fatou, A. Bello, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1205-1215.
- [267] R. Díaz-Calleja, E. Riande, J. Guzmán, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 633-638.
- [268] W. Podkościelny, B. Tarasiuk, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *234*, 145-158.
- [269] E. Riande, J. Guzman, W. J. Welsh, J. E. Mark, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2555-2563.
- [270] J. V. Braun, T. Plate, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1934**, *67*, 281-285.
- [271] J. v. Braun, R. Murjahn, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*, 1202-1209.

- [272] A. A. Oswald, K. Griesbaum, D. N. Hall, *J Polym. Sci., Part C: Polym. Symp* **1968**, 24, 113-123.
- [273] H. Simian, F. Robert, I. Blank, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 52, 306-310.
- [274] M. Minozzi, D. Nanni, J. C. Walton, *Org. Lett.* **2003**, 5, 901-904.
- [275] A. W. Snow, E. E. Foos, *Synthesis* **2003**, 2003, 509-512.
- [276] L. H. Cretcher, W. H. Pittenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 163-166.
- [277] K. A. Richardson, M. M. C. G. Peters, R. H. J. J. Megens, P. A. van Elburg, B. T. Golding, P. J. Boogaard, W. P. Watson, N. J. van Sittert, *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, 11, 1543-1555.
- [278] J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Synthesis* **1997**, 1997, 518-520.
- [279] P.-J. Um, D. G. Drueckhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5605-5610.
- [280] Römpp Online, *Thiophosphorsäureester*, **März 2002**, Georg Thieme Verlag, aufgerufen am: 26.09.2013
- [281] M. L. Hallensleben, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 3207-3212.
- [282] M. L. Hallensleben, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 3213-3219.
- [283] D. Witt, *Synthesis* **2008**, 2008, 2491-2509.
- [284] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 3311-3319.
- [285] S. Rastogi, M. Hikosaka, H. Kawabata, A. Keller, *Macromolecules* **1991**, 24, 6384-6391.
- [286] S. Rastogi, G. Ungar, *Macromolecules* **1992**, 25, 1445-1452.
- [287] N. Sanandaji, V. Bretzler, S. Schmelter, R. T. Olsson, M. S. Hedenqvist, U. W. Gedde, *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 2073-2081.
- [288] R. Hu, J. W. Y. Lam, Y. Liu, X. Zhang, B. Z. Tang, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 5617-5624.
- [289] R. K. Prajapati, J. Kumar, S. Verma, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3312-3314.
- [290] R. A. Kramer, K. H. Bleicher, H. Wennemers, *Helv. Chim. Acta* **2012**, 95, 2621-2634.
- [291] K. Bouhadir, L. Abramian, A. Ezzeddine, K. Usher, N. Vladimirov, *Molecules* **2012**, 17, 13290-13306.
- [292] Thisbe K. Lindhorst, M. Dubber, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2000, 2027-2034.
- [293] N. A. Heaps, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1838-1843.
- [294] P. Carta, N. Puljic, C. Robert, A.-L. Dhimane, C. Ollivier, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11865-11875.
- [295] R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2965-2973.
- [296] M. Graupe, T. Koini, V. Y. Wang, G. M. Nassif, R. Colorado Jr, R. J. Villazana, H. Dong, Y. F. Miura, O. E. Shmakova, T. R. Lee, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 93, 107-115.