

Synthese teilbiobasierter, alternierender Polyamid-Polysiloxan-Copolymere

Maria Anna Bachmayer

Vollständiger Abdruck der von der promotionsführenden Einrichtung TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Nicolas Plumeré

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Cordt Zollfrank
2. Priv.-Doz. Dr. Malte Winnacker

Die Dissertation wurde am 01.07.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und von der promotionsführenden Einrichtung TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit am 23.12.2022 angenommen.

*Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.*

Marie Curie

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Biogene Polymere an der Technischen Universität München (TUM Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit) unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank im Zeitraum von Februar 2013 bis Juni 2018 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Cordt Zollfrank

für die Betreuung meiner Doktorarbeit am Lehrstuhl für Biogene Polymere, die sehr interessante Themenstellung, das in mich gesetzte Vertrauen und die gewährte Freiheit beim wissenschaftlichen Arbeiten.

Meinen herzlichen Dank möchte ich auch meinen Bürokollegen Dr. Alexandra Petzold und Dr. Matthias Petzold, Maximilian Rothhammer und Christina Wolf aussprechen, für die unterhaltsamen Gespräche und netten Stunden, auch wenn wir gerade mal nicht im Labor waren.

Natürlich möchte ich auch meinen anderen Kollegen danken, allen voran Sabine Kugler, die immer für einen Spaß zu haben waren und trotz teilweise frustrierenden Phasen die Zeit am TUM Campus Straubing zu einem unvergesslichen Lebensabschnitt gemacht haben.

Zusätzlich möchte ich auch gerne Korbinian Sommer, Martin Reimer und Alexander Helmbrecht danken, die mich mit ihren Studienarbeiten tatkräftig unterstützt haben.

Ganz besonderer Dank gebührt jedoch meiner Familie, meinem Ehemann Thomas, meinen Eltern Ludwig und Maria Haslböck, meinem Bruder Christian und natürlich auch der ganzen Familie Bachmayer, ohne deren unermüdliche Unterstützung und Geduld diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Inhaltsübersicht

Ausgehend von verschiedenen Aminosäuren und Dicarbonsäuren wurde eine Methode zur Synthese von alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren entwickelt. Über zwei verschiedene Syntheserouten, welche beide eine Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zur Verknüpfung der Polyamid- und Polysiloxan-Bausteine beinhalten, wurden hierbei überwiegend die entsprechenden Cooligomere erhalten.

Für beide Syntheserouten wurden 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, verschiedene Boc-geschützte *L*-Aminosäuren (Glycin, Alanin, Phenylalanin, Leucin, Methionin und Tryptophan) und Dicarbonsäuren (Adipin-, Sebacin-, Terephthal- und 2,5-Furandicarbonsäure) bzw. deren Säurechloride als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Während das 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan zu der entsprechenden bisazidterminierten Spezies 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxan (**1a**) umgesetzt wurde, konnten die Aminosäuren in die jeweiligen C-terminalen Propargylester (**2**) und -amide (**3**), oder auch in *N*-terminale Propargylamine (**5**) und *N*-Propioyle (**6**) überführt werden. Abhängig von der gewählten Syntheseroute wurden die C-terminalen Propargylester (**2**) und -amide (**3**) anschließend mit Dicarbonsäurechloriden zu den entsprechenden Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden (**9**) umgesetzt (Syntheseroute I). Alternativ dazu wurden diese Aminosäurederivate **2** und **3** in einer kupferkatalysierten Reaktion mit 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxan (**1a**) zur Reaktion gebracht, um die jeweiligen siloxanhaltigen Click-Produkte (**7**) zu erhalten (Syntheseroute II). In der abschließenden Polymerisationsreaktion (I: Cu(I)-katalysierte Polyaddition; II: Polykondensation zu Amiden) wurden aus 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**1a**) mit den Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden (**9**) bzw. den siloxanhaltigen Click-Produkten (**7**) und Dicarbonsäurebischloriden eine Vielzahl an aminosäurehaltigen Cooligomeren mit meist moderater Kettenlänge ($M_w < 5.000 \text{ g/mol}$) und Molekulargewichtsverteilungen in einem normalen Bereich für Stufenpolymerisationen erhalten. Bei sechs Produkten konnten jedoch auch höhere Molekulargewichte bestimmt werden, weswegen diese nach der Definition $M_w > 5.000 \text{ g/mol}$ {Odián 2004} als Polymere bezeichnet werden können.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Syntheserouten hat gezeigt, dass sowohl für Syntheseroute I als auch für Syntheseroute II in manchen Fällen höhere Kettenlängen oder engere Polydispersitätsindexe (PDI) erhalten werden. Es konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen diesen Beobachtungen und der Struktur der Monomere erkannt werden. Aus diesem Grund war es nicht möglich, systematische Auswahlkriterien für die geeignetste Syntheseroute zu bestimmen.

Für die Polyadditionsreaktion mittels einer Cu(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition wurden zudem verschiedene Reaktionsbedingungen und Katalysatoren untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass eine Polymerisationsreaktion in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur über sieben Tage mit einem Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Natriumascorbat-System (für Aminosäure-Propargylester-Derivate) bzw. Kupfer(I)-bromid (für Aminosäure-Propargylamid-Derivate) die besten Ergebnisse liefert.

Die Synthese der Vergleichs-Copolymere ohne Aminosäuren verlief ebenfalls über eine Cu(I)-katalysierte Polyadditionsreaktion von Dicarbonsäurebispropargylamiden (**10–16**) mit 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**1a**). Hierbei konnten in den meisten Fällen deutlich höhere Kettenlängen erhalten werden, wodurch bestätigt wurde, dass die gewählte Methode generell zur Synthese von langkettigen Copolymeren geeignet ist.

Zusätzlich wurden auch Versuche zur Copolymerisation von langkettigeren Poly(Dimethylsiloxan)-Derivaten durchgeführt und verschiedene Methoden zur Kupferabtrennung auf ihre Eignung zur Entfernung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch untersucht.

Abstract

A novel route for the synthesis of alternating polyamide-polysiloxane-copolymers could be established using various amino acids and dicarboxylic acids. In two different synthetic routes, both using copper(I) catalysed 1,3-dipolar cycloaddition for crosslinking the amide and siloxane units, the corresponding cooligomers were obtained.

For both routes 1,3-bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, different *L*-amino acids (glycine, alanine, phenylalanine, leucine, methionine and tryptophane), carrying boc-protection for the amino group, and dicarboxylic acids (adipic, sebacic, terephthalic and furan-2,5-dicarboxylic acid) or their corresponding acid chlorides were used as starting materials. While 1,3-bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane was transformed to the corresponding bisazido-terminated species 1,3-bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (**1a**), the amino acids were converted to *C*-terminal functionalised propargyl esters (**2**) and amides (**3**), respectively to *N*-terminal functionalised propargyl amines (**5**) and *N*-propioloyles (**6**). Depending on the synthetic route, *C*-terminal functionalised propargyl esters (**2**) and amides (**3**) were reacted with dicarboxylic acid chlorides to get bis-*N*-(propargyl amino acid)carboxamides (**9**) (route I) or they were transformed to siloxane containing intermediates (**7**) via copper catalysed reaction with 1,3-bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (**1a**) (route II). After subsequent polymerisation (I: Cu(I)-catalysed polyaddition; II: polycondensation forming amide groups) of 1,3-bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (**1a**) with bis-*N*-(propargyl amino acid)carboxamides (**9**), or siloxane containing intermediates (**7**) and dicarboxylic acid chlorides, different cooligomers containing amino acids were obtained. These materials showed predominantly moderate chain lengths ($M_w < 5.000$ g/mol) and molecular weight distributions fitting to products of step-growth polymerisation. Higher molecular weights were only detected for six of the produced materials, which can therefore be classified as polymers, according to the definition $M_w > 5.000$ g/mol {Odián 2004}.

Comparing the results of the different synthetic routes, both routes led to higher molecular weights or tighter distributions in some cases, but there was no noticeable correlation between this observations and the structure of the corresponding monomers. For this reason no systematic selection criteria can be established to choose the best synthetic route. Polyaddition via Cu(I)-catalysed azide-alkyne-cycloaddition was tested using different reaction conditions and catalysts. Thus polymerisation in dimethylsulfoxide at room temperature for seven days seemed to cause the best results. As catalyst a combination of copper(II) sulfate pentahydrate and sodium ascorbate should be used for polymerisation of amino acid-propargyl ester-derivates, while copper(I) bromide seemed to be the best catalyst for

Abstract

amino acid-propargyl amide-derivates.

Additional copolymers without amino acids were also synthesised via Cu(I)-catalysed poly-addition using dicarboxylic acid propargyl amides (**10–16**) and 1,3-bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (**1a**). The resulting products had mainly longer chain lengths, confirming the suitability of the selected synthetic method to obtain copolymers of high molecular weights.

Further tests were performed to synthesise copolymers containing longer poly(dimethylsiloxane)-segments and different methods were investigated for removal of the copper catalyst from the reaction mixture.

Abkürzungsverzeichnis

α	Verhältnis der Raten von Kettenwachstum und Zyklisierung ($\alpha = V_{\text{KW}}/V_{\text{Zy}}$)
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>engl.</i> : Atomic Force Microscope)
Ala	Alanin
Äq.	Äquivalente
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.</i> : attenuated total reflection)
ATRP	Atomtransferradikalpolymerisation
X-b-Y	Blockcopolymer aus X und Y
Ber.	berechnet
Bio-PA	biobasiertes Polyamid
Boc-	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl- (Schutzgruppe)
BOP	Benzotriazolylxytris(dimethylamino)-phosphonium-Hexafluorophosphat
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CuAAC	Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DCU	Dicyclohexylharnstoff (<i>engl.</i> : Dicyclohexyl urea)
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>engl.</i> : Deoxyribonucleic acid)
D ₂ O	deutertes Wasser
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EDC*HCl	1-Ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EI	Elektronenstoßionisation
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Elektronegativität

Abkürzungsverzeichnis

Et-	Ethyl- (-CH ₂ CH ₃)
ff.	folgende
G'	Speichermodul
GC	Gaschromatographie
Gef.	gefunden
Gew%	Gewichtsprozent
Gly	Glycin
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HMDI	Hexamethylendiisocyanat
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HTV	hochtemperatur-vernetzendes System
I	Signalintensität (im NMR-Spektrum)
I ₀	Signalintensität (im NMR-Spektrum) ohne NOE-Effekt
<i>i</i> PrOH	Isopropanol
IR	Infrarotspektroskopie
[L]	molare Konzentration aller linearen aktiven Spezies
Leu	Leucin
m	Multipllett
Me-	Methyl- (-CH ₃)
MeCN	Acetonitril
Met	Methionin
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
MS	Massenspektrometrie
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
M _{wdh.}	Molekulargewicht der Wiederholungseinheit
N ₀	Anzahl der funktionellen Gruppen am Anfang
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (<i>engl.</i> : nitroxide-mediated polymerisation)
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt
N _r	Anteil an zyklischen Produkten
N _t	Anzahl der funktionellen Gruppen zu einem Zeitpunkt t
p	Reaktionsumsatz

Abkürzungsverzeichnis

PA	Polyamid
PAA	Poly(Acrylsäure) (<i>engl.</i> : Poly(acrylic acid))
PBLG	Poly(γ -Benzyl-L-glutamat)
PBT	Poly(Butylenterephthalat)
\overline{PD}	Zahlenmittel des Polymerisationsgrads (auch \overline{P}_n oder \overline{X}_n)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMAEMA	Poly[2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat]
PDMS	Poly(Dimethylsiloxan)
PEBA	Polyether- <i>b</i> -PA-Blockcopolymer
PEG	Poly(Ethylenglykol)
PEO	Poly(Ethylenoxid)
PGMA	Poly(Glycerolmonomethacrylat)
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
Ph-	Phenyl-
Phe	Phenylalanin
pl	pH-Wert am isoelektrischen Punkt
pK_a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K_a
pK_b	negativer dekadischer Logarithmus der Basenkonstante K_b
PLA	Poly(Milchsäure) (<i>engl.</i> : Poly(lactic acid))
PMA	Poly(Methylacrylat)
PMMA	Poly(Methylmethacrylat)
\overline{P}_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrads (auch \overline{X}_n oder \overline{PD})
ppm	parts per million
PPO	Poly(Propylenoxid)
PSMA	Poly(Solketalmethacrylat)
PS	Poly(Styrol)
PtBA	Poly(<i>tert</i> -Butylacrylat)
q	Quartett
r	Atomradius
r	stöchiometrisches Verhältnis
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (<i>engl.</i> : reversible addition fragmentation chain transfer)
RI	Brechungsindex
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
RTV-1	raumtemperatur-vernetzendes Einkomponentensystem
RTV-2	raumtemperatur-vernetzendes Zweikomponentensystem

Abkürzungsverzeichnis

s	Singulett
S.	Seite
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl.</i> : Small-Angle X-ray Scattering)
t	Triplett
TBTA	Tris[(1-benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure (<i>engl.</i> : Trifluoroacetic acid)
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl-
T_m	Schmelztemperatur
TMS	Tetramethylsilan bzw. Trimethylsilyl-
TPE	thermoplastisches Elastomer
TPE-A	thermoplastisches Elastomer mit Polyamid-Hartblock
TPE-E	thermoplastisches Elastomer mit Polyetherester-Hartblock
TPE-S	thermoplastisches Elastomer mit Poly(Styrol)-Hartblock
TPE-U	thermoplastisches Elastomer mit Polyurethan-Hartblock
TPEES	thermoplastisches Poly(Ester-ether-siloxan)
Trp	Tryptophan
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolettstrahlung
V_{kw}	Rate des Kettenwachstums
V_{zy}	Rate der Zyklisierung
X_c	Kristallinitätsgrad
\bar{X}_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrads (auch \bar{P}_n oder \bar{PD})
z. B.	zum Beispiel
γ	gyromagnetisches Verhältnis
γ (IR)	Deformationsschwingung aus der Ebene
δ (IR)	Deformationsschwingung (asymmetrisch = δ_{as} ; symmetrisch = δ_s)
η	negativer NOE-Verstärkungsfaktor
ν (IR)	Valenzschwingung (asymmetrisch = ν_{as} ; symmetrisch = ν_s)
ρ (IR)	Pendelschwingung
∞	Unendlichkeitszeichen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Polyamide	3
2.1.1	Synthese von Polyamiden	4
2.1.2	Biobasierte Polyamide	6
2.1.2.1	Biobasierte AB-Typ Polyamide	7
2.1.2.2	Biobasierte Monomere für AA/BB-Typ Polyamide	9
2.1.3	Eigenschaften von Polyamiden	10
2.1.4	Anwendungsgebiete für Polyamide	14
2.2	Polysiloxane	15
2.2.1	Synthese von Polysiloxanen	16
2.2.2	Eigenschaften von Polysiloxanen	21
2.2.3	Anwendungsgebiete von Polysiloxanen	23
2.3	Polyamid-Polysiloxan-Copolymere	25
2.4	Stufenpolymerisation	32
2.4.1	Grundlagen der Stufenpolymerisation	32
2.4.2	Zyklische Produkte aus der Stufenpolymerisation	34
2.5	Clickpolymerisation	36
2.5.1	Grundlagen der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition	37
2.5.2	Anwendungen in der Polymerchemie	39
2.5.2.1	Polymerisation mittels CuAAC	41
2.5.2.2	Blockcopolymere durch CuAAC	44
2.5.2.3	Anwendung der CuAAC auf Aminosäuren und Peptide	47
2.6	Thermoplastische Elastomere	50
2.6.1	Thermoplastische Elastomere mit Polysiloxan-Weichblöcken	52
2.6.2	Thermoplastische Elastomere mit Polyamid-Hartblöcken	55
3	Aufgabenstellung	58
4	Ergebnisse und Diskussion	61
4.1	Synthese der Monomere	63
4.1.1	Funktionalisierung der Siloxane	63
4.1.2	Aminosäure-Propargyl-Derivate	64
4.1.2.1	Aminosäure-Propargylester (2)	64
4.1.2.2	C-terminale Aminosäure-Propargylamide (3)	65
4.1.2.3	N-terminale Aminosäure-Propargylamine (5)	67
4.1.2.4	N-terminale Aminosäurealkinamide – Aminosäure N-Propioloyl (6)	70

4.1.2.5	C- und N-terminal funktionalisierte Aminosäure- bispropargyle	71
4.1.3	Siloxanhaltige Click-Produkte der Aminosäure-Propargyl- -Derivate (7)	72
4.1.4	Dicarbonsäurebisamide verschiedener Aminosäuren und -Derivate	75
4.1.4.1	Einfache Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide (8)	76
4.1.4.2	Dicarbonsäurebisamide der Aminosäure-Propargyl- -Derivate (9)	79
4.1.5	Dicarbonsäurebispropargylamide	84
4.2	Polymerisationsreaktionen	86
4.2.1	Methodenentwicklung für die Click-Polymerisation	86
4.2.1.1	Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide	86
4.2.1.2	Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure- -Propargyl)amide	93
4.2.2	Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide	94
4.2.3	Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure- -Propargyl)amide <i>via</i> Click-Reaktion	98
4.2.4	Polymerisation der siloxanhaltigen Click-Produkte <i>via</i> Amid-Reaktion	101
4.2.5	Polymerisation von aminoterminiertem PDMS <i>via</i> Amid-Reaktion	105
4.3	Vergleich der Syntheserouten	107
4.3.1	Vergleich zwischen Click-Polymerisation und Polykondensation	107
4.3.2	Vergleich mit Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren ohne Aminosäuren	112
4.3.3	Einfluss der Monomerkonzentration	113
4.4	Versuche zur Abtrennung der Kupfer-Katalysatoren	118
5	Zusammenfassung und Ausblick	125
6	Experimenteller Teil	128
6.1	Materialien und Methoden	128
6.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	128
6.1.2	Allgemeine Arbeitsmethoden	128
6.1.3	Analytische Methoden	128
6.2	Spezieller Teil	131
6.2.1	Funktionalisierung der Siloxane	134
6.2.2	Aminosäure-Propargyl-Derivate	136

6.2.2.1	Aminosäure-Propargylester (2)	136
6.2.2.2	C-terminale Aminosäure-Propargylamide (3)	142
6.2.2.3	N-terminale Aminosäure-Propargylamine	147
6.2.2.3.1	α -Bromsäuren der Aminosäuren (4)	147
6.2.2.3.2	Aminosäure-Propargylamine aus α -Bromsäuren (5)	150
6.2.2.4	N-terminale Aminosäurealkinamide – Aminosäure N-Propioloyl (6)	151
6.2.3	Siloxanhaltige Click-Produkte der Aminosäure-Propargyl- -Derivate (7)	154
6.2.4	Dicarbonsäurebisamide verschiedener Aminosäuren und -Derivate	166
6.2.4.1	Einfache Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide (8)	166
6.2.4.2	Dicarbonsäurebisamide der Aminosäure-Propargyl- -Derivate (9)	172
6.2.5	Dicarbonsäurebispropargylamide	203
6.2.6	Polymerisationsreaktionen	208
6.2.6.1	Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide <i>via</i> Click-Reaktion	208
6.2.6.2	Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure- -Propargyl)amide <i>via</i> Click-Reaktion (Syntheseroute I)	214
6.2.6.3	Polymerisation der siloxanhaltigen Click-Produkte <i>via</i> Amid-Reaktion (Syntheseroute II)	242
6.2.6.4	Polymerisation von aminoterminiertem PDMS <i>via</i> Amid-Reaktion	259
	Abbildungsverzeichnis	261
	Tabellenverzeichnis	267
	Literaturverzeichnis	269
	Anhang A	A-I
	Übersicht über eine Auswahl der Patente zur Herstellung und Verwendung von Polyamid-Polyorganosiloxan-Copolymeren	A-I
	Anhang B	A-IV
	Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit	A-IV
	Weitere am Lehrstuhl für Biogene Polymere (TUMCS) durchgeführte Arbeiten	A-V

1 Einleitung

Unabhängig davon wie man diese Materialklasse auch nennen mag, Polymere, Kunststoffe oder auch Plastik, sie sind aus der modernen Welt nicht mehr wegzudenken. Ob im Haushalt, in öffentlichen Einrichtungen, in der Landwirtschaft oder der Industrie, in verschiedenen Bereichen der Medizin, dem Bauwesen, der Lebensmitteltechnik, der Elektrotechnik oder auch der Automobilindustrie, als Verpackungs- oder Verbrauchsmaterial, überall kommen Polymere zum Einsatz. Der mit Abstand größte Bedarf an diesen Materialien besteht in der Verpackungsindustrie (knapp 40 % des europäischen Kunststoffbedarfs im Jahr 2018), wobei auch die Bau- und Automobilindustrie große Mengen an verschiedenen Kunststoffen benötigen (Abbildung 1).

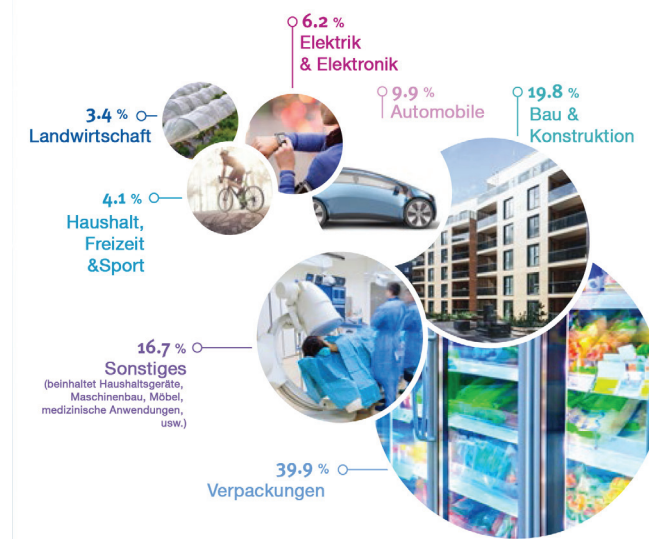


Abbildung 1: Europäischer Kunststoffbedarf im Jahr 2018 aufgeteilt nach Branchen. (aus dem Englischen nach {PlasticsEurope 2019})

Ursprünglich entwickelt als Ersatz für seltene oder nicht nachhaltige Materialien wie Schildplatt (aus den Rückenschilden von Meeresschildkröten), Elfenbein, tierische Knochen oder auch Seide und Naturkautschuk, haben Kunststoffe aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften und vielseitigen Einsetzbarkeit sehr schnell ein breites Interesse für eine Vielzahl an verschiedenen Anwendungsgebieten geweckt. Jahrzehntlang wurden für die Produktion und Weiterentwicklung von Kunststoffen jedoch hauptsächlich fossile, nicht erneuerbare Ressourcen eingesetzt. Die allgemein bekannte Verknappung dieser Rohstoffe in Kombination mit einem immer weiter wachsenden Bedarf an Kunststoffen, und somit auch dem kontinuierlichen Anstieg der weltweiten Kunststoffproduktion, stellt hierbei ein großes Problem dar. Lediglich ein sehr geringer Teil des Kunststoffbedarfs kann bisher mit Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen abgedeckt werden (ca. 2 % im Jahr 2018; Abbildung 2).

Auch die Bioabbaubarkeit von Kunststoffmaterialien spielt in der heutigen Zeit eine sehr große Rolle, da neben der Rohstoffproblematik auch die Umweltverschmutzung durch nicht recycelbaren Plastikmüll eine große globale Problematik darstellt. Vor allem bei Materialien für die Verpackungsindustrie ist dieses Thema von größter Wichtigkeit.

Kunststoffproduktion von 1950 bis 2018

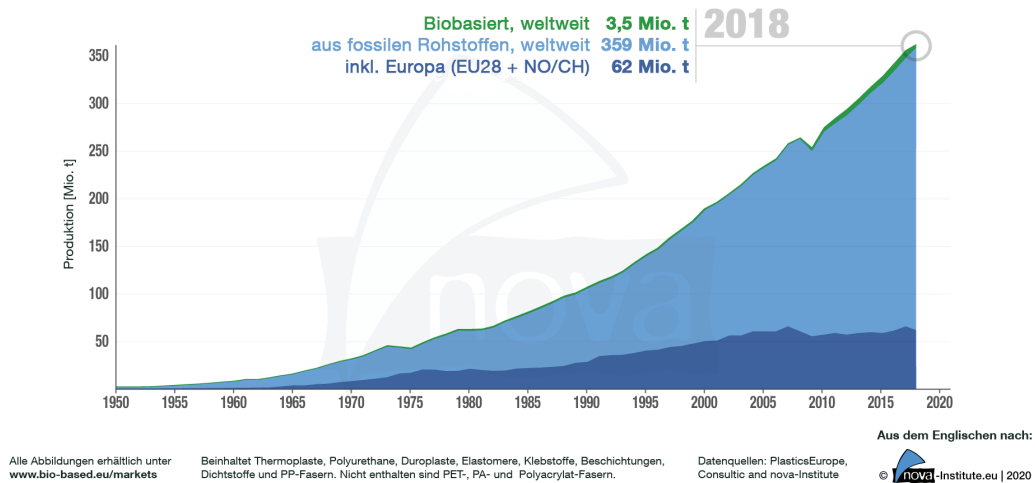


Abbildung 2: Anstieg der weltweiten Jahresproduktion an Kunststoffen vom Jahr 1950 bis 2018 (ohne Poly(Ethylenterephthalat)-, Polyamid- und Polyacrylat-Fasern). (aus dem Englischen nach {nova-Institut 2019})

Daher ist es nicht verwunderlich, dass in der industriellen und akademischen Forschung bereits seit mehreren Jahren ein großes Interesse an der Entwicklung derartiger Materialien entstanden ist. Diese Forschungen umfassen zum einen die Herstellung biobasierter und/oder bioabbaubarer Materialien als Ersatz für Standardkunststoffe wie Polypropylen oder Polyethylen (z. B. durch Polyhydroxyalkanoate oder Poly(Milchsäure); *engl.*: Poly(Lactic Acid), PLA), aber auch die Entwicklung neuartiger biobasierter Polymere für Spezialanwendungen. Derartige Hochleistungspolymere mit zum Beispiel hoher thermischer, chemischer und/oder UV-Stabilität, spezifischer Permeabilität, hoher mechanischer Festigkeit oder Flexibilität sind industriell von großem Interesse. Spezielle Anwendungen wie Photovoltaik-Platten, Membranen zur Abgasreinigung oder CO₂-Abtrennung oder auch medizintechnische Produkte sind nur Beispiele für die Vielzahl an möglichen Anwendungsgebieten derartiger Materialien. {Mülhaupt 2013}{Gandini 2015}{PlasticsEurope 2019}

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Polyamide

Polyamide (PA) sind ein sehr wichtiger Vertreter der thermoplastischen Polymere und werden durch eine Amidgruppe in der Polymerkette charakterisiert. Auch in der Natur sind verschiedene Polyamide zu finden, diese sind z. B. Peptide, Polypeptide und Proteine wie Eiweiß, Wolle oder auch Seide.

Für die Polyamide hat sich mit der Zeit eine eigene Nomenklatur entwickelt, die auf ihren zugrundeliegenden Monomeren basiert. Hierbei beziehen sich die angegebenen Zahlen auf die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Monomereinheit, wobei gegebenenfalls die erste Zahl durch das Diamin und die zweite durch die Dicarbonsäure bestimmt wird. Generell können PA aus zwei homodifunktionellen (AA/BB) Monomeren, oder auch aus einem heterodifunktionellen (AB) Monomer erhalten werden. Somit ergibt sich für ein PA aus ϵ -Caprolactam die Bezeichnung PA 6, während das analoge Polymer aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure als PA 6.6 bezeichnet wird (Abbildung 3). Diese Nomenklatur ist jedoch hauptsächlich auf aliphatische PA anwendbar, für alle anderen kann sie nur eingeschränkt genutzt werden. {Zahn 1976}

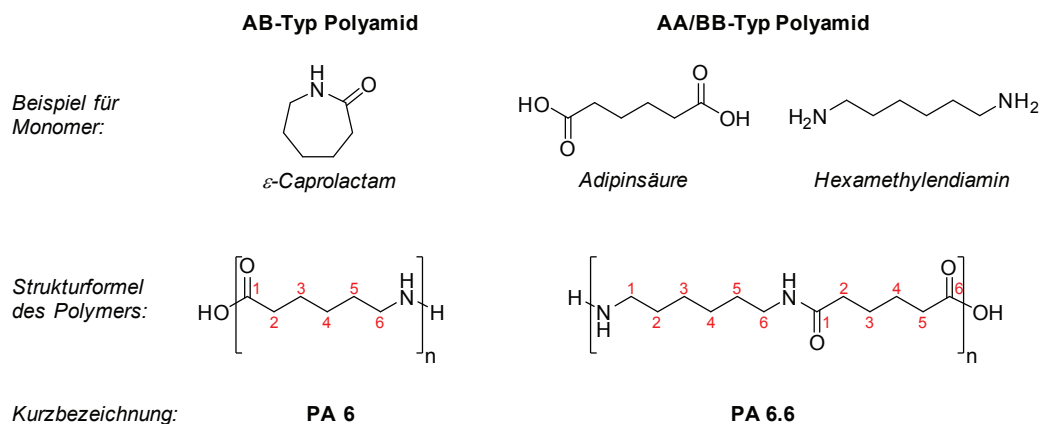


Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung der Nomenklatur für aliphatische Polyamide.

Die Entdeckung der Polyamide begann mit den Arbeiten von *C. Harbordt*, der 1862 bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit 3-Aminobenzoesäure bei 200 °C einen unlöslichen und unschmelzbaren Feststoff erhalten hat. {Harbordt 1862} Dieser erkannte jedoch noch nicht die polymere Struktur des entstandenen Poly(1,3-benzamid)s und die große Bedeutung dieser Materialklasse. Erst viele Jahre später wurde von *S. Gabriel* und *T. Maas* das erste aliphatische Polyamid mittels thermischer Polykondensation von ϵ -Aminocapronsäure erhalten. {Gabriel 1899}{Braun 1907} Es wurde jedoch lediglich die zyklische Struktur des Nebenproduktes erkannt, nicht aber die makromolekulare Struktur der Hauptkomponente. Diese

wurde erst 1930 von *W. Carothers* und *G. Berchet* richtig beschrieben. {Carothers 1930} Im Rahmen intensiver Forschungsarbeiten an verschiedenen Polymerisationsreaktionen wurde von *W. Carothers* auch das erste kommerziell erhältliche Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (PA 6.6) entdeckt, welches 1938 von der Firma DuPont patentiert wurde. {Carothers 1938} Viele weitere Patente zu diesem Thema folgten 1939. {Carothers 1939} Das zweite kommerziell wichtige Polyamid ist das von *P. Schlack* 1941 für die IG Farbenindustrie AG entwickelte und patentierte PA 6 aus ϵ -Caprolactam in Gegenwart von ϵ -Capronsäure. {Schlack 1941}{Schlack 1944}

Diese beiden Polyamide wurden zu Beginn vor allem als faserförmige Materialien in Damenstrümpfen oder als Borstenmaterial für Zahnbürsten eingesetzt und sind im allgemeinen Sprachgebrauch unter den Markennamen Nylon® (PA 6.6) und Perlon® (PA 6) bekannt. {Sastri 2010}{Domininghaus 2012} Aus diesem Grund werden Polyamide aus zwei homodifunktionellen Monomeren (AA/BB-Typ) auch „Nylon-Typ“ genannt, während die Polymere aus einem heterodifunktionellen Monomer (AB-Typ) auch „Perlon-Typ“ genannt werden.

Auch biobasierte Ausgangsstoffe wie die Undecylensäure aus Rizinusöl konnten bereits erfolgreich zur großtechnischen Synthese von Polyamiden eingesetzt werden, z. B. PA 11 aus 11-Aminoundecansäure mit dem Markennamen Rilsan®. {Genas 1951}

Die ersten vollständig aromatischen Polyamide (Polyaramide) wurden 1962 von der Firma DuPont patentiert. Die hieraus erhaltenen Poly(*p*-Phenylenterephthalamid)- und Poly(*m*-Phenylenisophthalamid)-Fasern sind allgemein unter den Markennamen Kevlar® und Nomex® bekannt und zeichnen sich durch ihre hohe mechanische und thermische Stabilität aus. {Kwolek 1962}{Kwolek 1972}{Kwolek 1974}

Aufgrund der interessanten Materialeigenschaften der Polyamide befassten sich seit der Entdeckung von PA 6 und PA 6.6 viele Unternehmen und Forschungsgruppen mit diesem Thema und es wurde bereits eine Vielzahl weiterer aliphatischer und aromatischer Polyamide entwickelt. Das Interesse an dieser Polymerklasse und der Weiterentwicklung dieser Materialien hält noch bis heute an. Im Jahr 2016 umfasste der globale Polyamid-Markt ein Finanzvolumen von 25,14 Mrd. US\$ mit einem erwarteten jährlichen Zuwachs um 4,1 % auf 30,76 Mrd. US\$ im Jahr 2021. {MaM 2017}

2.1.1 Synthese von Polyamiden

Für die Synthese von Polyamiden werden großtechnisch drei verschiedene Polymerisationsmethoden eingesetzt, die thermische Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren, bzw. Aminocarbonsäuren (sowie deren Derivate), die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactamen, sowie die Grenzphasenpolymerisation.

2 Theoretische Grundlagen

Die thermische Polykondensation entspricht der von *W. Carothers* entwickelten Synthesemethode und verläuft nach einem Carbonyladditions-Eliminierungs-Mechanismus ab (Abbildung 4). Analoge Reaktionen können auch für die entsprechenden Carbonsäurederivate wie z. B. Ester oder Säurechloride durchgeführt werden. Um möglichst hohe Polymerisationsgrade zu erreichen, ist die genaue Einhaltung der Stöchiometrie von Amino- zu Carbonylgruppen essenziell. Für die Polymerisation von AB-Systemen ist dies aufgrund der Wahl der Monomere irrelevant, in AA/BB-Systemen kann dies jedoch zu erheblichen Problemen führen. Bereits ein Überschuss von lediglich 1 % an einer Komponente kann zu einer Halbierung des mittleren Molekulargewichtes des resultierenden Polymers führen. Aus diesem Grund werden für derartige Systeme die Diamine und Dicarbonsäuren zunächst in sogenannte AH-Salze überführt, welche aufgereinigt und anschließend thermisch polymerisiert werden können. {Brahm 2009}

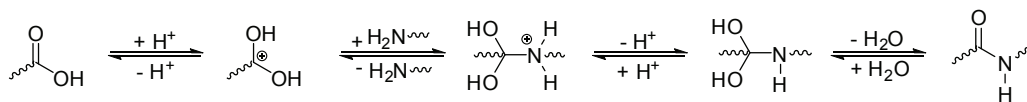


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Carbonyladditions-Eliminierungs-Mechanismus der Polykondensation zu PA.

Alternativ können auch beide Komponenten getrennt in nicht mischbaren Lösungsmitteln unterschiedlicher Dichte gelöst werden, wodurch es an der Phasengrenze zu einer sogenannten Grenzphasenpolymerisation kommt. Dieses von der Firma DuPont patentierte Verfahren ist unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, benötigt jedoch eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten und eine kontinuierliche Abtrennung des Polymers, damit weiteres Produkt gebildet werden kann. Mit dieser Methode können die Probleme der thermischen Polykondensation in der Polymerschmelze umgangen werden, die bei der Herstellung von Polyamiden mit hohen Schmelzpunkten auftreten würden. Dieses Verfahren ist ein beliebter Versuch für Showexperimente, findet jedoch auch technische Anwendung bei der Herstellung von hochtemperaturstabilen PA wie z. B. Kevlar®. {Magat 1955}{Morgan 1959}{Kwolek 1962}{Kwolek 1972}{Kwolek 1974}

Es wurden auch verschiedene weitere Polykondensationsverfahren bei niedrigeren Temperaturen entwickelt. Hierbei können auch verschiedene Lösungsmittel, Katalysatoren (z. B. Peptidknüpfungsreagenzien analog zur Peptidsynthese) und Dicarbonsäurederivate (z. B. Säurechloride oder -ester) eingesetzt werden. {Sekiguchi 1992}

Die Ringöffnungspolymerisation von Lactamen kann analog einer hydrolytischen oder einer anionischen Polymerisation erfolgen. Für die hydrolytische Lactampolymerisation kann zunächst unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen mit Wasser eine teilweise Ringöffnung zur Aminocarbonsäure erreicht werden, welche anschließend die Polyadditionsre-

2 Theoretische Grundlagen

aktion initiiert. Alternativ kann das Lactam auch mit einer Base versetzt werden um eine Lactamatbase zu bilden, welche mit einem Aktivator (z. B. *N*-Acyllactamat) die Kettenreaktion starten kann (Abbildung 5).{Hall 1958}

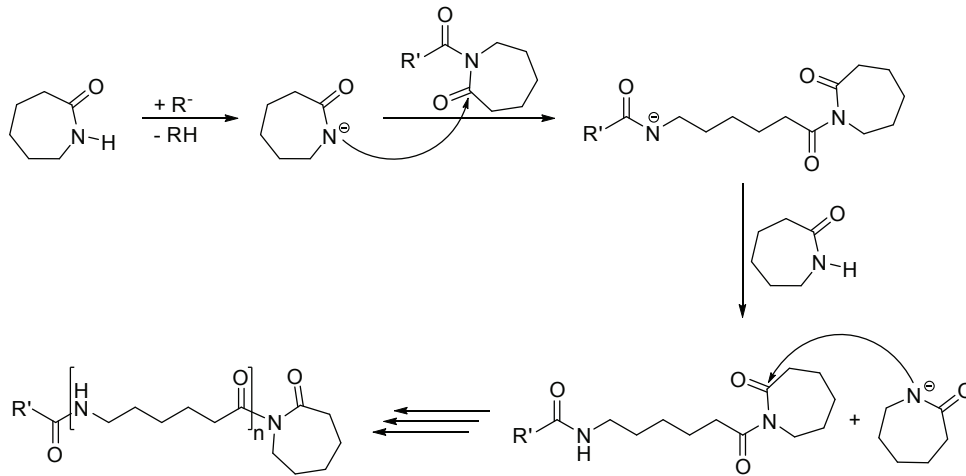


Abbildung 5: Schematische Darstellung der anionisch initiierten ROP am Beispiel von ϵ -Caprolactam.

Der Unterschied dieser verschiedenen Polymerisationsmethoden liegt in der Art der zugrundeliegenden Polyreaktion. Während die Polykondensationsreaktion eine Stufenwachstumsreaktion darstellt, basiert die Ringöffnungspolymerisation auf einer Kettenwachstumsreaktion, dies hat unterschiedlich hohe Molekulargewichte der Polyamide in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz zur Folge. Bei vollständigem Umsatz sollten sich die gebildeten Polymere allerdings nicht weiter unterscheiden.{Sternner 2019}

2.1.2 Biobasierte Polyamide

Wie bereits erwähnt, konnten Polyamide auch mit biobasierten Ausgangsverbindungen bereits erfolgreich erhalten werden (Bio-PA). Neben dem ersten kommerziell erhältlichen Bio-PA Rilsan[®]{Genas 1951} wurden auch schon PA 4, PA 4.4, PA 4.10, PA 6.10, PA 10.10 und PA 12 mit teilweise biobasierten Monomeren hergestellt. Hierbei bieten verschiedene natürliche Rohstoffe wie z. B. Fettsäuren aus Pflanzenölen eine interessante Basis für verschiedene Bio-PA (Abbildung 6). Eine der wichtigsten Quellen stellt das Rizinusöl der *Ricinus communis* dar, welches zu 85 – 90 % aus der C-18-Fettsäure Ricinolsäure besteht.{Ogunniyi 2006}{Mutlu 2010}

Dieses Kapitel soll einen kurzen Einblick in das große Potential der biobasierten Polyamid-synthese geben, erhebt hier aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Eine detaillierte Übersicht über alle teil- und biobasierten Polyamide, sowie deren Ausgangsverbindungen, würde den Umfang dieser Arbeit übersteigen. Aus diesem Grund sollen nur ein paar ausgewählte Beispiele gezeigt werden, welche zum Teil auch als mögliche Ausgangsverbindungen

für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Synthesen Anwendung finden könnten. Für weiterführende Informationen wird auf diverse umfangreiche Arbeiten in der einschlägigen Literatur verwiesen. {Winnacker 2016}{Nakajima 2017}{Radzik 2020}

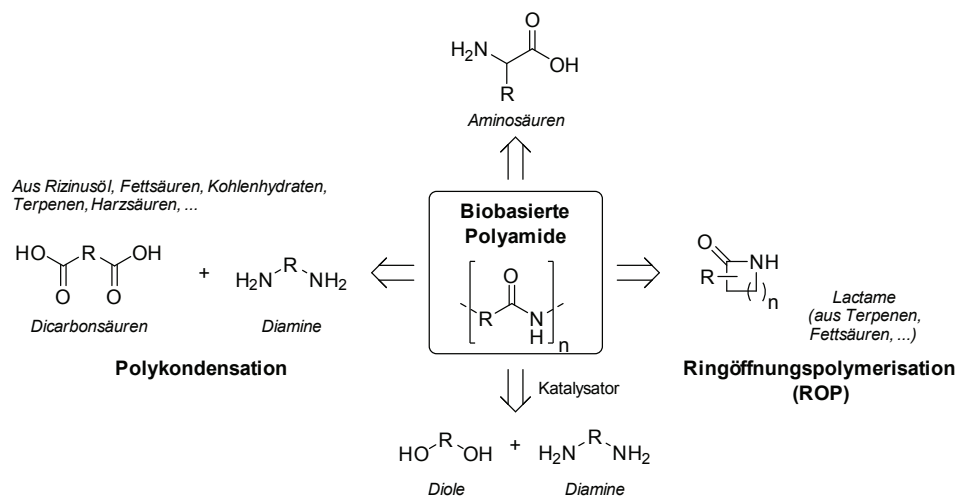


Abbildung 6: Allgemeine Darstellung der Herstellungsmöglichkeiten von Bio-PA. (aus dem Englischen nach {Winnacker 2016})

2.1.2.1 Biobasierte AB-Typ Polyamide

Monomere für Bio-PA vom AB-Typ können aus verschiedenen nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Mittels Umesterung oder Verseifung von Rizinusöl kann z. B. Ricinolsäure erhalten werden, welche wiederum durch thermische Spaltung zur 10-Undecensäure (bzw. deren Ester) und n-Heptanal führt. Nach Bromierung und Behandlung mit Ammoniak kann anschließend aus 10-Undecensäure die 11-Aminoundecensäure erhalten werden, welche als Basis zur Herstellung des biobasierten PA 11 Rilsan® dient. {Genas 1962} {Ogunniyi 2006}

PA 12 kann, neben erdölbasiertem Laurinlactam, auch aus der biobasierten ω -Aminolaurinsäure hergestellt werden. Diese kann über biotechnologische Prozesse aus Palmöl erhalten werden. {Schaffer 2014}{Schaffer 2017} Für die Synthese des biobasierten und auch bioabbaubaren PA 4 kann γ -Aminobuttersäure, bzw. ihr Lactam (2-Pyrrolidon) eingesetzt werden. Die Herstellung von γ -Aminobuttersäure erfolgt in einer enzymatischen Decarboxylierung von Glutamat mit *Glutamat-Decarboxylase*. {Saskiawan 2008}

Natürlich können auch Aminosäuren eingesetzt werden, um Polyamide, bzw. in diesem Fall Peptide, zu erhalten. Hierbei können neben natürlichen Aminosäuren auch andere α,ω -Aminocarbonsäuren eingesetzt werden, welche neben α -Peptiden auch die Synthese von β -, γ -, δ - Peptiden usw. mit unterschiedlichen Sekundärstrukturen ermöglichen. {Goodman 2007} Natürliche Aminosäuren können, neben ihrer Synthese aus petrochemischen

2 Theoretische Grundlagen

Edukten, auch mittels extraktiver, fermentativer oder biotechnologischer Methoden aus natürlichen Rohstoffen erhalten werden. Für die extraktive Darstellung von Aminosäuren aus Proteinen müssen diese zunächst mit Säuren, Basen oder enzymatisch hydrolysiert werden. Nach Neutralisation des Hydrolysats können die verschiedenen Aminosäuren über mehrere Stufen durch gezieltes Fällern, Extraktion bzw. mittels chromatographischer Methoden erhalten werden.

Enzymatische Methoden zur Herstellung von Aminosäuren haben hingegen den Vorteil, dass hier gezielt bestimmte Enantiomere einer Aminosäure hergestellt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die durch *L-Aspartase* katalysierte Synthese von *L-Asparaginsäure* aus Fumarsäure und Ammoniak.

Die enantioselektive fermentative Herstellung von *L-Aminosäuren* erfolgt in mehreren Stufen, die zunächst zur Anreicherung des Mikroorganismus dienen. In einem Produktionsfermenter wird dieser dann einer Nährlösung aus dem entsprechenden Edukt, sowie verschiedenen Mineralstoffen und Vitaminen zugesetzt. Nach der so genannten Kultivierung unter Sauerstoff und bei moderaten Temperaturen kann die Kulturbrühe aufgearbeitet und das gewünschte Produkt isoliert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Glucose in Brenztraubensäure, welche zu α -Oxoglutarinsäure metabolisiert und mittels reduktiver Aminierung letztendlich zu *L-Glutaminsäure* umgesetzt wird. {Hoppe 1984}

Aktuell werden Aminosäuren jedoch hauptsächlich mittels fermentativer Methoden aus zucker- oder stärkebasierten Rohstoffen hergestellt. {D'Este 2018} Es gibt jedoch auch viele neuere Arbeiten, die sich mit dem Thema der biobasierten Herstellung von Aminosäuren beschäftigen (Abbildung 7). {Lee 2017}{Deng 2018}{Fukushima 2019}{Yan 2019}

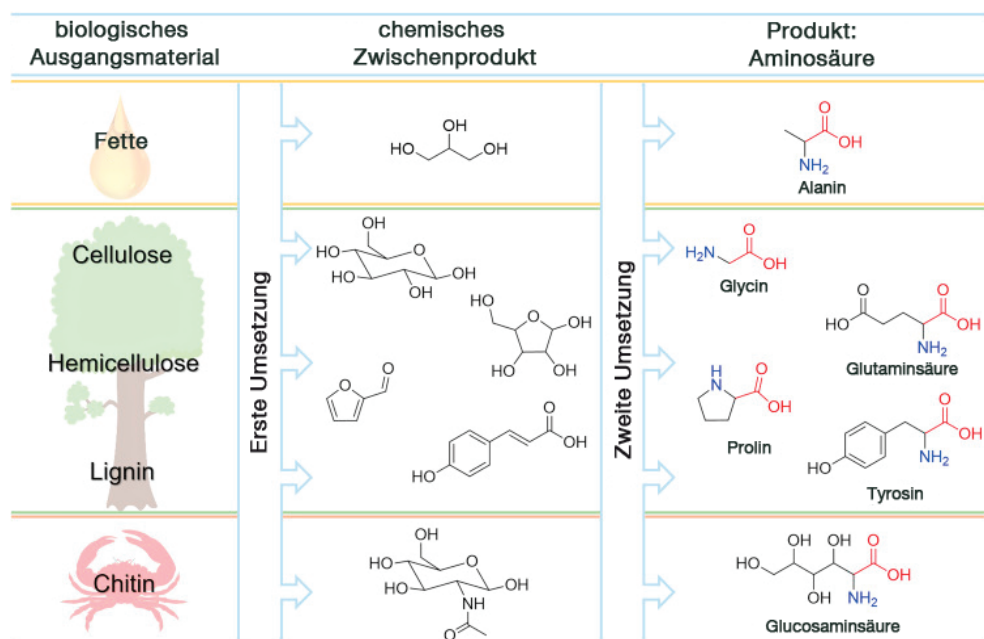


Abbildung 7: Beispiele möglicher Rohstoffquellen für die biobasierte Synthese von Aminosäuren. (aus dem Englischen nach {Yan 2019})

2.1.2.2 Biobasierte Monomere für AA/BB-Typ Polyamide

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit von Ricinolsäure ist die Synthese von Sebacinsäure. Hierfür wird Ricinolsäure basisch (mit Natron- oder Kalilauge) in Sebacinsäure und 2-Octanol als Nebenprodukt gespalten. Auf diese Weise können teil- bzw. biobasierte PA X.10 mit verschiedenen Diaminen realisiert werden, z. B. Vestamid® Terra der Evonik Industries AG. {Wang 1994}{Evonik 2020} Ausgehend von Sebacinsäure kann durch Behandlung mit Ammoniak auch ein biobasiertes Diamin, das Decamethyldiamin, erhalten werden, wodurch teil- oder vollständig biobasierte PA 10.X ermöglicht werden. {Wang 1994}

Weitere Dicarbonsäuren können durch oxidative Spaltung der Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren erhalten werden. Dies erfolgt zunächst über eine hochselektive Ozonolyse der Fettsäuren zu Ozoniden, welche oxidativ zu Mono- und Dicarbonsäuren gespalten werden können. Mittels reduktiver Spaltung der Ozonide würden sich Mono- und Dialdehyde ausbilden. {Criegee 1975} Mit dieser Methode können Azelainsäure (und Pelargonsäure; PA X.9) aus Ölsäure {Goebel 1957}, Brassylsäure (und Pelargonsäure; PA X.13) aus Erucasäure (Krambeöl) {Greene 1967}, sowie Adipinsäure (und Laurinsäure; PA X.6) aus Petroselinäure (Korianderöl) {Princen 1984} hergestellt werden.

Für Bio-PA X.6 kann Adipinsäure auch an Stelle der Synthese aus Benzol, durch Fermentation von Glucose mit modifizierten *Escherichia coli*-Bakterien erhalten werden. Hierbei wird *cis,cis*-Muconsäure als Intermediat erhalten, welche durch platinkatalysierte Hydrierung zu Adipinsäure umgesetzt wird. {Niu 2002} Ähnliche Syntheserouten wurden auch schon zur Darstellung von Bernsteinsäure (PA X.4) eingesetzt. {Bechthold 2008}

Ein weiteres mögliches biobasiertes Diamin stellt das 1,4-Diaminobutan dar, das fermentativ aus Biomasse, mit Ornithin als Zwischenstufe, mit anschließender enzymatischer Decarboxylierung erhalten werden kann. {Scott 2007}{Köst 2011}

Neben Fettsäuren und Zuckern können auch andere Biomoleküle wie z. B. *R*-(+)- und *S*-(-)-Limonen in biobasierte Diamine und Dicarbonsäuren überführt und zu Polyamiden umgesetzt werden (Abbildung 8). {Firdaus 2013}

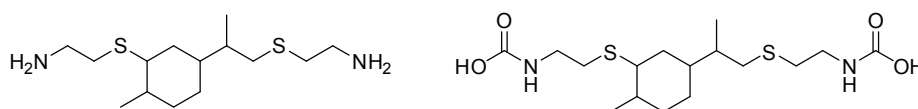


Abbildung 8: Darstellung der von Meier at al. synthetisierten Limonen-Derivate. {Firdaus 2013}

Biobasierte Polyamide können zusätzlich auch aus Furandicarbonsäure und deren Derivaten hergestellt werden. Diese Verbindung wurde sogar vom *US Department of Energy* als eine der zwölf biogenen Verbindungen mit dem größten Potential eingestuft und wurde bereits häufig als Ausgangsverbindung für die Herstellung von biobasierten Thermoplasten diskutiert. Ihre Herstellung aus 5-Hydroxymethylfurfural wurde bereits mittels verschiede-

2 Theoretische Grundlagen

ner chemischer und enzymatischer Methoden beschrieben. {Werpy 2004} {Türk 2014} Die ersten Polyamide mit Furandicarbonsäuren und Hexamethyldiamin wurden bereits 1961 beschrieben, in der Zwischenzeit immer weiter erforscht und sind bis heute ein sehr interessantes Forschungsgebiet geblieben. {Hopff 1961} {Mitiakoudis 1991} {Winnacker 2016}

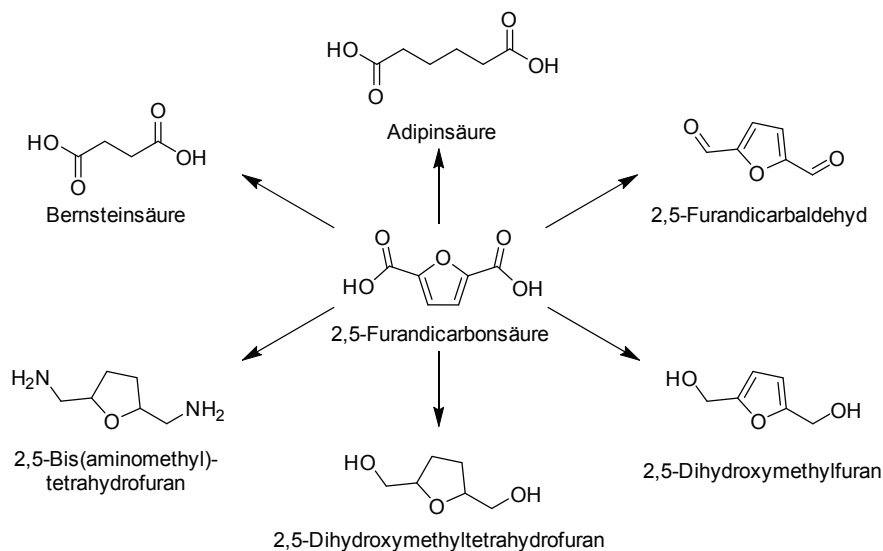


Abbildung 9: Furandicarbonsäure und Beispiele für mögliche Derivate. (in Anlehnung an {Türk 2014})

2.1.3 Eigenschaften von Polyamiden

Die meisten aliphatischen PA sind semikristalline Thermoplaste (z. B. PA 6, PA 6.6, PA 12, PA 6.10, Kevlar®). Das bedeutet, dass diese aufgrund ihrer Struktur nicht vollständig kristallisieren und sich neben kristallinen Domänen auch amorphe Bereiche im Material bilden. Aus dem Verhältnis zwischen kristallinen und amorphen Bereichen ergibt sich der Kristallinitätsgrad (X_c) eines Polymers. Eine Folge daraus ist das Auftreten von sowohl einem Schmelzpunkt (Schmelztemperatur T_m), als auch einem Glasübergangspunkt (Glasübergangstemperatur T_g), bei dem das Material von einem festen in einen fließfähigen Zustand übergeht. Somit liegt oberhalb der T_m eine flüssige Polymerschmelze vor. Zwischen T_m und T_g weist das Material sowohl Beweglichkeit durch die amorphe Phase, als auch Festigkeit durch die kristallinen Domänen auf. Unterhalb der T_g erstarrt der Werkstoff. Ein weiterer Effekt dieser Separation in kristalline und amorphe Domänen ist, dass diese Materialien durchscheinend (transluzent) sind. Diese Eigenschaft entsteht dadurch, dass die kristallinen Domänen als Streuzentren wirken, da sie mit einigen Mikrometern die Wellenlänge des sichtbaren Lichts übertreffen. {Simon 2019} Aufgrund ihrer Struktur sind Polyamide hierbei meistens klar, während aliphatische PA vorwiegend opak sind.

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polyamide werden weitgehend

2 Theoretische Grundlagen

durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dominiert, die zwischen den Wasserstoffatomen der Aminogruppe und dem Sauerstoff der Carboxylgruppe entstehen (Abbildung 10). Bei aliphatischen linearen Polyamiden sind diese meist stärker ausgeprägt als bei aromatischen PA oder PA mit langkettigen Verzweigungen. Somit entsteht eine physikalische Vernetzung der Polymerketten (kristalline Domänen), welche sehr gute mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Steifigkeit und Härte), zusammen mit Wärmeformbeständigkeit aber auch thermischer Verarbeitbarkeit bei hohen Temperaturen hervorruft (Tabelle 1). Weitere charakteristische Eigenschaften der Polyamide sind gute Chemikalienbeständigkeit (vor allem gegenüber Lösungsmitteln, Fetten und Ölen), gutes elektrisches Isoliervermögen, hoher mechanischer Verschleißwiderstand und hohes Dämpfungsvermögen. Außerdem werden sie als gesundheitlich unbedenklich angesehen. {Domininghaus 2012}

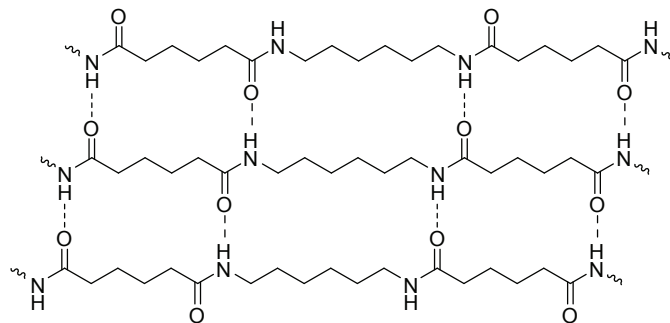


Abbildung 10: Schematische Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von Polyamiden am Beispiel von PA 6.6.

Die Dichte der meisten aliphatischen Polyamide liegt im Bereich zwischen $1,0 \text{ g/cm}^3$ und $1,2 \text{ g/cm}^3$, während aromatische PA wie Nomex® und Kevlar® mit $1,38 \text{ g/cm}^3$ bzw. $1,44 \text{ g/cm}^3$ {duPont 2020} etwas höhere Dichten besitzen. {Mark 1999}

Betrachtet man die mechanischen Eigenschaften verschiedener PA, so ist ein klarer Einfluss der Struktur und somit der eingesetzten Ausgangsverbindungen zu erkennen. Während PA 6 auch in der Kälte sehr zäh ist, wird bei PA 6.6 eine hohe Härte, Steifigkeit, Abriebfestigkeit und Formbeständigkeit beobachtet. Polyamide mit langen Alkylketten wie PA 11 und PA 12 weisen ein besseres Schlagverhalten als PA 6 und PA 6.X auf, da sie etwas weniger hart und spröde sind. Das beste Schlagverhalten wird PA 11 zugeschrieben, wobei PA 12 am beständigsten gegen Spannungskorrosion ist. {Domininghaus 2012}

2 Theoretische Grundlagen

Tabelle 1: Zusammenfassung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Polyamiden an einigen ausgewählten Beispielen.{Mark 1999}{Domininghaus 2012}{Simon 2019}{duPont 2020}

	T_g [°C]	T_m [°C]	Wasser- aufnahme [%]	X_c [%]	Zugfestig- keit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	E-Modul [MPa]
PA 6	47 – 57	220	9,5	50	79	70	2.829
PA 11	42	184 – 188	3,0	–	58	360	1.269
PA 12	45 – 55	175 – 180	1,5	0,3 – 0,4	60	> 200	1.200
PA 6.6	47 – 57	269	8,5	40 – 60	82,7 – 90,3	30 – 60	2.827 – 2.964
PA 6.10	40 – 70	212 – 230	3,3 ± 0,3	25 – 45	49 – 59	70 – 100	2.000
Kevlar®	425	427 – 482 Zersetzung	3,5 – 7	0,22 – 0,45	3.600	2,4 – 3,6	161.000
Nomex®	273	435	6,5 – 9,3	–	–	20 – 30	–

Polyamide zeigen eine relativ hohe Wasseraufnahme, welche jedoch ebenfalls von ihrer Struktur abhängt und durch das Verhältnis zwischen Methylen- und Amideinheiten beeinflusst wird. Aus diesem Grund nimmt z. B. PA 6.6 etwas weniger Wasser auf als PA 6 und durch die langen Alkylketten bei PA 11 und PA 12 ist dieser Effekt dort noch deutlicher zu erkennen (Tabelle 1).{Mark 1999}

Eine analoge Abhängigkeit wurde von *P. Dreyfuss* auch für die Schmelzpunkte von linearen Polyamiden beschrieben. Durch einen Vergleich von PA mit unterschiedlich langen Alkylketten zwischen den Amidfunktionen (PA 1.5 bis PA 12.12) konnte gezeigt werden, dass die Polyamide mit der größten Amid-Dichte auch die höchsten Schmelztemperaturen (> 260 °C) aufweisen.{Dreyfuss 1973} Es hat jedoch nicht nur die Länge der Alkylketten einen Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen und somit die Schmelztemperatur, sondern auch, ob eine gerade oder ungerade Anzahl an Methylengruppen vorliegt. Eine gerade Anzahl hat zur Folge, dass sich die Amino- und Carbonylgruppen zweier Polymerketten jeweils gegenüber liegen und somit sehr kurze Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.{Domininghaus 2012} In einer neueren Veröffentlichung von *Loos et al.* wurden die Schmelztemperaturen verschiedener bio- und erdölbasierter aliphatischen PA verglichen. Auch hier konnte der Einfluss der Länge der Alkylketten klar erkannt werden, wobei für PA 4.6 mit 295 °C eine noch deutlich höhere Schmelztemperatur beobachtet wurde.{Nakajima 2017}

Zur Verbesserung ihrer Eigenschaften können Polyamide auch mit Zusatzstoffen wie Verstärkungsstoffen (z. B. Glasfasern; Zugfestigkeit, Härte, Kriechstromfestigkeit, ...), Funktionsstoffen (z. B. 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol; Oxidations- und Farbstabilität) oder Füllstoffen

2 Theoretische Grundlagen

(z. B. Siliziumdioxid; Reißfestigkeit, Extrudierbarkeit, glattere Oberfläche) verstärkt werden. {Domininghaus 2012}

Auch der Einbau von aromatischen Funktionen in die Wiederholungseinheit von PA kann bereits ab einem Anteil von 25 % zu einer noch weiteren Verbesserung der thermischen Stabilität des PA führen. Allerdings hat das Substitutionsmuster hierbei einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften. Während eine *para*-substituierte Phenylgruppe zu einem semikristallinen, hochschmelzenden Werkstoff führt, werden durch verwinkelte oder verzweigte Einheiten meist amorphe Materialien erhalten. Eine Ausnahme hiervon bildet das Poly(*m*-Phenylenisophthalamid) Nomex[®], welches aufgrund der Verknüpfung von zwei *meta*-substituierten Phenylringen eine lineare Struktur und auch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann (Abbildung 11). Das hierbei erhaltene Material zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Festigkeit, sowie Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit aus. Es wird in seinen Eigenschaften nur noch durch das Poly(*p*-Phenylenterephthalamid) Kevlar[®] übertroffen, dass durch seine durchgehende *para*-Verknüpfung eine stäbchenförmige Struktur der Polymerketten aufweist und „Knäuelbildung“ wie in anderen Makromolekülen verhindert (Abbildung 11). Diese stäbchenförmigen Polymerketten richten sich zum Teil parallel zueinander aus, wodurch ein flüssigkristalliner Zustand erreicht wird. Dieses Verhalten erklärt auch die außerordentlich hohe mechanische und Temperaturstabilität dieses Materials (Tabelle 1), aber auch ihre sehr schlechte Löslichkeit und damit schwierigere Verarbeitbarkeit. {du Pont 2020}

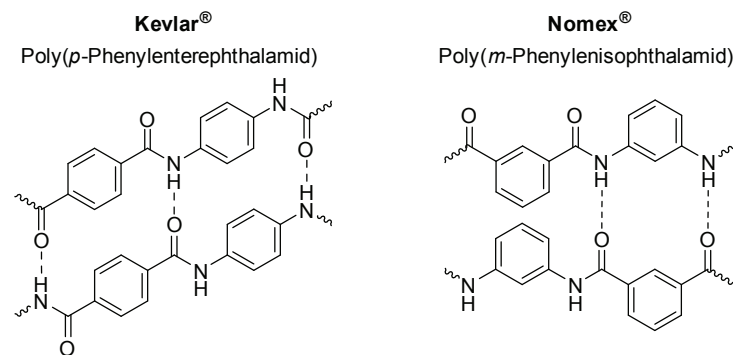


Abbildung 11: Struktureinheiten und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von Kevlar[®] und Nomex[®].

Betrachtet man die potentielle Bioabbaubarkeit von Polyamiden aufgrund ihrer peptidähnlichen Struktur, so wird man leider enttäuscht. Die meisten Polyamide werden in der Natur nicht besonders gut abgebaut. Es wurde bereits von speziellen Mikroorganismen berichtet, welche PA 6.6 oder PA 6-Oligomere abbauen können, doch für hochmolekulares PA 6 wurden bisher noch keine Möglichkeiten gefunden. {Kanagawa 1989}{Kinoshita 1975}{Deguchi 1998} Das einzige bekannte unter Normalbedingungen abbaubare aliphatische Polyamid ist PA 4. Hierfür wurde bereits eine gute Abbaubarkeit im Boden und in aktiviertem

Klärschlamm nachgewiesen.{Hashimoto 1994}{Kawasaki 2005}

Es wurde bereits in einigen Arbeiten versucht, diese fehlende Eigenschaft der meisten Polyamide durch Einbringung von α -Aminosäuren zu verbessern. Auf diese Weise konnte jedoch neben verbesserter biologischer und chemischer Abbaubarkeit, auch eine Abnahme der Kristallinität und bessere Löslichkeit der Polyamide erhalten werden.{Arvanitoyannis 1995}{Okamura 2002}

2.1.4 Anwendungsgebiete für Polyamide

Die bekanntesten Anwendungsgebiete von Polyamiden sind die von PA 6.6, PA 6, Poly(*p*-Phenylenterephthalamid) und Poly(*m*-Phenylenisophthalamid). Mit ihren Markennamen Nylon[®], Perlon[®], Kevlar[®] und Nomex[®] verbindet man sofort Damenstrümpfe, kugelsichere Westen und Flammenschutzanzüge. Polyamide ermöglichen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften jedoch noch eine Vielzahl weiterer Anwendungen. Im Zweiten Weltkrieg wurden PA 6.6-Fasern z. B. auch in Fallschirmen, Nähgarn, Seilen und Reifencord eingesetzt. Diese Anwendungen sind zum Teil auch heute noch aktuell.

Des Weiteren werden PA 6 und PA 6.6 noch in weiteren Produkten der Textilindustrie eingesetzt, wenn die Eigenschaften von Naturseide erwünscht sind, die Produktionskosten jedoch niedriger sein sollen. In der früheren Sowjetunion wurden auch PA 7 und PA 9 als Spinnfaserrohstoffe eingesetzt. Der Textilbereich stellt jedoch nicht mehr das größte Anwendungsfeld für Polyamide dar, sondern die Automobil- und Elektroindustrie (Abbildung 12). In der Automobilindustrie ist vor allem das Thema Leichtbau sehr wichtig, aus diesem Grund wurden bereits sowohl Konstruktions- und Dekorelemente (z. B. Fensterkurbeln) im Fahrzeuginnenraum, als auch Elektronikbauteile, Bestandteile des Motorraums (z. B. Bauteile der Ladeluftstrecke; Ultramid[®]) und Karosserieteile (z. B. Träger für den Kühlergrill; PA 6.6 mit Kohlenstofffasern verstärkt) für Serienfahrzeuge aus PA hergestellt.

Aber auch viele weitere Gegenstände des täglichen Lebens werden zum Teil aus Polyamiden hergestellt. Ein paar Beispiele hierfür sind Käämme, Puppenhaar, Teppiche, Angelschnüre, Folien (auch aromadicht), Verpackungsbänder, Kabelummantelungen, Dichtungen, Schläuche oder auch Zahnräder. Die guten Eigenschaften der Polyamide werden auch in der Medizintechnik ausgenutzt, hier sind Beispiele wie Membranen für Hämodialyse{Klinkmann 1995} oder Gefäß- und Dilatationskatheter{Pruitt 2009} zu nennen. Auch ein Einsatz in pharmazeutischen Mitteln wäre denkbar. Von *Dervan et al.* wurden auch bereits einige Polyamide beschrieben, die an Desoxyribonukleinsäuren (DNA; *engl.* deoxyribonucleic acid) binden können und somit ein großes Potenzial zur Behandlung von Krankheiten wie Krebs aufweisen.{Mapp 2000}{Ansari 2001}{Fechter 2003}{Poulin-Kerstien 2003}{Schmitz 2004}

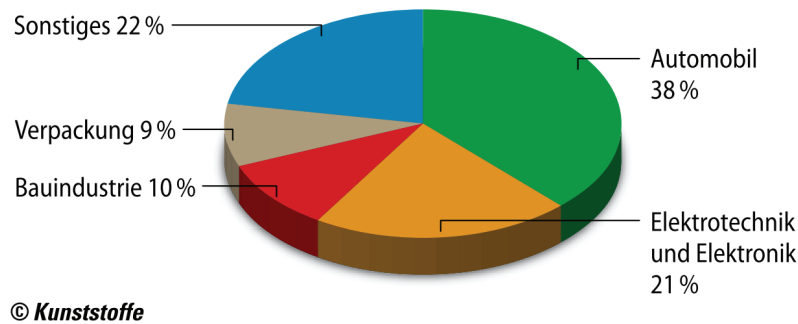


Abbildung 12: Aufteilung des europäischen Polyamid-Bedarfs im Jahr 2014. {Scheibitz 2016}

Die Anwendungsgebiete von Polyaramiden sind vor allem Spezialanwendungen, welche herausragende mechanische und thermische Stabilität mit geringem Materialgewicht fordern. Aus diesem Grund werden vor allem Kevlar® und Nomex® im Bereich spezieller persönlicher Schutzausrüstung wie feuerfester Kleidung (Ersatz von Asbest), kugelsicheren Westen, für Schutzhelme und Schnittschutzhandschuhe, aber auch für Panzerungen, Bremscheiben, Reifencord, zur Isolierung von Transformatoren und Elektromotoren, sowie in der Welt- raum- und Flugzeugtechnik eingesetzt. {O dian 2004} {Domininghaus 2012} {Scheibitz 2016} {Simon 2019}

Eine weitere Spezialanwendung von Polyamiden ist das von der Evonik Industries AG und der EOS GmbH patentierte Verfahren zum 3D-Druck von PA 12 mittels selektivem Lasersintern. {Scholten 1999}

Für biobasierte Polyamide, z. B. auf Basis von Sojabohnenöl und Aminosäuren, wurden auch bereits spezielle Anwendungsmöglichkeiten als Heißschmelzkleber, Beschichtungsmaterialien oder Tonermaterial für Kopierer beschrieben. {Fan 1998} {Deng 1999} {Fan 1999} Rizinusölbasierte PA wurden auch schon mit 10 – 20 Gewichtsprozent (Gew%) Flachs-, Kohlenstoff-, Glas- oder Cellulosefasern als kurzfaserverstärkte Biokomposite eingesetzt. {Kuciel 2012} {Feldmann 2014}

2.2 Polysiloxane

Obwohl die ersten siliziumorganischen Verbindungen bereits Ende des 19. Jahrhunderts von A. Polis entdeckt wurden {Polis 1885} {Polis 1886}, werden in diesem Zusammenhang meist jedoch die intensiven Untersuchungen von Kipping *et al.* genannt. Die Gruppe um F. Kipping beschäftigte sich über Jahrzehnte mit der Synthese derartiger Verbindungen und sie veröffentlichten in dieser Zeit eine Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen zu diesem Thema. {Kipping 1899} {Kipping 1944} Hierbei wurden neben der Synthese von Alkyl- und Arylsilanen über Grignard-Reaktionen auch die ersten Siloxan-Oligo- und -Polymere

beschrieben.{Kipping 1901}{Kipping 1904} In dieser Zeit wurde auch der Begriff „silicone“ (deutsch: Silikon) als Abkürzung für den von *F. Kipping* vorgeschlagenen Namen „silico-ketone“ {Kipping 1905} geprägt, da dieser aufgrund der erhaltenen Summenformel der von ihm synthetisierten Oligosiloxane eine Struktur ähnlich zu Ketonen angenommen hat. Zu diesem Zeitpunkt wurde jedoch noch davon ausgegangen, dass derartige Verbindungen von keinem großen Interesse für die organische Chemie sein werden.{Kipping 1904}

Dies änderte sich erst mit der Entdeckung von *Hyde et al.*, dass Glasfaserbänder, welche mit Silikonharz imprägniert wurden, sehr gute Eigenschaften als Elektroisolatoren aufweisen. Auf diese Weise wurde das erste siliziumbasierte Isolationsmaterial durch die Owens Corning Fiberglass Corp. (USA, heute: Dow Corning) entwickelt.{Hyde 1938}

Der Grundstein für die großtechnische Produktion von Silikonen wurde von *R. Müller*{Müller 1942} und *E. Rochow*{Rochow 1941} gelegt, als diese unabhängig voneinander die Direktsynthese von Methylchlorsilanen entwickelten. Durch stetige Forschung und Weiterentwicklung an diesen Polymeren und deren Anwendungsgebieten hat sich ein beachtlicher Weltmarkt mit einem Finanzvolumen von ca. 20,4 Mrd. US\$ (2019) entwickelt, welcher laut Vorhersagen noch weiter steigen soll (prognostizierte jährliche Wachstumsrate von 7,0 % auf 28,6 Mrd. US\$ bis 2024). Marktführer für die Herstellung von Silikonen sind heutzutage Firmen wie Wacker Chemie AG (Deutschland), Evonik Industries AG (Deutschland), Dow Chemical Company (USA), Gelest Inc. (USA), Innospec Inc. (USA), Momentive Performance Materials Inc. (USA), Elkem ASA (Norwegen), Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (Japan) und KCC Corporation (Südkorea).{MaM 2019}

2.2.1 Synthese von Polysiloxanen

Lineare Polysiloxane, oder chemisch exakt Polyorganosiloxane, werden großtechnisch meist durch Hydrolyse von Organylchlorsilanen hergestellt. Die *Müller-Rochow*-Synthese stellt noch immer das wichtigste Verfahren zur Herstellung der hierfür benötigten Edukte dar. Hierbei wird ein Gemisch aus Methylchlorsilanen in einer kupferkatalysierten Direktsynthese aus elementarem Silizium und Chlormethan in einem kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtreaktor erhalten (Abbildung 13). Wobei die Selektivität dieses Prozesses durch eine homogene Verteilung des Silizium/Chlormethan-Gemisches, gleichmäßige Temperaturführung, sowie die Selektivität und Aktivität des Katalysators gezielt gesteuert werden kann. Auch der Einsatz anderer Katalysatoren wie Kupfersalze{Ward 1986} oder verschiedene Metalle{Gasper-Galvin 1991} wurde bereits zur Verbesserung der Selektivität und Reaktivität beschrieben. Eine vollständige Selektivität zur Gewinnung von ausschließlich einem Methylchlorsilan-Derivat konnte bisher jedoch noch nicht erreicht werden, weswegen eine Fraktionierung in jedem Fall notwendig ist. Dies ist jedoch mit einem sehr hohen destillati-

2 Theoretische Grundlagen

ven Aufwand verbunden, da die Siedepunkte der verschiedenen Silane sehr nahe aneinander liegen und diese zusätzlich eine sehr hohe Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen. Das wichtigste Edukt für die Silikon-Herstellung ist das farblose, flüssige Dimethyldichlorsilan, aus dem verschiedene Silikonöle,- emulsionen und -kautschuke gewonnen werden. Für die Synthese von Silikon-Harzen wird zusätzlich auch Methyltrichlorsilan eingesetzt. Außerdem kann durch die Zugabe von Trimethylchlorsilan ein gezielter Kettenabbruch erreicht werden. {Domininghaus 2012}

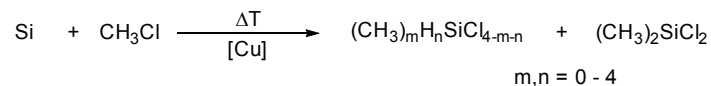


Abbildung 13: Vereinfachte Reaktionsgleichung der Müller-Rochow-Synthese von Methylchlorsilanen.

Die so erhaltenen Chlorsilane sind, wie bereits erwähnt, sehr hydrolyseempfindlich und reagieren stark exotherm mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Silandiolen (oder Addukten davon) mit endständigen labilen Hydroxylgruppen, welche die Vorstufen zur eigentlichen Synthese der Polyorganosiloxane darstellen. Diese können anschließend mittels thermisch induzierter Polykondensation unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Silikonen umgesetzt werden (Abbildung 14). Großtechnisch werden meist zusätzlich geringe Mengen eines sauren Katalysators (z. B. Polychlorphosphazen) eingesetzt, um die Reaktion zu beschleunigen. Am Ende des Syntheseprozesses muss dieser jedoch wieder neutralisiert und abgetrennt werden, da er sonst einen negativen Einfluss auf die Stabilität des Produktes ausübt. Für den Erhalt möglichst hoher Polymerisationsgrade muss zusätzlich kontinuierlich das ebenfalls gebildete Wasser abgetrennt werden, dies erfolgt in den meisten Fällen durch Anlegen eines Vakuums.

Neben linearen Polysiloxanen können jedoch auch zyklische Siloxanologomere gebildet werden (Abbildung 14). Das Verhältnis dieser beiden Produkte zueinander kann über den Wassergehalt und die Säurekonzentration beeinflusst werden. Hierbei führt ein Wasserunterschuss während der anfänglichen Hydrolyse zur bevorzugten Bildung linearer Produkte. Ein Überschuss an Säure, sowie lange Verweilzeiten, können hingegen zur Bildung von bis zu 70 % zyklischer Produkte führen, wobei meist das Tetramer entsteht. {Moretto 2001}

Analoge Hydrolysereaktionen erfolgen auch mit Alkoxy- und Acetoxysilanen, welche jedoch langsamer und unter Bildung von weniger aggressiven Kondensationsprodukten erfolgen. Diese werden z. B. bei der Synthese von Silikonelastomeren eingesetzt. {Spivack 1997}

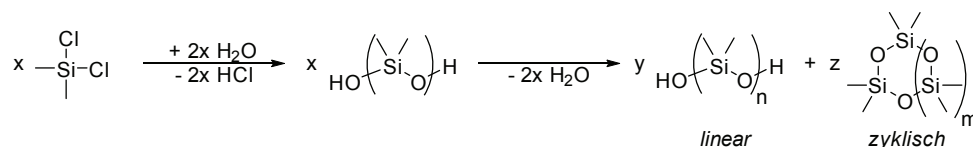


Abbildung 14: Vereinfachtes Syntheschema der großtechnischen Herstellung von Silikonen.

2 Theoretische Grundlagen

Eine weitere industriell eingesetzte Synthesemethode zur Herstellung linearer Silikone ist das von der Wacker Chemie AG entwickelte Methanolyse-Verfahren. Hierbei wird Dimethyldichlorsilan zunächst mit Methanol an Stelle von Wasser umgesetzt und bildet dabei Chlorwasserstoff und Dimethoxysilan. Die C-O-Bindung neben dem Siliziumatom des Methoxysilans ist jedoch sehr labil und wird von dem entstandenen Chlorwasserstoff angegriffen. Dadurch wird ebenfalls ein Silandiol gebildet, jedoch mit Methylchlorid als Nebenprodukt. Mittels anschließender Polykondensation, analog dem zuvor beschriebenen Verfahren, können auch hier lineare und zyklische Silikone erhalten werden (Abbildung 15). Dieses Verfahren bietet jedoch den Vorteil, dass das gebildete Methylchlorid direkt in den *Müller-Rochow*-Syntheszyklus zurückgeführt werden kann und der erste Schritt der Bildung dieses Stoffes aus Methanol und Chlorwasserstoff umgangen wird. {Nitzsche 1974}{Spork 1977}

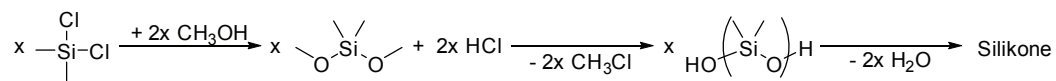


Abbildung 15: Vereinfachtes Syntheschema des Methanolyse-Verfahrens der Wacker Chemie AG.

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Verfahren, die einen Kettenaufbau mittels Stufenwachstumspolymerisation beinhalten, können Polysiloxane auch mittels Ringöffnungspolymerisation (ROP), einer Kettenwachstumspolymerisation, erhalten werden. Diese kann sowohl anionisch (z. B. mit Kaliumhydroxid), als auch kationisch (mit Lewis- und Brønstedt-Säuren wie z. B. Aluminiumchlorid, Zinnchlorid, Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure) katalysiert werden. Der erste Schritt der ROP beinhaltet zunächst die kinetisch kontrollierte Bildung eines linearen Polysiloxans, welches anschließend unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen ein Produktgemisch aus linearen und zyklischen Silikonen bildet. Die am häufigsten eingesetzten zyklischen Siloxan-Edukte sind das Trimer Hexamethylzyklotrisiloxan und das Tetramer Oktamethylzyklotetrasiloxan, deren zyklische Struktur z. B. durch Katalyse mit Kaliumhydroxid geöffnet wird, wodurch sich ein Kaliumsiloxanolat bildet. Dieses kann anschließend in einer klassischen ROP mit weiteren Eduktmolekülen reagieren, um so ein langkettiges Polysiloxan aufzubauen (Abbildung 16). {Ackermann 1989} Obwohl diese Reaktion prinzipiell reversibel ist, kann durch geeignete Wahl der Monomere, Katalysatoren und Polymerisationsbedingungen die Rückreaktion zu zyklischen Siloxanen unterdrückt werden. {Mark 2005} Durch Zugabe von passenden Abbruchreagenzien können gezielt bestimmte Endgruppen an das lineare Silikon angebracht werden. Eine abschließende Zugabe von Säuren oder Basen führt z. B. zu hydroxylterminiertem Poly(Dimethylsiloxan) (PDMS). {Yilgör 1988} Durch anionisch-katalysierte ROP mit Lithiumbasen (z. B. Butyllithium) können sogar Silikone mit unterschiedlichen Endgruppen erhalten werden. {Dittmeyer 2004}

2 Theoretische Grundlagen

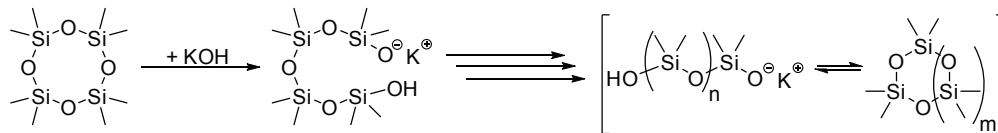


Abbildung 16: Schematische Darstellung der ROP zyklischer Siloxane am Beispiel des Tetramers und anionischer Katalyse mit Kaliumhydroxid.

Die Materialeigenschaften der Silikone können gezielt durch Änderung der organischen Substituenten an den Silizium-Atomen gesteuert werden. Eine hohe Strahlungsresistenz wird z. B. durch Phenylgruppen erreicht, während 3,3,3-Trifluorpropylgruppen eine gute Chemikalienbeständigkeit hervorrufen und Vinylgruppen eine peroxid- oder platinkatalysierte Vernetzung ermöglichen. {Butler 1971}{Warrick 1979}{Polmanteer 1988} Auf diese Weise können auch dreidimensional vernetzte Siloxanelastomere erhalten werden, welche ebenfalls interessante Hochleistungsmaterialien darstellen. Diese vernetzten Polysiloxane können in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Als Unterscheidungskriterium dient hierbei ihre Herstellungsmethode. Somit gibt es raumtemperatur-vernetzende Einkomponenten- (RTV-1) und Zweikomponentensysteme (RTV-2), sowie hochtemperatur-vernetzende Systeme (HTV).

Bei RTV-1-Systemen wird die Vernetzung (Kondensationsvernetzung) durch die Luftfeuchtigkeit außerhalb der Verpackung gestartet. Die Zugabe einer weiteren Komponente ist nicht notwendig. Hierbei basiert die Vernetzung auf die Neubildung von Si-O-Si-Bindungen mittels Kondensation von Si-OH-Gruppen mit hydrolysierbaren Einheiten des Vernetzungsmittels (z. B. Methytriacetoxysilan oder Tetraacetoxysilan). Das Vernetzungsmittel wird durch Feuchtigkeit zunächst zu dem entsprechenden Silanol hydrolysiert, welches unter Verwendung eines Katalysators (z. B. Dibutylzinndilaurat) mit hydroxylterminierten Polysiloxanen zu einem vernetzten Polysiloxan weiterreagiert (Abbildung 17).

In RTV-2-Systemen wird die Vernetzung hingegen durch Zugabe einer zweiten Komponente gestartet. Bei Systemen die mittels Hydrosilylierung (Additionsvernetzung) vernetzen besteht die erste Komponente aus Siloxanen mit Vinyl-Seitengruppen, welche gegebenenfalls mit Füllstoffen oder Weichmachern versetzt wurden. Als zweite Komponente wird ein Gemisch aus einem Vernetzer mit Si-H-Gruppen (z. B. 1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyltetrasiloxan) und einem löslichen Platin-Katalysator (z. B. Chlorplatinsäure) eingesetzt. Bei Kontakt der beiden Komponenten wird eine platinkatalysierte Hydrosilylierung zwischen den Vinyl- und den Si-H-Gruppen induziert, welche zur Vernetzung der Silikon-Ausgangsverbindungen führt (Abbildung 18). {O dian 2004} Zusätzlich können RTV-2-Systeme jedoch auch auf eine zu RTV-1-Systemen analoge Kondensationsvernetzung basieren. In diesen Fällen werden meist hydroxylterminierte Polysiloxane in Kombination mit Kieselsäureestern als Vernetzer und Zinn-Katalysatoren eingesetzt. {Domininghaus 2012}

2 Theoretische Grundlagen

Sowohl RTV-1-, als auch RTV-2-Systeme haben hierbei gewisse Vor- und Nachteile. Während RTV-1-Systeme diffusionslimitiert nur sehr langsam aushärten, ist bei RTV-2-Systemen die Einhaltung des richtigen Mischungsverhältnisses essentiell, um die gewünschten Materialeigenschaften zu gewährleisten.

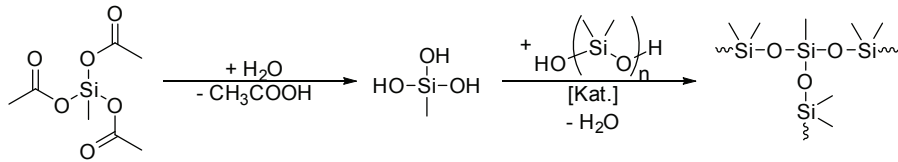


Abbildung 17: Beispiel für den Verlauf der Vernetzung eines RTV-1-Systems.

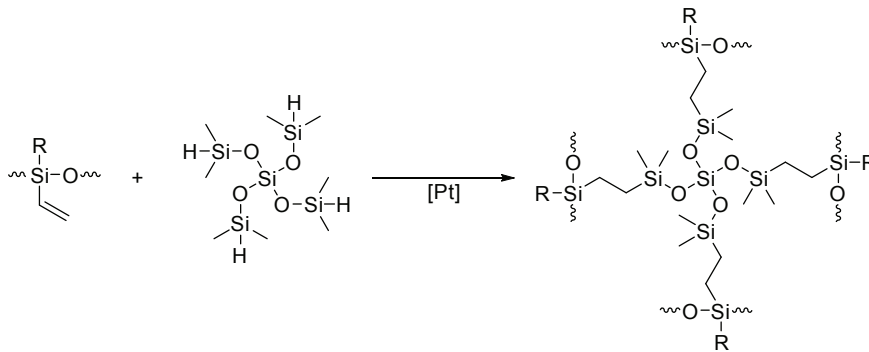


Abbildung 18: Beispiel für den Verlauf der Vernetzung eines RTV-2-Systems.

Ein weiterer Vernetzungsmechanismus ist die in HTV-Systemen eingesetzte radikalische Reaktion. Diese Vernetzungsreaktion wird meist durch organische Peroxide (z. B. Benzoylperoxid) als Radikalstarter initiiert, welche bei Temperaturen von 150 – 180 °C durch Spaltung der O-O-Bindung in zwei Radikale zerfallen. Anschließend reagieren diese Initiatorradikale unter H-Abstraktion mit den Alkylgruppen der Si-Seitenketten, welche anschließend mit einer zweiten radikalischen Seitenkette eine kovalente Bindung ausbilden können (Abbildung 19). Werden vinylfunktionalisierte Silikone eingesetzt, so verläuft die Reaktion sogar noch schneller und über die Anzahl der Vinylgruppen in der Polymerkette kann zusätzlich die Vernetzungsdichte des Silikonelastomers gesteuert werden. In weiteren Varianten werden auch Hydrosilylierungsreaktionen bei 50 – 100 °C eingesetzt. {Domininghaus 2012}

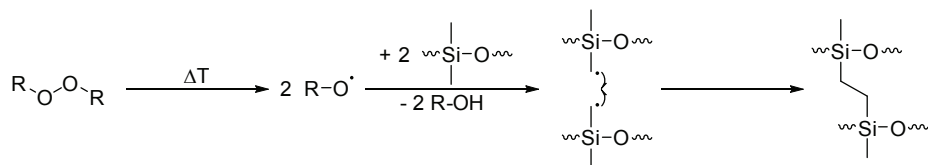


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion in HTV-Systemen.

Reaktionen wie die Hydrosilylierung, Radikal- und Kondensationsreaktionen können neben der Vernetzung auch zur Funktionalisierung von Siloxanen eingesetzt werden, um endständig oder an den Seitenketten funktionalisierte Silikone mit speziellen Eigenschaften zu erhal-

ten. Endständige oder Seitenketten-Funktionalisierung sind auch meist die Voraussetzung zur Synthese von siloxanhaltigen Block- oder Graftcopolymeren, welche z. B. thermoplastische Elastomere ausbilden (siehe 2.6.1, S. 52ff.).{Pouget 2010}

Für detailliertere Informationen und noch weitere Varianten der Synthese von linearen und vernetzten Silikonen wird auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.{Noll 1968}{Ackermann 1989}{Jones 2000}

2.2.2 Eigenschaften von Polysiloxanen

Die speziellen Eigenschaften der Polysiloxane beruhen auf deren Aufbau aus einem anorganischen alternierenden Si-O-Si-Rückgrat mit organischen Gruppen an den freien Valenzen der Silizium-Atome. In den meisten Fällen handelt es sich hier um Methylgruppen und somit PDMS. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien (r) und Elektronegativitäten (EN) von Kohlenstoff- ($r = 0,77 \text{ \AA}$; EN = 2,5), Silizium- ($r = 1,17 \text{ \AA}$; EA = 1,7) und Sauerstoff-Atomen ($r = 0,66 \text{ \AA}$; EN = 3,5) sind die Si-O-Bindungen mit Bindungslängen von $1,64 \text{ \AA}$ deutlich länger als die C-C- ($1,53 \text{ \AA}$) oder C-O-Einfachbindungen ($1,43 \text{ \AA}$){Klein 2015}. Die Si-O-Bindung weist aufgrund von $p(\text{O})_{\pi}$ - $d(\text{Si})_{\pi}$ -Wechselwirkungen zusätzlich einen partiellen Doppelbindungscharakter auf, weswegen der Si-O-Si-Bindungswinkel (z. B. PDMS: 143°) deutlich größer ist als die entsprechenden C-O-C- (ca. 112°){Klein 2015} bzw. tetraedrischen C-C-Bindungswinkel (ca. 110°). Durch diese hohen Bindungswinkel besitzen die anorganischen Si-O-Si-Ketten der Silikone eine geringe Rotationsbarriere (ca. $2,5 \text{ kJ/mol}$) woraus eine sehr hohe dynamische und Gleichgewichts-Flexibilität resultiert. Die unpolaren organischen Reste an den Silizium-Atomen werden durch die helikale Konformation der Polymerketten nach außen angeordnet und führen somit zu einer sterischen Abschirmung des anorganischen Grundgerüsts. Daraus resultieren sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten, wodurch eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur bzw. eine sehr niedrige Schmelztemperatur (Tabelle 2, S. 22) hervorgerufen wird. Außerdem haben diese einen maßgeblichen Einfluss auf weitere Eigenschaften der Silikone wie z.B. die sehr hydrophoben Oberflächeneigenschaften, niedrige Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit, hohe Gaspermeabilität, Komprimierbarkeit und Biokompatibilität, sowie die weitgehende Retention der physikalischen Eigenschaften unabhängig von der Temperatur und dem Molekulargewicht. Zusätzlich besitzen die Si-O- und Si-C-Bindungen der Silikone sehr hohe Bindungsenergien (Si-O = 460 kJ/mol ; Si-C = 318 kJ/mol), wodurch neben der geringen T_g bzw. T_m eine sehr hohe Temperaturstabilität (PDMS $> 150 \text{ }^\circ\text{C}$) erzielt wird.{Owen 1980}{Ackermann 1989}{Mark 2004}{Mark 2005}{Yilgör 2014}

Die Struktur der Polymerketten hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Silikone. Während sich lineare Polymere, wie z. B. PDMS, wie ideale Flüs-

2 Theoretische Grundlagen

sigkeiten verhalten, führt schon ein geringer Grad an Vernetzung zur Bildung gummiähnlicher Materialien. {Ackermann 1989}

Tabelle 2: Beispiele für die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Silikonen. {Mark 1999}

	T_g [°C]	T_m [°C]	Dichte [g/cm ³]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
PDMS	-114	-47 – -41	0,97	–	–
PDMS vernetzt (RTV)	–	–	–	1,55 – 2,24	430 – 550
PDMS zyklisch	-123	-46 – -36	0,97	–	–
Poly(diethylsiloxan)	-143 – -127	7 – 17	0,99 – 1,17	–	–
Poly(diphenylsiloxan)	40 – 49	230 – 272	1,22	–	–

Silikonöle (lineare Polysiloxane) sind geschmack- und geruchlose wasserklare Flüssigkeiten deren Viskosität von ihrem Polymerisationsgrad abhängt. Während Hexamethyldisiloxan eine Viskosität von ca. 0,65 mPa*s besitzt, können bei hochmolekularem PDMS (mittlere Kettenlänge 2.200 Wiederholungseinheiten) bis zu 1.000.000 mPa*s erhalten werden. Dennoch bleiben Silikonöle in einem sehr breiten Molekulargewichtsbereich flüssig (Stockpunkt(PDMS) = -60 – -35 °C). Weitere charakteristische Eigenschaften sind sehr geringe Dampfdrücke und sehr hohe Flammpunkte (> 300 °C). {Domininghaus 2012}

Silikonelastomere mit unterschiedlich weitmaschig vernetzten dreidimensionalen Strukturen weisen, neben den bereits erwähnten allgemeinen Eigenschaften von Silikonen, ein ausgeprägtes elastisches Verhalten auf. In Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und der Art der Vernetzung können weiche elastische (> 30 %), über glasartig spröde (> 50 %), bis hin zu gelartigen Materialien (> 90 %; Silica-Gel) erhalten werden. Vernetzungen über längere Alkylketten (z. B. Polyethylsiloxane) führen zu weicheren Materialien, welche jedoch zusätzlich eine geringere Temperaturstabilität aufweisen. {Noll 1968}

Die wichtigsten Vorteile von Silikonelastomeren gegenüber organischen Elastomeren sind ihre gute Hochtemperaturstabilität, sowie die weitgehende Unabhängigkeit ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften von der Temperatur. {Whelan 1981} Allerdings haben reine Silikonelastomere, verglichen mit organischen Elastomeren, deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften. Aus diesem Grund werden ihnen verstärkende Füllstoffe, wie hochdisperse amorphe Kieselsäure zugesetzt, um die charakteristischen Eigenschaften von Silikonkautschuken zu erhalten. Diese sind unter anderem temperaturunabhängiges elastisches Verhalten, gute und weitgehend temperaturunabhängige mechanische Eigenschaften, hohe Hitze- und Kältebeständigkeit, sowie weitere allgemeine Eigenschaften von Silikonen wie hohe Gasdurchlässigkeit, Witterungs-, Öl- und Chemikalienbeständigkeit,

elektrische Isoliereigenschaften, Schock- und Schalldämpfung. {Domininghaus 2012} Allerdings muss durch die physikalische Vernetzung der Polysiloxanketten der Verlust der thermischen Verarbeitbarkeit und somit auch der Wiederverwertbarkeit dieser Materialien in Kauf genommen werden. {van Der Weij 1980}

Strukturelle Änderungen durch Einführung von sterisch anspruchsvollen oder reaktiven organischen Gruppen können zur gezielten Beeinflussung der Materialeigenschaften von Silikonen eingesetzt werden. Eine Änderung der Polarität kann z. B. durch Amino- oder Glykolgruppen erreicht werden oder auch durch Ersetzen von Sauerstoffatomen der Si-O-Si-Kette durch Methylgruppen. Phenyl- oder Cyclohexen-Gruppen im Polymerrückgrat oder auch sterisch anspruchsvolle Seitenketten führen hingegen zu einer Abnahme der Kettenflexibilität. Langkettige Alkylreste an den Si-Atomen können zur Bildung flüssigkristalliner Phasen führen, während Phenylgruppen die Kristallinität eher unterdrücken. Fluorierte Gruppen haben einen positiven Einfluss auf die Lösungsmittelstabilität der Silikone und chirale Gruppen rufen eine optische Aktivität hervor. {Mark 2005}{Domininghaus 2012}

Durch Oberflächenfunktionalisierung von thermoplastischem PDMS mit unterschiedlich langen Poly(Ethylenglykol) (PEG)-Ketten können auch die hydrophoben Eigenschaften abgeschwächt und die Biokompatibilität erhöht werden. {Rambarran 2012}

2.2.3 Anwendungsgebiete von Polysiloxanen

Die unter Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Eigenschaften von Silikonölen und -kautschuken ermöglichen eine große Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungsgebieten (Abbildung 20). Vor allem in der Bau-, Automobil-, Halbleiter-, Textil- und Kosmetikindustrie kommen die verschiedenen Silikone sehr häufig zum Einsatz. Hierbei lassen sich die konkreten Anwendungsgebiete in Silikonöle und -kautschuke unterteilen. Silikonöle finden Anwendung als Wärmeübertragungsmedium (Transformatoren und Heißbäder), Hydrophobierungsmittel (Glas, Keramik, Isolatoren, Textilien), Hydrauliköl (Stoß- und Schwingungsdämpfer, Bremszylinder, Pumpen), Dämpfungsmedium (Drehzahlregler, Federbeine, Flüssigkeitskupplung, (aero)nautische Instrumente), Trennmittel (Kunststoff/Metall-Grenzflächen), Gleitmittel (Lager, Weinkorken, Folien, Nähgarn), flüssiges Dielektrikum (Kühlmittel, Transformatoren, Kondensatoren, Raumfahrt), Antischaummittel, Pflegemittelzusatz (Polituren, Schuh- und Bodenpflegemittel) und in kosmetischen Rezepturen (Hautschutzsalben, Sonnencremes, Haarpflegemittel, Insektenschutzmittel). {Ackermann 1989}{Domininghaus 2012}

Silikonkautschuke werden hingegen als Dichtungen, Schutzkappen, Schläuche (Kühl- und Heizungssysteme, Dialyseschläuche), Kabelbeschichtungen, Sicherheitskabel, Tastaturen (Taschenrechner, Telefone), Profile (Fugenbänder, Fassadendichtungen, Fensterrahmen), Ventile, Membranen oder auch Backformen verwendet. Des Weiteren eignen sie sich her-

2 Theoretische Grundlagen

vorragend für die Herstellung von Prototypen aus verschiedenen Industriezweigen wie Automobil-, Luft- und Raumfahrt- oder Elektroindustrie, oder auch die Vervielfältigung von Plastiken und Reliefs. Silikonharze können auch als Bindemittel für hitzebeständige Farben eingesetzt werden. {Domininghaus 2012}

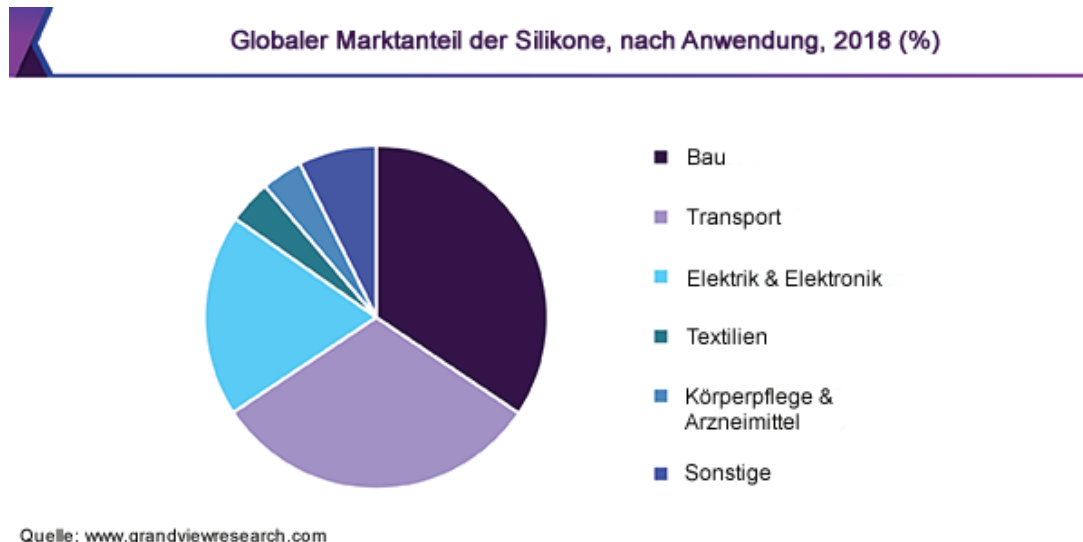


Abbildung 20: Darstellung des globalen Silikonmarkets nach Anwendungsgebieten. (aus dem Englischen nach {GVRI 2019})

Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller oder funktioneller Gruppen, sowie die Synthese von Block- und Graftcopolymeren können noch viele weitere Spezialanwendungen ermöglicht werden. Glycosid-funktionalisierte PDMS-Derivate weisen z. B. gute tensidische Eigenschaften mit speziellen Schaum- und Emulsionsfähigkeiten auf, die vor allem für die Kosmetik- und Waschmittelindustrie interessant sein könnten. Zusätzlich zeigen diese biokompatiblen Materialien eine supramolekulare Selbstorganisation wodurch bereits verschiedene hierarchische Nanostrukturen erzeugt werden konnten. Dies weist auf ein großes Potential für Anwendungen in Bereichen wie diagnostische Biosensoren, Gewebezüchtung und dem Wirkstofftransport mittels Vesikeln hin. {Halila 2008}{Discher 2002}

Block- oder Graftcopolymerisation von PDMS mit verschiedenen Thermoplasten kann aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften dieser Materialien auch zu einer Mikrophasenseparation und damit zur Ausbildung von thermoplastisch-elastischen Eigenschaften führen (siehe 2.6, S. 50ff., im Besonderen: 2.6.1, S. 52ff.).

2.3 Polyamid-Polysiloxan-Copolymere

Um die guten Materialeigenschaften von Polyamiden und Polyorganosiloxanen untereinander zu kombinieren, existieren verschiedene Möglichkeiten. Zum Einen können Polymerblends aus einer Mischung der beiden Polymere (meist in der Schmelze oder Lösung) hergestellt werden und zum Anderen können diese bereits auf molekularer Ebene in Copolymeren miteinander verbunden werden. Polymerblends sind deutlich einfacher herzustellen als Copolymere, da Letztere meist mit einem deutlich höheren synthetischen Aufwand verbunden sind. Der Unterschied der Eigenschaften der Produkte aus diesen beiden Methoden liegt in der Art der intermolekularen Bindungen. Während in Copolymeren kovalente Bindungen zwischen den beiden Polymeren ausgebildet werden, können bei Polymerblends lediglich intermolekulare *Van-der-Waals*- und Dipolwechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Somit sind Polymerblends deutlich stärker von der Verträglichkeit der einzelnen Komponenten abhängig und benötigen häufig verträglichkeitsverbessernde Zusatzstoffe. Da für Polysiloxane eine weitgehende Unverträglichkeit mit den meisten organischen Polymeren bekannt ist und somit viele PDMS-Polymerblends amorphe Materialien sind, wird für Polyamid-Polysiloxan-Systeme die Synthese von Copolymeren bevorzugt. Diese, oder ihre Oligomere, könnten anschließend auch als Verträglichkeitsvermittler für entsprechende Blends eingesetzt werden. {Yilgör 1988}{Domininghaus 2012}

Die ersten Beispiele für aliphatische und aromatische Polyamid-Polyorganosiloxan-Blockcopolymere wurden von *Thompson et al.* {Owen 1972} bzw. *Imai et al.* {Kajiyama 1986} beschrieben und konnten als alternierende Block- oder Graftcopolymere durch verschiedene Synthesemethoden dargestellt werden. Diese Materialien weisen, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, meist gute mechanische Eigenschaften auf und stellen zum Teil auch thermoplastische Elastomere (TPE; siehe 2.6, S. 50ff.) dar. {Lee 1985}{Yilgor 1988} Die für TPE charakteristische Mikrophasenseparation wurde von *Li et al.* am Beispiel von alternierenden PA 6-PDMS-Blockcopolymeren genauer untersucht und nachgewiesen. Erste Hinweise wurden durch das Auftreten von zwei separaten Glasübergangstemperaturen und einem Schmelzpunkt (198 – 200 °C) erhalten, welche den T_g von PDMS und PA 6, sowie der T_m von PA 6 entsprechen. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte in den angeätzten (mit Wolframatophosphorsäure zur Erhöhung des Kontrastes) Proben eindeutig die Bildung von Mikrophasen beobachtet werden, welche auf PDMS-Weichblöcke und PA 6-Hartblöcke zurückzuführen waren (Abbildung 21). Mit steigendem PDMS-Anteil ließ sich auch ein steigender Grad an Phasenseparation beobachten, welcher durch die hohe Inkompatibilität von PDMS mit PA hervorgerufen wurde. {Zhang 2014}

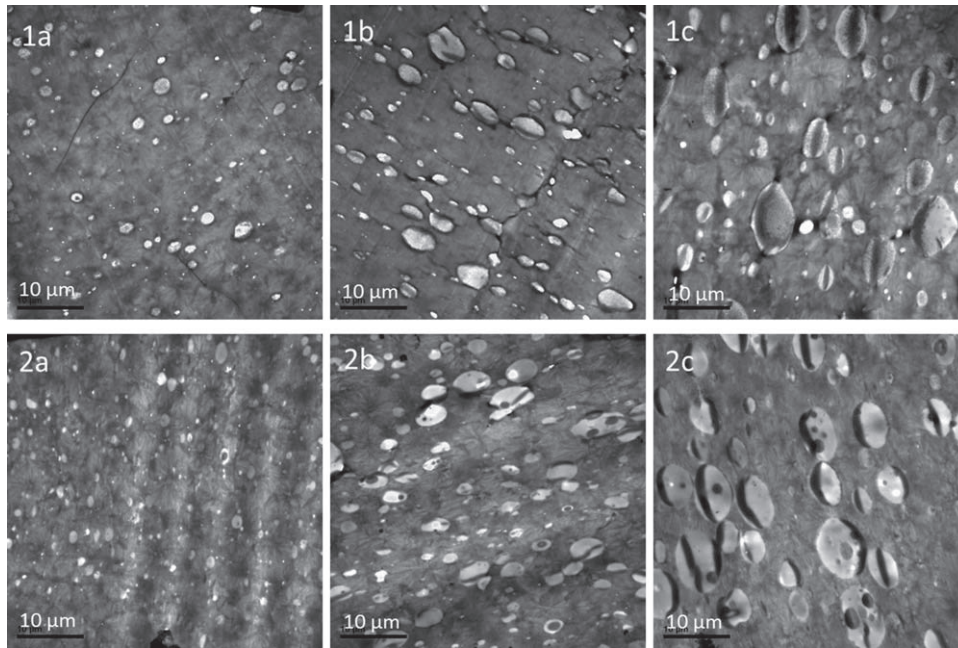


Abbildung 21: TEM-Aufnahmen von alternierenden PA 6-PDMS-Copolymeren mit klar erkennbarer Mikrophasenseparation in PA 6-Hart- und PDMS-Weichblöcke (dunkel und hellgrau).{Zhang 2014}

Di-(PA-*b*-PDMS) oder Triblockcopolymeren (PA-*b*-PDMS-*b*-PA) konnten z. B. durch hydrolytische oder anionisch katalysierte ROP von ϵ -Caprolactam bzw. Laurinlactam an ω -mono- oder α,ω -difunktionalisiertem PDMS erhalten werden. Das PDMS konnte hierfür beispielsweise mit Anhydrid-[{Policastro 1986}{Policastro 1987b}](#), Di-*N*-(alkylacyl)caprolactam-[{Owen 1972}{Owen 1973}](#)[{Veith 1991}](#), Hydroxylalkyl-[{Lefebvre 1982}](#), Aminoalkyl-[{Lee 1985}](#)[{Stehlíček 1990}](#) oder auch Carboxyalkyl-Gruppen[{Lee 1985}](#) funktionalisiert sein. Durch Variation der Kettenlänge der PDMS-Initiatoren und der Stöchiometrie des Reaktionsgemisches konnten so PA 6-*b*-PDMS-(*b*-PA 6) und PA 12-*b*-PDMS-(*b*-PA 12)-Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Verhältnissen von PA zu PDMS hergestellt werden.

Alternierende PA-PDMS-Blockcopolymeren wurden hingegen bereits aus verschiedenen Kombinationen an α,ω -difunktionalisierten Polyorganosiloxanen und Polyamiden hergestellt. Gebräuchliche funktionelle Gruppen hierfür sind Amino- (H_2N -), Isocyanat- (OCN -), sowie Carboxylgruppen (HOOC -) oder auch Carboxylderivate (z. B. Halogenide, Ester). Konkrete Beispiele aus der Literatur sind Copolymerisationen von α,ω -diaminoalkylfunktionalisiertem PDMS(H_2N -PDMS- NH_2) mit HOOC -Polyaramid- COOH (bzw. deren Carbonsäurederivaten)[{Kajiyama 1989}](#)[{Furuzono 1993}](#)[{Kishida 1994}](#) oder auch Phenylbis-5-oxazolonen[{Policastro 1987a}](#), sowie von HOOC -PDMS- COOH mit OCN -PA- NCO [{Otsuki 1991}](#), oder von OCN -PDMS- NCO mit HOOC -PA- COOH [{Zhang 2014}](#).

Imai et al. untersuchten piperazinhaltige Polyaramid-PDMS-Copolymeren, die durch drei verschiedene Synthesemethoden erhalten wurden. Zum Einen wurden zunächst

α,ω -dicarbonsäurechloridterminierte Oligoamide aus *trans*-2,5-Dimethylpiperazin und Terephthal- oder Isophthalsäuredichlorid hergestellt, welche in einer zweiten Reaktionsstufe mit H_2N -PDMS- NH_2 zu alternierenden Blockcopolymeren umgesetzt wurden. Die zweite Methode umfasste eine einstufige Reaktionsführung, wobei alle Edukte in Chloroform gleichzeitig miteinander umgesetzt wurden. Als dritte Methode wurde eine Grenzflächenpolymerisation untersucht, bei welcher das *trans*-2,5-Dimethylpiperazin mit einer Base die wässrige Phase bildete und die organische Phase aus Terephthalsäuredichlorid und H_2N -PDMS- NH_2 in Chloroform bestand. Auf diese Weise konnten alternierende PA-PDMS-Blockcopolymeren mit einem PDMS-Gehalt von 46 – 96 % erhalten werden. Aus den thermischen Untersuchungen konnte abgeleitet werden, dass aus den ersten beiden Methoden gut definierte alternierende Blockcopolymeren mit Mikrophasenseparation erhalten wurden, während mittels Grenzflächenpolymerisation eher statistisch verteilte Blockcopolymeren mit ungeordneter Struktur resultierten. Die mechanischen Eigenschaften von lösungsmittelgegossenen Folien aus diesen Materialien zeigten ebenfalls einen klaren Trend. Mit steigendem PDMS-Gehalt nahmen die Zugfestigkeit und der Zugmodul ab, während die Bruchdehnung stieg. Außerdem wurden für die Produkte aus der Grenzflächenpolymerisation etwas bessere Zugfestigkeiten und Zugmoduln, jedoch geringere Bruchdehnungen erhalten als für Polymeren mit identischer Zusammensetzung aus den anderen Synthesemethoden. {Kajiya 1990} Analoge Untersuchungen an einem System aus HOOC -PDMS- COOH , Dicarbonsäuren und Diisocyanaten lieferten ähnliche Ergebnisse. {Otsuki 1991}

Auch die Anwendung neuer Methoden wie der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition (siehe 2.5, S. 36ff.) wurde hierfür bereits erfolgreich umgesetzt. *Rieger et al.* konnten so bereits alternierende PA-PDMS-Copolymeren aus niedermolekularen alkinfunktionalisierten amidhaltigen und azidfunktionalisierten siloxanhaltigen Monomeren mit unterschiedlichen PA-zu-PDMS-Verhältnissen darstellen. Die Struktur der amidhaltigen Monomere und die Kettenlänge der Siloxaneinheiten zeigten einen großen Einfluss auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften dieser Materialien, so dass neben TPE auch rein elastische und spröde Materialien erhalten wurden (siehe 2.5.2.2, S. 44ff.). {Bretzler 2014}

Es wurde auch bereits eine biotechnologische Variante zur Synthese von alternierenden Polyaramid-Polysiloxan-Blockcopolymeren entwickelt. Immobilisierte *Candida antarctica* Lipase B katalysierte hierbei unter milden Bedingungen die Umesterung von H_2N -PDMS- NH_2 (Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) = 1.000 – 4.700 g/mol) mit Terephthalsäuredimethylester (Abbildung 22). Mit dieser Methode konnten bereits hochmolekulare (M_n = 5.700 – 40.000 g/mol; Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) = 9.600 – 60.000 g/mol; PDI = 1,50 – 1,68), hochtemperaturstabile, amorphe, hochviskose, klebrige Flüssigkeiten erhalten werden, welche eine Mikrophasenseparation aufwiesen. Die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen lagen im Bereich von T_m = ca. 20 – 25 °C bzw.

2 Theoretische Grundlagen

$T_g = -125 - -120 \text{ °C}$ und zeigten einen steigenden Trend bei steigendem Amidanteil im Polymer. {Poojari 2010}

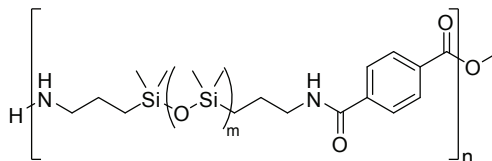


Abbildung 22: Strukturformel des von Clarson et al. mittels Lipase-katalysierter Synthese erhaltenen alternierenden Polyamid-PDMS-Copolymers.

Einige aminosäurehaltige PA-PDMS-Copolymere wurden ebenfalls bereits beschrieben. Pat-siga et al. haben Polypeptid-Polysiloxan-Blockcopolymerer aus α,ω -diaminoalkylfunktionalisiertem PDMS ($M_w = 5.400 - 59.000 \text{ g/mol}$) und *N*-Carboxyanhydriden von Phenylalanin bzw. γ -Benzylglutaminsäure hergestellt und untersucht, die einen Polypeptidanteil von 50 – 87 % enthielten. {Kania 1982} Auch Poly(α -Aminosäure)-*b*-PDMS-*b*-Poly(α -Aminosäure)-Blockcopolymerer und Grafitcopolymerer von Poly(α -Aminosäure) $_n$ auf PDMS wurden bereits mittels Ringöffnungspolymerisation der entsprechenden zyklischen *N*-Carboxyanhydride an α,ω -diaminoalkylfunktionalisiertem PDMS bzw. PDMS mit Aminopropyl-Seitenketten erhalten und auf ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie auch Sauerstoffpermeabilität und antithrombogene Wirkung hin untersucht. {Yilgör 1988}

Hotta et al. untersuchten auch den Einfluss von *L*-Phenylalanin (Phe) auf die Materialeigenschaften derartiger Polymere. Hierbei wurden neben thermoplastisch elastischen auch selbstheilende Eigenschaften beobachtet. Die erhaltenen Copolymerer hatten Molekulargewichte zwischen 123.000 und 249.000 g/mol, einen Schmelzpunkt zwischen 115 und 130 °C und einen Glasübergangspunkt bei etwa -125 °C . Mit steigendem Phe-Anteil konnte ein steigender Elastizitätsmodul (E-Modul) zwischen 190 kPa (reines PDMS) und 790 kPa, sowie eine steigende Bruchspannung 97 (reines PDMS) – 676 kPa beobachtet werden, die Bruchdehnung dieser Copolymerer ist hingegen drastisch von 2981 % (reines PDMS) bis auf 415 % gesunken. Dies lässt sich durch die vermehrte Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei steigendem Phe-Gehalt erklären (Abbildung 23) und ermöglicht somit eine gezielte Einstellung der Materialeigenschaften. {Tazawa 2018}

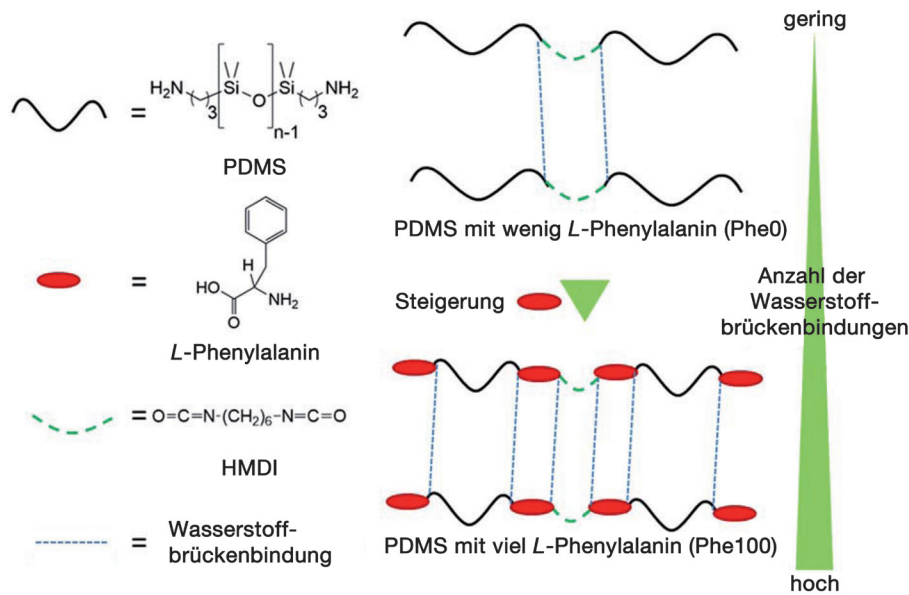


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Struktur der L-phenylalaninhaltigen PA-PDMS-Copolymere und der hierbei ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (HMDI = Hexamethyldiisocyanat).(aus dem Englischen nach {Tazawa 2018})

Für Triblockcopolymeren aus PDMS und Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat) wurde ebenfalls eine Mikrophasenseparation sowie auch ein thermoreversibles Gel-Sol-Verhalten nachgewiesen. Verschiedene Aufnahmen mittels TEM, Rasterkraftmikroskop (*engl.*: Atomic Force Microscope; AFM) und auch Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*engl.*: Small-Angle X-ray Scattering; SAXS) wiesen auf eine zylindrische Struktur (α -Helix) der Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat)-Segmente und lamellare Nanodomänen durch die PDMS-Segmente hin. Außerdem konnten durch TEM-Aufnahmen von Copolymeren mit unterschiedlichem PDMS-Anteil dessen Einfluss auf die Mikrophasenseparation im Material gezeigt werden (Abbildung 24). In Gelierungsversuchen, mit unterschiedlichen Konzentrationen an Copolymer in Toluol konnte in den meisten Fällen eine kritische Gelbildungskonzentration von 1,5 Gew% erhalten werden. Lediglich bei einem sehr geringen Polymerisationsgrad und somit auch geringem Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat)-Anteil wurde keine Gelbildung beobachtet. Dies bestätigt die Annahme, dass die Gelbildung durch die Ausbildung von α -helikalen Strukturen der Polyamino-säure-Segmente hervorgerufen wurde, wodurch auch die steigende Gel-Sol-Übergangstemperatur (42 – 46 °C) und Dicke der Nanofibrillen (aus den TEM-Aufnahmen; Abbildung 24 a) 6 – 10 nm, b) 7 – 11 nm; c) 8 – 12 nm) mit steigendem Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat)-Anteil (Volumenfraktion = 0,13 – 0,71) erklärt werden konnte. {Ibarboure 2006}{Papadopoulos 2006}{Kotharangannagari 2012}

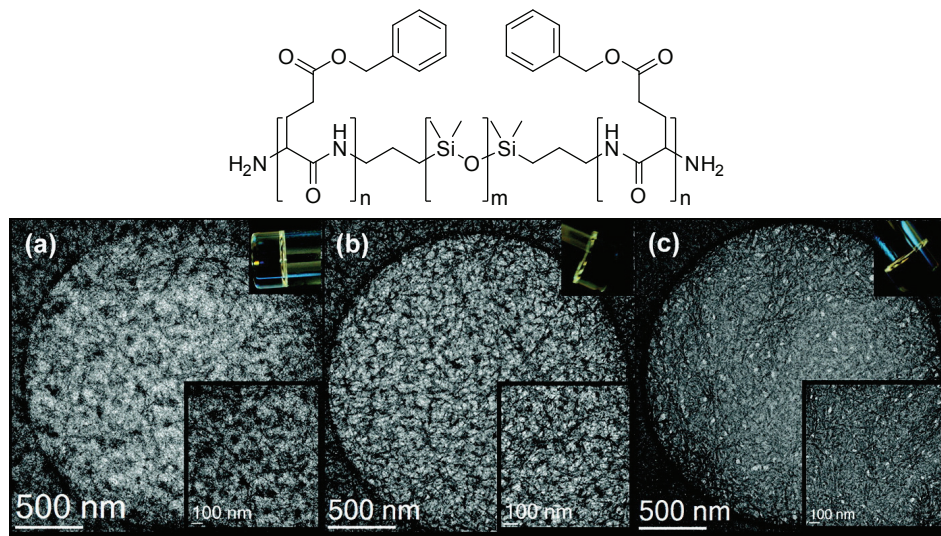


Abbildung 24: Strukturformel der von Mezzenga et al. untersuchten PDMS-Poly(γ -Benzyl-L-Glutamat)-Triblockcopolymere und TEM-Aufnahmen von Copolymeren verschiedener Zusammensetzung ($m = 314$; $a) n = 24$; $b) n = 43$; $c) n = 120$).{Kotharangannagari 2012}

Polyamid-Polysiloxan-Copolymere stellen somit eine besondere Klasse der Polyamid-Copolymere dar, da sie aufgrund der großen Unverträglichkeit dieser beiden Materialien eine starke Mikrophasenseparation ausbilden und durch gezielte Einstellung des PA- bzw. Polyorganosiloxan-Anteils eine breite Varianz an Eigenschaften aufweisen können. Dies ermöglicht den Einsatz derartiger Materialien in vielen verschiedenen Anwendungen wie z. B. in Klebstoffen, Textilveredelungsmitteln und Kosmetika, wofür sie auch schon von diversen Firmen wie 3M Innovative Properties Company, Colgate-Palmolive Company, Dow Corning Corporation, Evonik Goldschmidt GmbH und L'Oréal Group patentiert wurden.{Barr 1999}{Mendolia 1999}{Dietz 2000}{Leir 2007}{Pastor 2007}{Mac Dermott 2010}{Mac Dermott 2012}{Blackwood 2014} Es sind jedoch auch weitere Einsatzgebiete wie organisch-anorganische Hybridkomposite{Gill 2010}, Anti-Cloud-Beschichtungen oder medizintechnische Verwendung in z. B. künstlichen Lungen{Kishida 1994} denkbar. Mit einem hohen Potenzial für den Einsatz in medizintechnischen Anwendungen wurden vor allem alternierende Polyaramid-PDMS-Blockcopolymere beschrieben. Aufgrund ihrer interessanten Oberflächeneigenschaften zusammen mit guter Gasdurchlässigkeit, Biokompatibilität und TPE-Eigenschaften wurden diese von Akashi et al. sehr genau auf ihre Eignung hin untersucht. Hierfür wurden zunächst mittels Tieftemperatur-Polykondensation Polyaramid-PDMS-Copolymere aus Isophthaloylchlorid, 3-4'-Diaminodiphenylether und H_2N -PDMS- NH_2 hergestellt. Die hierbei erhaltenen Materialien wiesen aufgrund der Inkompatibilität von PA und PDMS eine erhöhte PDMS-Konzentration an ihrer Oberfläche auf, welche einen großen Kontaktwinkel (vergleichbar mit reinem PDMS), eine gute Sauerstoffpermeabilität und eine *in vitro* nach-

gewiesene biologische Inertheit zur Folge hatte. Auch die Proteinadsorption ist aus diesem Grund unabhängig von der Gesamtkonzentration an PDMS im Material und mit einem Wert von ca. $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ vergleichbar mit der von reinem PDMS, sowie deutlich kleiner als bei Polyaramiden. Die Zelladhäsion nimmt hingegen mit steigendem PDMS-Anteil ab und liegt bei hohem PDMS-Gehalt (41 – 71 Gew% PDMS) deutlich unter dem Wert von reinem PDMS und Polyaramid. Implantationstests mit einer Testperiode von über einem Monat haben gezeigt, dass das Gewebe an Polyaramid-PDMS-Copolymeren nur sehr schwach haftet und diese Materialien im Gegensatz zu Polyamiden und Polyaramiden wieder sehr leicht entfernt werden konnten. Dies ist vergleichbar mit dem hydrophoben Verhalten von reinem PDMS und kann jedoch durch Oberflächenmodifikation (z. B. Graftcopolymerisation) in hydrophile oder bioadhäsive Oberflächen umgewandelt werden. In TEM-Aufnahmen von Copolymeren mit verschiedenem PDMS-Gehalt konnten sphärische und zylindrische PDMS-Mikrodomänen mit Größen zwischen 60 und 80 Å in einer Polyaramid-Matrix beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften dieser Copolymeren haben gezeigt, dass die Zugfestigkeit auch hier mit steigendem PDMS-Anteil abnimmt, während die Bruchdehnung zunimmt (Tabelle 3). Eine Ausnahme hiervon wurde bei sehr kurzen PDMS-Segmenten mit nur zwei Silizium-Atomen gefunden. Für diese Materialien nimmt die Bruchdehnung ebenfalls mit steigendem Siloxan-Anteil ab.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der von Akashi et al. untersuchten Polyaramid-PDMS-Copolymere (M_n (PDMS-Segment) = 1.680 g/mol).{Kang 2002}

PDMS-Anteil [Gew%]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]
20	54,3	867	19
30	36,5	296	58
50	19	167	92
73	5,6	8,8	478

Der Vergleich von statistischen Copolymeren aus einer einstufigen Synthese und kontrollierten alternierenden Copolymeren über zwei Syntheseschritte hat gezeigt, dass Erstere zwei T_g der beiden Segmente (Polyaramid: 152 – 234 °C; PDMS: –104 – –117 °C) aufwiesen und schlagzähe bis thermoplastisch elastische Materialien darstellten, während die kontrolliert alternierende Variante nur eine T_g des PDMS-Anteils aufwies und mit einer sehr hohen Bruchdehnung Eigenschaften von weichem Gummi besaß. Die Temperaturstabilität war jedoch bei beiden Varianten sehr hoch (415 – 470 °C).

Zusätzlich zu den thermischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften konnte auch gezeigt werden, dass Polyaramid-Polysiloxan-Copolymere in viele verschiedene For-

men gebracht werden können, wie z. B. Folien oder auch Hohlfasern. Das angenommene Potenzial dieser Materialien für medizintechnische Anwendungen konnte folglich durch die Arbeiten von *Akashi et al.* bestätigt werden. {Furuzono 1993}{Kishida 1994}{Furuzono 1996}{Matsumoto 1996}{Furuzono 1997}{Matsumoto 1997}{Senshu 1997}{Kishida 2000}{Kang 2002}{Kang 2003}

Diese Beispiele für die Vielfalt an einstellbaren Eigenschaften von PA-Polyorganosiloxan-Copolymeren geben einen Einblick in die verschiedenen Möglichkeiten, die derartige Materialien bieten. Neben den bereits beschriebenen Eigenschaften dieser Copolymere konnte von *Thiem et al.* am Beispiel von PA-PDMS-Copolymeren aus H_2N -PDMS- NH_2 und Galactar- bzw. Glucarsäure-Derivaten auch eine teilweise Bioabbaubarkeit durch die PA-Segmente nachgewiesen werden. {Henkensmeier 2004} Somit ist es nicht verwunderlich, dass seit ihrer ersten Herstellung eine Vielzahl an Patenten zu dieser besonderen Materialklasse angemeldet wurden (siehe Anhang A, S. A-I).

2.4 Stufenpolymerisation

2.4.1 Grundlagen der Stufenpolymerisation

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Stufenpolymerisation wurden von *Carothers et al.* {Carothers 1929}{Carothers 1931} und *Flory et al.* {Flory 1946}{Flory 1953} erarbeitet und gründlich untersucht. Im Gegensatz zu Kettenpolymerisationen (radikalische, anionische, kationische oder koordinative Polymerisation), deren Wachstumsreaktion auf sequenzielle Anlagerung von Monomeren an aktivierte Kettenenden beruht, können bei Stufenpolymerisationen (Polyaddition und Polykondensation) alle reaktiven Spezies im Reaktionsgemisch miteinander reagieren. Dies bedeutet, dass hier sowohl Monomere, als auch Oligomere oder Polymere jederzeit gleichermaßen miteinander reagieren können, unabhängig von ihrer Kettenlänge und Konzentration. Der Umsatz p ist hierbei durch den Verbrauch der funktionellen Gruppen (N_0 = Anzahl der funktionellen Gruppen am Anfang; N_t = Anzahl der funktionellen Gruppen zu einem Zeitpunkt t) definiert.

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

Für Stufenpolymerisationen ist allgemein bekannt, dass bereits am Anfang der Großteil aller Monomermoleküle verbraucht und in kurzketzige Di- und Oligomere überführt werden. Erst durch die Reaktion dieser Oligomere miteinander können die gewünschten Polymere erhalten werden. Aus diesem Grund ist es für Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktionen aus zwei homodifunktionellen Monomeren essentiell, dass beide Komponenten im richti-

2 Theoretische Grundlagen

gen stöchiometrischen Verhältnis r von $r = 1$ vorliegen (Abbildung 25). Dies ist auch deutlich in der von *Carothers* für derartige Reaktionen aufgestellten Gleichung für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{P}_n zu erkennen.

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Das stöchiometrische Verhältnis r hat somit einen deutlich größeren Einfluss auf den Polymerisationsgrad als der Reaktionsumsatz p . Selbst bei einem maximalen Umsatz ($p = 1$) kann durch ein ungünstiges stöchiometrisches Verhältnis der beiden Edukte die Bildung hochmolekularer Produkte verhindert werden.

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Somit ist es für alle Stufenpolymerisationen äußerst wichtig, dass auf die genaue Einhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen den Monomeren geachtet wird. Unter dieser Voraussetzung gilt für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{P}_n folgende Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz p (vereinfachte *Carothers*-Formel):

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p}$$

Hieraus resultiert, dass mit steigendem Reaktionsumsatz ($p \rightarrow 100\%$) der Polymerisationsgrad seinen maximalen Wert erreicht ($\bar{P}_n \rightarrow \infty$). {Odián 2004}

Der Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad, dem stöchiometrischen Verhältnis und dem Umsatz ist auch deutlich in Abbildung 25 zu erkennen. Nur für $r = 1$ und $p = 1$ kann ein maximaler \bar{P}_n erreicht werden.

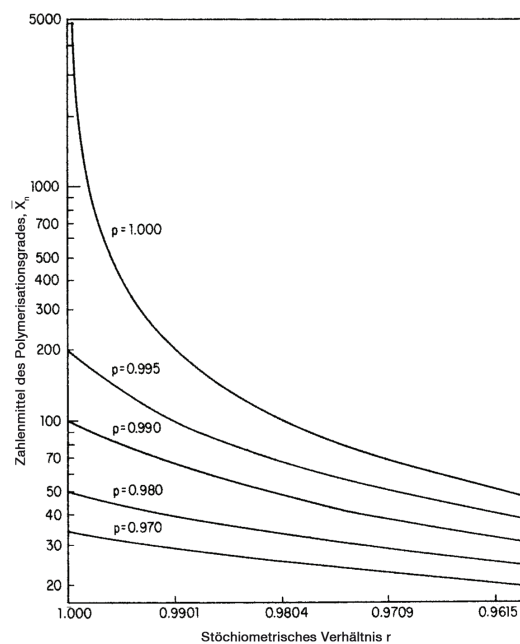


Abbildung 25: Verlauf des Polymerisationsgrades (\bar{P}_n ; hier \bar{X}_n) mit dem stöchiometrischen Verhältnis r bei unterschiedlichem Umsatz p der Reaktion. (aus dem Englischen nach {Odián 2004})

2.4.2 Zyklische Produkte aus der Stufenpolymerisation

In der Theorie der Stufenpolymerisation wird jedoch meist eine wichtige Konkurrenzreaktion zum Kettenaufbau außer Acht gelassen und lediglich die Bildung linearer Polymere betrachtet. Es wurde zwar bereits von *Carothers et al.* {Carothers 1931} die Möglichkeit beschrieben, dass es neben intermolekularen bifunktionellen Reaktionen (Kettenaufbau) auch zu intramolekularen Zyklisierungsreaktionen kommen kann, allerdings wurde zu dieser Zeit eine Konkurrenz zwischen Kettenwachstum und Zyklisierung der Ketten nicht in Betracht gezogen. Verschiedene Gründe wurden beschrieben, wieso eine Ringbildung ab einer Größe von acht bis zwölf Atomen unwahrscheinlich ist. Zum einen erschien die Ringbildung statistisch unwahrscheinlich, da hierfür die Konfigurationsmöglichkeiten der Ketten relativ eingeschränkt wären. Des Weiteren wurde eine sterische Hinderung bzw. Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen der Polymerketten erwartet, welche in derartigen Makrozyklen sehr gedrängt angeordnet wären. Auch die Bildung von größeren zyklischen Makromolekülen (> 15 Atome) wurde ausgeschlossen, da die statistische Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens der beiden Enden einer Molekülkette, unter Beachtung der freien Rotation um kovalente Bindungen, sehr gering erschien. {Carothers 1933} {Spanagel 1935} *Stockmayer et al.* beschrieben erstmals 1950 die Bildung von zyklischen Nebenprodukten, wobei hier davon ausgegangen wurde, dass diese einen maximalen \bar{P}_n von vier aufweisen und ihr M_w im Vergleich zu den entsprechenden linearen Produkten vernachlässigbar ist. {Jacobson 1950} Später befassten sich die Gruppen um *Robert Stepto* und *Manfred Gordon* mit Berechnungen zur Kinetik von Stufenpolymerisationen mit der Annahme, dass jeder Kettenwachstums-Schritt in Konkurrenz zu einer Zyklisierung der Ketten steht. Daraus resultierte auch die Schlussfolgerung, dass bei einem Umsatz von $p = 1$ die Reaktionsprodukte zu 100 % in zyklischer Form vorliegen sollten. {Gordon 1972} {Stepto 1972} {Stanford 1975} Diese theoretischen Überlegungen wurden 1980 erstmalig von *Weirauch et al.* durch experimentelle Ergebnisse in einem System mit relativ hoher Monomerkonzentration bestätigt. {Horbach 1980} Neuere Ergebnisse von *Kricheldorf et al.* bestätigten ebenfalls, dass für flexible Oligomer- und Polymerketten der Kettenaufbau in ständiger Konkurrenz zur Zyklisierung der bereits gebildeten Ketten steht. Die Limitierung des Kettenwachstums durch Zyklisierungsreaktionen konnte auch experimentell bestätigt werden. {Kricheldorf 2002a} {Kricheldorf 2003} {Kricheldorf 2007} In Abhängigkeit des Verhältnisses der Raten von Kettenwachstum und Zyklisierung zueinander ($\alpha = v_{kw}/v_{zy}$) können entweder viele kleine zyklische Moleküle ($v_{kw} < v_{zy}$) oder auch große Ringe mit hohem Molekulargewicht ($v_{kw} > v_{zy}$) erhalten werden ($X = \text{konstant} > 1,0$). {Kricheldorf 2003c}

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - (p - X^{-\alpha})}$$

Diese Ergebnisse stehen jedoch in einem Widerspruch zu den Theorien von *Carothers et al.*{Carothers 1929}{Carothers 1931}{Carothers 1933} und *Flory et al.*{Flory 1946}{Flory 1953}. Es stellt sich somit die Frage, wieso es zur Bildung dieser langkettigen Makrozyklen kommt. Als Begründung hierfür lässt sich die sogenannte Selbstverdünnung der linearen Oligo- und Polymere nennen, die für alle Stufenpolymerisationen charakteristisch ist. Nach dem Gesetz der Selbstverdünnung nimmt die molare Konzentration aller linearen aktiven Spezies (Mono-, Oligo- und Polymere) $[L]$ mit steigendem Umsatz ab.{Kricheldorf 2003c}{Kricheldorf 2008}

$$[L]_p = [L]_0(1 - p)$$

In Kombination mit der zuvor beschriebenen Beziehung zwischen dem Umsatz p und der Anzahl der funktionellen Gruppen N lässt sich unter der Voraussetzung $V_{\text{kw}} > V_{\text{zy}}$ Folgendes ableiten: Nur die linearen Spezies weisen funktionelle Gruppen an deren Kettenenden auf, somit bedeutet eine Abnahme von N_t mit steigendem Umsatz, dass bei $p = 1$ die Anzahl an funktionellen Gruppen $N_t = 0$. Für die Produkte aus dieser vollständigen Reaktion bedeutet dies, dass keine funktionellen Gruppen, also auch keine linearen Polymere mehr vorhanden sind und zu 100 % Makrozyklen erhalten werden. Dieser Effekt der Selbstverdünnung ist unabhängig von der Anfangskonzentration der Monomere.

Für Umsätze von $p < 1$ ist die Konkurrenz zwischen Kettenwachstum und Zyklisierung $V_{\text{kw}}/V_{\text{zy}}$ jedoch stark abhängig von der molaren Konzentration aller difunktionellen Spezies. Die Rate der Zyklisierungsreaktion V_{zy} steigt mit sinkender Ausgangskonzentration der Monomere und folglich auch der Anteil an Makrozyklen im Produkt. Hieraus lässt sich ableiten, dass auch der maximal erreichbare \bar{P}_n abhängig ist von α bzw. der Anfangskonzentration der Monomere (Abbildung 26).

Diese Zusammenhänge könnten zu der Vermutung führen, dass zyklische Stufenpolymere nur in verdünnten Reaktionsgemischen erhalten werden. Es wurden jedoch bereits verschiedene Beispiele von Polykondensationsreaktionen gefunden, welche ohne Lösungsmittel abliefen und in denen trotzdem Makrozyklen gebildet wurden.{Kircheldorf 1999}{Kricheldorf 2000}{Al-Masri 2001}{Kricheldorf 2002b} Folglich kann die Ausbildung von zyklischen Nebenprodukten nicht in jedem Fall durch Erhöhung der Anfangskonzentration vermieden werden. Auch mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationsmethoden wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene zyklische Produkte erhalten. Für die entsprechende Polyaddition mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition zwischen Bisaziden und Bisalkinen (siehe 2.5, S. 36ff.) wurden vor allem Cu(I)-Salze in Verbindung mit Basen wie Diisopropylethylamin (DIPEA) oder 2,6-Lutidin verwendet.{Angell 2005}{Punna 2005}{Ingale 2011} Auch für die Polykondensation durch Amid-Bildung wurde bereits in verschiedenen Systemen die Bildung von Makrozyklen beschrieben.{Kricheldorf 2003}{Kricheldorf

2007}{Marsault 2011} Zyklische Peptide wurden so bereits für spezielle Anwendungen in der Pharmazie gezielt synthetisiert, z. B. als CXCR4-Antagonisten mit Anti-HIV-Aktivität. {Fuji 2003}

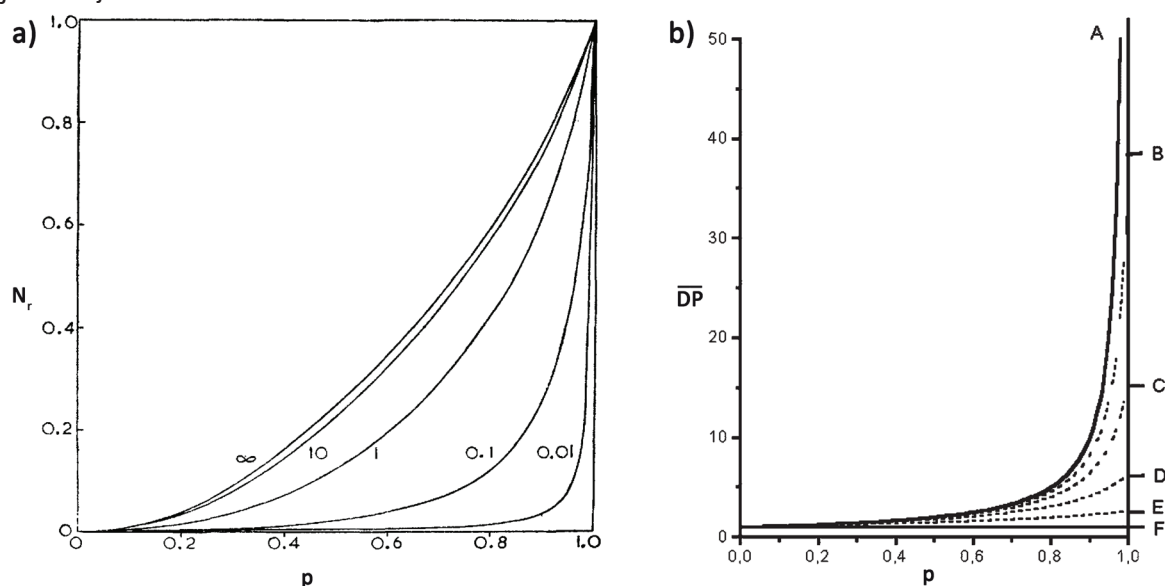


Abbildung 26: a) Verlauf des Anteils an zyklischen Produkten (N_r) mit dem Umsatz p der Reaktion bei unterschiedlichen Verdünnungen; (in Anlehnung an {Standford 1975}) b) Verlauf des Polymerisationsgrades (\overline{P}_n hier \overline{DP}) mit dem Umsatz p der Reaktion bei unterschiedlichen Verhältnissen von V_{KW}/V_{zy} ($A = \infty$, $B = 20$, $C = 15$, $D = 5$, $E = 0,1$, $F = 0$). (in Anlehnung an {Kricheldorf 2003c})

2.5 Clickpolymerisation

Der international gebräuchliche Begriff der "Click-Chemie" wurde 2001 von *Sharpless et al.* etabliert und umfasst eine ganze Klasse an Reaktionen, welche streng definierte Eigenschaften besitzen müssen. Diese Kriterien für die Einstufung als "Click-Reaktion" wurden von *Sharpless et al.* wie folgt definiert:

„Die Reaktion muss modular und breit anwendbar sein, zu sehr hohen Ausbeuten führen und nur nicht störende Nebenprodukte liefern, die mit nichtchromatographischen Methoden einfach abgetrennt werden können. Außerdem muss die Reaktion stereospezifisch (wenngleich nicht notwendigerweise enantioselektiv) sein. Die Reaktion muss unter einfachen Bedingungen ablaufen und sollte idealerweise nicht gegenüber Sauerstoff und Wasser empfindlich sein sowie nur leicht erhältliche Ausgangsverbindungen und Reagentien benötigen. Weiterhin sollten nur Lösungsmittel verwendet werden, die einen bequemen Einsatz erlauben (wie etwa Wasser), die leicht entfernbar sind und eine einfache Produktisolierung ermöglichen.“

Die Reinigung – sofern erforderlich – muss ohne Chromatographie möglich sein, etwa durch Umkristallisieren oder Destillieren, und das Produkt muss unter physiologischen Bedingungen stabil sein.{Kolb 2001}

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird der Begriff "Click-Reaktion" jedoch meistens als Synonym für die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von terminalen Alkinen und Aziden (CuAAC; Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition) verwendet. Mit ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei meist nahezu quantitativen Umsätzen und der hohen Toleranz gegenüber den meisten funktionellen Gruppen, stellt die 1,3-dipolare Cycloaddition einen der bekanntesten Vertreter der Klasse der Click-Reaktionen dar. Die kupferkatalysierte Variante dieser Reaktion weist zusätzlich eine hervorragende Regioselektivität auf und kann sogar in wässrigem Medium erfolgreich durchgeführt werden.{Huisgen 1963}{Tornøe 2002}{Rostovtsev 2002} Aufgrund ihrer vielen vorteilhaften Eigenschaften kam diese Reaktion bereits in zahlreichen Anwendungen aus den verschiedensten Fachgebieten zum Einsatz.

2.5.1 Grundlagen der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition

Die 1,3-dipolare Cycloaddition (oder auch (2+3)-Cycloaddition) von Aziden und Alkinen zu Triazol-Derivaten wurde bereits im späten 19. Jahrhundert bzw. Anfang des 20. Jahrhunderts von *A. Micheal*{Micheal 1893} und *O. Dimroth*{Dimroth 1904}{Dimroth 1906} erstmalig beschrieben. Jedoch wurde der zugrundeliegende Mechanismus erst 1963 von *R. Huisgen* genauer untersucht, weswegen diese Reaktion auch als *Huisgen-Cycloaddition* bezeichnet wird.{Huisgen 1963}

Die ursprüngliche, thermisch katalysierte *Huisgen-Cycloaddition* wies jedoch keine besonders ausgeprägte Regioselektivität auf, weswegen in Abhängigkeit von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ausgangsverbindungen ein Gemisch der verschiedenen 1,4- und 1,5-Regioisomeren erhalten wurde (Abbildung 27).{Hlasta 1994}

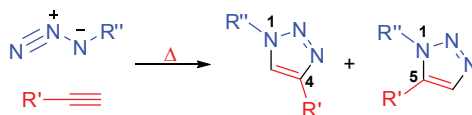


Abbildung 27: 1,4- und 1,5-Regioisomere aus der klassischen Huisgen-Cycloaddition.

Erst die von *Meldal et al.* und *Sharpless et al.* zeitgleich entwickelte Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von terminalen Alkinen und Aziden brachte hierfür den Durchbruch. Durch Zugabe von Cu(I)-Salzen, oder Cu(II)-Salzen (z. B. CuSO₄ * 5 H₂O) mit einem Reduktionsmittel wie Natriumascorbat, konnte erstmalig eine Selektivität für das 1,4-disubstituierte Isomer des 1,2,3-Triazols erreicht werden.{Tornøe 2002}{Rostovtsev 2002}

2 Theoretische Grundlagen

Der Mechanismus der Cu(I)-katalysierten *Huisgen*-Reaktion verläuft über die Bildung eines 5-Triazolyl-Kupfer-Intermediats (Abbildung 28). Hierbei ist die katalytisch aktive Spezies eine Cu(I)-Verbindung, welche zunächst mit dem Alkin ein Kupfer(I)-acetylid (A) ausbildet und anschließend das organische Azid ebenfalls koordiniert (B). Der Ringschluss unter Bildung einer C-N-Bindung erfolgt zwischen dem nukleophilen, vinylidenartigen β -Kohlenstoff des Kupfer(I)-acetylids und dem elektrophilen terminalen Stickstoff des koordinierten organischen Azids (C). Über diesen gespannten sechsgliedrigen Übergangszustand wird zunächst ein 1,4,5-trisubstituiertes 1,2,3-Triazol gebildet (D), welches unter Abspaltung des Kupfer-Katalysators ein 1,4-disubstituiertes 1,2,3-Triazol als Produkt ausbildet (E). Neben dem so vereinfacht beschriebenen Katalysezyklus (Abbildung 28 A) muss jedoch auch die Bildung von und Katalyse durch dinukleare Cu(I)-Spezies (Abbildung 28 B) in Betracht gezogen werden. {Hein 2010} Die Arbeiten von *Fokin et al.* lieferten bereits experimentelle Beweise für die Bildung des sechsgliedrigen Metallazyklus sowie eines dinuklearen Cu(I)-Acetylid-Komplexes während der Katalyse (Abbildung 29). {Worrell 2013}

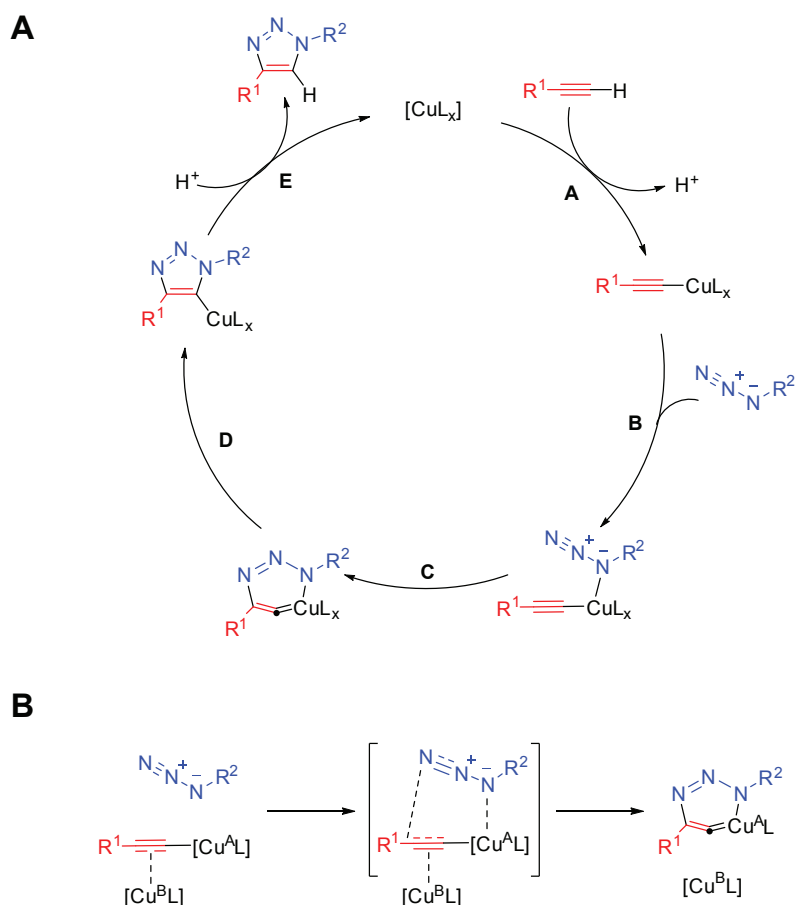


Abbildung 28: Vereinfachter Mechanismus der CuAAC (A) und mögliche dinukleare Cu(I)-Spezies (B). (in Anlehnung an {Hein 2010})

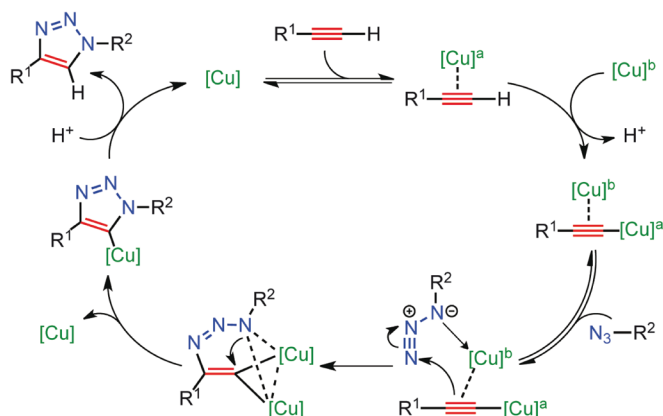


Abbildung 29: Mechanismus der CuAAC mit einem dinuklearen Cu(I)-Intermediat. {Worrell 2013}

Weiterführende Forschungen von *Sharpless et al.* haben in deren späteren Arbeiten gezeigt, dass auch 1,5-disubstituierte, sowie 1,4,5-trisubstituierte 1,2,3-Triazole regioselektiv aus organischen Aziden und Alkinen dargestellt werden können. Hierfür sind jedoch höhere Reaktionstemperaturen, organische Lösungsmittel und der Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren wie z. B. $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ nötig. {Zhang 2005}

2.5.2 Anwendungen in der Polymerchemie

Auch für die Polymerchemie stellt die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition eine sehr interessante Methode zur Synthese oder Modifikation neuartiger Materialien dar. Die charakteristischen Eigenschaften der CuAAC mit ihren sehr milden Reaktionsbedingungen sowie der hohen Toleranz von funktionellen Gruppen machen diese zu einer relativ universell einsetzbaren Methode für verschiedenste Arten der Funktionalisierung von Makromolekülen (siehe Abbildung 30 am Beispiel von Polystyrol). Diese Möglichkeit der nachträglichen Funktionalisierung von synthetischen Polymeren stellt einen großen Fortschritt für die makromolekulare Chemie und die Materialwissenschaften dar, da so neue Strukturen und Materialeigenschaften erhalten werden können, die mittels herkömmlicher Polymersynthesen nicht zugänglich wären. Standard-Polymerisationsverfahren sind aus mechanistischen Gründen in den meisten Fällen sehr empfindlich gegenüber sterisch anspruchsvollen oder funktionellen Gruppen. Mit der Entwicklung der CuAAC wurden jedoch Polymerstrukturen wie sternförmige Polymere {Gao 2006}, Dendrimere {Wu 2004}, Makrozyklen {Laurent 2006}, aber auch Telechele {Tsarevsky 2005}, endfunktionalisierte Polymere {Lutz 2005} und Blockcopolymere {Opsteen 2005} einfach zugänglich. Auch Mikroarm-Sternpolymere konnten so synthetisiert werden, z. B. aus einem 3- bzw. 4-armigen Poly(Styrol) mit Poly(*tert*-Butylacrylat) (PtBA)-, Poly(Acrylsäure) (PAA)- und Poly(Methylacrylat) (PMA)-Seitenketten. {Whittaker 2006} Über die so mögliche gezielte Beeinflussung der Materialeigenschaften

2 Theoretische Grundlagen

können z. B. Materialien erhalten werden, die bereits bei niedrigen Temperaturen und ohne zusätzlichen Energieeintrag eine Selbstheilungswirkung aufweisen. {Neumann 2016} Eine sehr gute Zusammenfassung über die Synthese und Anwendung verschiedener nanostrukturierter triazolhaltiger Polymere aus der CuAAC wurde 2016 von *Gao et al.* veröffentlicht. {Shi 2016}

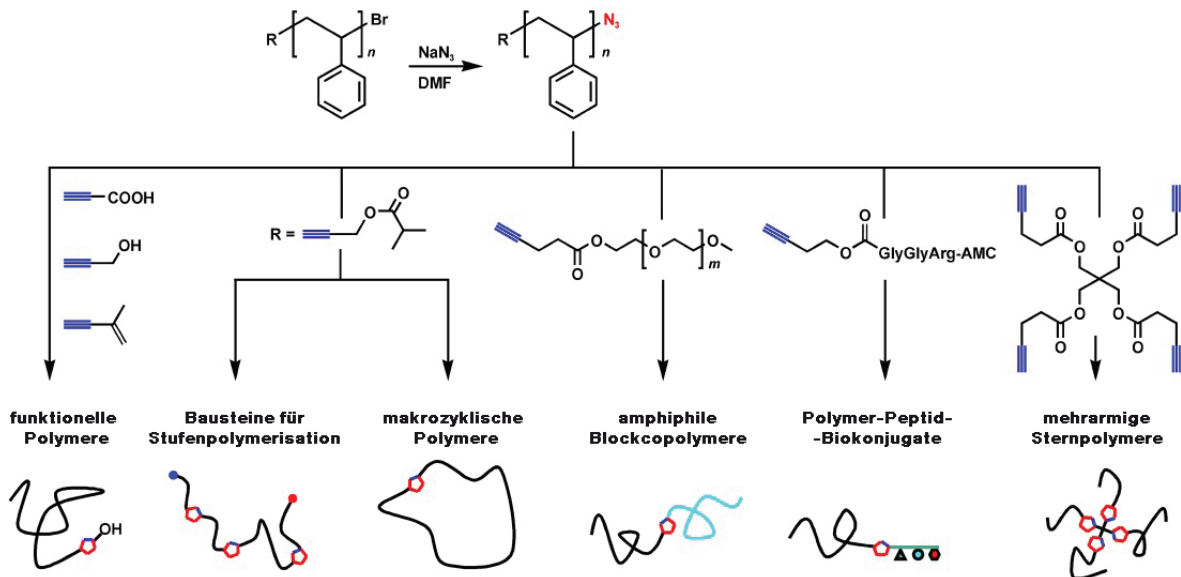


Abbildung 30: Darstellung möglicher Funktionalisierung von Polymeren mittels CuAAC am Beispiel von Polystyrol. (aus dem Englischen nach {Lutz 2007})

Für die Synthese von Polymeren mit funktionalisierten Seitenketten können beispielsweise auch gleich während der Polymerisation azid- {Riva 2005} oder alkinfunktionalisierte {Helms 2004} {Luxenhofer 2006} Monomere eingebracht werden, welche anschließend mittels CuAAC mit der gewünschten Seitenkette modifiziert werden können. Alternativ können auch in einem zweistufigen Prozess zuerst die benötigten Azid- bzw. Alkinfunktionen an die Polymerkette angebracht werden. {Malkoch 2005} {Wang 2006} Mit dieser Methode konnten z. B. auch Di- oder Polysiloxane mit verschiedenen organischen Verbindungen, Kohlenhydraten oder Aminosäuren funktionalisiert werden. {Gonzaga 2009a} Durch Vernetzung von Polymerketten mittels CuAAC oder metallfreier Azid-Alkin-Cycloaddition konnten auch bereits Hydrogele {Malkoch 2006} {Ossipov 2006} oder thermoplastisches PDMS {Gonzaga 2009b} erhalten werden. Es wurde auch eine anschließende Oberflächenfunktionalisierung von thermoplastischem PDMS mit unterschiedlich langen PEG-Ketten beschrieben, welche die hydrophoben Eigenschaften des PDMS-Elastomers deutlich senken und dessen Biokompatibilität steigern. {Rambarran 2012}

Dies zeigt, dass eine weitere wichtige Anwendung für die CuAAC die Oberflächenfunktionalisierung verschiedenster Materialien für spezielle Anwendungen ist. Neben funktionalisierten Gelperlen für die Chromatographie oder Elektrophorese {Punna 2005c} {Slater

2006} wurden auch bereits Oberflächen von z. B. porösen Silizium-Wafern{Meng 2004}, Gold-Elektroden{Collman 2004}, Silica{Lummerstorfer 2004}, Kupfer{Díaz 2004}, einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren{Li 2005}, Metalloxid-Nanopartikeln{White 2006}{Sun 2006b}, sowie Glas{Sun 2006a} funktionalisiert. Auch der Aufbau von mehrschichtigen Strukturen im Layer-by-Layer-Verfahren konnte mittelst CuAAC bereits auf Oberflächen wie Quarz, Silizium oder Gold realisiert werden.{Such 2006} So wurde z. B. ein effizienter Klebstoff für Kupferoberflächen erhalten.{Díaz 2004}

Noch viele weitere interessante Anwendungsgebiete wurden bereits für die 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition beschrieben, wie die Synthese von Poly(Ionische Flüssigkeit)en {Dimitrov-Raytchev 2013}{Mudraboyina 2014} oder die gezielte Darstellung von Mikrostrukturen mit Mikrokontaktdruckern (bioaktive strukturierte Oberflächen für Anwendung in der Diagnostik, Biosensorik und Biomedizintechnik){Nandivada 2006}{Rozkiewicz 2006}

2.5.2.1 Polymerisation mittels CuAAC

Neben der Funktionalisierung von Oberflächen oder Polymerketten und dem Aufbau verzweigter Polymerstrukturen kann die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition auch für den Aufbau linearer Polymerketten angewendet werden. Die ersten Beispiele für lineare Polymere mittels CuAAC wurden von *Finn et al.*, sowie *Reek et al.* beschrieben (Abbildung 31; A und B){Díaz 2004}{van Steenis 2005}

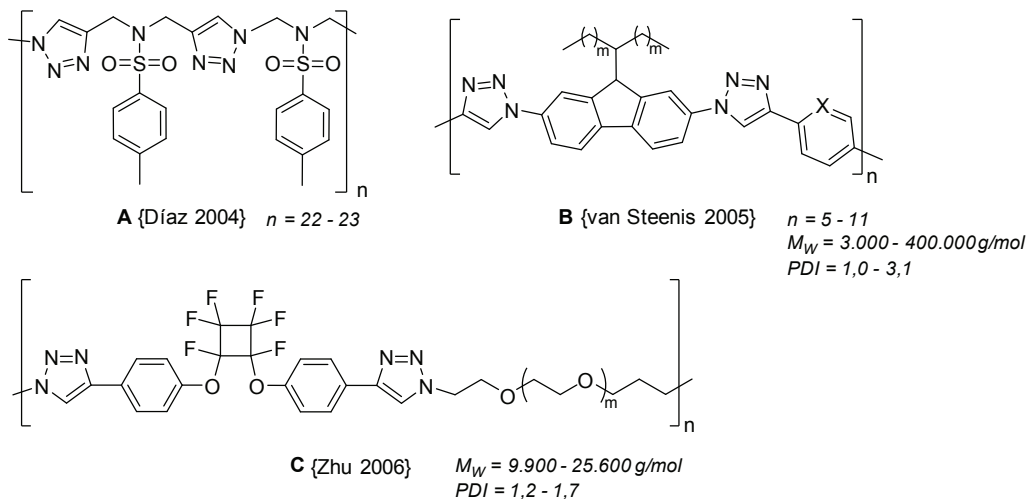
Generell können auch bei der Polyaddition mittels CuAAC anhand der gewählten Monomere folgende Polymertypen unterschieden werden: AB-Monomer = AB-Homo- oder statistisches AB-Copolymer; AA- und BB-Monomere = alternierendes AA-BB-Copolymer (Abbildung 32). Neben der einfachen Polyaddition mittels CuAAC ist auch eine mehrstufige Polymerisation mit wiederholter Transformation der Endgruppen in Azid- oder Alkinfunktionen möglich, wobei je nach Ablauf ein Homopolymer (mit lediglich einem anderen Monomer am Kettenende) oder auch statistische, alternierende oder Blockcopolymere erhalten werden können (Abbildung 33).

Für die von *Finn et al.* beschriebenen linearen AA-BB-Copolymere (Abbildung 31; A) wurden beide Monomere (Bisazid und Bisalkin) aus einem *p*-Toluolsulfonsäurederivat synthetisiert, weswegen die erhaltenen Produkte auch als pseudo-Homopolymere angesehen werden könnten.{Díaz 2004} Von *Reek et al.* wurde ein analoges Polymer aus Bisazid- bzw. Bisalkin-Fluoren-Derivaten beschrieben. Zusätzlich wurden jedoch auch alternierende Copolymere aus einem Bisazid-Fluoren-Derivat und *para*-substituiertem Bisalkin-Pyridin bzw. -Benzol synthetisiert (Abbildung 31; B). Die so erhaltenen vollständig konjugierten Polymere wiesen interessante Eigenschaften für eine Anwendung in optoelektronischen Bauteilen auf.{van Steenis 2005} Ähnliche fluorenbasierte Systeme wurden für eine mögliche Anwendung in

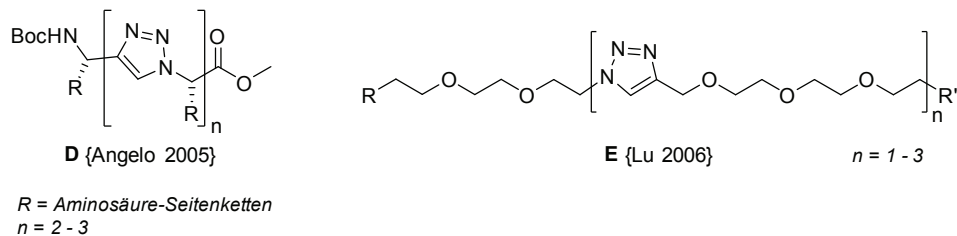
2 Theoretische Grundlagen

Solarzellen untersucht. {Karim 2008} Weitere AA-BB-Copolymere bzw. -Blockcopolymere wurden von *Qing et al.* beschrieben, welche mittels CuAAC Bisazide von Triethylenglykol bzw. PEG mit 1,2-Bis(4-Ethynylphenoxy)perfluorocyclobutan polymerisiert haben (Abbildung 31; C). Mit dieser Methode konnten feste PEG-haltige Materialien mit guter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie guter Schmelzfluidität und thermischer Stabilität (Zersetzungstemperatur > 410 °C) erhalten werden. Durch diese Eigenschaften sind auch Anwendungen als Hochleistungs-Beschichtungsmittel denkbar. {Zhu 2006}

AA-BB-Copolymere



mehrstufig synthetisierte Cooligomere



AB-Homo- & Copolymere

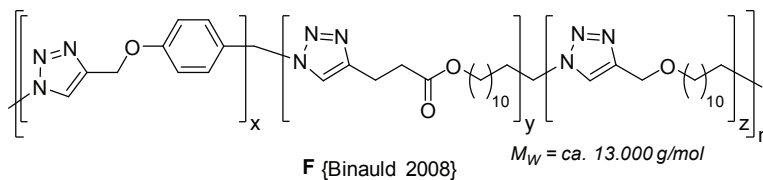


Abbildung 31: Beispiele für lineare Polymere mittels CuAAC aus der Literatur.

Eine mehrstufige CuAAC-Polymerisation wurde z. B. von *Arora et al.* und *Burgess et al.* {Lu 2006} angewendet, um verschiedene triazolhaltige Oligomere zu synthetisieren. Die von *Arora et al.* erarbeitete Syntheseroute mit wiederholtem Diazotransfer an den Endgruppen von Aminosäuren und anschließender CuAAC ermöglicht die Synthese von Oligomeren mit

2 Theoretische Grundlagen

peptidomimetischen Strukturen (Abbildung 31; D)(siehe auch 2.5.2.3, S. 47ff.).{Angelo 2005} *Burgess et al.* haben hingegen unterschiedlich funktionalisiertes Triethylenglykol (Triethylenglykol- N_3 und Alkin-Triethylenglykol-Tosylat) Cu(I)-katalysiert verknüpft. Anschließend konnte die endständige Tosylat-Funktion mittels nukleophiler Substitution mit Natriumazid in eine Azid-Gruppe überführt werden, welche erneut mit einem Alkin-Triethylenglykol-Tosylat zur Reaktion gebracht wurde (Abbildung 31; E).{Lu 2006} Die Arbeiten von *Drockenmuller et al.* befassten sich mit der Homo- und Copolymerisation von α -Azide- ω -Alkin-Monomeren (Abbildung 31; F). Hierbei wurden verschiedene heterodifunktionalisierte Monomere mit sich selbst zu Homopolymeren ($x = 1$; $y = 1$; $z = 1$) oder als Gemisch zu Copolymeren umgesetzt.{Binauld 2008}

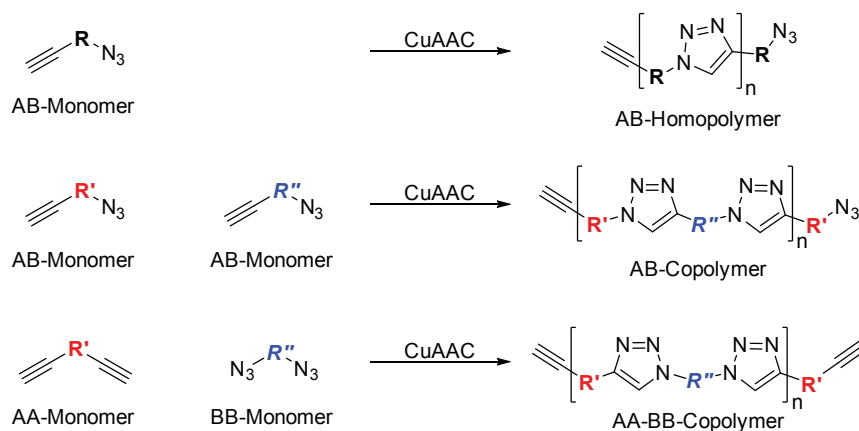


Abbildung 32: Schematische Darstellung der möglichen linearen Polymertypen aus der CuAAC.

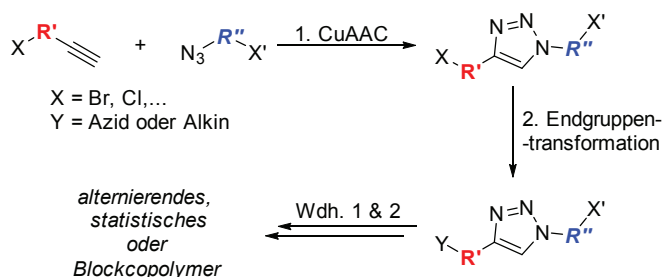


Abbildung 33: Schematische Darstellung der mehrstufigen CuAAC-Polymerisation mit iterativer Endgruppentransformation.

Es wurden auch bereits analoge kupferfreie 1,3-dipolare Polyadditionsreaktionen untersucht und erfolgreich durchgeführt. Von *Tang et al.* wurden zum Beispiel Polyadditionsprodukte aus Bis(Aroylacetylen)en mit verschiedenen Bisaziden beschrieben, welche trotz kupferfreier Synthese mit hohen Molekulargewichten, hoher Stereoregularität und in guten Ausbeuten erhalten wurden. Die Bildung der jeweiligen Copolymere verlief schnell und war zusätzlich unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Alle so erhaltenen Polymere waren löslich in organischen Lösungsmitteln und wiesen eine gute thermische Stabilität auf. {Qin 2007}

2.5.2.2 Blockcopolymere durch CuAAC

Neben der CuAAC zwischen niedermolekularen Verbindungen können auch endfunktionalisierte Oligo- und Polymere über eine Triazoleinheit zu Blockcopolymeren verknüpft werden. Hierfür werden zunächst einfache Homopolymere über klassische Polymerisationsverfahren wie Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP), Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (*engl.*: reversible addition fragmentation chain transfer; RAFT) oder Nitroxid-vermittelte Polymerisation (*engl.*: nitroxide-mediated polymerisation; NMP) hergestellt und mit einer Alkin- oder Azidgruppe endfunktionalisiert. Alternativ können die Homopolymere auch bereits während ihrer Synthese die benötigten Alkin- bzw. Azid-Funktionen aufweisen, wobei in diesen Fällen das Alkin meist zunächst mit Trimethylsilyl (TMS)-{Opsteen 2005} oder Triisopropylsilyl (TIPS)- Gruppen{Opsteen 2007} geschützt werden muss.

Anschließend können die so erhaltenen Makromoleküle mit einem zweiten Makromolekül oder auch einem Monomer verknüpft werden, welches weiter polymerisiert werden kann. Mit dieser Methode wurde bereits eine Vielzahl an Diblockcopolymeren erhalten, z. B. PMMA-*b*-PS und PMMA-*b*-PEG aus Poly(Methylmethacrylat) (PMMA) und Poly(Styrol) (PS) bzw. PEG (ATRP){Opsteen 2005}, Poly(1-Ethoxyethylacrylat)-*b*-Poly(Acrylsäure) (ATRP){Van Camp 2007}, PS-*b*-Poly(Vinylacetat) (RAFT){Quémener 2006}, PEG-*b*-PS oder PS-*b*-PS (NMP){Fleischmann 2007}. Auch die analoge Synthese von Triblock-Terpolymeren wie PMA-*b*-PS-*b*-P \bar{t} BA (ATRP){Opsteen 2007}, sowie triphilen (hydrophil, oleophil und fluorophil) Pentablockcopolymeren aus Poly(Propylenoxid) (PPO), einem fluorierten α -Alkin (F) und Poly(Glycerolmonomethacrylat) (PGMA) bzw. Poly(Solketalmethacrylat) (PSMA) zu F-*b*-PSMA-*b*-PPO-*b*-PSMA-*b*-F bzw. F-*b*-PGMA-*b*-PPO-*b*-PGMA-*b*-F{Kyeremateng 2008} wurden bereits beschrieben.

Heterodifunktionelle Polymere können ebenfalls mittels CuAAC weiter polymerisiert werden, wobei hier eine Konkurrenz zur Bildung von Makrozyklen beobachtet wird. Am Beispiel von PS konnte gezeigt werden, dass identische Makromonomere je nach Verdünnung lineare „Copolymere“ oder Makrozyklen ausbilden.{Tsarevsky 2005}{Laurent 2006} Basierend auf diesen Ergebnissen haben Grayson *et al.* die Synthese von zyklischen PS-*b*-PMMA Diblockcopolymeren entwickelt.{Eugene 2008}

Eine weitere interessante Klasse von Blockcopolymeren stellen diejenigen mit PDMS-Einheiten dar, da hier bereits Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren (siehe 2.6, S. 50ff.) nachgewiesen werden konnten. Die Synthese von PDMS-Blockcopolymeren (AA-BB-Copolymere) wurde erstmalig 2010 von Rieger *et al.* beschrieben. Hierbei wurde ein α,ω -Bisazid-PDMS-Makromonomer mit verschiedenen niedermolekularen organischen Bisalkin-Verbindungen umgesetzt und Blockcopolymere mit außerordentlich hohen Mole-

2 Theoretische Grundlagen

kulargewichten und Polymerisationsgraden erhalten (Abbildung 34). Voraussetzung hierfür war die exakte Einhaltung der Stöchiometrie, da mit identischen Bisalkinen, welche jedoch nicht destillativ aufgereinigt wurden, lediglich klebrige Produkte mit $M_w < 10.000$ g/mol erhalten wurden. Für die aromatischen PDMS-Copolymere konnten anschließend thermoplastische Eigenschaften mit einem Schmelzpunkt von ca. 55 °C und elastische Eigenschaften vergleichbar zu schwach vernetzten Elastomeren nachgewiesen werden. {Schmidt 2010}

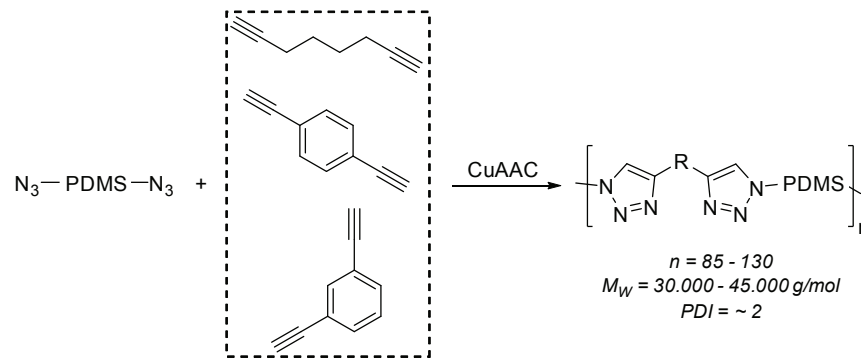


Abbildung 34: Darstellung der ersten von Rieger et al. {Schmidt 2010} untersuchten PDMS-Blockcopolymeren.

Aufbauend auf diese Arbeiten wurden weitere hochmolekulare Blockcopolymeren ($M_w \leq 43.500$ g/mol; $\bar{P}_n \leq 124$; $PDI = 1,6 - 2,4$) mit verschiedenen Bisalkinen und unterschiedlichen Kettenlängen der PDMS-Makromonomere untersucht (Abbildung 35). Hierbei hat sich ein konkreter Zusammenhang zwischen der Struktur der Bisalkine und den Eigenschaften der resultierenden Materialien gezeigt. Dieser lässt sich durch unterschiedliche Sekundärwechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten erklären, die durch die verschiedenen funktionellen Gruppen oder Geometrien hervorgerufen werden. Neben *Van-der-Waals*-Kräften (aliphatische Monomere) und π - π -Wechselwirkungen (aromatische Monomere) können auch Wasserstoffbrückenbindungen (amidhaltige Monomere) die thermischen und mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Blockcopolymeren beeinflussen, so dass sowohl hochviskose Öle (aliphatisches Bisalkin) als auch spröde Feststoffe (Di-siloxan; Diphenyl-Bisalkin) erhalten werden. Die Untersuchung verschiedener Materialeigenschaften hat gezeigt, dass die kurzen Siloxanketten des Disiloxans nicht ausreichen, um charakteristische PDMS-Eigenschaften hervorzurufen. Durch langkettiges PDMS ($n = 15$) entstand hingegen eine zu große Flexibilität der Polymerketten, so dass nicht einmal die π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Elemente ausreichen, um formbeständige Materialien auszubilden. Aus diesem Grund wurde hier auch der Einsatz eines Diphenyl-Bisalkins untersucht, wobei jedoch lediglich spröde Materialien erhalten wurden. Die Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers konnten lediglich für Blockcopolymeren aus dem mittelkettigen PDMS ($n = 6$) mit monoaromatischen Bisalkinen nachgewiesen werden, wobei für Materialien aus dem amidhaltigen aromatischen Monomer kein Glasübergang

2 Theoretische Grundlagen

und eine deutlich höhere Schmelztemperatur bestimmt wurden. Die nicht aromatischen amidhaltigen Copolymere konnten intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen anstelle von π - π -Wechselwirkungen ausbilden, wobei hier lediglich eine Beteiligung der Amid-Funktionen, nicht aber der Triazol-Einheiten nachgewiesen werden konnte. Generell wurden für die amidhaltigen Copolymere jedoch deutlich geringere M_w (1.500 – 17.300 g/mol) und \bar{P}_n (5 – 33) erhalten, als für die restlichen untersuchten Blockcopolymere, obwohl diese aufgrund ihrer wesentlich schlechteren Löslichkeit in DMSO (anstelle von Tetrahydrofuran (THF)) durchgeführt wurden. In Tabelle 4 sind die publizierten Ergebnisse für die Materialeigenschaften der amidhaltigen PDMS-Blockcopolymere zusammengefasst. Mechanische Untersuchungen wurden an diesen Materialien jedoch nicht durchgeführt. {Bretzler 2014}

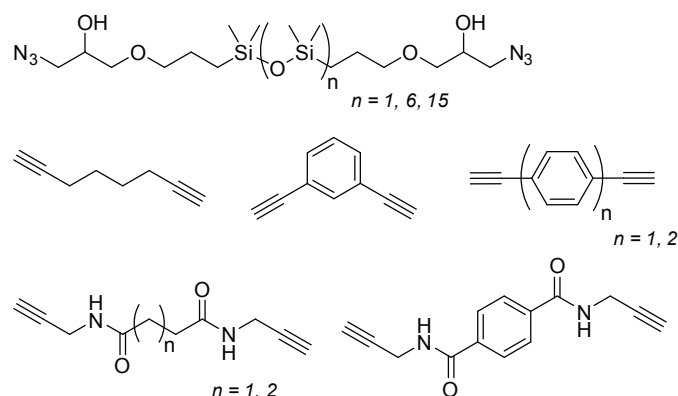


Abbildung 35: Darstellung der von Rieger et al. {Bretzler 2014} untersuchten Monomere für PDMS-Blockcopolymere.

Tabelle 4: Übersicht über die Eigenschaften der von Rieger et al. untersuchten amidhaltigen PDMS-Blockcopolymere. {Bretzler 2014}

$n(\text{PDMS})$	eingesetzte Dicarbonsäure	M_w [g/mol]	\bar{P}_n (berechnet aus M_w)	PDI	T_m [°C]	T_g [°C]	T_{zers} [°C]
1		1.500	5	1,58	81,4	-64,0	340
6	Bernsteinsäure	15.700	32	2,71	73,1	-24,6 -99,1	340
15		8.700	10	1,33	-	-26,7	332
1		2.400	8	1,52	92,1	-33,2	348
6	Glutarsäure	17.300	33	2,84	65,5	-38,5	344
15		9.100	10	2,02	-	-26,5	363
1		4.700	7	2,29	104,5	-69,4	360
6	Terephthalsäure	12.800	12	1,87	92,4	-73,2	331
15		11.300	13	1,43	-	-31,0	369

Betrachtet man die aufgezeigten Beispiele, so stellt die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition eine gute Ergänzung zur klassischen Synthese von Blockcopolymeren mittels lebender Polymerisationsmethoden dar. Diese Methode bringt den Vorteil, dass hier auch Monomere eingesetzt werden können, welche zuvor aufgrund ihrer Reaktivität oder Löslichkeit nicht anwendbar waren. Mittels CuAAC sollten zumindest theoretisch alle Arten von Homopolymeren miteinander umgesetzt werden können. Dies ermöglicht die schnelle und einfache Synthese von Materialien mit einzigartigen Eigenschaften, welche vor allem für die Materialwissenschaften und pharmazeutischen Anwendungen von großer Bedeutung sein können.

2.5.2.3 Anwendung der CuAAC auf Aminosäuren und Peptide

Bereits bei der Entwicklung der Cu(I)-katalysierten *Huisgen*-Cycloaddition durch *Meldal et al.* wurde deren großes Potential für die Synthese und Modifizierung von biologischen Strukturen erkannt. Da die klassische *Huisgen*-Reaktion jedoch bei erhöhten Temperaturen und meist in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden musste, brachte erst die Entdeckung dieser regioselektiven Variante mit Cu(I)-Katalyse, aufgrund ihrer sehr milden Reaktionsbedingungen, den entscheidenden Durchbruch. *Meldal et al.* haben hierbei harz-geträgerte Peptide mit einer endständigen Alkin-Gruppe funktionalisiert, welche anschließend mit verschiedenen Alkyl- und Arylaziden, sowie Azidozuckern umgesetzt wurden. {Tornøe 2002} Die anschließende Entdeckung von *Sharpless et al.*, dass die CuAAC auch in polaren Lösungsmitteln wie *t*-Butanol, Ethanol oder Wasser durchgeführt werden kann, brachte noch einen weiteren entscheidenden Vorteil für ihre Anwendung in der Biochemie. {Rostovtsev 2002}

Seit dieser Zeit wurde eine Vielzahl an peptidbasierten Verbindungen hergestellt und auf ihre Eignung als Arzneimittel hin untersucht. {Mamidyala 2010}{Li 2013} Hierbei wurden neben der einfachen und milden Synthesemethode der CuAAC auch die Vorteile der gebildeten 1,2,3-Triazole genutzt. Diese besitzen eine Struktur, die große Ähnlichkeit zu den natürlich vorkommenden Amidbindungen aufweist. Je nach Substitutionsmuster werden dadurch *Z*- oder *E*-Amidbindungen imitiert. Das am häufigsten verwendete Isomer ist das 1,4-disubstituierte Triazol, dessen Struktur große Ähnlichkeit zu der *Z*-Konfiguration von Amiden aufweist. Hierbei kann die polarisierte C(5)-H-Bindung als Donor für die Wasserstoffbrückenbindung dienen (analog zur NH-Gruppe in Amiden), während der polarisierte C(4)-Kohlenstoff elektronisch ähnlich einem Carbonyl-Kohlenstoff ist und das freie Elektronenpaar am N(3)-Stickstoff des Triazols das entsprechende Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffs imitiert. Die sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome N(2) und N(3) können somit als schwache Wasserstoff-Akzeptoren dienen, analog dem Carbonyl-Sauerstoff eines Amids.

Allerdings besitzen 1,2,3-Triazole ein größeres Dipolmoment als Amidbindungen (Amid: ca. 4 Debye, 1,2,3-Triazol: ca. 5 Debye), weswegen deren Eigenschaften als Wasserstoff-Donor und -Akzeptor ausgeprägter sind. Den Hauptunterschied stellt jedoch der Abstand zwischen den Substituenten dar. Während in Amiden zwei Atome zwischen den beiden Substituenten liegen sind diese bei 1,2,3-Triazolen immer über drei Atome eines Rings verbunden. Dies hat eine Verlängerung des Abstandes um etwa 1,1 Å zur Folge (Amid: 3,8 – 3,9 Å; 1,2,3-Triazol: 5,0 – 5,1 Å).{Tron 2008}{Li 2013} Die von *Arora et al.* beschriebenen peptidomimetischen Oligomere (Abbildung 31; D) wiesen eine Sekundärstruktur mit „Zickzack“-Konformation auf, welche durch das große Dipolmoment der Triazole verursacht wurde.{Angelo 2005} In experimentellen Versuchen konnte bereits die sehr ähnliche Wirkung von Triazolen als Stellvertreter von Amiden in peptidomimetischen Strukturen nachgewiesen werden.{Brik 2005} Für Sequenzen mit Triazol- ϵ^2 -Aminosäurederivaten, anstelle von Dipeptiden, konnte sogar der Erhalt der α -Helix-Struktur gezeigt werden.{Horne 2004}

Die ersten Polypeptid-Polymer-Blockcopolymere wurden von *Lecommandoux et al.* am Beispiel von Poly(γ -Benzyl-*L*-glutamat) (PBLG) und Poly[2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat] (PDMAEMA) beschrieben. Hierbei wurden sowohl α -Alkin- als auch α -Azid-funktionalisierte PBLGs mittels Ringöffnungs-Polymerisation aus γ -Benzyl-*L*-glutamat-*N*-carboxyanhydrid synthetisiert. Die entsprechend funktionalisierten PDMAEMAs wurden aus der kupferkatalysierten ATRP von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat erhalten. Nach der CuAAC wurden PDMAEMA-*b*-PBLG Diblockcopolymere erhalten aus PBLG-Einheiten mit temperaturabhängiger Sekundärstruktur (rod-like α -Helix-Konformation oder coiled-Konformation) sowie temperatur- und pH-empfindlichen, wasserlöslichen PDMAEMA-Blöcken.{Agut 2007}

Neben einfachen linearen Peptiden und peptidomimetischen Strukturen konnten auch verschiedene Makrozyklen mittels CuAAC synthetisiert werden. Hierbei wurden sowohl sogenannte „head-to-tail“, als auch „side chain-to-side chain“{Roice 2004}{Cantel 2008}, „side chain-to-tail“ und „head-to-side chain“{Jagasia 2009} Zyklisierungen verfolgt, um zyklische Peptide zu erhalten (analog zu Abbildung 36). Für die „head-to-tail“-Variante wurden z. B. die Enden der Peptidketten von sowohl Di- bis hin zu Oligopeptiden mit einer Azid- und einer Alkin-Gruppe funktionalisiert. Diese heterodifunktionalisierten Peptide konnten anschließend Cu(I)-katalysiert mit sich selbst (intramolekular) oder mit weiteren Peptidmolekülen (intermolekular) zu zyklischen pseudo-Tri-{Turner 2007}, pseudo-Tetra-{Bock 2006b}, pseudo-Hexa-{Clark 1998}{Horne 2003}{van Maarseveen 2005}, bzw. Oligo-{Angell 2005} oder Polypeptiden{Punna 2005} umgesetzt werden.{Turner 2007} Unabhängig von der Sequenz der Peptide, beeinflusst deren Länge, sowie die Art der Reaktionsführung (in Lösung oder auf Harz geträgert) ihre Tendenz zur Bildung von zyklischen Monomeren bzw. zur Zyklodimerisierung. Ab einer Kettenlänge von mehr als sechs Aminosäuren, bzw. bei

2 Theoretische Grundlagen

Umsetzung von Harz-geträgerten Peptiden, werden bevorzugt Dimere gebildet, während eine Reaktion in Lösung die Bildung von zyklischen Monomeren bevorzugt. {Punna 2005} {Jagasia 2009} {Zakharova 2018}

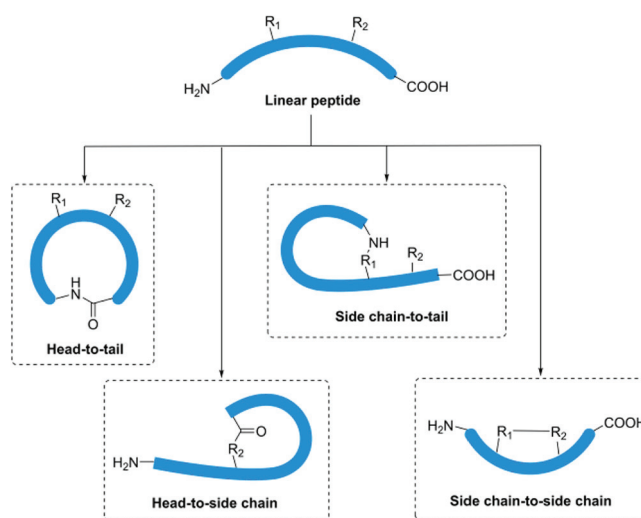


Abbildung 36: Schematische Darstellung verschiedener Cyclisierungsvarianten. {Chow 2019}

Die CuAAC eignet sich jedoch nicht nur für Peptide, Proteine und peptidomimetische Strukturen, sie wurde auch auf diverse weitere Biomoleküle und -polymere angewendet. Neben verschiedenen Zuckern {Perez-Balderas 2003} und Polysacchariden wie Cellulose {Liebert 2006} wurden auch Nukleoside, Nukleotide und Oligonukleotide {Amblard 2009}, sowie DNA {Gierlich 2006} {El-Sagheer 2010} mittels CuAAC modifiziert bzw. funktionalisiert.

Neben der synthetischen Nachbildung bzw. leichten Modifizierung von Biomolekülen konnten auch bereits eine Vielzahl an neuartigen Strukturen erfolgreich mittels CuAAC synthetisiert werden. Neben der Oberflächenfunktionalisierung von Alkin-PEG-Glasoberflächen mit verschiedenen Biopolymeren wie Biotin, langkettigen Kohlenhydraten (z. B. Lactose) oder Proteinen {Sun 2006a}, konnten so zum Beispiel auch verschiedene *N*-substituierte Glycin-Peptid-Oligomere {Holub 2006} erhalten werden. Auch hochkomplexe verzweigte, assemblierte oder gerüstgestützte Peptide und Proteine wurden bereits mittels regioselektiver Ligation von Peptidfragmenten untereinander oder mittels ihrer Verknüpfung an definierten Stellen eines molekularen Gerüsts {Franke 2005} erhalten. Für die Anwendung der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Aziden und Alkinen *in vitro* und *in vivo* wurden bereits verschiedene kupferhaltige {Speers 2003} {Deiters 2003} und kupferfreie {Jewett 2010} {Chang 2010} Varianten entwickelt.

2.6 Thermoplastische Elastomere

Um die Vielzahl an bereits untersuchten Polymeren in Klassen einzuteilen, sind verschiedene Unterscheidungskriterien möglich, wie z. B. ihre Herkunft (synthetisch, chemisch modifiziert oder natürlich), die Herkunft ihrer Bausteine (petrochemisch- oder biobasiert), die Polymerisationsmethode (Polymerisate, Polykondensate oder Polyaddukte) oder ihre Zusammensetzung (Homo- oder Copolymere; weitere Unterteilung der Copolymere in statistische, alternierende, periodische, Gradienten- oder Pfropfcopolymere). Eine der geläufigsten Untergliederungen erfolgt jedoch nach der molekularen Struktur und somit auch der jeweils anwendbaren Verarbeitungsart. Diese umfasst Klassen wie Thermoplaste, Duroplaste (auch Duromere genannt) und Elastomere (Abbildung 37).

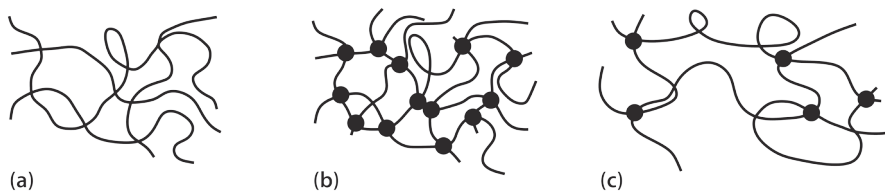


Abbildung 37: Schematische Darstellung eines thermoplastischen (a), duroplastischen (b) und elastomeren (c) Polymers; – Polymerkette; • thermostabile Vernetzung durch kovalente Bindung. {Simon 2019}

Die charakteristischen Kriterien für Duroplaste sind eine engmaschige Vernetzung der Polymerketten mit Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur und besitzen somit im ausgehärteten Zustand keinen Schmelzpunkt, sind unlöslich und zeigen nur wenig bis keine Quellung. Die Vernetzung aller Ketten erfolgt über kovalente Bindungen und die Anzahl der Vernetzungspunkte hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, da mit steigender Netzwerkdichte sprödere und härtere Materialien erhalten werden (z. B. Epoxidharz). Elastomere hingegen sind amorphe, nur leicht vernetzte Polymere mit sehr geringer Netzwerkdichte und elastischen Eigenschaften, welche ebenfalls unschmelzbar und unlöslich sind, jedoch in Lösungsmitteln quellen können (z. B. PDMS, vulkanisiertes Poly(Butadien)). Der Glasübergangspunkt von Elastomeren ist meist sehr niedrig (z. B. -120 °C bei PDMS) {Ackermann 1989}. Unter einem Thermoplast versteht man amorphe oder teilkristalline unvernetzte Polymere mit linearen oder verzweigten Ketten, die gelöst und geschmolzen oder zumindest erweicht werden können (z. B. teilkristallin: PA, Polyethylen, Polypropylen; amorph: PS, PMA). Zwischen den Polymerketten können jedoch, in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Monomere, sekundäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, *van-der-Waals*-, Dipol-Dipol- oder π - π -Wechselwirkungen ausgebildet werden. Diese haben einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien, ermöglichen jedoch gleichzeitig eine thermische Verarbeitung, da sie durch Temperaturerhöhung reversibel aufgehoben werden können. Hierfür müssen jedoch teilweise sehr hohe

2 Theoretische Grundlagen

Schmelzpunkte bzw. Glasübergangspunkte überwunden werden (PA 6: $T_m = 215 - 225 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; PA 6.6: $T_m = 250 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}$).{Lechner 2014}

Zusätzlich zu dieser klassischen Unterteilung von Polymeren müssen auch die thermoplastischen Elastomere erwähnt werden, welche eine Kombination der Eigenschaften von Thermoplasten und Elastomeren aufweisen. Diese sehr charakteristischen Eigenschaften werden durch eine physikalische Vernetzung der Polymerketten verursacht, welche vollständig auf sekundären Wechselwirkungen basieren (kovalente Bindungen bei Elastomeren), weswegen diese durch thermische Belastung reversibel gespalten werden können. Dadurch können sowohl die elastischen Eigenschaften von Elastomeren, als auch die gute thermische Verarbeitbarkeit von Thermoplasten erhalten werden. Hierbei muss zwischen Copolymeren (Block- oder Graftcopolymeren) und Elastomerlegierungen (auch: Polymer-Blends) unterschieden werden. Elastomerlegierungen sind teil- oder unvernetzte Mischungen aus zwei verschiedenen Homopolymeren (z. B. Polyolefine und Elastomere; Poly(Propylen) und Nitril-Butadien-Kautschuk), die hergestellt werden um deren Eigenschaften zu kombinieren. Copolymeren mit TPE-Eigenschaften sind hingegen aus verschiedenen, miteinander kovalent verbundenen Struktureinheiten aufgebaut, wie z. B. Polyamide (TPE-A), Polyetherester (TPE-E), PS (TPE-S), Polyurethane (TPE-U), wodurch harte und weiche Segmente innerhalb der Polymerkette entstehen. Diese Kettensegmente können sich durch unterschiedlich starke sekundäre Wechselwirkungen teilweise inter- und intramolekular aneinander anlagern und somit kristalline (hohe T_m) oder amorphe (hohe T_g) Hartblöcke, sowie elastische Weichblöcke (niedrige T_g) mit geringen intermolekularen Wechselwirkungen ausbilden (Abbildung 38a). Bei moderaten Temperaturen verhalten sich die physikalisch vernetzten Hartblöcke analog zu kovalenten Vernetzungsstellen und erzeugen die mechanische Stabilität des TPE, sie können jedoch durch Temperaturerhöhung auch wieder reversibel gespalten werden. Somit liegt oberhalb des Schmelzpunktes des Hartblocks ein mikrophasenseparierter, mechanisch stabiler elastischer Kunststoff und unterhalb eine Polymerschmelze vor.{Domininghaus 2012}{Simon 2019}

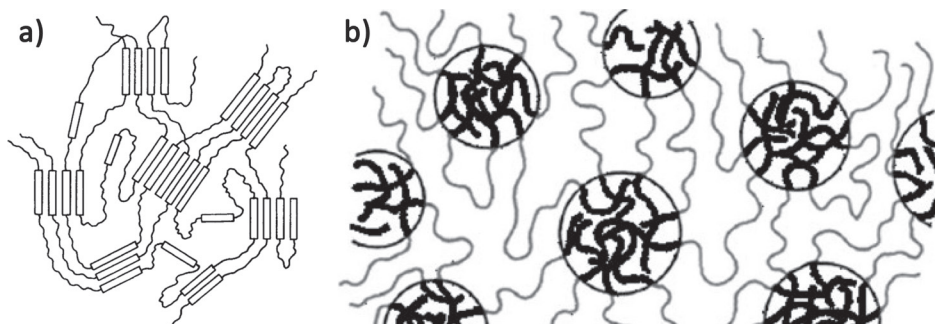


Abbildung 38: Struktureller Aufbau eines thermoplastischen Elastomers (a; Rechtecke = kristalliner Hartblock; Linien = Weichblock){Domininghaus 2012} und der Phasenseparation eines SBS-Triblockcopolymers (b; dünne Linien = Poly(Butadien) = Weichblock, dicke Linien = PS = amorpher Hartblock){Simon 2019}.

Eines der bekanntesten Beispiele für derartige Blockcopolymere ist der sogenannte SBS-Kautschuk, ein PS-*b*-Poly(Butadien)-*b*-PS Triblockcopolymer, das z. B. für Schuhsohlen eingesetzt wird (Abbildung 38b).{Domininghaus 2012}{Simon 2019}

Thermoplastische Elastomere stellen somit eine gute Alternative zu klassischen Elastomeren mit permanent vernetzten Polymerketten dar. Aufgrund ihrer reversiblen Vernetzung besitzen TPE meist vergleichbare Eigenschaften zu kovalent vernetzten Elastomeren, können jedoch mit klassischen thermischen Methoden wie Spritzgußverfahren, Schmelzextrusion oder Ultraschallschweißen verarbeitet werden und sind deswegen auch eher wiederverwertbar. Der thermische Einsatzbereich der TPE ist meist relativ breit und liegt zwischen der T_g der Weichblocks und der T_g oder T_m des Hartblocks. Außerdem können sie sich, je nach Zusammensetzung, unter normalen Bedingungen langsam in ungefährliche und unbedenkliche Produkte zersetzen. Lediglich bei Polyolefin- und Poly(Vinylchlorid)-haltigen TPE sollte eine thermische Zersetzung vermieden werden, da hier Isocyanate und Caprolactam entstehen können, welche als wassergefährdende und karzinogene Stoffe gelten. Mögliche Anwendungen von TPE sind unter anderem der Ersatz für synthetische oder natürliche Kautschuke z. B. als Elektroisolierung, Klebstoff, Dichtung, Griff für Türen oder Fenster, Rohre, Schuhsohlen, Spielzeug, usw.{Sheth 2005}{Amin 2011}

Die Mikrophasenseparation von TPE in Hart- und Weichblöcke kann auch für ganz spezielle Anwendungen wie selbstheilende Materialien ausgenutzt werden. Guan *et al.* haben hierfür z. B. ein Graftcopolymer mit einem PS-Rückgrat (Hartblock) und Poly(Acrylatamid)-Seitenketten (Weichblock) entwickelt, dessen Seitenketten sich über Wasserstoffbrückenbindungen anlagern und so dynamische mikrophasenseparierte Nanostrukturen ausbilden welche ohne externen Energieeintrag spontan gebrochen und neu gebildet werden können. Dieses Verhalten führt zu einem stabilen Material, das eine spontane Selbstheilungsfähigkeit besitzt.{Chen 2012} Ähnliche Materialien mit Selbstheilungseigenschaften konnten auch auf Basis von thermoplastischen PDMS-Blockcopolymeren mit Amino-, Amid-, Imidazol- und Harnstoff-Gruppen erhalten werden.{Zhang 2013}

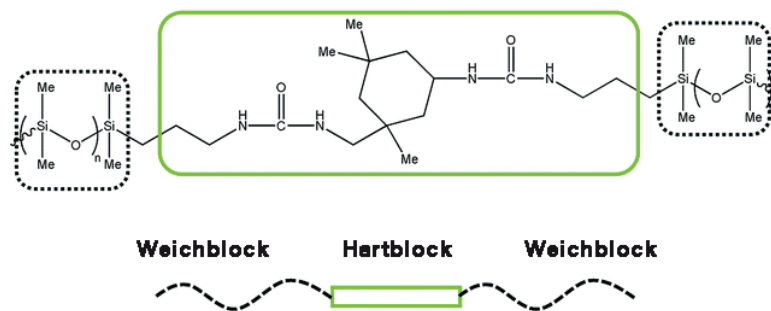
2.6.1 Thermoplastische Elastomere mit Polysiloxan-Weichblöcken

Um die vorteilhaften Eigenschaften von Polysiloxanen (siehe 2.2, S. 15ff.) mit der thermischen Verarbeitbarkeit von Thermoplasten zu kombinieren, wurden bereits verschiedene PDMS-Blockcopolymere synthetisiert und auf ihre mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Durch ihren helikalen Aufbau und die daraus resultierenden sehr geringen intermolekularen Wechselwirkungen und Glasübergangstemperaturen eignen sich Siloxane hervorragend als Weichblock in TPE. Für den Hartblock wurden verschiedene thermoplastische Homopolymere untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Blockcopolymerer aus Polycarbonat und mindestens 5 % eines niedermolekularen Siloxanblocks bilden z. B. ölbeständige, tieftemperaturzähe Elastomere mit einer hohen Tieftemperatur-Kerbschlagzähigkeit ($\leq -50\text{ °C}$) und einer nur geringfügig verschlechterten Wärmeformbeständigkeit (im Vergleich zu Polycarbonat). Diese Materialien sind z. B. als LEXAN™ EXL der Firma SABIC (Saudi-Arabien) kommerziell erhältlich. {Domininghaus 2012}

Ein weiteres kommerziell erhältliches PDMS-TPE ist das GENIOMER® der Wacker Chemie AG, ein Multiblockcopolymer dessen Hartblock aus Polyurethan bzw. Polyharnstoff besteht. {Küpfer 2004}{Hohberg 2003}{Schein 2006}{Pouget 2008} Die guten thermischen und mechanischen Eigenschaften dieses Materials werden hier durch zahlreiche starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoff- bzw. Urethan-Gruppen hervorgerufen (Abbildung 39). {Tyagi 1984} Das GENIOMER® besitzt folgende Materialeigenschaften: $T_g = -123\text{ °C}$; Dichte = $0,99\text{ g/cm}^3$; Shore A Härte = 35 ± 3 , Zugmodul = $1,3 \pm 0,2\text{ MPa}$; Speichermodul (G') = $3,4\text{ MPa}$; Zugfestigkeit = $4 - 6\text{ MPa}$, bleibende Druckverformung = 75% , Bruchdehnung = $600 \pm 200\%$. {Stricher 2015}



Zwei mögliche Arten der Wasserstoffbrückenbindungen:

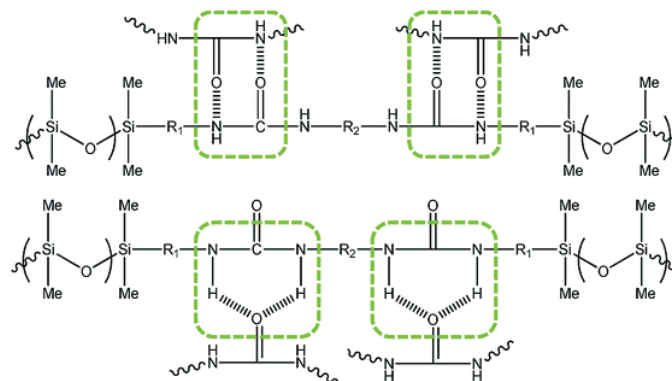


Abbildung 39: Struktur und intermolekulare Wechselwirkungen des GENIOMER® der Wacker Chemie AG. (aus dem Englischen nach {Stricher 2015})

Es wurden jedoch auch noch eine hohe Vielzahl weiterer Kombinationen an PDMS-haltigen TPE untersucht, weswegen hier nur eine kleine Auswahl gezeigt werden kann.

Zhu et al. haben zum Beispiel den Effekt von Siloxaneinheiten in Poly(Butylenterephthalat)

(PBT)-*b*-Poly(Tetramethylglykol) analysiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass Siloxaneinheiten im PBT-Hartblock zu einer Abnahme des G' und einer Erhöhung der T_g des Weichblocks führt, während ihre Einbringung in den Poly(Tetramethylglykol)-Weichblock den G' erhöht und die T_g erniedrigt. {Pu 1999}

Götz *et al.* konnten zeigen, dass die Einbringung von PDMS-Segmenten in Polyether-PBT-TPE die thermooxidative Stabilität des Materials um 80 % verbessert. Poly(Ethylenoxid) (PEO) wurde zusätzlich als Verträglichkeitsvermittler eingesetzt (PEO-PDMS-PEO), da das apolare PDMS nicht mit dem polaren PBT mischbar ist. Die hierfür synthetisierten PBT-PEO-PDMS-PEO-Blockcopolymeren (thermoplastische Poly(Ester-ether-siloxan)e; TPEES) zeigten eine Phasenseparation in drei separate Phasen, eine kristalline PBT-Phase, eine amorphe Mischphase aus PBT und PEO, sowie eine nahezu reine PDMS-Phase. Die Materialeigenschaften wurden hierbei ausschlaggebend von der hochkonzentrierten PBT-PEO-Phase bestimmt. {Dahrouch 2003} Ein analoges TPEES-System mit PPO an Stelle von PEO wurde von *Djonlagic et al.* beschrieben und der Einfluss des Massenverhältnisses von Hart- zu Weichblöcken auf die Materialeigenschaften untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass TPEES mit einem PBT-Massenanteil von mehr als 45 % thermoplastische Elastomere sind, während bei 40 % PBT Hartblöcken ein weiches, gummiartiges Material erhalten wird. {Vuckovic 2006} Eine Vielzahl weiterer TPEES aus PBT, PDMS und Polyether wurde bereits patentiert, da diese Materialien z. B. besonders glatte Oberflächen, weniger Klebrigkeit und gute Film-, Faser- oder hydrophobe Eigenschaften aufweisen können. {Ginnings 1985}{Ostrozynski 1988}{Yamamoto 1988}{Mikami 1990}{Nakane 1990}{DeYoung 1992}

Auch für Blockcopolymeren aus Polyimiden und Polyhybridsiloxanen, die mittels Hydrosilylierung erhalten wurden, konnten bereits TPE-Eigenschaften nachgewiesen werden. Unter Polyhybridsiloxanen sind Polysiloxane mit Alkyl-Gruppen zwischen den Siloxaneinheiten zu verstehen, die eine bessere chemische und Thermostabilität verursachen. Die hierbei erhaltenen Materialien zeigen im Vergleich zu den Polyimiden eine bessere Verarbeitbarkeit, sowie eine geringere Oberflächenspannung. {Andre 2001}

Weber *et al.* entwickelten verschiedene alternierende Siloxan-Silarylen-Copolymeren mit hoher thermischer und thermooxidativer Stabilität, niedriger T_g und TPE-Eigenschaften wie Phasenseparation. {Gädä 2006}

Die Gruppe um *B. Rieger* war die erste, die eine Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zur Herstellung von alternierenden PDMS-Blockcopolymeren mit TPE-Eigenschaften genutzt hat (siehe auch 2.5.2.2, S. 44ff.). Neben aliphatischen, aromatischen {Schmidt 2010} und amidhaltigen {Bretzler 2014} Comonomeren wurden auch Nukleobasen (Pyrimidin-Basen; Thymin und Cytosin) mittels CuAAC an PDMS-Ketten angebracht. Durch starke Wasserstoffbückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen zwischen Thymin-Thymin- bzw. Cytosin-Cytosin-Paaren und der Inkompatibilität der Pyrimidin-Basen mit den PDMS-Ket-

ten kommt es auch hier zu einer Phasenseparation mit Ausbildung von lamellenartigen Strukturen. Diese führen dazu, dass in den meisten Fällen (Ausnahme: Disiloxan mit Thymin) deutlich ausgeprägte Schmelzübergänge beobachtet werden können. Der Einsatz von alkinfunktionalisierten Purin-Basen (Adenin und Guanin) für die CuAAC war hingegen nicht erfolgreich. {Bretzler 2014b}

Neben der Synthese von PDMS-TPE mittels CuAAC wurden von *Rieger et al.* auch PDMS-TPE aus bisaminterminierten Siloxanen und diisocyanathaltigen Thiophenen untersucht. Die zur Verknüpfung gebildeten Harnstoffeinheiten können aufgrund ihrer gegabelten Struktur besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch auch die Thiophengruppen sehr nahe aneinander liegen. Dies wurde auch durch die beobachtete Rotverschiebung des Maximums der Fluoreszenzemission um 189 nm bestätigt. {Grübel 2015}

Dieser Syntheseansatz war inspiriert durch die Arbeiten von *Yilgör et al.*, welche bereits Jahre zuvor die Copolymerisation von aminotermi­niertem PDMS mit organischen Diisocyanaten, sowie die Materialeigenschaften ihrer Produkte untersucht haben und ebenfalls als Vorbild für die Entwicklung des bereits erwähnten GENIOMER® dienten. {Yilgör 1984}{Yilgör 2001}

2.6.2 Thermoplastische Elastomere mit Polyamid-Hartblöcken

Auch die Polyamide sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften (siehe 2.1, S. 3) ein interessanter Baustein für die Herstellung von thermoplastischen Elastomeren. Vor allem ihre leichte thermische Verarbeitbarkeit als Schmelze und der breite thermische Anwendungsbereich des fertigen Produktes (niedrige T_g und hohe T_m) sind sehr interessant, um sie mit den elastischen Eigenschaften eines Elastomers zu kombinieren. Um dies zu realisieren, wurden auch hier bereits viele verschiedene Blockcopoly­mere untersucht, deren Hartblöcke durch starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen als physikalische Vernetzungspunkte entstehen. Hierbei sollten jedoch immer mehr als zwei Hartblöcke pro Blockcopolymer vorliegen, um ein elastomeres Material mit hoher Zugfestigkeit zu erhalten.

Der Durchbruch in der Synthese von Polyether-*b*-PA-Blockcopolymeren (PEBA) gelang durch die Entdeckung der Hochtemperatursynthese mit Tetraalkoxid-Katalysatoren durch die Firma ATO Chimie (Frankreich; heute: ARKEMA INC.), welche 1975 auch in Deutschland patentiert, jedoch erst 1980 in einer Pilotanlage umgesetzt wurde. {Deleens 1975}{Deleens 1977}{Latko 2016} Unter dem Markennamen Pebax® werden noch heute von ARKEMA INC. PEBA mit Hartblöcken aus PA 12 (z. B. Pebax® XX33 Serie) und PA 11 (Pebax® Rnew®), sowie Weichblöcken aus Poly(Tetramethylglykol) vertrieben. Das besondere an Pebax® Rnew® ist, dass dieses durch den PA 11-Anteil ein teilbiobasiertes TPE-A darstellt. {Sheth 2005}{McKeen 2012}

2 Theoretische Grundlagen

Das erste kommerziell erhältliche PEBA wurde jedoch bereits 1979 von der Hüls AG (Deutschland; heute: Evonik Industries AG) unter dem Namen VESTAMID® E vorgestellt. Dieses PA 12-Poly(Tetrahydrofuran)-Blockcopolymer (Abbildung 40) wird aus Laurinlactam, 1,10-Decandicarbonsäure und α,ω -Dihydroxy-Poly(Tetrahydrofuran) synthetisiert und stellt ein sehr flexibles, kaltschlagzähes und teilkristallines Elastomer dar. {Mumcu 1978}{Mumcu 1979}{Domininghaus 2012} Das VESTAMID® E wird bis heute auch immer noch weiterentwickelt. In Zusammenarbeit mit der EOS GmbH (Deutschland), dem Innovationsführer im industriellen 3D-Druck, wurde auf Basis eines Polyether-Polyamid-Blockcopolymeres das weltweit erste flexible Kunststoffmaterial für eine Anwendung im 3D-Druck entwickelt. Auf der Fachmesse "K 2019" hat die Evonik Resource Efficiency GmbH (Deutschland) noch eine Weiterentwicklung mit dem Namen VESTAMID® e²X vorgestellt, welche noch bessere Transparenz, Farbstabilität, sowie Glanzeffekte besitzen soll. {Evonik 2019}

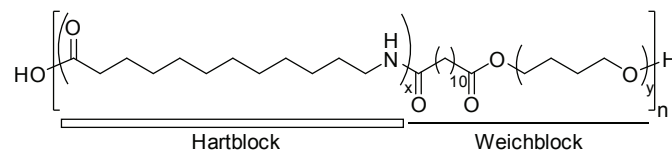


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Struktur des VESTAMID® E TPE-A der Evonik Industries AG.

Ein weiteres kommerziell erhältliches PEBA mit einem PA 12-Hartblock ist das ebenfalls im Jahr 1979 von der EMS-Chemie AG (Schweiz) erstmals vorgestellte Grilamid® ELY 60. Genauere Informationen über dessen Polyether-Weichblock sind jedoch schwer zu finden. Ein weiteres Patent der EMS-Chemie AG gibt allerdings den Hinweis, dass die Synthese aus Laurinlactam, Polyetherdiamin und dimerisierten Fettsäuren erfolgt. {Hoff 2001}{Domininghaus 2012}

Bei den meisten als PEBA bekannten Copolymeren (z. B. Pebax®) handelt es sich definitionsgemäß eigentlich um Poly(Ether-Ester-Amid)-Blockcopolymeren (siehe Abbildung 40), da diese durch Polykondensation von Präpolymeren wie PA- α,ω -Biscarboxylen (z. B. aus PA 12 und Adipinsäure) und linearen oder verzweigten α,ω -Dihydroxy-Polyethern erhalten werden (Abbildung 41).

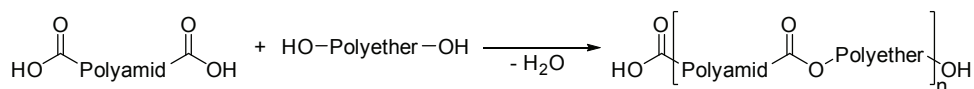


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Polykondensation von PA- α,ω -Biscarboxylen und α,ω -Dihydroxy-Polyethern zu Poly(Ether-Ester-Amid)-Blockcopolymeren.

Seit der Entwicklung dieser bekanntesten Vertreter an TPE-A beschäftigen sich viele weitere Firmen und auch Forschungsgruppen mit der Synthese und Untersuchung derartiger Materialien. Hierbei wurden neben der klassischen Polykondensation in Substanz, wie sie unter

2 Theoretische Grundlagen

anderem bei der Synthese von Pebax® eingesetzt wird, auch verschiedene weitere Synthesestrategien wie z. B. Grenzflächenpolymerisation{Castaldo 1978} oder in Lösung{Rabani 2004} angewandt. Auf diese Weise wurden bereits viele verschiedene TPE-A-Materialien aus unterschiedlichen Polyamiden und Polyethern erhalten. Diese sind unter anderem Multiblockcopolymeren aus: PA 6.6/PEO{Castaldo 1978}, PA 4.6/Poly(THF){Gaymans 1989}, PA 4.6/PPO{van Hutten 1990}, PA 6/PPO{Yu 1994}, PA 12/PEO-*b*-PPO-*b*-PEO{Boulares 2000}, PA 11/Poly(Isobutylene), PA 6/Poly(Isobutylene){Kucera 2013}, Poly(*N*-methylbenzamid)/PEG{Shibasaki 2018}; um nur ein paar Beispiele zu nennen.

Die Materialien der TPE-A besitzen, abhängig von ihrer Zusammensetzung, eine hohe Flexibilität, Biegezugfestigkeit, Schlagzähigkeit, Geräuschdämmung, Chemikalienbeständigkeit, niedrige Dichte und werden als gesundheitlich oder physiologisch unbedenklich erachtet. Hierbei bestimmen die Art und Länge des PA-Hartblocks die Schmelztemperatur sowie die chemischen Eigenschaften, während der Polyether-Weichblock die Hydrophilie, T_g und die antielektrostatischen Eigenschaften des Materials entscheidend beeinflusst. Somit ist eine Vielzahl von Anwendungsgebieten möglich, wie z. B. Sportartikel (Skischuhe, Schuhsohlen, Fahrradsattel, Bälle), Schläuche, Dichtungen, Membranen, als elektrische Isolation von Kabel und Drähten, aber auch in medizinischen Anwendungen wie Kathetern.{Dominghaus 2012} Durch Polymerblends mit PEBA können auch Spezialanwendungen wie Membranen zur Gasseparation oder Filtration realisiert werden.{Latko 2016} Neueste Untersuchungen haben auch eine inhärente flammhemmende Wirkung von speziellen TPE-A beschrieben. Klassische TPE-A können, analog zu den meisten TPE, sehr leicht entzündet werden und brennen teilweise unter Bildung von toxischem Rauch ab, weswegen diese im Brandfall zu ernsthaften Gesundheitsschädigungen führen können. Durch die Einbringung von phosphorhaltigen Seitenketten in ein alternierendes PA 6-*b*-PEG-Blockcopolymer (Abbildung 42) können jedoch flammhemmende Eigenschaften mit den guten mechanischen Eigenschaften (vergleichbar zu Pebax®) kombiniert werden.{Lu 2020}

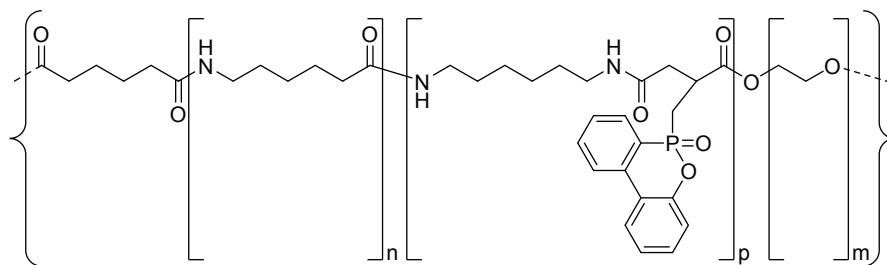


Abbildung 42: Strukturformel des von Wang et al. entwickelten TPE-A mit inhärenter flammhemmender Wirkung.

3 Aufgabenstellung

In unserer modernen Welt besteht ein ständiger Bedarf an neuen Hochleistungsmaterialien für spezielle Anwendungen, welche permanent weiterentwickelt werden müssen. Die Verbesserung der Eigenschaften und die Anpassungsfähigkeit an den jeweiligen konkreten Bedarf sind jedoch schon lange nicht mehr ausreichend. Eine Unabhängigkeit von den immer knapper werdenden fossilen Rohstoffen und der Ersatz dieser durch die Nutzung nachwachsender Rohstoffe für biobasierte Materialien wird immer wichtiger. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Forschung schon seit vielen Jahren mit der Entwicklung neuer biobasierter Materialien für Spezial-, aber auch Standardanwendungen, in der Hoffnung für die Zukunft eine neue Ära der Polymerchemie, ohne die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen, zu ermöglichen. Auch in dieser Arbeit soll der Fokus auf die Verwendung von biobasierten Bausteinen für die Entwicklung neuer Materialien gelegt werden.

Die untersuchte Materialklasse der Polyamid-Polysiloxan-Copolymere bietet die Möglichkeit durch kontrollierten Kettenaufbau aus biobasierten Polyamid-Bausteinen und PDMS sehr vielseitige Materialien zu erhalten. Durch gezielte Wahl der jeweiligen Monomere und Segmentlängen sollten deren Eigenschaften eingestellt und auf die geplante konkrete Anwendung angepasst werden können. Hierbei können theoretisch verschiedene Kombinationen der Eigenschaften von Polyorganosiloxanen (z. B. hohe Flexibilität, Biokompatibilität, Gaspermeabilität und Hydrophobizität; siehe 2.2, S. 15ff.) mit denen der Polyamide (z. B. gute thermische Verarbeitbarkeit und mechanische Stabilität; siehe 2.1, S. 3ff.) erzielt werden. Auch die Herstellung von Materialien mit thermoplastisch-elastischen Eigenschaften wäre denkbar, da für PA-Polyorganosiloxan-Copolymere mit einem geeigneten Polyamid-zu-Polysiloxan-Verhältnis bereits derartige Materialeigenschaften mit Mikrophasenseparation nachgewiesen werden konnten (siehe 2.3, S. 25ff.). Eine schematische Darstellung der Struktur der geplanten alternierenden PA-Polysiloxan-Blockcopolymere ist in Abbildung 43 gezeigt.

Für die Polyorganosiloxan-Komponente der gewünschten Copolymere sollen PDMS-Derivate verwendet werden, da PDMS das am häufigsten eingesetzte Siloxan-Segment in literaturbekannten PA-Polysiloxan-Copolymeren darstellt und somit dessen gute Eignung für derartige Materialien bereits ausgiebig nachgewiesen wurde. Des Weiteren wurden auch schon viele verschiedene positive Eigenschaften von PA-PDMS-Copolymeren beschrieben, weswegen derartige Materialien sehr vielversprechend für eine Vielzahl von Anwendungen sind.

Als Bausteine für die biobasierte Polyamid-Komponente dieser Materialien wurden Aminosäuren und meist biobasierte Dicarbonsäuren wie Adipin-, Brassyl-, Bernstein-, Furandicar-

3 Aufgabenstellung

bon- und Sebacinsäure ausgewählt. Neben der potenziell biobasierten Herstellung bieten Aminosäuren noch weitere interessante Vorteile für die Synthese verschiedener Copolymere. Nach der Entwicklung einer geeigneten Synthesemethode an einfachen Aminosäuren, wie z. B. Glycin (Gly) oder Alanin (Ala) könnten so anschließend verschiedene andere Aminosäuren, auch mit weiteren funktionellen Gruppen, zu den entsprechenden Copolymeren umgesetzt werden. Auf diese Weise wäre es theoretisch möglich, relativ einfach diese Copolymere mit verschiedenen funktionellen Seitenketten zu modifizieren, um deren Eigenschaften noch weiter zu optimieren und einzustellen. So könnten neben den intermolekularen Wechselwirkungen der Amidgruppen auch noch weitere Wechselwirkungen zwischen den Copolymerketten auftreten, welche einen positiven oder auch negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften bzw. die mögliche Ausbildung von Mikrophasenseparation und den daraus resultierenden TPE-Eigenschaften haben können.

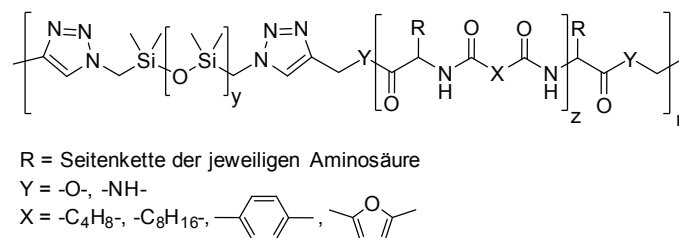


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Struktur der geplanten aminosäurebasierten Polyamid-Poly-siloxan-Copolymere mit unterschiedlichen Amino- und Dicarbonsäuren, sowie Segmentlängen.

Neben der Variation der Aminosäuren wären auch unterschiedliche Segmentlängen der PA- und PDMS-Blöcke realisierbar, um deren Einfluss auf die Materialeigenschaften zu untersuchen. Ein Vergleich mit entsprechenden Copolymeren ohne Aminosäuren, deren Polyamid-Segment ausschließlich aus Dicarbonsäuren aufgebaut ist, soll den Einfluss der Aminosäuren auf die Materialeigenschaften zeigen.

Für die Synthese dieser alternierenden Blockcopolymere wurde die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (siehe 2.5, S. 36ff.) ausgewählt, da diese eine sehr breite Akzeptanz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen aufweist und bei milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Auf diese Weise können ungewollte Nebenreaktionen von Aminosäuren mit funktionalisierten Seitenketten vermieden werden. Auch auf die Anwendung von hohen Reaktionstemperaturen oder -drücken, wie sie bei der klassischen thermischen Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren bzw. α,ω -Aminocarbonsäuren nötig sind (siehe 2.1.1, S. 4ff.) und wodurch sich die Aminosäuren jedoch möglicherweise bereits zersetzen könnten, kann somit verzichtet werden.

Unter der Vielzahl an bereits untersuchten und beschriebenen PA-PDMS-Systemen (siehe

2.3, S. 25ff.) sind bisher jedoch noch relativ wenige aminosäurebasierte Materialien enthalten. Dies ist sehr verwunderlich, da bereits 1988 von *Patsiga et al.* {Yilgör 1988} die ersten derartigen Materialien beschrieben und untersucht wurden. Erst 2018 wurde eine weitere Arbeit zum Einfluss von phenylalaninhaltigen Polyamid-Segmenten in PDMS von *Hotta et al.* {Tazawa 2018} veröffentlicht. Somit ist das Gebiet der Polyaminosäure-PDMS-Copolymere noch nicht umfassend untersucht und bietet weiterhin ein großes Potenzial für die Entwicklung neuer Materialien.

Ziel dieser Arbeit ist es somit, eine geeignete Methode zur Synthese aminosäurebasierter alternierender Polyamid-Polysiloxan-Blockcopolymerer zu entwickeln, welche anschließend auf unterschiedliche Aminosäuren und Dicarbonsäuren angewendet werden kann. Dadurch sollen Materialien mit variablen Segmentlängen bzw. Polyamid-zu-Polysiloxan-Verhältnissen erhalten werden. Die resultierenden Copolymerer sollen anschließend vollständig charakterisiert und wenn möglich auf ihre chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden. Ein Vergleich der chemischen Struktur mit den ausgeprägten Materialeigenschaften könnte so die Grundlage bilden, um eine neue Methode für die gezielte Steuerung der Materialeigenschaften auf Basis der Copolymerstruktur zu entwickeln.

4 Ergebnisse und Diskussion

Für die Synthese aminosäurebasierter, alternierender Polyamid-Polysiloxan-Copolymere sind theoretisch eine Vielzahl an verschiedenen Syntheserouten denkbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswahl hieraus fokussiert durchgeführt und evaluiert. Diese sind in Abbildung 45 (S. 62) zusammenfassend, aber stark vereinfacht, dargestellt. Für die Verknüpfung der verschiedenen Comonomere wurde hierbei eine Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (CuAAC; Click-Reaktion, siehe 2.5, S. 36ff.) ausgewählt. Die Reihenfolge der verschiedenen Syntheseschritte kann hierbei den Erfolg der jeweiligen Syntheseroute entscheidend beeinflussen. Aus diesem Grund sind einige der gewählten Syntheserouten sehr ähnlich, müssen jedoch trotzdem als separate Varianten angesehen werden (Abbildung 45). Zusätzlich hierzu wurde noch eine weitere Syntheseroute für aminosäurefreie Polyamid-Polysiloxan-Copolymere entwickelt und untersucht. Ausgehend von verschiedenen Dicarbonsäuren und deren Derivaten sollten ebenfalls mittels CuAAC verschiedene Polymere erhalten werden (Abbildung 44).

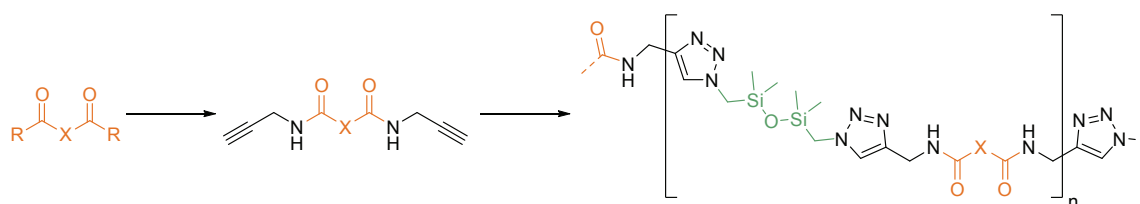


Abbildung 44: Syntheschema für dicarbonsäurebasierte Copolymere; Dicarbonsäure: orange; Siloxan: grün.

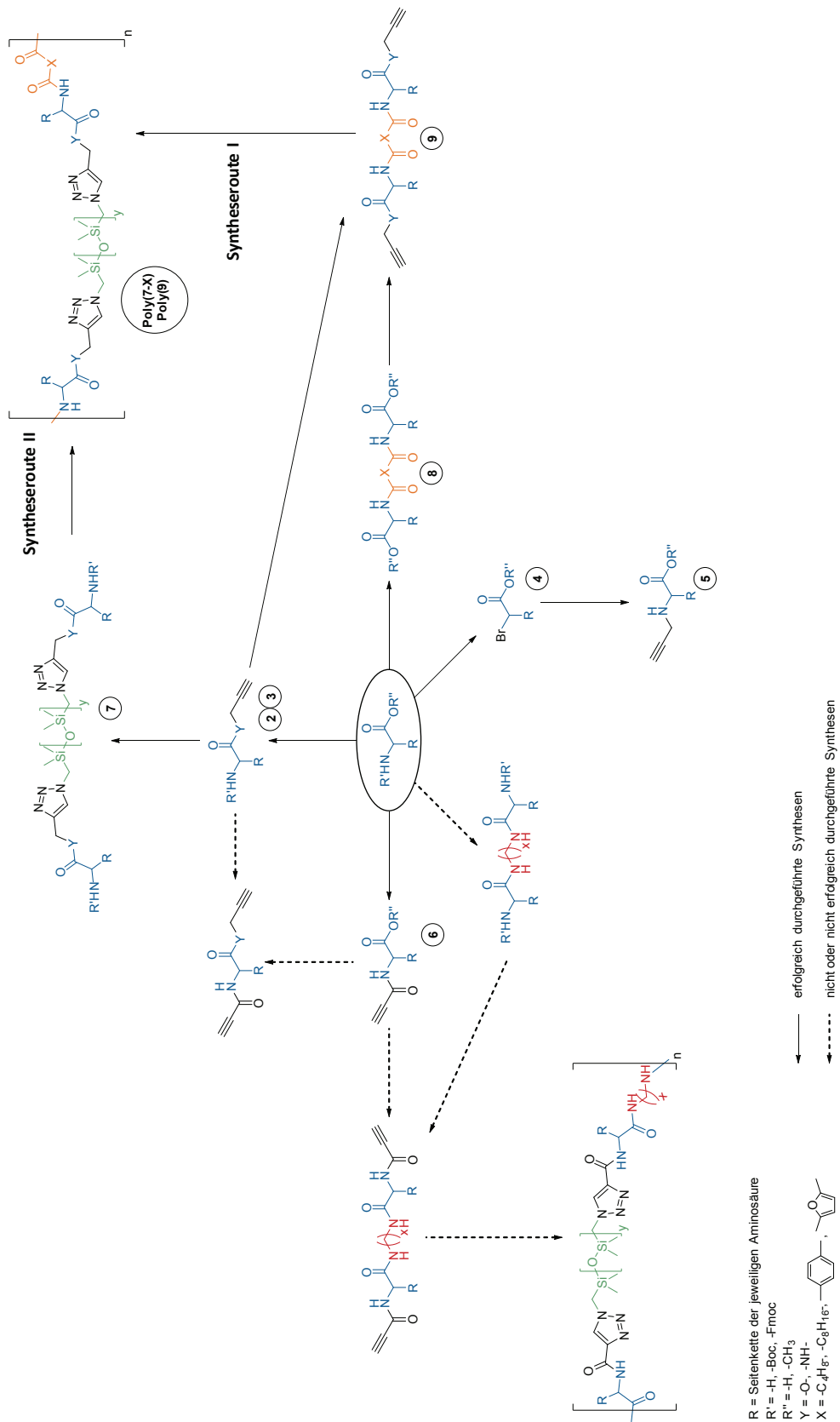


Abbildung 45: Übersicht über mögliche Syntheserouten für aminosäurebasierte Copolymere; Aminosäure: blau; Dicarbonsäure: orange; Diamin: rot; Siloxan: grün.

4.1 Synthese der Monomere

4.1.1 Funktionalisierung der Siloxane

Für die Synthese alternierender Polyamid-Polysiloxan-Copolymere mittels CuAAC werden azidterminierte Siloxane benötigt. Hierfür wurde analog der Vorschriften von *Dorsselaer et al.*{Dorsselaer 1996} und *Klapötke et al.*{Klapötke 2012} 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Dimethylformamid (DMF) mit Natriumazid umgesetzt, um 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**1a**) zu erhalten (Abbildung 46). Die erfolgreiche Synthese von **1a** in sehr guter Reinheit und Ausbeute (91 %) konnte mittels magnetischer Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Infrarotspektroskopie (IR) bestätigt werden.

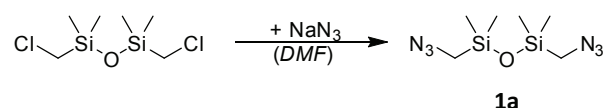


Abbildung 46: Reaktionsschema für die Synthese von **1a**.

Eine analoge Synthese mit einem langkettigen Bis(chloromethyl)polydimethylsiloxan ($M_w = 6.000 - 8.000$ g/mol; Viskosität = 100 – 150 cSt.) lieferte jedoch kein entsprechendes Bis(azidomethyl)polydimethylsiloxan. Das Problem hierbei war die sehr schlechte Löslichkeit dieses PDMS-Derivats in polaren Lösungsmitteln, welche jedoch nötig sind, um Natriumazid in Lösung zu bringen. In verschiedenen Versuchen wurden weitere Lösungsmittel, wie z. B. Dichlormethan (DCM), Toluol, Acetonitril (MeCN), THF, Ethylacetat, Chloroform, Pentan und Isopropanol (*i*PrOH) getestet, denen teilweise zur besseren Löslichkeit des Natriumazids noch eine kleine Menge Wasser zugesetzt wurde. Aus jedem dieser Versuche konnte nach extraktiver Aufarbeitung jedoch lediglich das unreaktierte PDMS-Derivat zurück gewonnen werden.

Analog der Synthesevorschrift von *Halila et al.*{Halila 2008} konnten allerdings noch weitere Siloxan-Derivate erfolgreich synthetisiert werden. Zwei Epoxyethoxypropyl-terminierte Polydimethylsiloxane wurden mit Natriumazid und Essigsäure, in einem Gemisch aus Isopropanol und Wasser, zu den entsprechenden azidterminierten Siloxanen α,ω -Di-[1-azidopropan-2-ol-3-(oxypropyl)]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**1b**, $n = 1$) und α,ω -Di-[1-azidopropan-2-ol-3-(oxypropyl)]polydimethylsiloxan (**1c**, $n = 7$) umgesetzt (Abbildung 47). Die erfolgreiche Synthese von **1b** und **1c**, in sehr guten Ausbeuten (82 % bzw. 90 %), konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden. Die Signale der Epoxy-Gruppen (CH : 3,1 ppm (dq); CH_2 : 2,7 ppm (t), 2,6 ppm (dd)) konnten nicht mehr beobachtet werden, während die neu erhaltenen Signale (CHOH : 3,9 ppm (m); CH_2N_3 : $\sim 3,4$ ppm (m)) eindeutig dem jeweiligen Produkt zugeordnet werden konnten.

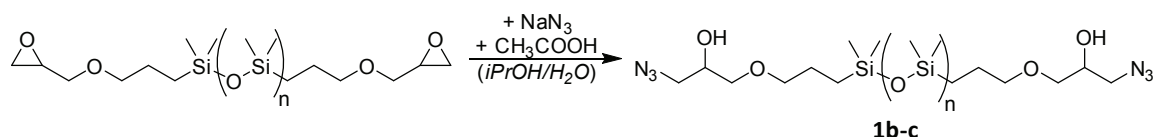


Abbildung 47: Reaktionsschema für die Synthese von **1b** und **1c**.

Die so erhaltenen Verbindungen **1b** und **1c** wurden in den folgenden Versuchen jedoch nicht weiter eingesetzt, da hier die Siloxankette, im Vergleich zu der Kette zwischen der Siloxaneinheit und der Azidfunktion, relativ kurz ist. Diese lange Kette zwischen den Siloxan- und Amideinheiten könnte die resultierenden Polymere und deren Eigenschaften negativ beeinflussen, da neben Alkylgruppen noch weitere funktionelle Gruppen wie Ether- und Hydroxylgruppen eingebracht würden. Da im Rahmen dieser Arbeit reine Polyamid-Polysiloxan-Copolymere untersucht werden sollen, wurde die Verwendung dieser Verbindungen als nicht zielführend erachtet. Da jedoch länger-kettige Siloxan-Derivate analog **1a** schwer zugänglich waren, wurden die Siloxan-Derivate **1b** und **1c** für mögliche spätere Untersuchungen synthetisiert.

4.1.2 Aminosäure-Propargyl-Derivate

Neben azidterminierten siloxanhaltigen Verbindungen wurden für die geplanten CuAAC-Reaktionen weitere Ausgangsstoffe mit endständigen Alkinresten benötigt. Für die verschiedenen Syntheserouten mussten jedoch auch unterschiedliche Alkin-Verbindungen bereitgestellt werden. Des Weiteren mussten bei Reaktionen an Aminosäuren immer gleichzeitig die Reaktivität der Carboxyl-, der Amino-Gruppe, sowie möglicher funktioneller Gruppen in den Seitenketten berücksichtigt werden. Auch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels war sehr wichtig, da verschiedene Alkinierungsmittel, wie z. B. Propargylbromid, nicht in Wasser löslich sind, während sich freie ungeschützte Aminosäuren aufgrund ihres zwitterionischen Charakters meist nur schlecht bis nicht in organischen Lösungsmitteln lösen.

4.1.2.1 Aminosäure-Propargylester (2)

Für die C-terminale Propargylierung von Aminosäuren zu Propargylestern war es unumgänglich als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Boc (*tert*-Butoxycarbonyl)-geschützten Aminosäuren zu verwenden, um eine gleichzeitige Propargylierung der Aminogruppe zu vermeiden. Der nukleophile Charakter dieser funktionellen Gruppe hätte ansonsten zur Bildung von sekundären und tertiären Aminen als Nebenprodukte geführt.

Die *L*-Aminosäure-Propargylester (**2a-f**) verschiedener Boc-geschützter *L*-Aminosäuren konnten analog der Vorschrift von *Ramapanicker et al.* {Ramapanicker 2011} erfolgreich und

4 Ergebnisse und Diskussion

in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden (Abbildung 48, Tabelle 5). Die Synthese erfolgte hierbei mit Propargylbromid als Propargylierungsmittel, unter Lichtausschluss und bei niedrigen Temperaturen. Der erfolgreiche Verlauf dieser Synthesen konnte mittels NMR, IR, Elementaranalyse (EA), Gaschromatographie (GC), sowie massenspektrometrischer Untersuchungen (MS) bestätigt werden.

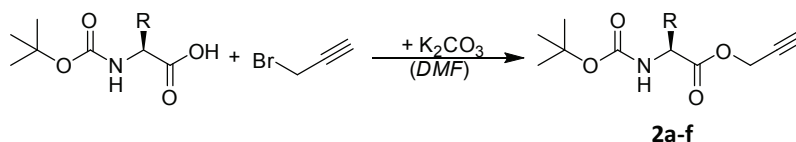
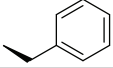
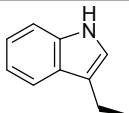


Abbildung 48: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von 2a-f.

Tabelle 5: Übersicht über die erhaltenen L-Aminosäure-Propargylester 2a-f.

	Aminosäure	Abkürzung	-R	Ausbeute
2a	Glycin	Gly	-H	88 %
2b	Alanin	Ala	-CH ₃	95 %
2c	Phenylalanin	Phe		93 %
2d	Leucin	Leu	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	79 %
2e	Methionin	Met	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	96 %
2f	Tryptophan	Trp		92 %

Um die Verwendung Boc-geschützter Aminosäuren möglicherweise umgehen zu können, wurde zusätzlich eine Synthese analog der Vorschrift von *Morel et al.* getestet. Hierfür wurden verschiedene freie Aminosäuren (Gly, Ala, Leu) mit Propargylalkohol und Thionylchlorid{Morel 1996} bzw. Oxalylchlorid umgesetzt. Es konnte so jedoch in keinem Fall das gewünschte Produkt isoliert werden. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Syntheseschritte ausschließlich mit Boc-geschützten Aminosäurederivaten weiter verfolgt.

4.1.2.2 C-terminale Aminosäure-Propargylamide (3)

Auch für die C-terminale Propargylierung von Aminosäuren zu Propargylamiden war es nötig die entsprechenden Boc-geschützten Aminosäuren als Ausgangsverbindungen einzusetzen, um mögliche Kondensationsreaktionen zwischen den Carboxyl- und Amino-Gruppen der Aminosäuren zu vermeiden.

Analog der Vorschrift von *Gao et al.*{Gao 2003} konnten die C-terminalen L-Aminosäure-Propargylamide (**3a-f**) verschiedener Boc-geschützter L-Aminosäuren mittels einer klassi-

schen Kondensationsreaktion mit Propargylamin in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden (Abbildung 49, Tabelle 6). Auch hier konnte der erfolgreiche Verlauf dieser Synthesen mittels NMR, IR, EA, GC, sowie MS bestätigt werden.

Bei den eingesetzten Reagenzien 1-Ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid (EDC*HCl) und Dimethylaminopyridin (DMAP) handelte es sich um klassische Peptidknüpfungsreagenzien. Ähnlich dem Mechanismus einer *Steglich*-Veresterung bildet das EDC*HCl mit der Carboxylgruppe einen sehr reaktiven *O*-Acylharnstoff aus, welcher anschließend mittels Kondensationsreaktion mit dem Amin zum Amid abreagieren kann. Der Vorteil von EDC*HCl gegenüber dem klassisch verwendeten Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) ist die leichtere Abtrennung des hierbei gebildeten Harnstoffderivats 1-Ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl)harnstoff-Hydrochlorid gegenüber dem bei der Verwendung von DCC gebildeten Dicyclohexylharnstoff (DCU).{Sheehan 1961} Das zusätzlich zugegebene DMAP reagiert mit dem *O*-Acylharnstoff unter Bildung eines reaktiven Amids, welches anschließend schneller zum gewünschten Produkt weiterreagieren kann. So kann die Bildung von Nebenprodukten minimiert werden, wie z. B. *N*-Acylharnstoffen nach Acylwanderung.{Neises 1978}

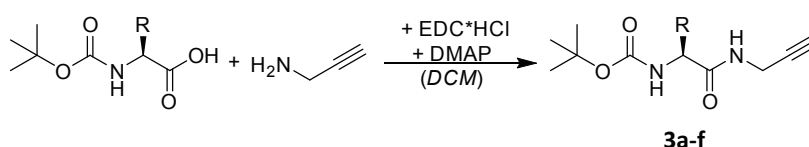


Abbildung 49: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 3a–f.

Tabelle 6: Übersicht über die Ausbeuten an C-terminalen L-Aminosäure-Propargylamiden 3a–f.

	Aminosäure	Ausbeute
3a	Gly	83 %
3b	Ala	68 %
3c	Phe	86 %
3d	Leu	51 %
3e	Met	96 %
3f	Trp	96 %

Analog zur Synthese der L-Aminosäure-Propargylester (**2a–f**), wurde auch hier für das Leucinderivat die schlechteste Ausbeute erhalten. Der Grund hierfür könnte sein, dass Boc-Leucin nur als Monohydrat eingesetzt werden konnte, während die restlichen Boc-geschützten Aminosäuren als Reinsubstanzen verfügbar waren. Möglicherweise beschleunigte das hiermit eingebrachte Wasser die Hydrolyse des EDC*HCl und senkte somit dessen Reaktivität.

Weitere Syntheseveruche unter Verwendung von DCC, 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT){Tran 2011} bzw. Benzotriazolylxytris(dimethylamino)-phosphonium-Hexafluorophosphat (BOP, *Castro's Reagenz*) und DIPEA{Dijk 2007}, führten ebenfalls zur Bildung des jeweiligen Produktes. Da jedoch die Aufarbeitung der Produkte aus der Synthese mit EDC*HCl und DMAP deutlich einfacher durchgeführt werden konnte, wurde diese Methode bevorzugt eingesetzt.

4.1.2.3 N-terminale Aminosäure-Propargylamine (5)

Die Einführung eines *N*-terminalen Alkyls an Aminosäuren wurde zunächst mittels Alkylierung der Aminogruppe an Phe und Leu getestet. Unter Verwendung von Propargylbromid, mit Natriumhydroxid als Base, in einem Wasser-Ethanol-Gemisch wurden jedoch lediglich die entsprechenden tertiären Amine *N,N*-di(prop-2-yn-1-yl)-*L*-phenylalanin bzw. *N,N*-di(prop-2-yn-1-yl)-*L*-leucin in schlechten Ausbeuten (Phe = 26 %, Leu = 36 %) erhalten (Abbildung 50). Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die erhöhte Nukleophilie der sekundären Amine im Vergleich zu primären Aminen dar, welche durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen bedingt ist. Dies führt zu einer höheren Reaktionsrate für die Reaktion eines sekundären Amins mit einem Elektrophil und somit zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie tertiäre Amine.

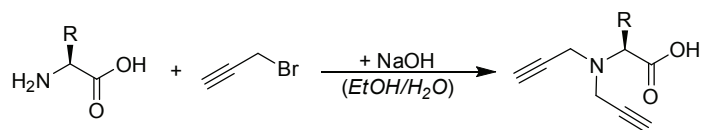


Abbildung 50: Bildung der tertiären Bispropargylamine von Phenylalanin und Leucin.

Die Bildung dieser tertiären Amine konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden. Theoretisch könnten die Integralverhältnisse der Signale der Propargyl-Protonen ($\equiv\text{CH} = 2,26 \text{ ppm}$; $\text{CH}_2 = 3,60 \text{ ppm}$ (Phe) bzw. $3,57 \text{ ppm}$ (Leu)) zu den Signalen der Protonen der jeweiligen Aminosäure ($\text{CH}_{\text{aromatisch}} = 7,26 \text{ ppm}$, $\text{CH}_2 = 3,12 \text{ ppm}$ (Phe); $\text{CH}_3 = 0,95 \text{ ppm}$, $\text{CH}_2 = 1,63 \text{ ppm}$, $\text{CH} = 1,79 \text{ ppm}$ (Leu)) auch auf die Bildung von Aminosäuren mit einem sekundären Propargylamin sowie einem Propargylester hinweisen. Die klare symmetrische Aufspaltung dieser Signale, sowie das fehlende Signal für das Amin-Proton zeigten jedoch eindeutig, dass tertiäre Propargylamine gebildet wurden. Somit kann auf weitere Syntheseoptimierungsversuche mit einer geschützten Carbonsäure-Gruppe verzichtet werden. Vielversprechender war in diesem Fall die Reduktion der Menge an zugegebenem Propargylbromid, um die Wahrscheinlichkeit einer zweifachen Propargylierung zu verringern. Jedoch konnten auf diese Weise auch lediglich die entsprechenden tertiären Amine erhalten werden.

Weitere literaturbekannte Synthesemethoden zur *N*-Propargylierung von Aminen mit Propargylbromid führten ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Hierbei wurden unter anderem Systeme mit Natriumhydrid in DMF{Winters 2014} oder Kaliumiodid und Kaliumcarbonat in Acetonitril{Xu 2014} untersucht.

Eine weitere mögliche Syntheseroute für sekundäre Aminosäure-Propargylamine stellt die Alkylierung von Propargylamin dar. Hierfür musste jedoch zunächst die Aminogruppe der Aminosäure in eine passende Abgangsgruppe für die anschließende Substitutionsreaktion überführt werden. Dies konnte analog der Vorschrift von *Tanasova et al.*{Tanasova 2009} mittels Diazotierung der Aminosäuren mit einem Überschuss an Natriumbromid erreicht werden (Abbildung 51, Tabelle 7). So wurden die entsprechenden α -Bromsäuren (**4**) von Glycin (**4a₁**), Glycinmethylester (**4a₂**), Alanin (**4b**), Phenylalanin (**4c**) und Leucin (**4d**) in moderaten bis guten Ausbeuten (29 – 72 %) erhalten. Mittels NMR und IR konnte der erfolgreiche Verlauf dieser Synthesen bestätigt werden. Der eingesetzte Überschuss an Natriumbromid diente dazu, das Gleichgewicht dieser Reaktion auf die Seite der α -Bromsäuren (**4**) zu verschieben, da das Bromid-Anion gegenüber der Diazospezies als Nukleophil wirken kann.

Im Reaktionsverlauf waren deutliche Farbveränderungen der Reaktionslösung zu erkennen. Diese können auf die Bildung verschiedener Intermediate während der Diazotierung zurückgeführt werden. Nach einer zweifachen Protonierung des Natriumnitrits wird dieses anschließend unter Wasserabspaltung zu einem Nitrosylkation umgesetzt. Mit der Aminogruppe kann dieses anschließend ein Nitrosamin bilden, welches unter erneuter Wasserabspaltung die entsprechende Diazoverbindung ergibt.

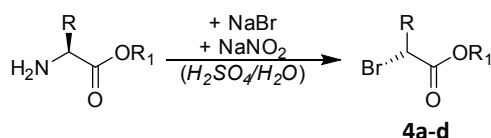


Abbildung 51: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 4a-d.

Tabelle 7: Übersicht über die Ausbeuten an α -Bromsäuren 4a-d.

	Aminosäure	-R ₁	Ausbeute
4a₁	Gly	-H	29 %
4a₂	Gly	-CH ₃	44 %
4b	Ala	-H	72 %
4c	Phe	-H	66 %
4d	Leu	-H	50 %

Die so erhaltenen α -Bromsäuren (**4**) konnten anschließend zur Alkylierung von Propargylamin eingesetzt werden. Hierfür wurden **4a₂** bzw. **4d** analog der Vorschrift von *Struthers et al.* {Struthers 2008} in Acetonitril mit Propargylamin und Triethylamin (NEt₃) als Base umgesetzt, um so **5a** bzw. **5b** in moderaten Ausbeuten zu erhalten (Abbildung 52). Die erfolgreiche Synthese dieser Verbindungen konnte mittels NMR und IR bestätigt werden. Lediglich das Signal des Amin-Protons konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden. Dies liegt jedoch daran, dass aufgrund der schlechten Löslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln deuteriertes Wasser (D₂O) als NMR-Lösungsmittel verwendet werden musste und dieses den sogenannten Wasserstoff-Deuterium-Austausch begünstigt. Dieser hat einen negativen Einfluss auf die Signalintensität von Wasserstoffatomen, welche an Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff gebunden sind. Aus diesem Grund können Hydroxyl- und Aminogruppen in ¹H-NMR-Spektren mit D₂O häufig nicht mehr beobachtet werden. In den erhaltenen IR-Spektren ist die Bildung der Aminogruppe jedoch klar an den Absorptionsbanden bei 3277 cm⁻¹ (**5a**) bzw. 3299 cm⁻¹ (**5b**) zu erkennen, die bereits für ähnliche sekundäre Amine berichtet wurden {Struthers 2008}.

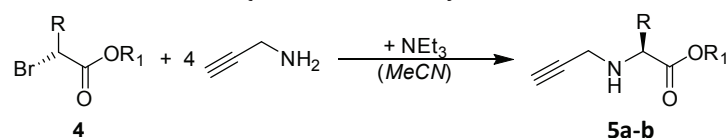


Abbildung 52: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 5a (Gly, R₁ = -CH₃; Ausbeute = 22 %) und 5b (Leu, R₁ = -H; Ausbeute = 56 %).

Für diesen Syntheseschritt war es sehr wichtig, einen vierfachen Überschuss an Propargylamin zu verwenden, da bei stöchiometrischer Zugabe ebenfalls ein tertiäres Amin gebildet werden könnte (Abbildung 53). Dies konnte bei einer entsprechenden Umsetzung von **4a₂** mittels ¹H-NMR eindeutig nachgewiesen werden. Auch diese unerwünschte Reaktion lässt sich durch die höhere Nucleophilie der sekundären im Vergleich zu primären Aminen erklären, welche jedoch in diesem Fall durch eine Erhöhung der Propargylaminkonzentration kompensiert werden konnte.

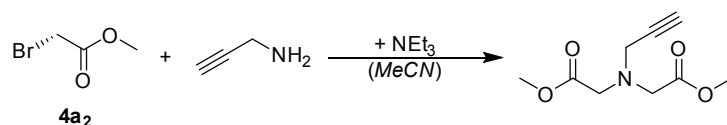


Abbildung 53: Bildung des tertiären Amins bei stöchiometrischer Zugabe von Propargylamin.

Bei der zweistufigen Synthese der Aminosäurepropargylamine handelt es sich um zwei konsekutive stereospezifische S_N2-Reaktionen, weswegen die Stereokonfiguration der verwendeten Aminosäure zunächst bei der Bildung der α -Bromsäuren von (*S*) zu (*R*) invertiert wurde. Die anschließende zweite nukleophile Substitution, zur Bildung des jeweiligen Propargylamins, führte zur Retention der ursprünglichen Konfiguration.

4.1.2.4 N-terminale Aminosäurealkinamide – Aminosäure N-Propiolyole (6)

Neben der C-terminalen Bildung eines Propargylamids mittels Kondensationsreaktion von Propargylamin an der Carboxylgruppe der Aminosäure, war auch die analoge Reaktion an der Aminogruppe am N-terminalen Ende möglich. Um unerwünschten Nebenreaktionen an der Carboxylgruppe vorzubeugen, mussten hier ebenfalls Schutzgruppen eingesetzt werden. Hierfür wurden die entsprechenden Aminosäuremethylester, bzw. deren Hydrochloride eingesetzt. Die Aminosäure N-Propiolyole von Glycin (**6a**) und Phenylalanin (**6b**) konnten, analog der Vorschrift von *Kislukhin et al.*{Kislukhin 2013}, in einer klassischen Peptidreaktion aus dem jeweiligen Aminosäuremethylester-Hydrochlorid und Propiolsäure in THF unter Verwendung von DCC als Kupplungsreagenz erhalten werden (Abbildung 54). Ähnlich zu der zuvor beschriebenen Amidbildung mit EDC*HCl als Kupplungsreagenz bildet hier das eingesetzte DCC einen Aktivester mit der Propiolsäure und aktiviert diese dadurch.

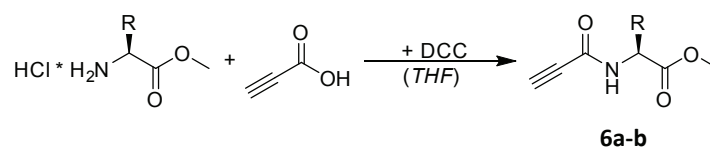


Abbildung 54: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von **6a** (Gly) und **6b** (Phe).

Die erfolgreiche Synthese von **6a** und **6b** konnte mittels NMR und IR bestätigt werden. Hier wurden alle charakteristischen Signale für die Amid-Gruppe ($^1\text{H-NMR}$: 6,41 – 6,60 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 152,1 ppm; IR: 1638 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} bzw. $^1\text{H-NMR}$: 6,47 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 151,6 ppm; IR: 1637 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} , 1263 cm^{-1}) sowie die Alkin-Gruppe ($^1\text{H-NMR}$: 2,86 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 74,4 ppm, 76,8 ppm; IR: 3255 cm^{-1} , 2109 cm^{-1} bzw. $^1\text{H-NMR}$: 2,81 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 74,2 ppm, 76,8 ppm; IR: 3269 cm^{-1} , 2109 cm^{-1}) eindeutig identifiziert.

Die Ausbeuten dieser Syntheseroute waren jedoch relativ gering (**6a** 11 %, **6b** 16 %; Literaturwert: **6a** 24 % {Kislukhin 2013}), weswegen für die Zukunft noch weitere Syntheserouten mit anderen Kopplungsreagenzien (z. B. EDC*HCl & DMAP, Diethylpyrocarbonat und N-Methylmorpholin (NMM)) {Fuwa 2014} getestet werden sollten. Möglicherweise waren die geringen Ausbeuten dieser Reaktion durch die Bildung von unreaktivem N-Acylharnstoff mittels intramolekularer Umlagerung des O-Acylharnstoffs bedingt (Abbildung 55). Wie bereits bei der Synthese der C-terminalen Aminosäure-Propargylamide (**3**) beschrieben, könnte durch Zugabe von Nucleophilen wie zum Beispiel DMAP oder HOBT diese Nebenreaktion unterdrückt werden. Eventuell wären auch Festphasensynthesen {Cornier 2012} oder die Aktivierung der Propiolsäure als N-Hydroxysuccinimid-Ester (NHS-Ester) oder Säurechlorid anstelle der Verwendung von Kopplungsreagenzien eine geeignete Alternative.

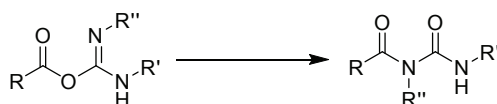


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Umlagerung eines O-Acylharnstoffs zum N-Acylharnstoff.

4.1.2.5 C- und N-terminal funktionalisierte Aminosäurebispropargyle

Analog der Arbeiten von *Tran et al.*{Tran 2011} wurde auch die Synthese von sowohl C- als auch N-terminal mit Alkin-Gruppen funktionalisierten Aminosäuren untersucht. Am Beispiel von **3b** wurde die subsequente N-Funktionalisierung mit Propiolsäure bzw. Propargylbromid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht (Abbildung 56). Hierbei konnte jedoch aus keiner der durchgeführten Reaktionen mit EDC*HCl/DMAP in DCM{Gao 2003} (mit und ohne vorheriger Entschützung der Amino-Gruppe mit TFA) oder DCC in DCM{Tran 2011} bzw. Kalium-*tert*-butanolat in THF{Mouna 1994} das gewünschte Produkt isoliert werden.

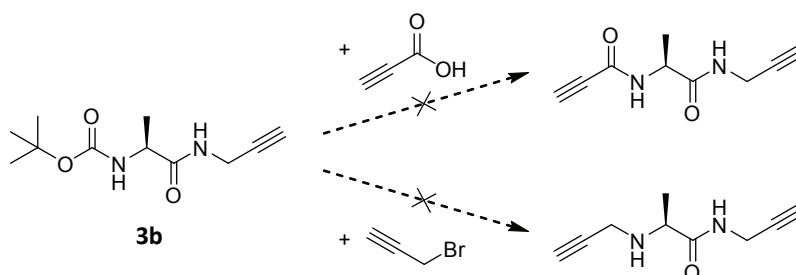


Abbildung 56: Nicht erfolgreich durchgeführte N-Funktionalisierungsreaktionen am Beispiel von **3b**.

Aus diesem Grund war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Synthese aminosäurehaltiger PA-PDMS-Copolymere ohne Dicarbonsäure-Anteil zu untersuchen. Hierzu könnten jedoch in folgenden Arbeiten noch weitere Reaktionsbedingungen und Reagenzien auf ihre mögliche Eignung für diese Reaktionen getestet werden, da ein Vergleich der Eigenschaften der entsprechenden Copolymere mit und ohne Dicarbonsäure sehr interessant sein könnte, um weitere Parameter zur gezielten Steuerung der Materialeigenschaften zu erarbeiten.

4.1.3 Siloxanhaltige Click-Produkte der Aminosäure-Propargyl-Derivate (7)

Ausgehend von den zuvor beschriebenen Aminosäure-Propargyl-Derivaten (**2a–f**, **3a–f**) und Bisazidosiloxan (**1a**) konnten mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloaddition erste siloxan- und aminosäurehaltige Monomere für die Polymerisation zu alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren (Syntheseroute II) erhalten werden. Hierfür wurden die Ausgangsverbindungen in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und *t*-Butanol gelöst und anschließend mit Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat versetzt (Abbildung 57, Tabelle 8). Der Überschuss an Natriumascorbat diente hierbei sowohl als Reduktionsmittel, um die Cu(II)-Spezies des Kupfersulfats *in situ* in eine katalytisch aktive Cu(I)-Spezies zu überführen, als auch zur Regeneration des Katalysators. {Davies 1992}{Bock 2006}

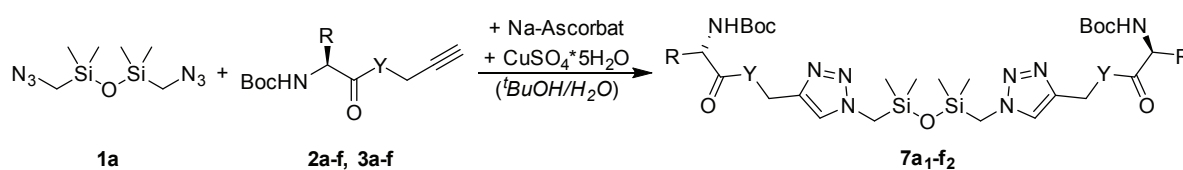


Abbildung 57: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC von 1a mit den Aminosäure-Propargyl-Derivaten 2a–f und 3a–f.

Wie in Tabelle 8 zusammengefasst aufgelistet, konnten **7a₁–7f₂** in geringen bis sehr guten Ausbeuten und meist als viskose Flüssigkeiten erhalten werden. Diese wurden mittels NMR, IR und EA vollständig charakterisiert, wodurch sich die erfolgreiche Synthese jeder dieser Verbindungen bestätigen ließ. Sowohl in den ¹H- als auch ¹³C-NMR-Spektren waren die charakteristischen Signale des Triazolrings (¹H-NMR: ~7,5 ppm CH Triazol; ¹³C-NMR: ~142,3 ppm C quartär Triazol, ~125,1 ppm CH Triazol) eindeutig zu erkennen, während die Signale des Propargylrestes verschwunden waren (**2**: ¹H-NMR: ~2,5 ppm CH₂C≡CH, ~4,7 ppm CH₂C≡CH; ¹³C-NMR: ~52,7 ppm CH₂C≡CH, ~75,5 ppm CH₂C≡CH, ~77,4 ppm CH₂C≡CH; **3**: ¹H-NMR: ~2,2 ppm CH₂C≡CH, ~4,0 ppm CH₂C≡CH; ¹³C-NMR: ~29,2 ppm CH₂C≡CH, ~71,9 ppm CH₂C≡CH, ~79,3 ppm CH₂C≡CH). Des Weiteren konnte in den ²⁹Si-NMR-Spektren beobachtet werden, dass jeweils nur ein einziges Signal auftritt, welches bei gleichem Lösungsmittel eine eindeutige Hochfeldverschiebung (~3,9 ppm) im Vergleich zu **1a** (5,06 ppm) aufwies. In den Abbildung 58 – Abbildung 60 sind die beschriebenen Nachweise für den erfolgreichen Verlauf der Synthese am Beispiel der NMR-Spektren von **7b₁** anschaulich dargestellt.

Tabelle 8: Übersicht über die Ausbeuten an siloxanhaltigen Click-Produkten **7a**₁–**7f**₂.

	Aminosäure	-Y-	Ausbeute	
7a ₁	Gly	-O-	45 %	farbloses Öl
7a ₂	Gly	-NH-	75 %	grünes Öl
7b ₁	Ala	-O-	73 %	gelbes Öl
7b ₂	Ala	-NH-	90 %	grünes Öl
7c ₁	Phe	-O-	14 %	gelbes Öl
7c ₂	Phe	-NH-	52 %	weißer Feststoff
7d ₁	Leu	-O-	13 %	gelbes Öl
7d ₂	Leu	-NH-	69 %	farbloses Öl
7e ₁	Met	-O-	52 %	gelbes Öl
7e ₂	Met	-NH-	23 %	gelbes Öl
7f ₁	Trp	-O-	37 %	gelbes Öl
7f ₂	Trp	-NH-	91 %	gelber Feststoff

Die negative Intensität des Signals in den ²⁹Si-NMR-Spektren wird durch den so genannten Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE){Nogge 1971} verursacht. Durch die unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse γ von ²⁹Si ($\gamma = -5,32 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$) und ¹³C ($\gamma = 6,73 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$){Harris 2001} wird ein negativer NOE-Verstärkungsfaktor η erhalten, welcher zu einer Reduktion der Signalintensität I führt (I_0 = Signalintensität ohne NOE-Effekt).

$$I = (1 + \eta) * I_0 = \left(1 + \frac{\gamma(^{13}\text{C})}{2\gamma(^{29}\text{Si})} \right) * I_0 \approx -1,63 * I_0$$

Dieser Effekt wird stärker, je weiter das Si-Atom von den Molekülen entfernt ist.{Hahn 1980} Das gyromagnetische Verhältnis von ¹⁷O ($\gamma = -3,63 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$){Harris 2001} hat hier jedoch aufgrund sehr geringer relativer Häufigkeit (0,038 %){Harris 2001}, nur einen minimalen Einfluss auf die Signalintensität im ²⁹Si-NMR-Spektrum.

Die geringen Abweichungen in den Ergebnissen der elementaranalytischen Untersuchungen (ohne sichtbare Verunreinigungen in den NMR-Spektren) können durch leichte Verunreinigungen mit noch vorhandenem Kupferkatalysator erklärt werden. Dies würde zusätzlich auch die leichte Grün- bzw. Gelbfärbung mancher Produkte erklären. Auch die deutlich geringeren Abweichungen in den EA-Ergebnissen der farblosen Produkte, im Vergleich zu den Farbigen, untermauern diese Erklärung.

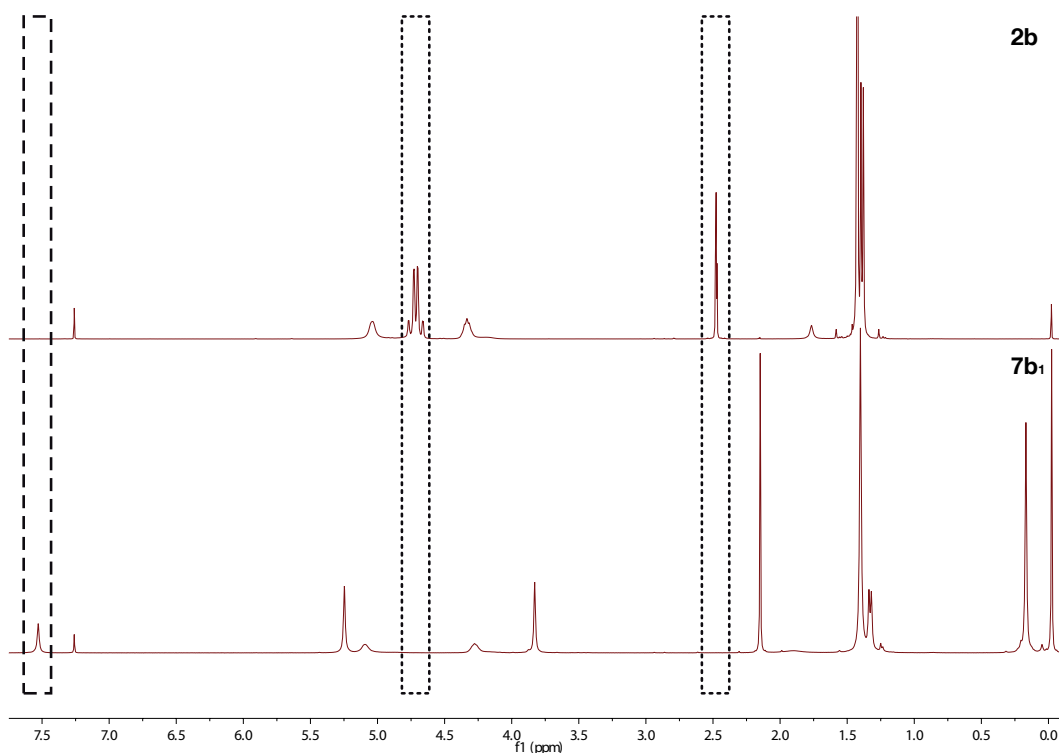


Abbildung 58: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren am Beispiel von $2b$ und $7b_1$ (in CDCl_3 ; --- = neues Signal, $\sim 7,5$ ppm $\underline{\text{C}}\text{H}$ Triazol; \cdots = verschwundene Signale, $\sim 2,5$ ppm $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 4,7$ ppm $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

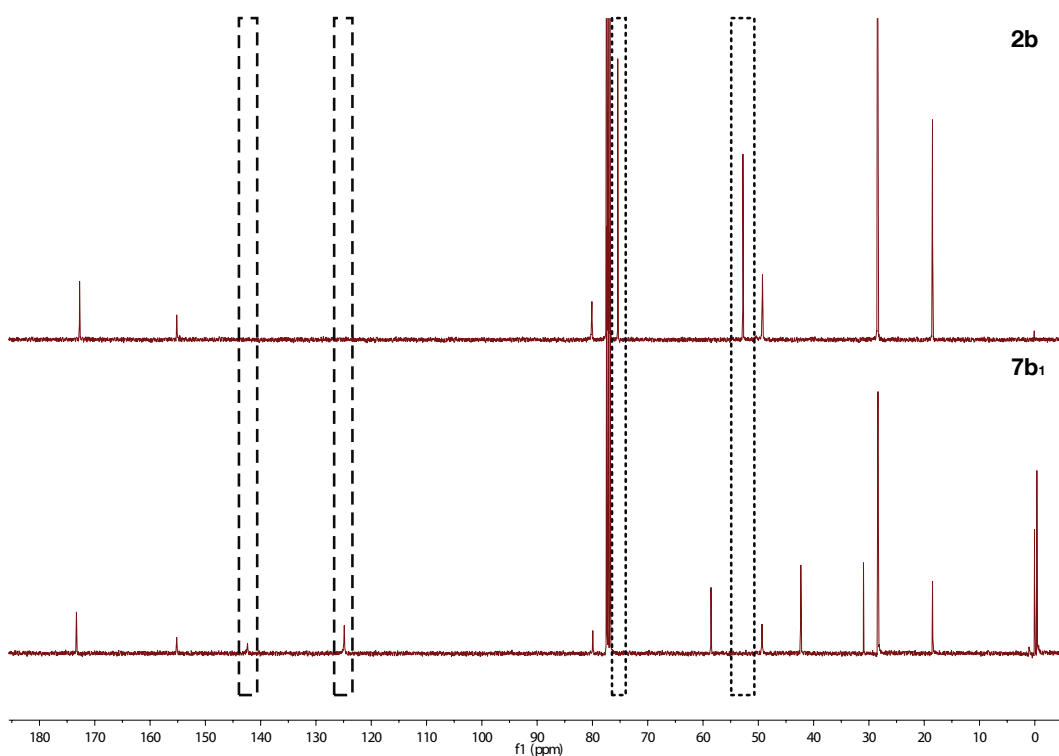


Abbildung 59: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren am Beispiel von $2b$ und $7b_1$ (in CDCl_3 ; --- = neue Signale, $\sim 142,3$ ppm $\underline{\text{C}}$ quartär & $\sim 125,1$ ppm $\underline{\text{C}}\text{H}$ Triazol; \cdots = verschwundene Signale, $\sim 52,7$ ppm $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 75,5$ ppm $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

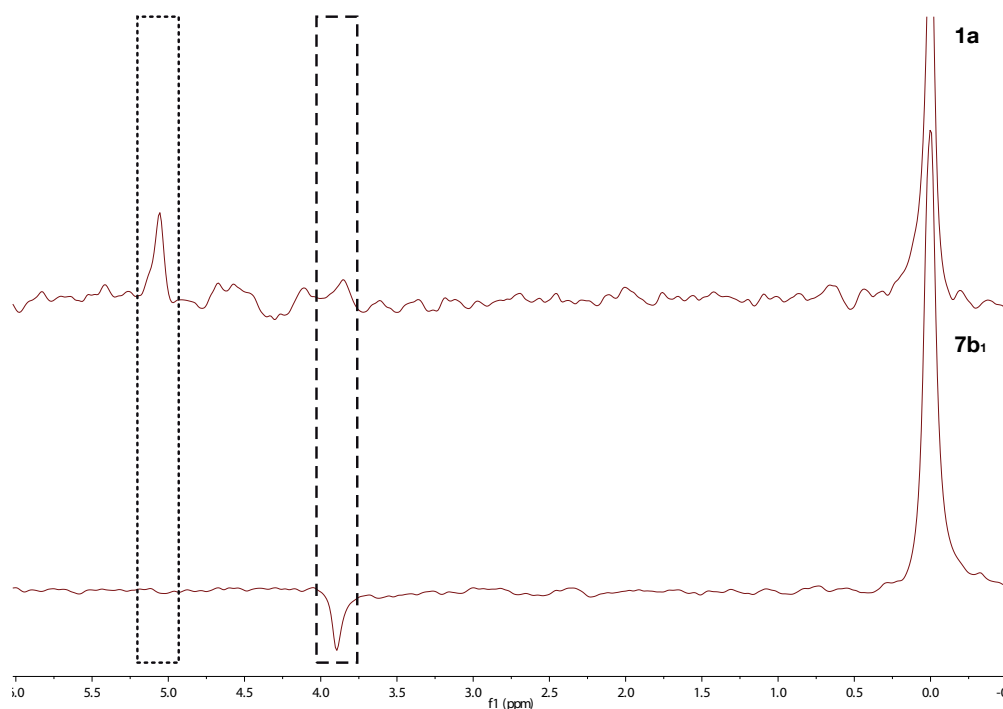


Abbildung 60: Vergleich der ^{29}Si -NMR-Spektren am Beispiel von **1a** und **7b₁** (in CDCl_3 ; --- = verschobenes Signal der Si-Spezies; ··· = ursprüngliches Signal der Si-Spezies).

4.1.4 Dicarbonsäurebisamide verschiedener Aminosäuren und -Derivate

Eine weitere mögliche Syntheseroute beinhaltet die Copolymerisation von siloxan- und amidhaltigen Monomeren *via* CuAAC (Syntheseroute I; Abbildung 61). Hierfür mussten ebenfalls zunächst geeignete Monomere mit terminalen Azid- und Alkinfunktionen bereitgestellt werden. Für den Siloxananteil konnte auch hierfür das zuvor beschriebene Bisazidosiloxan **1a** eingesetzt werden. Die Synthese dieser alkinterminierten amidhaltigen Monomere wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten diese Verbindungen zu erhalten. Zum Einen können Dicarbonsäuren zunächst *via* Amidbildung mit C-terminal geschützten Aminosäuren umgesetzt werden, welche anschließend entschützt und *via* Amid- bzw. Esterbildung in die entsprechenden Propargylderivate überführt werden können. Eine weitere Möglichkeit stellt die Umsetzung der Dicarbonsäuren mit *N*-terminal entschützten Aminosäure-Propargylen dar.

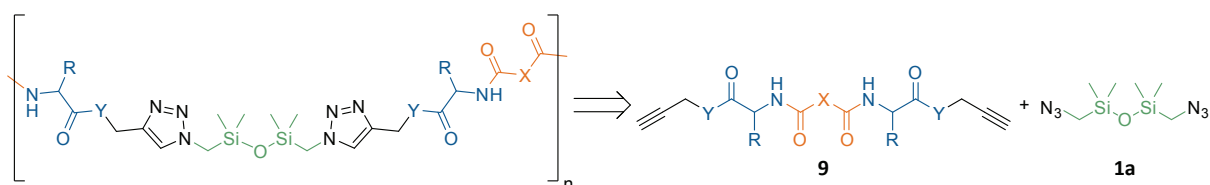


Abbildung 61: Allgemeines Retrosyntheseschema für die Copolymerisation *via* CuAAC (Syntheseroute I); Aminosäure: blau; Dicarbonsäure: orange; Siloxan: grün.

Für die Synthese dieser propargylterminierten Dicarbonsäurebisamide aus Aminosäuren wurden zunächst Versuche unter der Verwendung von *N*-Hydroxysuccinimid-aktivierten Dicarbonsäuren (sog. NHS-Estern) durchgeführt. Hierfür wurde zuerst Di-(*N*-succinimidyl)-adipat{Kalkhof 2005} in THF mit zuvor entschütztem Glycinpropargylester **2a** und Triethylamin als nicht nukleophile Base versetzt. Nach vollständiger Umsetzung der Edukte (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie; DC) und anschließender Aufarbeitung konnte jedoch kein Amid erhalten werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der sterisch anspruchsvolle Propargylrest die Amidbildung hemmt und somit die Hydrolyse des NHS-Esters deutlich schneller abläuft als die Produktbildung. Um diesen Effekt zu umgehen, wurde in einem weiteren Versuch reines Glycin verwendet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von freien Aminosäuren in organischen Lösungsmitteln musste hier jedoch in wässrigem Medium gearbeitet werden. Um der Hydrolyse des NHS-Esters durch das Lösungsmittel vorzubeugen, wurde ein gepuffertes wässriges Medium mit einem pH-Wert von 7,5 eingesetzt und die Reaktion bei 0 °C durchgeführt.{Lomant 1976} Die Verwendung von gepufferten Lösungsmitteln bei hydrolyseempfindlichen Ausgangsverbindungen ist eine Standardmethode für die Proteinsynthese in der Biochemie.{Mädler 2009} Dieser Versuch war jedoch ebenfalls nicht erfolgreich, da nach der Aufarbeitung der unreaktierte NHS-Ester zurückerhalten wurde. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Stabilität von Di-(*N*-succinimidyl)adipat ausreicht, um in wässrigen Lösungsmitteln eingesetzt werden zu können, die Reaktivität jedoch nicht genügend hoch ist, um mit Glycin ein Amid auszubilden. Möglicherweise lag Glycin bei den gewählten Bedingungen auch in protonierter Form vor, wodurch die Reaktivität ebenfalls negativ beeinflusst werden kann. Dies würde auch die schlechte Reaktivität bei der Verwendung des entschützten Glycinpropargylesters erklären, da die Aminosäure nach ihrer Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) auch als TFA-Salz vorliegen könnte.

Da die NHS-Ester nicht die gewünschte Reaktivität aufwiesen, wurden alle weiteren Versuche mit den noch reaktiveren, aber auch empfindlicheren (z. B. auf Hydrolyse) Dicarbonsäurebischloriden durchgeführt. Die höhere Reaktivität und Empfindlichkeit dieser Verbindungen ergibt sich aus dem stärkeren negativen induktiven Effekt des Chloratoms auf das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und dessen daraus resultierenden, noch stärker positiven Formalladung.

4.1.4.1 Einfache Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide (**8**)

Ausgehend von den Erfahrungen aus den ersten Versuchen mit NHS-Estern, wurde die Synthese der Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8** unter Verwendung von Dicarbonsäurebischloriden getestet. Hierfür wurden zunächst die jeweiligen Aminosäuremethylester (Gly

und Phe) bei 0 °C in THF mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden (Adipin-, Sebacin- und Terephthalsäure), sowie DIPEA als Base umgesetzt (Abbildung 62). Nach der Aufreinigung mittels Extraktion und Umkristallisation konnten **8a₁–a₃** und **8b₂** in überwiegend guten Ausbeuten (Tabelle 9) als farblose bis leicht gelbe Feststoffe erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese konnte mittels NMR und IR bestätigt werden, da in den erhaltenen Spektren alle neuen Signale eindeutig der gebildeten Amidbindung zugeordnet werden konnten (¹H-NMR, NH: 7,34 ppm **8a₁**, 7,30 ppm **8a₂**, 8,24 ppm **8a₃**, ~7,04 – 7,49 ppm **8b₂**; ¹³C-NMR, NH(C=O): 173,4 ppm **8a₁**, 171,3 ppm **8a₂**, 167,0 ppm **8a₃**, 173,0 ppm **8b₂**; IR, Amid-Banden: ~3300 cm⁻¹ ν(N-H), ~1600 cm⁻¹ Amid-I, ~1550 cm⁻¹ Amid-II, ~1270 cm⁻¹ Amid-III, ~700 cm⁻¹ Amid-V).

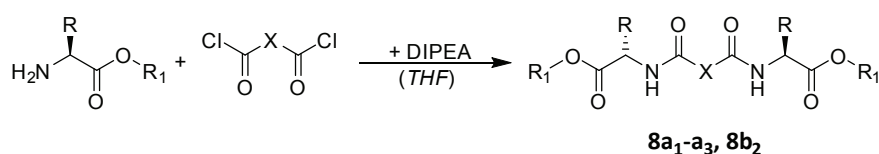


Abbildung 62: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von **8a₁–a₃**, sowie **8b₂** aus den jeweiligen Aminosäuremethylestern ($R_1 = -CH_3$) und Dicarbonsäurebischloriden.

Um analoge **8** aus ungeschützten Aminosäuren herzustellen, musste in wässrigen Systemen gearbeitet werden. Hierfür wurden die jeweiligen freien Aminosäuren (Phe und Leu) in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1) bei 0 °C mit Dicarbonsäurebischloriden (Adipin- und Sebacinsäure) und Natronlauge als Base umgesetzt (Abbildung 63). Nach Zugabe von wässriger Salzsäure und extraktiver Aufarbeitung, mit teilweise subsequenter Umkristallisation, konnten **8b₁**, **8b₃**, **8c₁**, sowie **8c₂** als farblose Feststoffe bzw. Öl erhalten werden. Auch hier zeigten die erhaltenen NMR- und IR-Spektren eindeutig die erfolgreiche Bildung der gewünschten Produkte durch das Auftreten neuer Signale die eindeutig den gebildeten Amidfunktionen zugeordnet werden konnten (¹H-NMR, NH: 7,26 ppm **8b₁**, 7,26 ppm **8b₃**, 7,49 – 7,66 ppm **8c₁**, 7,24 ppm **8c₂**; ¹³C-NMR, NH(C=O): 173,1 ppm **8b₁**, 173,3 ppm **8b₃**, 173,6 ppm **8c₂**; IR, Amid-Banden: ~3310 cm⁻¹ ν(N-H), ~1620 cm⁻¹ Amid-I, ~1540 cm⁻¹ Amid-II, ~1230 cm⁻¹ Amid-III, ~700 cm⁻¹ Amid-V).

Bei der Betrachtung der jeweiligen Ausbeuten (Tabelle 9) konnte festgestellt werden, dass diese Reaktion bei Verwendung identischer Dicarbonsäurebischloride für Phenylalanin zu relativ schlechten Ausbeuten (8 %), für Leucin jedoch zu sehr guten Ausbeuten (100 % bzw. 84 %) führte. Möglicherweise bedingte die sterisch anspruchsvollere Phenylgruppe in der Seitenkette eine verlangsamte Amidbildung, wodurch die deutlich schnellere Hydrolyse des Säurechlorids in wässriger Lösung überwiegen konnte.

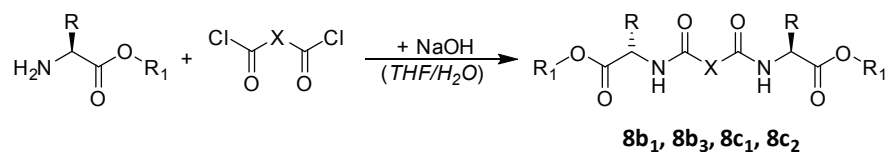
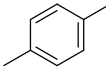


Abbildung 63: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von **8b₁**, **8b₃**, **8c₁**, sowie **8c₂** aus den jeweiligen freien Aminosäuren ($R_1 = -H$) und Dicarbonsäurebischloriden.

Da die Amidreaktion zwischen ungeschütztem Phenylalanin und Dicarbonsäurebischloriden zu carboxylterminierten Dicarbonsäurebis(phenylalanin)amiden eine derart schlechte Ausbeute aufwies, wurde in einem weiteren Versuch die Entschützung der Carbonylgruppe von **8b₂** getestet. Hierfür wurde **8b₂** in einem THF/Wasser-Gemisch (1:1) mit Lithiumhydroxid versetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und mehrmaliger Umkristallisation konnte **8b₃** in einer Ausbeute von 48 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Die Gesamtausbeute an **8b₃** (über beide Reaktionsschritte) betrug somit 39 % und war damit deutlich höher als bei der direkten Umsetzung von ungeschütztem Phenylalanin. Der erfolgreiche Verlauf dieser Reaktion konnte ebenfalls mittels NMR und IR eindeutig nachgewiesen werden, da die charakteristischen Signale des Methylesters (**8b₂**: ¹H-NMR: 3,64 ppm; ¹³C-NMR: 52,2 ppm; IR: 1435 cm⁻¹) in den erhaltenen Spektren von **8b₃** nicht mehr beobachtet wurden. Dieses Ergebnis zeigt, dass für sterisch anspruchsvolle Aminosäuren die Ausbeuten durch die Verwendung von Schutzgruppen (z. B. als Aminosäuremethylester) mit anschließender Entschützung signifikant verbessert werden können.

Es konnten somit erfolgreich verschiedene Synthesemethoden etabliert werden, um die Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8** von Glycin, Phenylalanin und Leucin mit Adipin- und Sebacinsäure in moderaten bis sehr guten Ausbeuten herzustellen.

Tabelle 9: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8a_{1-c2}**.

	Aminosäure	-X-	-R ₁	Ausbeute	
8a₁	Gly	-C ₄ H ₈ -	-CH ₃	81 %	farblose Nadeln
8a₂	Gly	-C ₈ H ₁₆ -	-CH ₃	85 %	farbloser Feststoff
8a₃	Gly		-CH ₃	22 %	gelber Feststoff
8b₁	Phe	-C ₄ H ₈ -	-H	8 %	farbloser Feststoff
8b₂	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-CH ₃	81 %	farbloser Feststoff
8b₃	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-H	8 % bzw. 39 %	farbloser Feststoff
8c₁	Leu	-C ₄ H ₈ -	-H	100 %	farbloses Öl
8c₂	Leu	-C ₈ H ₁₆ -	-H	84 %	farbloser Feststoff

4.1.4.2 Dicarbonsäurebisamide der Aminosäure-Propargyl-Derivate (9)

Aus den so erhaltenen Dicarbonsäurebis(aminosäure)amiden **8** konnten mittels einer Propargylierungsreaktion die für Syntheseroute I benötigten alkynterminierten, amidhaltigen Monomere **9** synthetisiert werden. Hierfür wurden zunächst die Phenylalanin- und Leucin-Derivate **8b₁**, **8b₃**, **8c₁** bzw. **8c₂** analog der Vorschrift von Ramapanicker *et al.* {Ramapanicker 2011} in DMF mit Propargylbromid und Kaliumcarbonat umgesetzt (analog zur Synthese von **2a–f**; Abbildung 64). Nach extraktiver Aufarbeitung konnten hierbei **9c₁**, **9c₃**, **9d₁** bzw. **9d₃** in teilweise guten Ausbeuten (**9c₁** 73 %; **9c₃** 7 %; **9d₁** 38 %; **9d₃** 94 %) als weiße Feststoffe bzw. gelbes Öl (**9d₃**) erhalten werden. Die Ergebnisse der NMR- und IR-Untersuchungen bestätigten die erfolgreiche Synthese dieser Verbindungen, da neue Signale für den Propargyl-Ester beobachtet wurden.

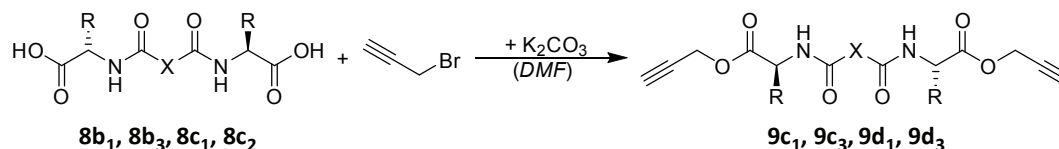


Abbildung 64: Allgemeines Syntheschema für die Propargylierung von **8b₁**, **8b₃**, **8c₁** sowie **8c₂**.

Die schlechte Ausbeute der Synthese von Di(prop-2-yn-1-yl)2,2'-(decandioylbis(azandiyl)) (2*S*,2'*S*)-bis(3-phenylpropanoat) **9c₃** kann ebenfalls auf den großen sterischen Anspruch der Phenyl-Gruppe sowie der langen Alkylkette der Sebacinsäure zurückgeführt werden. Der zusätzliche Einfluss der Säure-Alkylkette kann durch die bessere Ausbeute für das Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(adipoylbis(azandiyl))(2*S*,2'*S*)-bis(3-phenylpropanoat) **9c₁** bestätigt werden. Für die Leucin-Derivate **9d₁** und **9d₃** ist jedoch ein gegenläufiger Trend zu erkennen, hier steigt die Ausbeute mit steigendem sterischen Anspruch des Dicarbonsäurebis(aminosäure)-amids an. Dies widerspricht der Theorie, dass die Ausbeuten direkt vom sterischen Anspruch der Komponenten abhängig sind. Es müssen weitere Faktoren, wie z. B. die Konzentration des Reaktionsgemisches in Betracht gezogen werden. Vergleicht man diese für die Synthesen von **9c₁**, **9c₃**, **9d₁** bzw. **9d₃**, so lässt sich erkennen, dass die jeweiligen Ansätze mit höherer Verdünnung (**9c₁** bzw. **9d₃**) die besseren Ausbeuten lieferten. Um jedoch eine verlässliche Aussage hierüber treffen zu können, müssten noch weitere Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt werden.

Eine weitere mögliche Syntheseroute zur Herstellung der Dicarbonsäurebis(propargylamino)säure)amide **9** stellt die Amidreaktion der zuvor beschriebenen Aminosäure-Propargyl-Derivate **2** und **3** mit Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten dar. Für die hierzu durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich Dicarbonsäurebischloride verwendet, da die unfunctionalisierten Dicarbonsäuren meist eine zu geringe Reaktivität aufweisen und

4 Ergebnisse und Diskussion

die Synthese mit deren NHS-Ester bereits mit Glycinpropargylester ohne Erfolg getestet wurde. Hierfür wurde der jeweilige Aminosäure-Propargylester **2**, bzw. das jeweilige Aminosäure-Propargylamid **3** zunächst mittels Zugabe von TFA entschützt und anschließend, analog zur Synthese der Dicarbonsäurebis(aminosäuremethylester)amide **8a₁-a₃** und **8b₂**, in THF mit dem entsprechenden Dicarbonsäurebischlorid (Adipin-, Sebacin-, Terephthalsäure bzw. Furandicarbonsäure) und DIPEA (bzw. Triethylamin bei Furandicarbonsäure) umgesetzt (Abbildung 65). Nach Aufarbeitung des Rohproduktes konnten die jeweiligen Dicarbonsäurebis-(propargylaminosäure)amide **9a₁-f₁** in teilweise sehr guten Ausbeuten (Tabelle 10) als farblose bis leicht gelbe Feststoffe bzw. gelbes Öl (**9d₃**) erhalten werden.

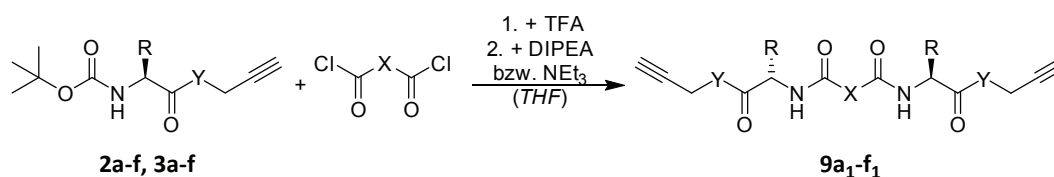
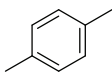
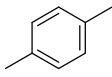
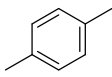
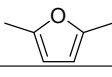
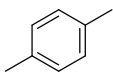
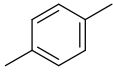
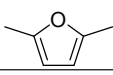
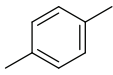
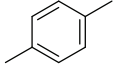
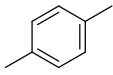
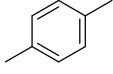


Abbildung 65: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von **9a₁-f₁** mittels Amidreaktion.

Tabelle 10: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden **9a₁-f₁**.

	Aminosäure	-X-	-Y-	Ausbeute
9a₁	Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	50 %
9a₂	Gly	-C ₄ H ₈ -	-NH-	33 %
9a₃	Gly	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	78 %
9a₄	Gly	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	50 %
9a₅	Gly		-O-	61 %
9b₁	Ala	-C ₄ H ₈ -	-O-	54 %
9b₂	Ala	-C ₄ H ₈ -	-NH-	76 %
9b₃	Ala	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	64 %
9b₄	Ala	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	88 %
9b₅	Ala		-O-	64 %
9b₆	Ala		-NH-	54 %
9b₇	Ala		-O-	41 %
9c₁	Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	71 %
9c₂	Phe	-C ₄ H ₈ -	-NH-	73 %
9c₃	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	21 %

4 Ergebnisse und Diskussion

	<i>Aminosäure</i>	<i>-X-</i>	<i>-Y-</i>	<i>Ausbeute</i>
9c₄	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	98 %
9c₅	Phe		-O-	61 %
9c₆	Phe		-NH-	75 %
9c₇	Phe		-O-	44 %
9d₁	Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	67 %
9d₂	Leu	-C ₄ H ₈ -	-NH-	59 %
9d₃	Leu	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	78 %
9d₄	Leu	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	66 %
9d₅	Leu		-O-	71 %
9d₆	Leu		-NH-	44 %
9e₂	Met	-C ₄ H ₈ -	-NH-	56 %
9e₄	Met	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	73 %
9e₅	Met		-O-	39 %
9e₆	Met		-NH-	46 %
9f₁	Trp	-C ₄ H ₈ -	-NH-	44 %

Aus allen analytischen Untersuchungen konnte die erfolgreiche Synthese von **9a₁-f₁** bestätigt werden. Die charakteristischen Signale für die jeweilige Aminosäure und deren Propargylrest blieben erhalten, während die Signale der Boc-Schutzgruppe (¹H-NMR: ~1,4 ppm (CH₃)₃CO(C=O)NH, ~6,9 ppm (CH₃)₃CO(C=O)NH; ¹³C-NMR: ~28,2 ppm (CH₃)₃CO(C=O)NH, ~78,0 ppm (CH₃)₃CO(C=O)NH, ~155,0 ppm (CH₃)₃CO(C=O)NH)) verschwanden und neue Signale für die Amid-Bindung (¹H-NMR: ~8,0 ppm NH(C=O); ¹³C-NMR: ~172,3 ppm NH(C=O)) erschienen sind. Diese eindeutigen Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produktes sind in Abbildung 66 und Abbildung 67 am Beispiel der ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren von **9b₂** in Dimethylsulfoxid (DMSO) genauer gezeigt.

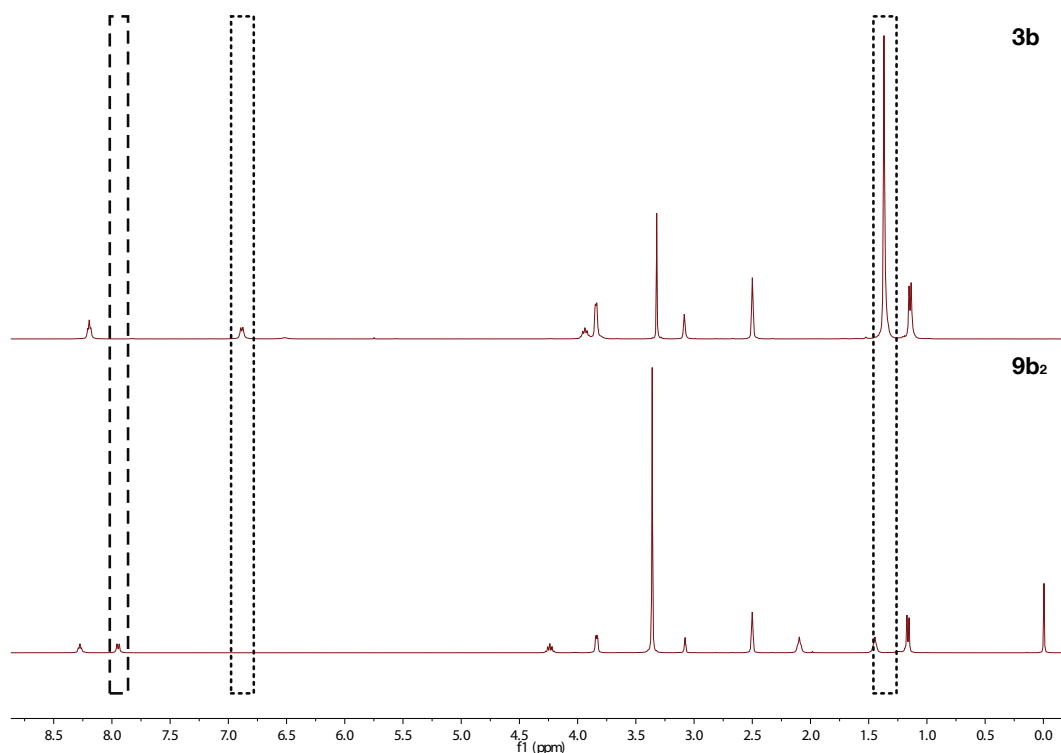


Abbildung 66: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Beispiel von $3b$ und $9b_2$ (in DMSO-d_6 ; --- = neues Signal der Amidbindung, $\sim 8,0$ ppm $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$; ... = verschwundene Signale der Boc-Schutzgruppe, $\sim 1,4$ ppm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$, $\sim 6,9$ ppm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$).

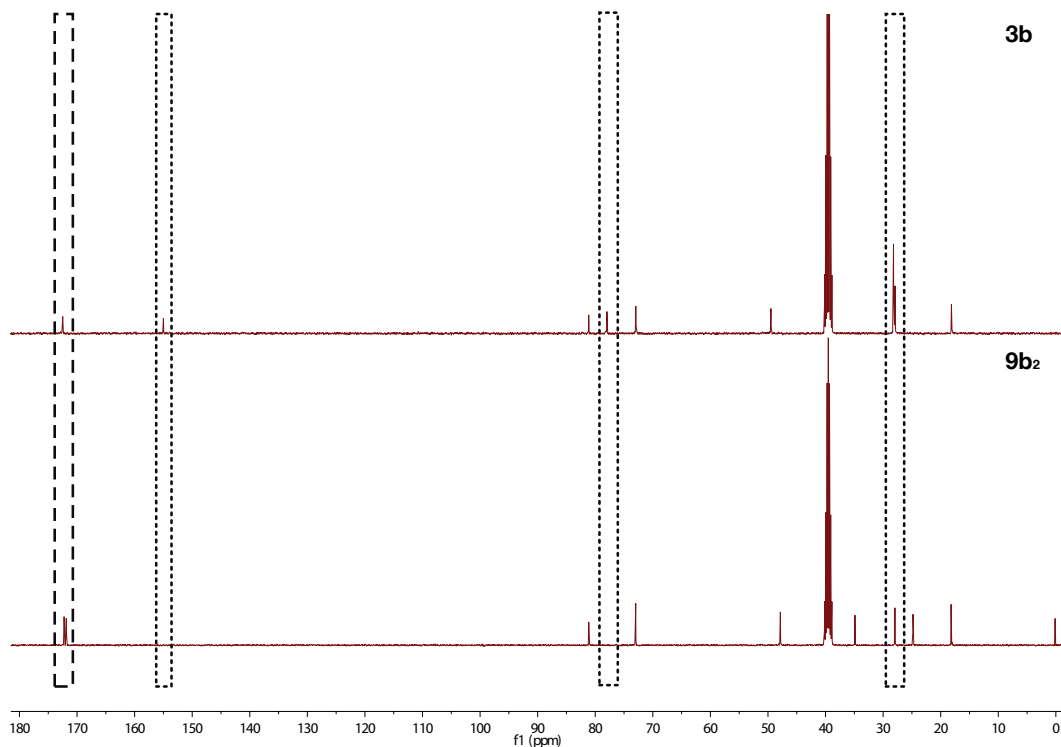


Abbildung 67: Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren am Beispiel von $3b$ und $9b_2$ (in DMSO-d_6 ; --- = neues Signale der Amidbindung, $\sim 172,3$ ppm $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$; ... = verschwundene Signale der Boc-Schutzgruppe, $\sim 28,2$ ppm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$, $\sim 78,0$ ppm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$, $\sim 155,0$ ppm $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$).

4 Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Ausbeuten aus den verschiedenen Syntheserouten zeigte, dass die Synthesen aus den Aminosäure-Propargylestern meist vergleichbare oder sogar bessere Ergebnisse lieferten. Lediglich für das Leucin-Propargylester-Sebacinsäure-Amid **9d₃** konnte durch die Propargylierung des Sebacinsäurebis(phenylalanin)amids **8b₃** eine deutlich höhere Ausbeute erzielt werden. Vergleicht man die Absolutausbeuten dieser Verbindungen, ausgehend von den Boc-geschützten Aminosäuren und Dicarbonsäurebischloriden, so wurde dieser Trend weiter bestätigt (Tabelle 11). Da jedoch für die meisten **9** die Synthese über **2** keine Nachteile hatte und die Verbindungen **2** und **3** bereits für viele Aminosäuren vorhanden waren, wurden alle weiteren Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide aus diesen synthetisiert und auf die Synthese weiterer Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8** verzichtet.

Tabelle 11: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide 9a₁-f₁ aus den jeweiligen Boc-geschützten Aminosäuren bzw. Dicarbonsäurebischloriden.

	Aminosäure	-X-	-Y-	Ausbeute		Absolutausbeute	
				über 2	über 8	über 2	über 8
9c₁	Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	71 %	73 %	66 %	6 %
9c₃	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	21 %	7 %	20 %	3 %
9d₁	Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	67 %	38 %	53 %	38 %
9d₃	Leu	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	78 %	94 %	62 %	79 %

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Synthesen für **9** kann zusammengefasst werden, dass diese sowohl mittels Propargylierung der Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8**, als auch durch Amidbildung zwischen Aminosäure-Propargyl-Derivaten **2** bzw. **3** und Dicarbonsäurebischloriden erhalten werden konnten.

Ähnliche Syntheseversuche wurden ebenfalls mit Malonsäure, sowie deren Bischlorid, mit geschützten und freien Aminosäuren (Gly, Ala), sowie deren Propargylestern durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene literaturbekannte Katalysatorsysteme wie z. B. NEt₃{Aubert 1997}, EDC*HCl/DMAP{Gao 2003}, HOBt/DCC{Ray 2007}, HOBt/DCC/NMM{Breccia 2003}, HOBt/DCC/Triethylamin{Kogiso 1998} sowie DCC/NEt₃{Ganesh 2002} in verschiedenen Lösungsmitteln (DMF, DCM, THF, Pyridin, Toluol, Wasser, Ethanol) verwendet. In all diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass reine Malonsäure zu unreaktiv für die Amidbildung mit diesen Aminosäure-Derivaten ist, da hier lediglich ein Gemisch der verschiedenen Edukte zurückerhalten wurde. Malonsäuredichlorid hingegen wies eine viel zu hohe Reaktivität auf. Schon während der Zugabe, noch bevor die Tropfen in die Reaktionslösung gelangten, wurde eine starke Rauchentwicklung beobachtet. Auch eine langsame Dosierung unter den Flüssigkeitsspiegel führte zu einer starken Rauchbildung und Erhitzung der Reaktionslösung

(auch bei Kühlung im Eisbad), weswegen die Dosierung auch teilweise unterbrochen werden musste. Nach extraktiver Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsgemische konnte jedoch in jedem Fall lediglich das unreaktierte Aminosäure-Derivat zurückerhalten werden. Somit musste davon ausgegangen werden, dass Malonsäuredichlorid bereits mit dem Lösungsmittel, der jeweiligen Base oder der Feuchtigkeit im System abreagiert und folglich nicht mehr für eine Reaktion mit der Aminosäure zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen mit einem cyclischen Malonsäure-Derivat, der Meldrumsäure, und den *L*-Aminosäure-Propargylestern **2b** und **2d** durchgeführt. Hierbei wurde sowohl Triethylamin{Fioravanti 2007} als auch DIPEA als Base zur Ringöffnung der Meldrumsäure getestet, während die Peptidknüpfung durch DMAP und DCC bzw. EDC*HCl katalysiert werden sollte. Jedoch konnte auch hier in keinem dieser Syntheseveruche das gewünschte Produkt isoliert werden. Da jedoch auch Versuche mit anderen Dicarbonsäuren unter Verwendung von klassischen Peptidknüpfungs-Reagenzien wie EDC*HCl/DMAP, HOBT/DCC, HOBT/DCC/NMM, sowie HOBT/EDC*HCl{Geiseler 2012} und Triethylamin {Knapick 1985} nicht erfolgreich waren, sollten in weiterführenden Arbeiten weitere Untersuchungen mit Malonsäure und Meldrumsäure durchgeführt werden.

4.1.5 Dicarbonsäurebispropargylamide

Als Vergleich zu den teilbiobasierten Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren aus Aminosäuren und Dicarbonsäuren sollten diese auch aus Propargylamiden der jeweiligen, teilweise biobasierten, Dicarbonsäuren hergestellt werden. Hierfür wurden die Dicarbonsäurebispropargylamide (**10–16**) als entsprechende alkinterminierte Monomere hergestellt.

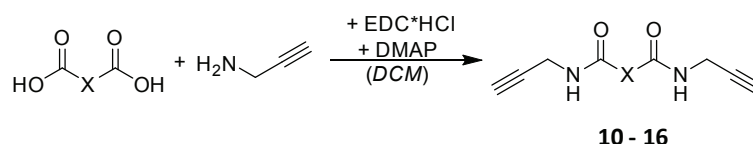


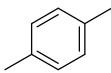
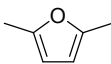
Abbildung 68: Allgemeines Syntheschema für die Synthese der Dicarbonsäurebispropargylamide **10–16**.

Analog der Synthese der C-terminalen Aminosäure-Propargylamide **3** wurden hierbei die entsprechenden Dicarbonsäuren in DCM mit Propargylamin, EDC*HCl und DMAP umgesetzt. Während für die Versuche mit Malonsäure, Meldrumsäure und Ketoglutarensäure nicht das gewünschte Produkt isoliert werden konnte, verliefen die Reaktionen mit Oxalsäure (**10**), Bernsteinsäure (**11**), Adipinsäure (**12**), Sebacinsäure (**13**), Brassylsäure (**14**), Terephthalsäure (**15**) und Furandicarbonsäure (**16**) erfolgreich. Die hierbei erhaltenen Ausbeuten an Dicarbonsäurebispropargylamid sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Es fällt auf, dass sehr geringe bis sehr gute Ausbeuten erhalten werden konnten, abhängig von der jewei-

4 Ergebnisse und Diskussion

ligen Dicarbonsäure. Die schlechtesten Ausbeuten wurden bei der Propargylierung von Furandicarbonsäure und Oxalsäure erhalten. Möglicherweise ist die Reaktivität der Carboxylgruppen dieser beiden Verbindungen deutlich schlechter als die der restlichen getesteten Dicarbonsäuren, so dass auch die Aktivierung mittels EDC*HCl nicht ausreichte um das entsprechende Bispropargylamid in signifikanten Mengen zu erhalten. Eine Verbesserung könnte durch Aktivierung der Säurefunktion als Säurechlorid erhalten werden. Für die Furandicarbonsäure ist eine solche Reaktion bereits mit einer guten Ausbeute (66,7 %) literaturbekannt. {Weyrauch 2010} Eine analoge Synthese wurde vor kurzem ebenfalls für Oxalsäure beschrieben, jedoch fehlen hier die Angaben zur erhaltenen Ausbeute sowie den analytischen Untersuchungen. {Zhang 2018}

Tabelle 12: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebispropargylamiden 10–16.

	Dicarbonsäure	-X-	Ausbeute	
10	Oxalsäure	-	9 %	weiße Nadeln
11	Bernsteinsäure	-C ₂ H ₄ -	75 %	weißer Feststoff
12	Adipinsäure	-C ₄ H ₈ -	66 %	weißer Feststoff
13	Sebacinsäure	-C ₈ H ₁₆ -	88 %	weißer Feststoff
14	Brassylsäure	-C ₁₁ H ₂₂ -	79 %	weißer Feststoff
15	Terephthalsäure		81 %	weißer Feststoff
16	Furandicarbonsäure		0,3 %	gelber Feststoff

Durch die erhaltenen Ergebnisse konnte jedoch trotzdem gezeigt werden, dass eine Propargylierung dieser Verbindungen unter den gewählten Konditionen prinzipiell möglich ist. Der erfolgreiche Verlauf dieser Reaktionen konnte mittels NMR und IR bestätigt werden. Die hierbei neu auftretenden Signale konnten eindeutig dem gebildeten Amid zugeordnet werden, während in den IR-Spektren keine breite Bande bei ca. 3000 cm⁻¹ mehr erhalten wurde, welche auf noch unreaktierte Hydroxylgruppen der Dicarbonsäure hindeuten würde. Für bereits literaturbekannte Verbindungen (z. B. **15**) stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur überein.

4.2 Polymerisationsreaktionen

Ausgehend von den verschiedenen, unter Abschnitt 4.1 beschriebenen Monomeren können unterschiedliche Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden. Diese Untersuchungen dienen dazu, die beste Syntheseroute für teilbiobasierte Polyamid-Polysiloxan-Copolymere auf Basis von Aminosäuren und Dicarbonsäuren zu entwickeln. Der Verlauf dieser Reaktionen sowie die erhaltenen Produkte sollten anschließend verglichen werden, um Aussagen über die Eignung des jeweiligen Verfahrens zu treffen. So sollte die Grundlage geschaffen werden, um gezielt weitere teilbiobasierte Polyamid-Polysiloxan-Copolymere herstellen zu können. Die Polymere der Dicarbonsäurebispropargylamide dienen hierbei als Vergleich, um den eventuellen Einfluss der Aminosäuren auf die Reaktion überprüfen zu können. Des Weiteren wurden hier ebenfalls biobasierte Dicarbonsäuren eingesetzt, wodurch auch in diesem Fall teilbiobasierte Polyamid-Polysiloxan-Cooligomere und -Copolymere (Polymer: $M_w > 5.000 - 10.000 \text{ g/mol}$) {O dian 2004} erhalten werden konnten.

Da es sich sowohl bei der Click-Polymerisation (Syntheseroute I), als auch bei der Polymerisation *via* Amid-Reaktion (Syntheseroute II), definitionsgemäß um eine Stufenpolymerisation (I = Polyaddition; II = Polykondensation) handelt, war zu erwarten, dass eine exakte Stöchiometrie, ein hoher Umsatz und somit auch lange Reaktionszeiten nötig sein werden, um hochmolekulare Produkte zu erhalten (siehe 2.4.1, S. 32ff.). Aus diesem Grund sollte für die hier untersuchten Systeme ein möglichst vollständiger Umsatz der Edukte sichergestellt werden, um maximale Ergebnisse für den Polymerisationsgrad zu erzielen, wobei die Reaktionszeiten jedoch noch praktikabel umsetzbar bleiben sollten.

Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsdauer und noch weiterer Syntheseparameter wurden verschiedene Vorversuche durchgeführt. So konnten die Synthesebedingungen für die Click-Polymerisation an die verschiedenen Edukte angepasst werden (Abschnitt 4.2.1, S. 86ff.).

4.2.1 Methodenentwicklung für die Click-Polymerisation

4.2.1.1 Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide

Für die Polymerisation durch CuAAC von Dicarbonsäurebispropargylamiden wurden zunächst verschiedene Reaktionsparameter am Beispiel von **12** bzw. **13** mit **1a** getestet. Als Lösungsmittel wurde DMSO bzw. ein Wasser-DMSO-Gemisch (1 : 1) gewählt. Trotz der dadurch verursachten schwierigeren Aufreinigung war die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel unumgänglich, da die resultierenden Produkte in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich waren. Dies wurde bereits von *Rieger et al.* {Bretzler 2014} für analoge Systeme beschrieben

4 Ergebnisse und Diskussion

und konnte in Vorversuchen bestätigt werden. Um möglichst hohe Umsätze bzw. Kettenlängen zu erhalten, sollten die Polymere jedoch während der kompletten Reaktionszeit in Lösung gehalten werden, weswegen alle anderen gängigen Lösungsmittel nicht eingesetzt werden konnten. Das Wasser-DMSO-Gemisch wurde gewählt, um den Einfluss der teilweise schlechten Löslichkeit der Kupfersalze in DMSO zu untersuchen (z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 0,42 mol/100 mol DMSO; 2,55 mol/100 mol H_2O ; bei 25 °C){Bogachev 2015}. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches durch Gefriertrocknung entfernt und die so erhaltenen braunen bzw. grünen Feststoffe mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert.

Zunächst wurde am Beispiel der Click-Polymerisation von **13** mit **1a** der Einfluss der Reaktionstemperatur (Raumtemperatur = RT) und -dauer auf die CuAAC in DMSO mit Kupfer(II)-sulfat bzw. Kupfer(I)-bromid als Katalysator untersucht (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich verschiedener Reaktionstemperaturen und -dauern für die CuAAC in DMSO am Beispiel von **13** und **1a**.

Katalysator	Temperatur	Polymerisationsdauer	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,06 Äq.) Na-Ascorbat (0,20 Äq.)	RT	17 h	11.228	3,0	7,21
		41 h	10.439	4,6	4,34
		7 d	10.112	9,1	2,13
		15 d	10.317	8,7	2,27
		38 d	9.524	7,6	2,41
Cu(I)Br (0,55 Äq.)	RT	18 h	3.399	2,1	3,00
		40 h	7.365	3,9	3,60
		7 d	4.010	2,5	3,09
		15 d	3.916	2,5	2,95
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,06 Äq.) Na-Ascorbat (0,20 Äq.)	80 °C	38 d	3.420	2,4	2,76
		17 h	3.559	2,5	2,78
		41 h	3.460	2,5	2,69
		7 d	3.689	2,6	2,72
		15 d	2.411	1,8	2,53
Cu(I)Br (0,55 Äq.)	80 °C	38 d	2.941	1,8	3,13
		18 h	2.997	2,1	2,77
		42 h	3.397	2,3	2,89
		7 d	3.386	2,1	3,07
		15 d	2.847	1,9	2,84
		38 d	3.036	1,6	3,75

Hierbei hat sich gezeigt, dass bei identischen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat Produkte mit deutlich höherem mittleren Molekulargewicht und Polymerisationsgrad erhalten wurden als mit Kupfer(I)-bromid. Auch der Polydispersitätsindex (PDI) der erhaltenen Poly- und Oligomere war aus der Cu(I)Br-katalysierten Reaktion meist deutlich schlechter. Somit schien ein Katalysatorsystem aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und Na-Ascorbat für diese Polymerisation besser geeignet zu sein als Cu(I)Br. Betrachtet man für beide Katalysatorsysteme den zeitlichen Verlauf von M_w , \bar{P}_n und PDI bei Raumtemperatur (Abbildung 69), so ist zu erkennen, dass in beiden Fällen der PDI mit fortschreitender Polymerisationszeit abgenommen hat. Während bei Kupfersulfat-Katalyse der PDI nach einem Minimum bei ca. 2,1 (sieben Tage) wieder leicht anstieg, blieb dieser bei der Katalyse mit Cu(I)Br relativ stabil. Der Grund hierfür könnte sein, dass Cu(I)Br nach einer bestimmten Zeit zum Großteil abreagiert war und nicht weiter als katalytisch aktive Spezies vorlag, während CuSO_4 durch Natriumascorbat möglicherweise noch weiter aktiviert wurde und somit unerwünschte Nebenreaktionen katalysierte.

Der Verlauf des Polymerisationsgrades der erhaltenen Produkte zeigt, dass dieser zunächst wie erwartet mit steigender Reaktionszeit zu- und nach einem Maximum bei 40 Stunden (Cu(I)Br) bzw. sieben Tagen ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) wieder abnahm. Dieser Trend ist jedoch schwer zu erklären, da die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung der Triazolringe unter diesen Bedingungen sehr gering ist. Mögliche Gründe hierfür sollen zusammen mit einer allgemeinen Diskussion der erhaltenen Ergebnisse (4.3, S. 107ff.) genannt und diskutiert werden. Für die weiteren Versuche konnte aus diesen Beobachtungen jedoch bereits abgeleitet werden, dass eine Reaktionszeit von sieben Tagen bei Katalyse mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ nicht überschritten werden sollte.

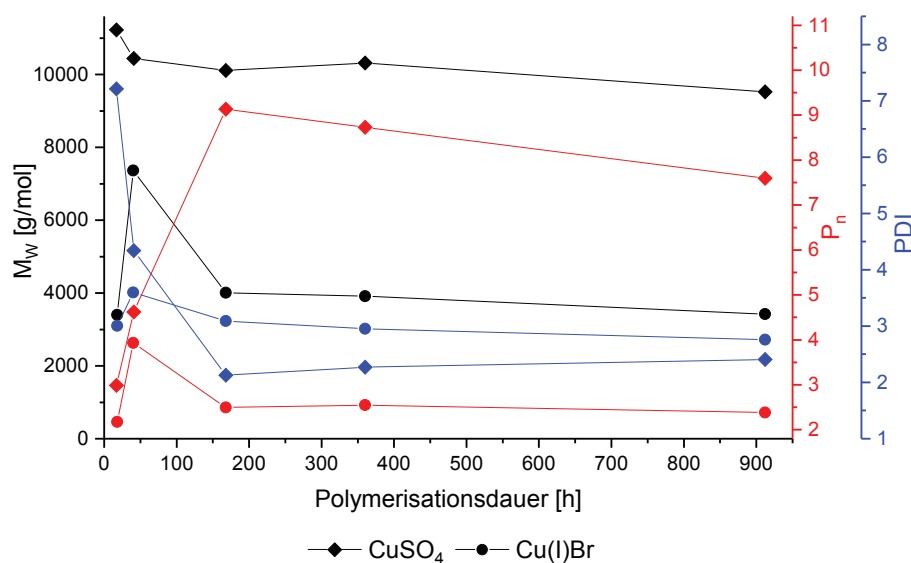


Abbildung 69: Vergleich der erhaltenen Werte für M_w , \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von 13 und 1a mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br bei Raumtemperatur in DMSO.

4 Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man jedoch die Versuche mit verschiedenen Reaktionstemperaturen, so ist klar zu erkennen, dass bei 80 °C deutlich geringere mittlere Molekulargewichte und Polymerisationsgrade erreicht wurden, als bei Raumtemperatur (Abbildung 70 und Abbildung 71). Zusätzlich zu dem geringeren Molekulargewicht und Polymerisationsgrad war auch der PDI der erhaltenen Polymere bei erhöhter Reaktionstemperatur deutlich höher als nach Polymerisation bei Raumtemperatur. Möglicherweise führte die Temperaturerhöhung zu einer vermehrten Bildung von niedermolekularen (oder niedermolekular detektierten) Nebenprodukten, woraus eine Erniedrigung des mittleren Molekulargewichts und eine Erhöhung des PDI resultierte. Dies wurde auch durch den Trend bestätigt, dass bei minimalem \bar{P}_n das Maximum des PDI erreicht wurde.

Da folglich die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer deutlichen Verkürzung der Kettenlängen und Verbreiterung des PDI geführt hat, wurden alle weiteren Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt.

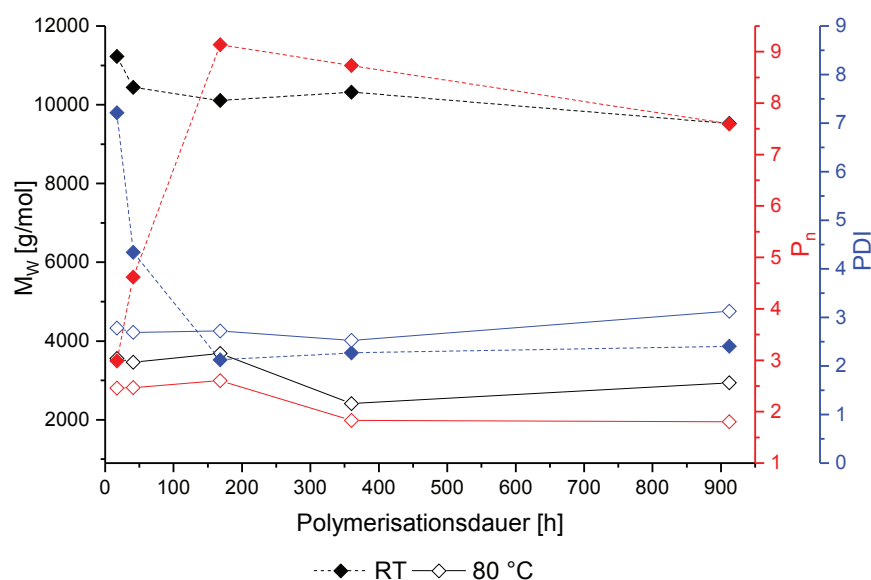


Abbildung 70: Vergleich der erhaltenen \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von 13 und 1a mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur und 80 °C in DMSO.

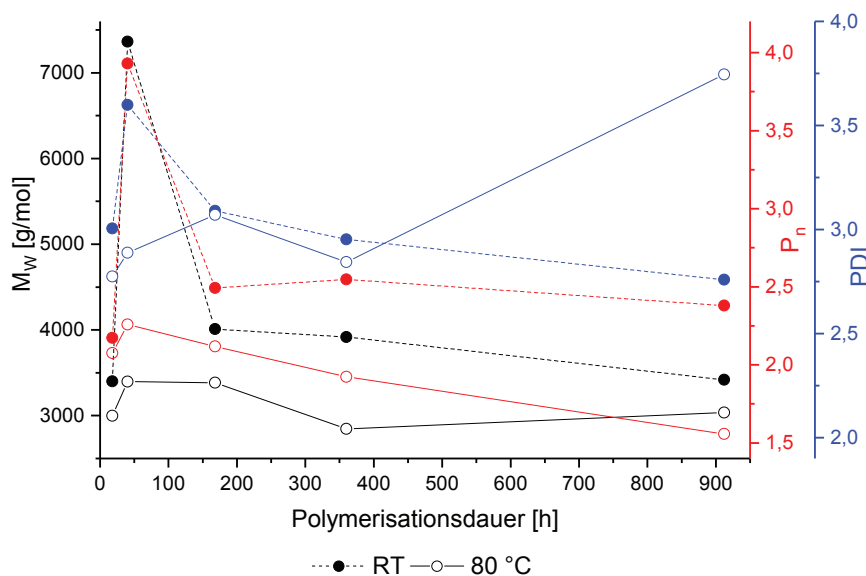


Abbildung 71: Vergleich der erhaltenen \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von **13** und **1a** mit Cu(I)Br bei Raumtemperatur und 80 °C in DMSO.

Am Beispiel von **12** wurden anschließend verschiedene Kupferverbindungen mit unterschiedlichen Co-Katalysatoren getestet. Neben der klassischen Variante mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,08 Äq.), bei der die katalytisch aktive Cu(I)-Spezies *in situ* mittels Reduktion durch Natriumascorbat (0,24 Äq.) gebildet wird, wurden auch Kupfer(I)-Verbindungen wie Kupfer(I)-bromid (Cu(I)Br; 0,5 Äq.) {Neumann 2016}, Bromotris(triphenylphosphin)kupfer(I) ($\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$) {Lal 2011} als Katalysatoren, sowie Tris[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) {Chan 2004} als Additiv untersucht. Das Polytriazol TBTA sollte hierbei als Ligand für die katalytisch aktive Cu(I)-Spezies dienen, um diese vor Oxidation bzw. Disproportionierung zu schützen. Diese Schutzwirkung lässt sich dadurch erklären, dass TBTA als vierzähliger Ligand alle Koordinationsstellen des Zentralmetalls blockiert und somit kein Oxidationsmittel am Cu(I)-Ion angreifen kann. Hierbei wird angenommen, dass das Stickstoffatom des tertiären Amins permanent an das Zentralmetall gebunden ist, während die Triazoliganden temporär dissoziieren können, wodurch die Bildung des Kupfer(I)-acetylids ermöglicht und der Katalysezyklus gestartet werden kann. {Chan 2004}

Aus der Vielzahl an möglichen Kupfer(I)-Verbindungen wurden Cu(I)Br und $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ ausgewählt, da diese leicht zugänglich sind und in der Literatur bereits als gut geeignete Katalysatoren für die CuAAC beschrieben wurden. {Neumann 2016} {Lal 2011} Auf die Verwendung von Kupfer(I)-iodid wurde verzichtet, da das Iodidion als Brückenligand zwischen Metallatomen wirken kann und somit polynucleare Acetylidkomplexe entstehen könnten, welche nicht mehr katalytisch aktiv wären. Des Weiteren könnte Kupfer(I)-iodid unter bestimmten Voraussetzungen 1-Iodoalkine und somit 5-Iodotriazole bilden. {Hein 2009}

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14: Vergleich verschiedener Katalysator-Systeme und Lösungsmittel für die CuAAC-Polymerisation am Beispiel von **12** und **1a** (bei RT, über sieben Tage).

Katalysator	Ligand	Lösungsmittel	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	–	DMSO/H ₂ O	8.788	8,2	2,32
CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	–	DMSO	5.524	4,3	2,76
CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	TBTA (0,12 Äq.)	DMSO	8.235	9,2	1,93
Cu(I)Br	–	DMSO	6.328	3,6	3,76
Cu(I)Br	TBTA (0,05 Äq.)	DMSO	2.817	2,5	2,44
CuBr(PPh ₃) ₃ (0,01 Äq.)	–	DMSO	2.529	2,7	2,01
CuBr(PPh ₃) ₃ (0,05 Äq.)	–	DMSO	3.703	3,0	2,65
CuBr(PPh ₃) ₃ (0,05 Äq.)	–	DMSO/H ₂ O	2.894	2,4	2,59

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatoren für die Click-Polymerisation von **12** mit **1a**, so hat sich gezeigt, dass Kupfersulfat und Kupfer(I)-bromid deutlich bessere Katalysatoren darstellen als CuBr(PPh₃)₃. Auch durch Erhöhung der Katalysatormenge konnte dies nicht kompensiert werden. Ein möglicher Grund für die schlechte katalytische Wirkung von CuBr(PPh₃)₃ könnte sein, dass in einer Nebenreaktion die Triphenylphosphin-Gruppen (PPh₃) des Katalysators mit den Azid-Kettenenden (-CH₂N₃) des Dicarbonsäurebispropargylamids **12** reagiert haben. Eine derartige Reaktion ist bekannt unter dem Namen *Staudinger-Reaktion*{Staudinger 1919} und führt zur Reduktion der Azid-Gruppe zu einem primären Amin, welches anschließend nicht mehr für die CuAAC zur Verfügung stehen und somit ein Kettenabbruch induziert würde.{Binauld 2010} Zusätzlich konnte ein deutlich negativer Einfluss von Wasser auf den Polymerisationsgrad erkannt werden, während sich der PDI nur geringfügig verbesserte. Dies deutet darauf hin, dass eine Stabilisierung von CuBr(PPh₃)₃ mit Liganden wie z. B. TBTA eventuell bessere Ergebnisse liefern könnte. Da jedoch eine mögliche Nebenreaktion angenommen werden muss und die beiden anderen Kupfer-Verbindungen, auch ohne Zugabe von TBTA, wesentlich bessere Ergebnisse lieferten, wurde auf weitere Versuche mit CuBr(PPh₃)₃ verzichtet.

Vergleicht man nun die Ergebnisse mit Kupfersulfat und Kupfer(I)-bromid, so wurden mit einer Kupfersulfat-Natriumascorbat-Kombination in einem Wasser-DMSO-Gemisch mit Abstand die besten Ergebnisse erzielt. Mit dieser Methode konnten Copolymere von **12** und

1a mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von circa 8.800 g/mol und einem \bar{P}_n von 8,2 erhalten werden. Der PDI dieser Polymere war mit 2,3 etwas höher als erwartet, weswegen von ungleichmäßigen Kettenlängen ausgegangen werden muss. Dies wurde jedoch für die weiteren Versuche zu Gunsten des höheren Molekulargewichts vernachlässigt. Möglicherweise wurde dieser hohe PDI auch dadurch verursacht, dass der Kupferkatalysator unter diesen Bedingungen so reaktiv war, dass dieser auch noch während der Trocknung an der Gefriertrocknungsanlage weiter reagierte. Dies könnte durch die resultierende Aufkonzentrierung der Reaktionslösung zur Begünstigung weiterer intermolekularer Triazolbildungen oder auch einer möglichen intramolekularen Zyklisierung der Polymermoleküle geführt haben, wobei letztere mittels GPC als kurzkettigere Produkte interpretiert werden könnten. Betrachtet man die Ergebnisse der Versuche mit Kupfersulfat und Kupfer(I)-bromid noch weiter, so zeigt sich, dass die Verwendung von TBTA als Ligand nicht in jedem Fall den erwarteten positiven Effekt erzielte. Für das Katalysator-System mit Kupfersulfat in DMSO konnten im Vergleich zu den Versuchen ohne TBTA deutliche Verbesserungen für M_w , \bar{P}_n und auch den PDI (M_w : + 2.700 g/mol; \bar{P}_n : + 4,9; PDI: – 0,8) erreicht werden. Allerdings war der positive Effekt auf das M_w durch die Verwendung eines DMSO-Wasser-Gemisches als Lösungsmittel (+ 3.300 g/mol) noch größer als durch TBTA. Der PDI und der \bar{P}_n wurden jedoch durch die Zugabe von TBTA geringfügig stärker verbessert als durch das wasserhaltige Lösungsmittel.

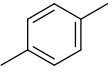
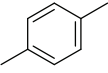
Bei den Versuchen mit Kupfer(I)-bromid als Katalysator wurde hingegen eine gravierende Verschlechterung durch die Zugabe von TBTA beobachtet (M_w : – 3.500 g/mol; \bar{P}_n : – 1,1), lediglich der PDI der erhaltenen Produkte wurde verbessert (– 1,3). Da jedoch, vor allem bei der Verwendung von Cu(I)-Spezies, eine Stabilisierung und eine daraus folgende höhere katalytische Aktivität zu erwarten war, wurde im Folgenden auf weitere Versuche mit TBTA verzichtet. Zusätzlich haben die Versuche mit Kupfersulfat eindeutig gezeigt, dass die Löslichkeit der Katalysatoren im Reaktionsgemisch einen größeren Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht der Polymere hat. Die leicht schlechteren Ergebnisse des \bar{P}_n (– 1) und PDI (– 0,4) wurden zugunsten des höheren M_w akzeptiert. Des Weiteren ist natürlich die Einsparung einer weiteren Katalysatorkomponente kosten- und prozesstechnisch vorteilhaft, da TBTA mit einem Preis von knapp 80 € für 50 mg (Reinheit $\geq 95\%$)^{Carl Roth 2019} sehr teuer ist und nach der Reaktion zusätzlich vom Produkt abgetrennt werden müsste. Zusammenfassend kann aus den durchgeführten Versuchsreihen abgeleitet werden, dass die besten Ergebnisse für die Co-Polymerisation von Dicarbonsäurebispropargylamiden und Bisazidosiloxan **1a** mit einem Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat/Natriumascorbat-Katalysatorsystem in einem Wasser-DMSO-Gemisch (1 : 1) bei Raumtemperatur und mit einer Reaktionsdauer von sieben Tagen erhalten werden. Die so erarbeiteten optimierten Reaktionsbedingungen wurden im Folgenden für den Großteil der weiteren Versuche angewendet.

4.2.1.2 Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide

Um auch für die CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide **9** eine möglichst gut geeignete Synthesemethode zu entwickeln, wurden zunächst drei verschiedene Alkin-Monomere (**9c₁**, **9c₂** und **9b₅**) mit **1a** umgesetzt. Hierbei wurden die Katalysatorsysteme CuSO₄ * 5 H₂O/Na-Ascorbat und Cu(I)Br an einer Reaktion über sieben Tage in DMSO bei Raumtemperatur getestet. Auf die Untersuchung weiterer Katalysatorsysteme wurde aufgrund der zuvor erhaltenen Ergebnisse (Abschnitt 4.2.1.1, S. 86ff.) verzichtet.

Die mittels GPC bestimmten Eigenschaften der gebildeten Produkte (Tabelle 15) zeigten, dass für die Wahl des geeigneten Katalysatorsystems die Art der Anbindung des Alkin-Restes an die Aminosäure eine entscheidende Rolle spielte. Während für das Propargylester-Derivat **9c₁** die Kupfersulfat-Katalyse deutlich bessere Ergebnisse für M_w, \bar{P}_n und PDI lieferte, wurden bei dem entsprechenden Propargylamid-Derivat **9c₂** mit Kupfer(I)-bromid die höchsten Werte für M_w, \bar{P}_n , aber auch den PDI erzielt. Weitere Versuche mit **9b₅** haben den Trend bestätigt, dass für Propargylester-Derivate Kupfersulfat als Katalysator gewählt werden sollte, auch wenn in diesem Fall der PDI etwas größer war. Eine geringfügige Verschlechterung des PDI wird jedoch in allen weiteren Versuchen zugunsten eines deutlich größeren Molekulargewichts und Polymerisationsgrades in Kauf genommen.

Tabelle 15: Vergleich von Kupfersulfat (0,03 Äq. CuSO₄ * 5 H₂O; 0,10 Äq. Natriumascorbat) und Kupfer(I)-bromid (1,1 Äq.) als Katalysatoren für die CuAAC-Polymerisation verschiedener Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide mit **1a in DMSO (bei RT über sieben Tage).**

	Aminosäure	-X-	-Y-	Katalysator	M _w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
9c₁	Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	4.168	2,4	2,31
9c₁	Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	Cu(I)Br	1.594	0,7	2,95
9c₂	Phe	-C ₄ H ₈ -	-NH-	CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	1.012	1,2	1,08
9c₂	Phe	-C ₄ H ₈ -	-NH-	Cu(I)Br	3.347	2,0	2,18
9b₅	Ala		-O-	CuSO ₄ * 5 H ₂ O Na-Ascorbat	6.159	3,8	2,58
9b₅	Ala		-O-	Cu(I)Br	2.989	2,0	2,41

Als Ergebnis dieser Untersuchung wurden die Polymerisationsmethoden für die verschiedenen Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide **9** mit **1a** wie folgt gewählt:

Tabelle 16: Zusammenfassung der erarbeiteten Standardmethode für die CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide **9 mit **1a** in DMSO bei Raumtemperatur über sieben Tage.**

	Katalysator
Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylester)amide	CuSO ₄ * 5 H ₂ O (0,03 Äq.) Na-Ascorbat (0,10 Äq.)
Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylamid)amide	Cu(I)Br (1,1 Äq.)

Auf weitere Untersuchungen zur Reaktionstemperatur und -dauer wurde aufgrund der erhaltenen Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.1.1 (S. 86ff.) verzichtet. Die Reaktionsdauer wurde sowohl für die Reaktion mit Kupfersulfat, als auch mit Kupferbromid, auf sieben Tage festgelegt, um eine bessere Vergleichbarkeit dieser Syntheserouten sicherzustellen. Auf die Zugabe von Wasser als Co-Lösungsmittel wurde aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide **9** verzichtet. Lediglich für die Polymerisationsreaktionen der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylester)amide wurden die geringen Mengen an Katalysator, zur besseren Genauigkeit der Stöchiometrie, als wässrige Lösungen zugegeben, wodurch ein Wasseranteil im Reaktionsgemisch < 10 % resultierte.

4.2.2 Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide

Die unter Abschnitt 4.2.1.1 (S. 86ff.) erarbeiteten Reaktionsbedingungen wurden in weiteren Versuchen zur Synthese der Click-Polymere **Poly(10)–Poly(15)** aus verschiedenen Dicarbonsäurebispropargylamiden (**10–15**) und **1a** angewendet (Abbildung 72). Nach einer Polymerisationszeit von sieben Tagen und unter Verwendung von Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat als Katalysatorsystem wurden die in Tabelle 17 zusammengefassten Poly- bzw. Oligomere erhalten.

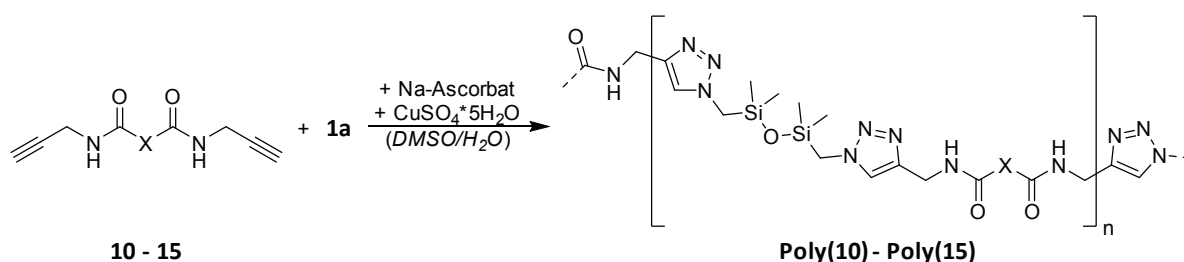


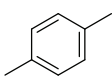
Abbildung 72: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide **10–15 mit dem Bisazidosiloxan **1a**.**

Aus den erhaltenen Ergebnissen für M_w und \bar{P}_n der gebildeten Makromoleküle lässt sich ableiten, dass die meisten Produkte definitionsgemäß in einem Übergangsbereich zwischen Oligo- und Polymeren lagen. Bezogen auf den Polymerisationsgrad würde man die erhal-

4 Ergebnisse und Diskussion

tenen Produkte eher als Oligomere bezeichnen ($3 < \bar{P}_n < 20$) {Brahm 2009}, während diese anhand des Molekulargewichtes auch bereits als Polymere beschrieben werden könnten ($M_w > 5.000 - 10.000 \text{ g/mol}$) {O dian 2004}. Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit wird zur Vereinfachung jedoch fortan der Begriff „Polymer“ oder „Copolymer“ für Makromoleküle nach der Definition $M_w > 5.000 \text{ g/mol}$ verwendet, da für die Produkte aus Monomeren unterschiedlicher Kettenlänge die Einteilung anhand des \bar{P}_n problematisch ist.

Tabelle 17: Übersicht über die Ergebnisse der CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide 10–15.

	Dicarbonsäure	-X-	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI	Ausbeute
Poly(10)	Oxalsäure	-	7.284	6,1	2,90	45 %
Poly(11)	Bernsteinsäure	-C ₂ H ₄ -	9.523	10,7	2,03	29 %
Poly(12)	Adipinsäure	-C ₄ H ₈ -	8.054	7,7	2,25	79 %
Poly(13)	Sebacinsäure	-C ₈ H ₁₆ -	10.112	9,1	2,13	43 %
Poly(14)	Brassylsäure	-C ₁₁ H ₂₂ -	4.226	2,9	2,56	61 %
Poly(15)	Terephthalsäure		7.359	6,4	2,38	78 %

Ungeachtet der richtigen Benennung ließ sich für die erhaltenen Molekulargewichte kein klarer Trend anhand der Länge der Alkylkette ($(\text{CH}_2)_n$) der jeweiligen Dicarbonsäure erkennen. Weder kurz- noch langkettige Dicarbonsäuren lieferten besonders hohe Werte für M_w und \bar{P}_n . Auch zwischen aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren wurden keine klaren Unterschiede beobachtet. Die besten Ergebnisse in Bezug auf diese Parameter wurden mit Bernsteinsäure- ($n = 2$) und Sebacinsäure-Derivaten ($n = 8$) erreicht. Es konnten in beiden Fällen Molekulargewichte von ca. 10.000 g/mol mit einem Polymerisationsgrad von ca. 10 und einem PDI von circa 2 erhalten werden.

Vergleicht man die erhaltenen Produkte anhand ihres PDI, so konnten hier ebenfalls für **Poly(11)** und **Poly(13)** die besten Ergebnisse erzielt werden. Jedoch lagen auch die PDIs aller weiteren Produkte relativ nah an dem theoretischen Wert einer Stufenpolymerisation (z. B. Polykondensationsreaktion; $\text{PDI} = 2$) {O dian 2004}, lediglich **Poly(10)** wies mit 2,9 eine vergleichsweise breite Molekulargewichtsverteilung auf.

Die erfolgreiche Bildung der gewünschten Polymere konnte somit zum einen durch die mittels GPC erhaltenen hohen Molekulargewichte und zum anderen mittels NMR- und IR-spektrometrischer Methoden nachgewiesen werden. In den erhaltenen Spektren wurden keine Signale der Alkin- und Azidgruppen ($^1\text{H-NMR}$: $\sim 3,1 \text{ ppm}$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 3,8 \text{ ppm}$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\sim 27,8 \text{ ppm}$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 72,9 \text{ ppm}$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 81,2 \text{ ppm}$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; IR: 3275 cm^{-1} $\nu(\equiv\text{C-H})$, 2198 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 2087 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$) der Edukte mehr beobachtet, wäh-

rend die charakteristischen Signale der neu gebildeten Verknüpfung mittels Triazolring ($^1\text{H-NMR}$: $\sim 4,2$ ppm $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$, $\sim 7,7$ ppm $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\sim 34,3$ ppm $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$, $\sim 123,7$ ppm $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$, $\sim 146,2$ ppm $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$; IR: ~ 3128 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{CH})$, ~ 1651 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$, ~ 1505 cm^{-1} $\nu(\text{N}=\text{N})$) eindeutig identifiziert werden konnten (Abbildung 73 und Abbildung 74). Des Weiteren zeigte auch der Vergleich der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren der Polymere mit **1a** (**1a**: 5,65 ppm; Polymere: ca. 4,1 ppm; Abbildung 75), dass eine Veränderung der chemischen Umgebung der Si-Atome stattgefunden hat. In Verbindung mit den zuvor diskutierten analytischen Ergebnissen bestätigte dies ebenfalls die Bildung der gewünschten Polymere.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für M_w und PDI mit den von *Rieger et al.* {Bretzler 2014} untersuchten Systemen (siehe Tabelle 4, S. 46) zeigt, dass durch die gewählte Methode teilweise deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Der konkrete Vergleich des terephthalsäurehaltigen Polymers **Poly(15)** mit dem analogen Oligomer aus der Literatur zeigt, dass hier ein Produkt mit ähnlichem PDI, jedoch deutlich höherem M_w erhalten wurde. Für das bernsteinsäurehaltige **Poly(11)** wurde sogar ein noch viel höheres Molekulargewicht aber mit etwas breiterem PDI erhalten. Und dies obwohl *Rieger et al.* PDMS-Derivate mit einem höheren Molekulargewicht (längere aliphatische Kette zwischen Siloxan und Azid) und TBTA als Additiv eingesetzt hatten. Ein Vergleich des \bar{P}_n zu den Ergebnissen aus der Literatur war nicht möglich, da der von *Rieger et al.* angegebene „ \bar{P}_n “ aus dem M_w und nicht dem M_n berechnet wurde und somit einem \bar{P}_w entspricht. Berechnet man hingegen den \bar{P}_w der Polymere **Poly(11)** und **Poly(15)**, so wird ein Polymerisationsgrad (bezogen auf M_w) von 21,8 bzw. 15,2 erhalten. Dieser liegt, analog zu dem entsprechenden M_w ebenfalls deutlich höher als bei den von *Rieger et al.* beschriebenen Polymeren.

Die erhaltenen Ausbeuten an Produkt zeigen, dass für die Polymere mit den höchsten Molekulargewichten jedoch auch die schlechtesten Ausbeuten erhalten wurden (**Poly(11)** 29 %, **Poly(13)** 43 %), während für das Terephthalsäure-Derivat **Poly(15)** und das Adipinsäure-Derivat **Poly(12)** mit knapp 80 % mit Abstand die besten Ausbeuten erzielt werden konnten. Ein Grund für die teilweise niedrigen bis moderaten Ausbeuten könnte sein, dass die Polymere sehr fein verteilte Feststoffe ausgebildet hatten. Diese konnten nicht mittels Filtration abgetrennt werden, da sie anschließend nicht mehr vollständig aus dem Filterpapier oder Glasfilter entfernt werden konnten. Aus diesem Grund wurde Zentrifugation als Methode zur Abtrennung vom Lösungsmittel gewählt. Möglicherweise konnte aber auch hier nicht der komplette Feststoff erhalten werden.

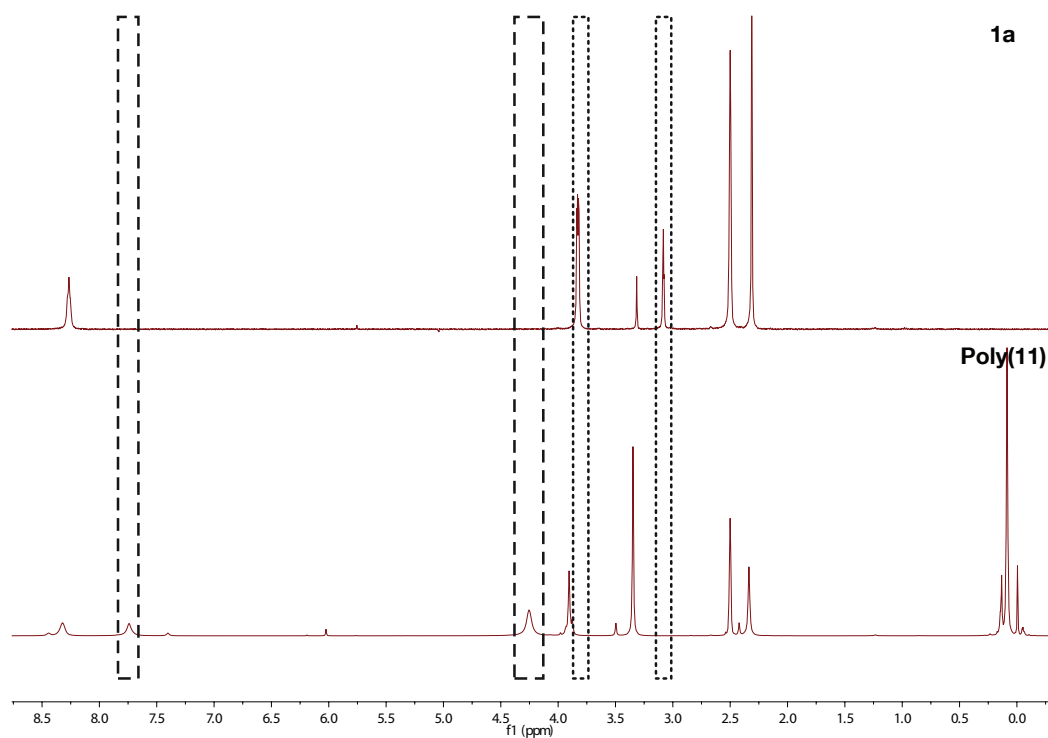


Abbildung 73: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren am Beispiel von 11 und Poly(11) (in DMSO-d_6 ; --- = neue Signale des Triazolrings $\sim 4,2 \text{ ppm NHCH}_2\text{C=CHN}$, $\sim 7,7 \text{ ppm NHCH}_2\text{C=CHN}$; ... = verschwundene Signale der Azidgruppe $\sim 3,1 \text{ ppm CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 3,8 \text{ ppm CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

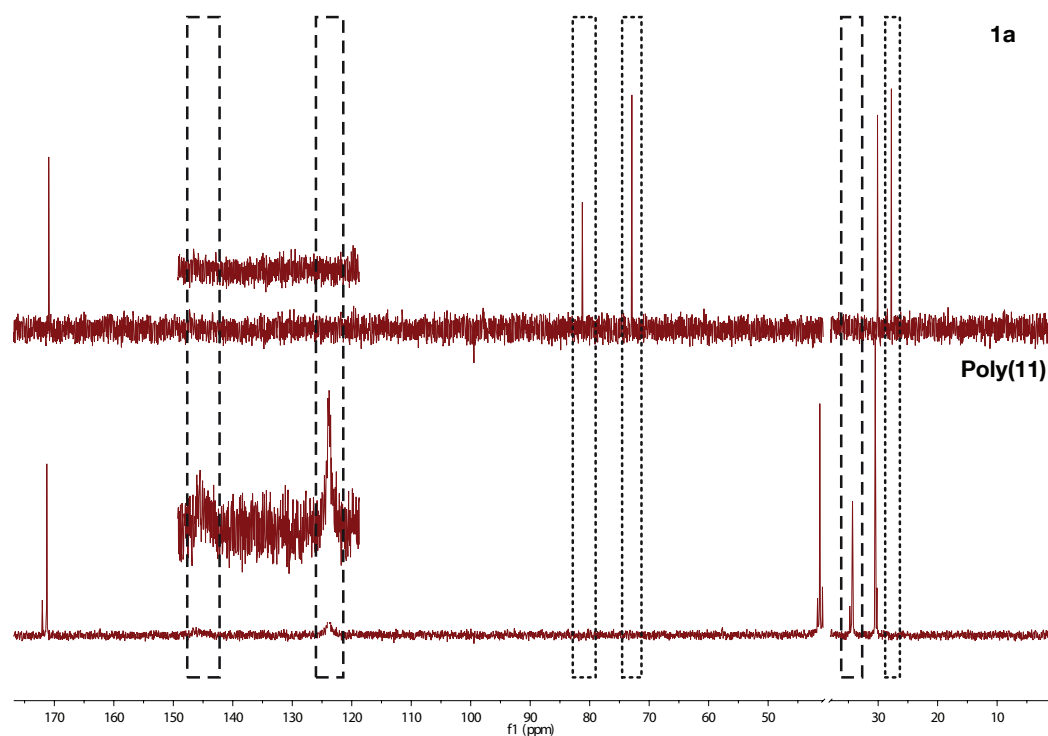


Abbildung 74: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren am Beispiel von 11 und Poly(11) (in DMSO-d_6 ; --- = neue Signale des Triazolrings $\sim 34,3 \text{ ppm NHCH}_2\text{C=CHN}$, $\sim 123,7 \text{ ppm NHCH}_2\text{C=CHN}$, $\sim 146,2 \text{ ppm NHCH}_2\text{C=CHN}$; ... = verschwundene Signale der Azidgruppe $\sim 27,8 \text{ ppm CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 72,9 \text{ ppm CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\sim 81,2 \text{ ppm CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), relevanter Ausschnitt von 120 – 150 ppm vergrößert.

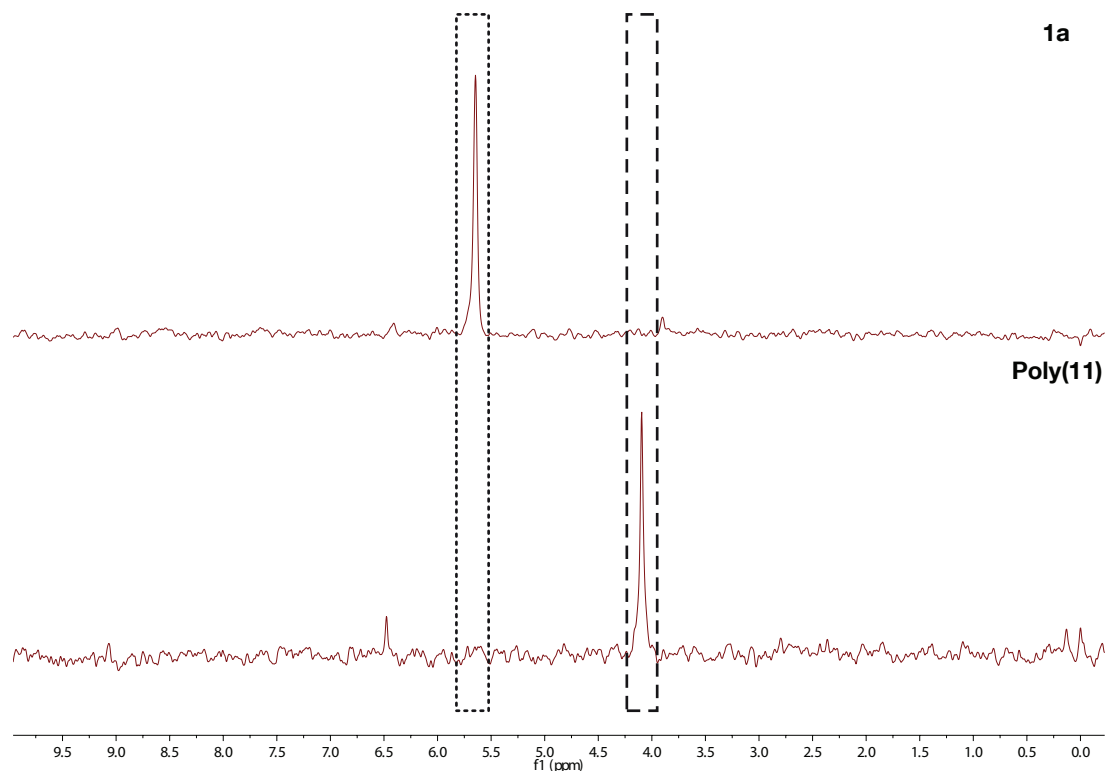


Abbildung 75: Vergleich der ^{29}Si -NMR-Spektren am Beispiel von **1a** und **Poly(11)** (in DMSO-d_6 ; - - - = verschobenes Signal der Si-Spezies; ··· = ursprüngliches Signal der Si-Spezies).

4.2.3 Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide via Click-Reaktion

Die wie unter Abschnitt 4.2.1.2 (S. 93ff.) beschriebenen erarbeiteten Synthesebedingungen für die CuAAC-Polymerisation von Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden **9** mit dem Bisazidosiloxan **1a** (Abbildung 76) wurden auf verschiedene **9** angewendet.

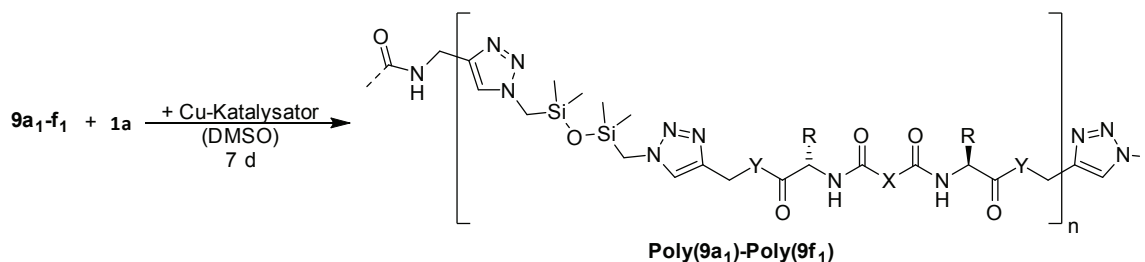


Abbildung 76: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC-Polymerisationen der Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide **9** mit **1a**.

Alle so erhaltenen Produkte wurden mittels GPC, NMR und IR vollständig analysiert und charakterisiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass nicht für jedes verwendete **9** das entsprechen-

de **Poly(9)** erhalten werden konnte. Zum Beispiel konnte aus der Synthese von **9a₄** mit **1a** nach Aufarbeitung und Trocknung lediglich unreaktiertes Edukt zurückgewonnen werden. Dies bestätigte auch das hierfür mittels GPC erhaltene mittlere Molekulargewicht von ca. 326 g/mol (**9a₄** = 390,48 g/mol).

Für alle erfolgreich durchgeführten Click-Polymerisationen wurden die erhaltenen Molekulargewichte, Polymerisationsgrade, PDI und Ausbeuten in Tabelle 18 zusammengefasst aufgelistet. Betrachtet man zunächst die Ausbeuten dieser Click-Polymerisationsreaktionen, so kann kein Zusammenhang zwischen der Struktur der Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)-amide **9** und dem Verlauf der Reaktion erkannt werden. Weder die verschiedenen Seitenketten der Aminosäuren, noch die funktionelle Gruppe zur Bindung an das Triazol (Amid oder Ester) schienen einen konkreten Einfluss auf die Ausbeute zu haben. Auch die Struktur der verwendeten Dicarbonsäuren schien sich weder positiv noch negativ auf die Polymerisation auszuwirken. In den meisten Fällen lieferte jedoch das jeweilige Terephthalsäure-Amid-Derivat (**Poly(9a₅)** 95 %, **Poly(9b₆)** 83 %, **Poly(9c₆)** 90 %, **Poly(9d₆)** 72 %) die besten Ausbeuten. Lediglich die Methionin-Derivate bildeten hierbei eine Ausnahme, da hierfür das Adipinsäure-Amid-Derivat **Poly(9e₁)** die beste Ausbeute erzielt wurde. Generell kann jedoch gesagt werden, dass mit wenigen Ausnahmen, die Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide **9** mit **1a** gute bis sehr gute Ausbeuten an Oligo- und Polymeren lieferte.

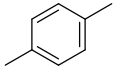
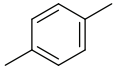
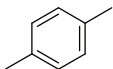
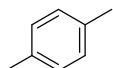
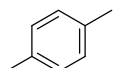
Betrachtet man den PDI der erhaltenen Oligomere, so konnte der während den Vorversuchen (Abschnitt 4.2.1.2, S. 93ff.) beobachtete Trend bestätigt werden, dass der PDI für die Polymerisation der Amid-Derivate mit Cu(I)Br am breitesten ist. Während dieser für die Ester-Derivate meist mit Werten ≤ 2 bestimmt wurde, besitzen die Produkte aus den Amid-Derivaten PDI im Bereich von 2,0 – 4,8. Lediglich für das Oligomer **Poly(9c₆)** konnte eine engere Molmassenverteilung (PDI = 1,8) erhalten werden. Somit besaßen die Polyamid-Polysiloxan-Cooligomere mit zusätzlichen Ester-Gruppen PDI, die meist niedriger waren, als für eine Stufenpolymerisation zu erwarten wäre. Polyamid-Polysiloxan-Cooligomere, die ausschließlich Amid-Gruppen enthielten, lieferten hingegen schlechtere PDIs.

Eine Betrachtung der Molekulargewichte M_w der erhaltenen Produkte zeigt, dass lediglich relativ niedrige Kettenlängen ($2.100 < M_w < 6.200$ g/mol) gebildet wurden. Nur für **Poly(9a₂)**, **Poly(9b₆)**, **Poly(9d₂)**, **Poly(9e₂)**, **Poly(9e₄)** sowie **Poly(9e₆)** wurden Polymere mit $M_w > 5.000$ g/mol erhalten. Vergleicht man die M_w der erhaltenen Oligo- und Polymere, so ist zu erkennen, dass in den meisten Fällen die jeweiligen Amid-Derivate höhere Molekulargewichte aufwiesen als die entsprechenden Ester-Derivate. Lediglich für die Phenylalanin-Adipinsäure-Derivate **Poly(9c₁)** und **Poly(9c₂)** wurde ein entgegengesetzter Trend beobachtet und für die Phenylalanin-Sebacin-Derivate **Poly(9c₃)** und **Poly(9c₄)** wurden identische Werte für M_w erhalten. Somit kann eine Tendenz erkannt werden, dass aus der Cu(I)Br-kata-

4 Ergebnisse und Diskussion

lysierten Click-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylamid)amide die hochmolekularsten Polyamid-Polysiloxan-Cooligo- und -polymere erhalten wurden, welche jedoch auch die breiteste Molekulargewichtsverteilung aufwiesen.

Tabelle 18: Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Click-Polymerisationen der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide 9 mit 1a.

	Aminosäure	-X-	-Y-	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI	Ausbeute
			-O-	4.743	4,7	1,75	47 %
Poly(9a ₁)			-O-	4.743	4,7	1,75	47 %
Poly(9a ₂)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	5.661	3,9	2,53	38 %
Poly(9a ₃)	Gly	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	2.113	2,2	1,51	42 %
Poly(9a ₅)			-NH-	3.955	3,3	2,01	95 %
Poly(9b ₁)			-O-	3.920	3,6	1,77	37 %
Poly(9b ₂)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	4.964	3,6	2,25	20 %
Poly(9b ₃)			-O-	3.593	3,1	1,77	39 %
Poly(9b ₄)	Ala	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	4.975	3,0	2,46	53 %
Poly(9b ₅)			-O-	3.497	2,7	2,04	65 %
Poly(9b ₆)			-NH-	5.910	3,1	3,03	83 %
Poly(9c ₁)			-O-	3.554	2,1	2,24	–
Poly(9c ₂)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	2.265	1,0	3,03	62 %
Poly(9c ₃)			-O-	2.315	1,8	1,57	39 %
Poly(9c ₄)	Phe	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	2.312	0,9	3,05	80 %
Poly(9c ₅)			-O-	2.687	2,0	1,73	71 %
Poly(9c ₆)			-NH-	4.635	3,3	1,80	90 %
Poly(9d ₁)			-O-	2.335	1,9	1,74	61 %
Poly(9d ₂)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	5.304	1,5	4,79	58 %
Poly(9d ₄)	Leu	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	2.778	1,0	3,72	52 %
Poly(9d ₅)			-O-	3.072	2,3	1,90	47 %
Poly(9d ₆)			-NH-	3.310	2,0	2,31	72 %
Poly(9e ₂)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	5.694	3,2	2,46	97 %
Poly(9e ₄)	Met	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	5.423	2,9	2,41	86 %
Poly(9e ₅)			-O-	2.409	2,0	1,60	59 %
Poly(9e ₆)			-NH-	6.156	2,6	3,18	92 %
Poly(9f ₁)	Trp	-C ₄ H ₈ -	-NH-	4.871	1,6	3,66	77 %

Im Gegensatz zum M_w war der \bar{P}_n jedoch in den meisten Fällen bei den jeweiligen Ester-Derivaten höher. Lediglich für die Terephthalsäure-Derivate wurde ein entgegengesetzter

Trend ($\bar{P}_n(\text{Ester}) < \bar{P}_n(\text{Amid})$) beobachtet, wobei die Leucin-Terephthalsäure-Derivate hier wiederum eine Ausnahme bildeten und dem zuvor beschriebenen Trend folgten. Der größte Polymerisationsgrad wurde für **Poly(9a₁)** erhalten, wobei dieser mit einem Wert von 4,7 immer noch sehr niedrig war.

Dass die Produkte mit den größten M_w nicht auch die größten \bar{P}_n besaßen, kann dadurch erklärt werden, dass der \bar{P}_n aus dem Zahlenmittel M_n des mittels GPC bestimmten Molekulargewichtes berechnet wird. Dieses weicht bei Makromolekülen mit breiten Molekulargewichtsverteilungen relativ stark von dem entsprechenden Gewichtsmittel M_w ab. Betrachtet man also den jeweiligen, meist relativ hohen PDI dieser als hochmolekular anzusehenden Produkte, so ist es nicht überraschend, dass für das M_n und somit auch den \bar{P}_n deutlich niedrigere Werte erhalten wurden.

Zusammenfassend lässt sich beurteilen, dass die hier durchgeführten Click-Polymerisationen zwar gute bis sehr gute Ausbeuten lieferten, die erhaltenen Makromoleküle jedoch relativ kurze Kettenlängen aufwiesen, welche zum Teil sogar eine breite Molekulargewichtsverteilung hatten. Allerdings konnte bei diesen Untersuchungen die Realisierbarkeit der Synthese von aminosäurebasierten alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren mittels CuAAC-Polymerisation nachgewiesen werden. Auf Basis dieser Ergebnisse könnten in folgenden Arbeiten die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden, um verschiedene Parameter dieser Produkte wie M_w , \bar{P}_n und PDI weiter zu verbessern und Materialien mit guten chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. hohe chemische, thermische & mechanische Stabilität) zu erhalten.

4.2.4 Polymerisation der siloxanhaltigen Click-Produkte *via* Amid-Reaktion

Als Vergleich zu Syntheseroute I über CuAAC-Polymerisation (Polyaddition) sollte eine weitere Methode zur Synthese der gewünschten aminosäurebasierten alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere erarbeitet werden. Hierbei sollte die Polymerisation mittels einer Amid-Reaktion (Polykondensation) erfolgen. Eine Auswahl der hierfür synthetisierten Monomere **7a₁-f₁** wurde, analog der unter 4.1.4.2 (S. 79ff.) beschriebenen Synthese von **9a₁-f₁**, zunächst unter Verwendung von Trifluoressigsäure in Dichlormethan entschützt (Boc-Schutzgruppe), um eine Reaktion an der terminalen Amino-Gruppe der Aminosäuren zu ermöglichen. Anschließend wurden die so erhaltenen Diamin-TFA-Salze in Tetrahydrofuran mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden (Adipin-, Sebacin- und Terephthalsäuredichlorid) und Diisopropylethylamin als Base umgesetzt (Abbildung 77). Nach der Aufarbeitung, meist durch Fällung mit kaltem Wasser, wurden die hierbei gebildeten Produkte abgetrennt, gewaschen und getrocknet, um sie anschließend mittels GPC, NMR und IR vollständig zu analysieren und charakterisieren.

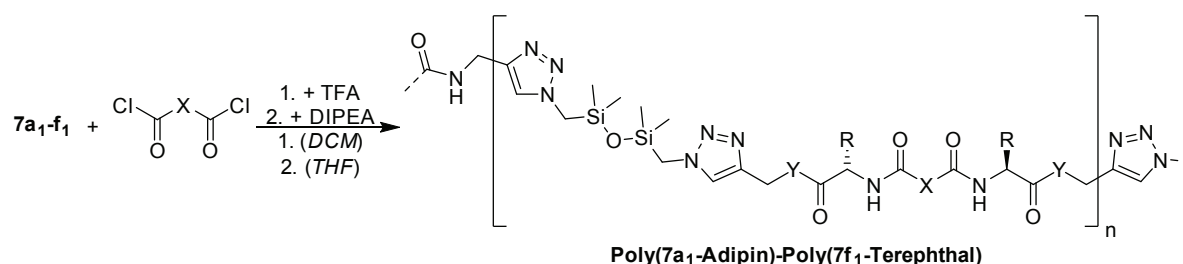


Abbildung 77: Allgemeines Syntheschema für die Polykondensationsreaktion der siloxanhaltigen Click-Produkte 7a₁-f₁ mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden.

Auch hierbei hat sich gezeigt, dass nicht in jedem Fall eine erfolgreiche Synthese des jeweiligen Makromoleküls erzielt werden konnte. Zum Beispiel wurde für die Reaktion von **7c₁** mit Terephthalsäuredichlorid nach extraktiver Aufreinigung lediglich unreaktiertes Monomer **7c₁** zurückerhalten. Die erhaltenen NMR-Spektren in deuteriertem DMSO (DMSO-d₆) deuteten bereits darauf hin, da noch ein Signal beobachtet wurde, welches der Boc-Schutzgruppe zugeordnet werden konnte. Zusätzlich konnte in dem erhaltenen IR-Spektrum kein Signal für eine neu entstandene Amid-Funktion beobachtet werden. Dies wurde auch durch die Ergebnisse aus der GPC mit $M_w = 760$ g/mol, $\bar{P}_n = 0,5$ und PDI = 1,80 bestätigt ($M_{wdh.}(\text{Poly}(\mathbf{7c}_1\text{-Terephthal})) = 781$ g/mol; $M_w(\mathbf{7c}_1) = 854$ g/mol). Der relativ enge PDI in Kombination mit kleinem M_w zeigt, dass entweder nur Produkte mit einer Kettenlänge von einer Wiederholungseinheit, unreaktiertes Edukt oder eine Kombination aus beiden erhalten wurde. Da in den NMR-Spektren jedoch eindeutig Signale der Boc-Schutzgruppe identifiziert werden konnten und im IR-Spektrum keine charakteristischen Banden für ein gebildetes Amid erhalten wurden, muss davon ausgegangen werden, dass die Entschützung der terminalen Amino-Gruppe nicht erfolgreich war und somit keine Amidbildung möglich war.

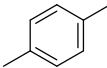
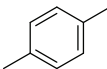
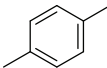
Die Ergebnisse für M_w , \bar{P}_n und PDI aller erfolgreich durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 19 zusammengefasst aufgelistet. Für die Ausbeuten wurde nicht in jedem Fall ein aussagekräftiger Wert erhalten, da die Aufreinigung teilweise etwas problematisch war (z. B. Verluste durch Zentrifugation und Filtration, sowie kleinere Siedeverzüge an der Gefrier-trocknungsanlage). Aus diesem Grund wurden diese Werte nicht in die Tabelle aufgenommen.

Da für einige der hierbei erhaltenen Produkte in den GPC-Chromatogrammen mehrere sich überschneidende Signale beobachtet wurden, von denen eines auf ein niedermolekulares Nebenprodukt oder unreaktiertes Edukt zurückzuführen ist, wurden diese manuell auf das eigentliche Signal des jeweiligen Makromoleküls korrigiert. In Abbildung 78 ist dies am Beispiel des Chromatogramms von **Poly(7c₁-Adipin)** in DMSO gezeigt. Alle so korrigierten Produkte wurden in Tabelle 19 mit einem Stern (*) markiert. Die Art dieser niedermolekularen Verunreinigung konnte jedoch nicht exakt bestimmt werden. Betrachtet man die NMR- und

4 Ergebnisse und Diskussion

IR-Spektren von z. B. **Poly(7c₁-Adipin)** etwas genauer, so kann im IR-Spektrum noch ein kleines Signal bei 2.160 cm⁻¹ und im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei 2,58 ppm erkannt werden. Das Signal bei 2.160 cm⁻¹ liegt im Bereich der charakteristischen Schwingungen ν(C≡C) einer Alkin-Gruppe, sowie ν_{as}(N=N=N) einer Azid-Gruppe. Da im ²⁹Si-NMR-Spektrum ebenfalls ein zusätzliches Signal zu beobachten war und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren keine auffälligen Verunreinigungen zeigten, muss davon ausgegangen werden, dass die erhaltene niedermolekulare Spezies eine azidterminierte siloxanhaltige Verbindung war. Unreagiertes Edukt **1a** kann jedoch aufgrund der Verschiebung von 2,58 ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum ausgeschlossen werden, da **1a** in deuteriertem DMSO eine Verschiebung von 5,65 ppm aufweist. Des Weiteren zeigte auch dieses Signal eine negative Signalintensität, weswegen davon ausgegangen werden muss, dass das Si-Atom dieser Verbindung einen größeren Abstand zu den Endgruppen besaß als in **1a**.

Tabelle 19: Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Polykondensationsreaktionen der siloxanhaltigen Click-Produkte mit Dicarbonsäurebischloriden.

	Aminosäure	-X-	-Y-	M _w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
Poly(7a₁-Adipin)	Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	1.517	1,2	2,12
Poly(7a₁-Sebacin)		-C ₈ H ₁₆ -	-O-	4.380	3,2	2,17
Poly(7a₁-Terephthal)			-O-	1.671	1,2	2,28
Poly(7c₁-Adipin)*	Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	2.271	2,0	1,49
Poly(7c₂-Adipin)*		-C ₄ H ₈ -	-NH-	5.682	4,5	1,65
Poly(7c₁-Sebacin)		-C ₈ H ₁₆ -	-O-	3.663	2,6	1,73
Poly(7c₂-Sebacin)*		-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	6.400	4,5	1,75
Poly(7c₂-Terephthal)*			-NH-	4.041	3,3	1,59
Poly(7d₁-Adipin)	Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	4.486	3,4	1,92
Poly(7d₂-Adipin)		-C ₄ H ₈ -	-NH-	1.133	1,3	1,28
Poly(7d₂-Sebacin)*		-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	2.033	1,9	1,42
Poly(7e₁-Adipin)	Met	-C ₄ H ₈ -	-O-	10.841	3,4	4,32
Poly(7e₁-Sebacin)		-C ₈ H ₁₆ -	-O-	4.595	2,1	2,73
Poly(7e₂-Sebacin)*		-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	6.340	5,2	1,56
Poly(7f₁-Sebacin)	Trp	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	2.569	1,0	2,83
Poly(7f₁-Terephthal)*			-O-	2.099	1,6	1,53

4 Ergebnisse und Diskussion

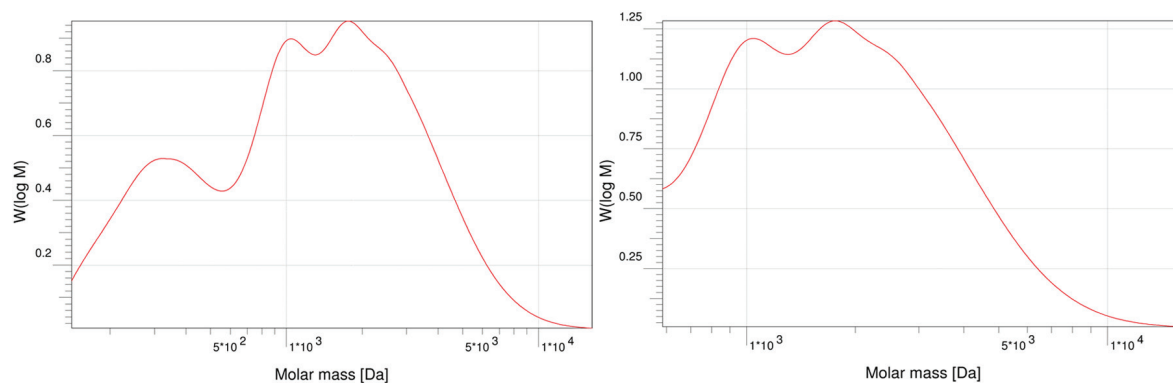


Abbildung 78: Beispiel für die manuelle Korrektur der Ergebnisse aus der GPC (Poly(7c₁-Adipin)); links unkorrigiert und rechts korrigiert.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse für die Produkte aus der Amid-Reaktion der siloxan- und aminosäurehaltigen Click-Produkte **7a₁-f₁** mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden, so konnte auch hier kein eindeutiger Trend beobachtet werden. Weder die Art der Aminosäure, noch die Verknüpfung zum Alkin (Amid/Ester) oder die Art der Dicarbonsäure schien einen gravierenden Einfluss auf die Polykondensationsreaktion und somit auch die resultierenden Produkte zu haben. Auch der gezielte Vergleich mit den jeweiligen aminosäurespezifischen Werten für pK_a (-COOH), pK_b (-NH₃), pH-Wert am isoelektrischen Punkt (pI) [Lide 2005], sowie die Hydrophobizität [Monera 1995] ließ keinen Trend erkennen. Betrachtet man die Ergebnisse für jede Aminosäure separat, so wurden die besten Ergebnisse für M_w , \bar{P}_n und PDI mit aliphatischen Dicarbonsäuren erhalten. Die einzige Ausnahme bilden hierbei die Tryptophan-Derivate **Poly(7f₁-X)**, welche mit Sebacinsäure zwar das größte Molekulargewicht aufwiesen, der Polymerisationsgrad und der PDI jedoch mit Terephthalsäure die besten Ergebnisse lieferten. Um auszuschließen, dass dieser Trend durch die manuelle Korrektur verursacht wurde, wurden auch die unkorrigierten Ergebnisse aus der GPC (**Poly(7f₁-Terephthal)** $M_w = 1.623$ g/mol, $\bar{P}_n = 0,8$; PDI = 2,28) verglichen. Hier hat sich gezeigt, dass für die unkorrigierten Werte der PDI für **Poly(7f₁-Terephthal)** ebenfalls kleiner war als bei **Poly(7f₁-Sebacin)**, während der \bar{P}_n für das Sebacinsäure-Derivat leicht erhöht, jedoch in einer sehr ähnlichen Größenordnung lag.

Betrachtet man die Morphologie der erhaltenen Produkte, so konnte kein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge (sowohl M_w als auch \bar{P}_n) oder dem PDI mit dem Aggregatzustand der Oligo- bzw. Polymere erkannt werden. Sowohl das kurz-kettige **Poly(7d₂-Adipin)** als auch das lang-kettige **Poly(7e₁-Adipin)** wurden als gelbe Öle erhalten, während z. B. **Poly(7c₂-Adipin)** einen weißen Feststoff ausbildete. Der einzige zum Teil erkennbare Zusammenhang zur Morphologie bestand in der Art der verwendeten Dicarbonsäure. Während die meisten Propargylester-Adipinsäure-Derivate als braune oder gelbe Öle erhalten wurden (Ausnahme: Leucin-Derivat **Poly(7d₁-Adipin)**), konnten die Terephthalsäure-Derivate aller

untersuchten Aminosäuren als Feststoffe isoliert werden. Für die restlichen Derivat-Typen konnte jedoch ebenfalls kein konkreter Trend erkannt werden. Die verschiedenen Propargylamid-Adipinsäure-Derivate, sowie die Sebacinsäure-Derivate wurden sowohl als Öle, als auch als Feststoffe erhalten.

Ungeachtet dessen, dass keine konkreten Trends für die Eigenschaften der erhaltenen Produkte erkannt werden konnten, wurde anhand dieser Versuche die mögliche Synthese von aminosäurebasierten alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren mittels Polykondensationsreaktion nachgewiesen ($1.133 < M_w < 10.841$ g/mol). Zur Optimierung der meist relativ kurzen Kettenlängen sollten in weiterführenden Arbeiten noch andere Katalysatorsysteme, Reaktionsbedingungen und Aufreinigungsmethoden auf ihre Eignung hin untersucht werden.

Zusätzlich zu der bereits beschriebenen Synthesemethode für die Polykondensationsreaktion wurden auch noch weitere mögliche Reaktionsbedingungen am Beispiel von Glycin, Alanin und Leucin mit Adipin- und Sebacinsäure untersucht. Neben klassischen Peptidknüpfungs-Reagenzien wie EDC*HCl/DMAP{Gao 2003} und DCC/NEt₃{Ganesh 2002} wurden auch etwas ungewöhnlichere Bedingungen wie Natronlauge in einem THF/Wasser-Gemisch untersucht. Jedoch konnten aus keinem dieser Versuche die gewünschten Produkte isoliert werden. Weitere Versuche mit verschiedenen Aminosäuren und Dicarbonsäuren, bzw. deren Derivate, sollten jedoch durchgeführt werden, um diese und noch weitere Methoden genauer zu evaluieren und einen negativen Einfluss einer dieser Verbindungen auszuschließen.

4.2.5 Polymerisation von aminoterminiertem PDMS *via* Amid-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit alternierende Polyamid-Polysiloxan-Copolymere zu erhalten stellt die Polykondensation von aminoterminiertem PDMS mit Dicarbonsäure-Derivaten dar. Hierfür wurden zunächst zwei verschiedene Synthesemöglichkeiten am Beispiel von Adipinsäure getestet (Abbildung 79). Ausgehend von freier Adipinsäure konnte **17** analog einer klassischen Peptidknüpfungsreaktion in DCM mit EDC*HCl und DMAP als Reagenzien erhalten werden. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde das Produkt als farblose viskose Flüssigkeit mit einem M_w von 17.150 g/mol und einem PDI von 2,44 in einer Ausbeute von 76 % erhalten.

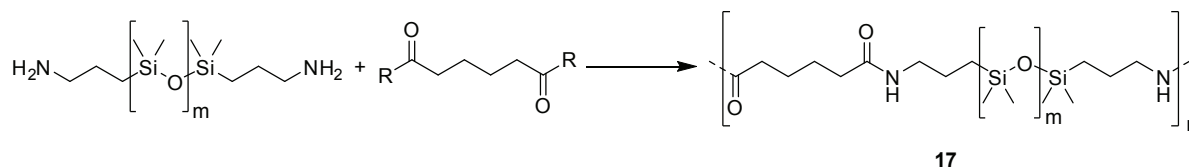


Abbildung 79: Allgemeines Syntheschema für die Polykondensationsreaktionen von aminopropylterminiertem PDMS (ca. 2.500 g/mol) mit Dicarbonsäure-Derivaten (-R = -OH oder -Cl).

Unter Einsatz von Adipinsäuredichlorid in DCM mit DIPEA als Base wurde das Produkt ebenfalls als farblose viskose Flüssigkeit erhalten, welches jedoch ein deutlich höheres M_w von 25.450 g/mol und einen vergleichbaren PDI von 2,63 aufwies. Lediglich die Ausbeute war mit 58 % etwas geringer.

Berechnet man aus dem Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n den Polymerisationsgrad \bar{P}_n , unter der Annahme eines Molekulargewichts der Wiederholungseinheit von $M_{\text{Wdh.}} = 2.610$ g/mol und unter Vernachlässigung der Endgruppen, so werden Werte für \bar{P}_n von 2,7 für die Synthese aus Adipinsäure und 3,7 aus Adipinsäuredichlorid erhalten. Dieses Ergebnis zeigte eindeutig, dass die Aktivierung der Dicarbonsäure als Säurechlorid einen positiven Einfluss auf den Polymerisationsgrad des daraus resultierenden Copolymers hat. Allerdings war der Polymerisationsgrad mit ca. 3 immer noch sehr niedrig. Betrachtet man diesen jedoch genauer, so handelt es sich bei einer der Ausgangsverbindungen bereits um ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = 31$ (berechnet aus $M_{\text{Wdh.}} = 2.500$ g/mol). Somit war der Polymerisationsgrad des Copolymers zwar relativ niedrig, das erhaltene Produkt konnte jedoch mit $M_w = 17.150$ g/mol bzw. 25.450 g/mol eindeutig als Polymer eingestuft werden ($M_w > 5.000 - 10.000$ g/mol){O dian 2004}.

Betrachtet man die Molmassenverteilung der erhaltenen Polymere, so lagen diese mit 2,44 und 2,63 etwas über dem erwarteten Bereich einer Stufenpolymerisation (z. B. Polykondensationsreaktion; PDI = 2){O dian 2004}. Die leicht höheren Werte lassen sich dadurch begründen, dass ein idealer PDI nur bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie erreicht werden kann, denn nur dann ist auch ein vollständiger Umsatz aller Monomermoleküle möglich. Da jedoch das exakte Molekulargewicht des aminopropylterminierten PDMS nicht bekannt war, konnte die Menge an Adipinsäure-Derivat nicht genau angepasst werden. Somit war eine Abweichung von der exakten Stöchiometrie nicht zu vermeiden und ein geringerer \bar{P}_n musste in Kauf genommen werden. Obwohl dieser jedoch unerwartet niedrig ausfiel, konnte mit den durchgeführten Versuchen die Machbarkeit einer Copolymerisation von langkettigem PDMS mit Dicarbonsäuren mittels Polykondensation zu PA-PDMS-Copolymeren nachgewiesen werden. Durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen oder Verwendung längerkettigerer amidhaltiger biscarbonsäureterminierter Monomere wären somit möglicherweise auch Copolymere mit höherem PA-Anteil realisierbar.

4.3 Vergleich der Syntheserouten

4.3.1 Vergleich zwischen Click-Polymerisation und Polykondensation

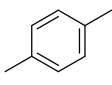
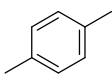
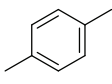
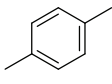
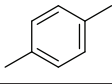
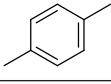
Abschließend sollen die erhaltenen Produkte aus den unterschiedlichen Syntheserouten untereinander verglichen werden. Obwohl nicht jede Syntheseroute für sämtliche Aminosäure-Amid/Ester-Dicarbonsäure-Kombinationen vollständig bzw. erfolgreich realisiert werden konnte, kann an ausgewählten Beispielen dennoch ein Vergleich durchgeführt werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen aminosäurebasierten alternierenden Polyamid-Poly-siloxan-Cooligo- und -polymere sind in Tabelle 20 zusammengefasst aufgelistet.

Betrachtet man die erhaltenen Ergebnisse für M_w bzw. \bar{P}_n der Produkte, so wurden für beide Syntheserouten in den meisten Fällen lediglich Oligomere erhalten, welche jedoch überwiegend sehr enge Molekulargewichtsverteilungen aufwiesen. Eine klare Tendenz, welche Methode die besseren Ergebnisse erzielt, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Sowohl die Polyaddition als auch die Polykondensation wiesen bei verschiedenen Edukt-Kombinationen unterschiedlich gute Ergebnisse auf.

Der Grund für die relativ kurzen Kettenlängen der erhaltenen Produkte könnte sein, dass es unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu einer Konkurrenz zwischen dem Aufbau linearer Polymerketten und der Zyklisierung dieser Ketten kam. Sowohl für die Polymerisation über CuAAC{Angell 2005}{Punna 2005}{Ingale 2011} sowie Amid-Reaktion{Kricheldorf 2003}{Kricheldorf 2007}{Marsault 2011} wurde die Bildung zyklischer Produkte bereits mehrfach beschrieben. Die in Abschnitt 2.4 (S. 32ff.) thematisierten Grundlagen der Zyklisierungsreaktion mittels Stufenpolymerisation bestätigen diese Vermutung. Aus entropischen Gründen steigt mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur die Wahrscheinlichkeit einer Ringbildung{Brahm 2009}, somit würde dies auch die erhaltenen geringeren Molekulargewichte bei erhöhter Reaktionstemperatur erklären. Auch die Verschlechterung von M_w und \bar{P}_n mit steigender Reaktionsdauer könnte so erklärt werden, da durch den Selbstverdünnungseffekt und den steigenden Gesamtumsatz eine Ringbildung ebenfalls begünstigt wird. Zusätzlich wurde für zyklische Oligopeptide die Ausbildung von sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ringen beschrieben, woraus die Bildung von Nanotubes resultieren kann.{Ghadiri 1993}{Tomasic 1987} Dies ist ebenfalls bei peptidomimetischen zyklischen Verbindungen mit Triazoleinheiten möglich{Horne 2003}, da 1,2,3-Triazole eine zu Amidbindungen sehr ähnliche Struktur besitzen (siehe 2.5.2.3, S. 47).{Tron 2008} Derartige Strukturen wurden bereits mit einer äußerst schlechten Löslichkeit beschrieben und konnten nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie TFA und DMSO gelöst werden.{Ghadiri 1994}{Hartgerink 1996} Ein analoges Verhalten zeigten auch die hier erhaltenen Produkte, weswegen die Ausbildung derartiger Strukturen nicht ausgeschlossen werden kann.

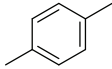
4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Zusammenfassung aller erhaltenen alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere via Click-Polymerisation (Syntheseroute I) und Polykondensation (Syntheseroute II).

Amino- säure	-X-	-Y-	Click-Polymerisation			Polykondensation		
			M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	4.743	4,7	1,75	1.517	1,2	2,12
		-NH-	5.661	3,9	2,53	-	-	-
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	2.113	2,2	1,51	4.380	3,2	2,17
		-NH-	(326)	(0,5)	(1,09)	-	-	-
		-O-	-	-	-	1.671	1,2	2,28
		-NH-	3.955	3,3	2,01	-	-	-
Ala	-C ₄ H ₈ -	-O-	3.920	3,6	1,77	-	-	-
		-NH-	4.964	3,6	2,25	-	-	-
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	3.593	3,1	1,77	-	-	-
		-NH-	4.975	3,0	2,46	-	-	-
		-O-	3.497	2,7	2,04	-	-	-
		-NH-	5.910	3,1	3,03	-	-	-
Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	3.554	2,1	2,24	2.271	2,0	1,49
		-NH-	2.265	1,0	3,03	5.682	4,5	1,65
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	2.315	1,8	1,57	3.663	2,6	1,73
		-NH-	2.312	0,9	3,05	6.400	4,5	1,75
		-O-	2.687	2,0	1,73	(760)	(0,5)	(1,80)
		-NH-	4.635	3,3	1,80	4.041	3,3	1,59
Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	2.335	1,9	1,74	4.486	3,4	1,92
		-NH-	5.304	1,5	4,79	1.133	1,3	1,28
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	2.778	1,0	3,72	2.033	1,9	1,42
		-O-	3.072	2,3	1,90	-	-	-
		-NH-	3.310	2,0	2,31	-	-	-
		-O-	-	-	-	10.841	3,4	4,32
Met	-C ₄ H ₈ -	-NH-	5.694	3,2	2,46	-	-	-
		-O-	-	-	-	4.595	2,1	2,73
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	5.423	2,9	2,41	6.340	5,2	1,56
		-O-	2.409	2,0	1,60	-	-	-
		-NH-	6.156	2,6	3,18	-	-	-
		-O-	-	-	-	-	-	-
Trp	-C ₄ H ₈ -	-NH-	4.871	1,6	3,66	-	-	-
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	-	-	-	2.569	1,0	2,83
		-O-	-	-	-	2.099	1,6	1,53

Da die gewählte Analysenmethode mittels GPC unter der Verwendung von linearen Pullulan-Standards eher ungeeignet ist, um zyklische Polymere zu analysieren, würde dies auch die detektierte Verkürzung der Kettenlängen mit steigender Reaktionszeit erklären. Durch das geringere hydrodynamische Volumen von zyklischen Polymeren würde bei identischer Kettenlänge eine längere Retentionszeit gemessen werden als bei linearen Ketten. Somit würde ein kleineres Molekulargewicht bestimmt werden als tatsächlich vorliegt. Dieser Einfluss auf die Ergebnisse aus der GPC wurden z. B. bereits von *Hoskins et al.* {Hoskins 2009} am Beispiel von zyklischem ϵ -Caprolacton beschrieben. Es ist somit deutlich wahrscheinlicher, dass die Polymermoleküle zyklisieren, als dass ein Kettenabbau stattgefunden hat. Dies bestätigt auch der Verlauf des PDI mit steigender Polymerisationsdauer, da dieser trotz detektierter Verkürzung der Kettenlängen nahezu unverändert blieb. Hätte jedoch tatsächlich eine Degradierung der Polymerketten stattgefunden, so würde der Anteil an kurzen Ketten deutlich ansteigen, wodurch der PDI gravierend beeinflusst werden würde. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, dass durch Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Vermeidung von Ringbildungen deutlich langkettigere Produkte erhalten werden könnten. Trotz der erhaltenen kurzen Kettenlängen sollen die Ergebnisse der beiden Syntheserouten noch genauer untersucht und verglichen werden. Hierfür wurden in Tabelle 21 alle erhaltenen Copolymere aufgelistet, die über beide Routen hergestellt wurden. Zur besseren Erkennbarkeit wurden die jeweils besten Ergebnisse hervorgehoben.

Tabelle 21: Vergleich der alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere via Click-Polymerisation (Syntheseroute I) und Polykondensation (Syntheseroute II); fett = im direkten Vergleich bestes Ergebnis.

Aminosäure	-X-	-Y-	Click-Polymerisation			Polykondensation		
			M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	PDI
Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	4.743	4,7	1,75	1.517	1,2	2,12
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	2.113	2,2	1,51	4.380	3,2	2,17
Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	3.554	2,1	2,24	2.271	2,0	1,49
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	2.265	1,0	3,03	5.682	4,5	1,65
		-O-	2.315	1,8	1,57	3.663	2,6	1,73
		-NH-	4.635	3,3	1,80	4.041	3,3	1,59
Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	2.335	1,9	1,74	4.486	3,4	1,92
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	5.304	1,5	4,79	1.133	1,3	1,28
Met		-C ₈ H ₁₆ -	2.778	1,0	3,72	2.033	1,9	1,42
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	5.423	2,9	2,41	6.340	5,2	1,56

Bei sieben dieser elf verschiedenen Edukt-Kombinationen wurde die engste Molekulargewichtsverteilung und der höchste Polymerisationsgrad mittels Polykondensation erreicht, während für M_w das Verhältnis eher ausgeglichen war (Click: 5; Amid: 6). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass in den meisten Fällen über Syntheseroute II einheitlichere und längere Ketten erzeugt werden konnten. Die Phenylalanin-Derivate zeigten eine besonders deutliche Tendenz zur Polykondensation. Lediglich bei einer Edukt-Kombination (Phe-O-Adipinsäure) wurde mittels Click-Polymerisation ein höheres M_w erhalten, wobei sich der Polymerisationsgrad kaum von dem Ergebnis mittels Polykondensation unterschied und der PDI dort deutlich enger war. Für alle weiteren Varianten wurden ebenfalls vergleichbare, meist jedoch deutlich bessere Ergebnisse über Syntheseroute II erhalten. Nur für die Glycin-Ester-Derivate konnte über Syntheseroute I ein deutlich höherer Polymerisationsgrad (Gly-O-Adipinsäure) und ein deutlich engerer PDI (Gly-O-Adipin- & -Sebacinsäure) erhalten werden. Allerdings konnten hier nur zwei verschiedene Varianten verglichen werden. Aus diesem Grund sollten in weiteren Versuchen noch die restlichen bereits beschriebenen Edukte **9** und **7**, sowie auch andere Aminosäuren und Dicarbonsäuren, für beide Syntheserouten untersucht werden. Eventuell würde auch eine weiterführende Optimierung der Reaktionsbedingungen beider Polymerisationsreaktionen zu einer eindeutigeren Tendenz führen.

Betrachtet man die Gesamtausbeuten an Poly- bzw. Oligomer über die jeweils letzten beiden Syntheseschritte (Synthese von **1a** und **2** bzw. **3** ist für beide Routen identisch; Tabelle 22), so wurden über Syntheseroute I deutlich höhere Ausbeuten erhalten. Lediglich das Phenylalanin-Ester-Sebacinsäure-Produkt bildete hierbei eine Ausnahme. Allerdings waren die Ausbeuten für dieses Copolymer (**Poly(9c₃)** bzw. **Poly(7c₁-Sebacin)**) mit 8 % bzw. 13 % generell sehr niedrig, da die Click-Reaktionen in diesen Fällen verhältnismäßig schlechte Ausbeuten lieferten (**7c₁** 14 %; **Poly(9c₃)** 39 %). Die höchsten Gesamtausbeuten über die letzten beiden Synthesestufen wurden für die Phenylalanin-Amid-Click-Polymere mit Sebacinsäure (**Poly(9c₄)** 78 %) und Terephthalsäure (**Poly(9c₆)** 68 %) sowie das Methionin-Amid-Sebacinsäure-Click-Polymer (**Poly(9e₄)** 63 %) erhalten.

Vergleichbare Tendenzen wurden auch bei einer Gegenüberstellung der Gesamtausbeuten über die kompletten Syntheserouten beobachtet (Tabelle 23). Bezieht man die Ausbeuten für **1a** und **2** bzw. **3** mit ein, bestätigte sich auch hier, dass Syntheseroute I deutlich bessere Ausbeuten lieferte als Syntheseroute II. Das Phenylalanin-Ester-Sebacinsäure-Produkt bildete hierbei ebenfalls eine Ausnahme. Auch über die vollständigen Syntheserouten ausgehend von den Boc-geschützten Aminosäuren und 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, konnten die Phenylalanin-Amid-Click-Polymere mit Sebacinsäure (**Poly(9c₄)** 61 %) und Terephthalsäure (**Poly(9c₆)** 53 %) sowie das Methionin-Amid-Sebacinsäure-Click-Polymer (**Poly(9e₄)** 55 %) in den höchsten Ausbeuten erhalten werden. Allerdings muss

4 Ergebnisse und Diskussion

hierbei auch beachtet werden, dass die Produkte aus der Click-Polymerisation neben dem jeweiligen Copolymer auch noch den Kupferkatalysator bzw. dessen Abbauprodukte beinhalten. Somit sind die erhaltenen Ausbeuten nur bedingt vergleichbar.

Tabelle 22: Vergleich der Ausbeuten an Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren über die letzten beiden Syntheseschritte.

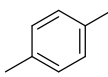
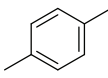
Aminosäure	-X-	-Y-	Click-Polymerisation			Polykondensation		
			9	Poly(9)	gesamt	7	Poly(7)	gesamt
Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	50 %	38 %	19 %	45 %	–	–
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	78 %	42 %	33 %	45 %	–	–
Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	71 %	–	–	14 %	28 %	4 %
		-NH-	73 %	62 %	45 %	52 %	44 %	23 %
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	21 %	39 %	8 %	14 %	93 %	13 %
		-NH-	98 %	80 %	78 %	52 %	78 %	41 %
	-O-	61 %	71 %	43 %	14 %	–	–	
	-NH-	75 %	90 %	68 %	52 %	7 %	4 %	
Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	67 %	61 %	41 %	13 %	11 %	1 %
		-NH-	59 %	58 %	34 %	69 %	–	–
Met	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	66 %	52 %	34 %	69 %	30 %	21 %
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	73 %	86 %	63 %	23 %	11 %	3 %

Tabelle 23: Vergleich der Ausbeuten an Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren über die kompletten Syntheserouten (Ausbeute 1a = 91 %).

Aminosäure	-X-	-Y-	2	3	Click-Polymerisation		Polykondensation	
					9 & Poly(9)	gesamt	7 & Poly(7)	gesamt
Gly	-C ₄ H ₈ -	-O-	88 %	–	19 %	15 %	–	–
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	88 %	–	33 %	26 %	–	–
Phe	-C ₄ H ₈ -	-O-	93 %	–	–	–	4 %	3 %
		-NH-	–	86 %	45 %	35 %	23 %	18 %
	-C ₈ H ₁₆ -	-O-	93 %	–	8 %	7 %	13 %	11 %
		-NH-	–	86 %	78 %	61 %	41 %	32 %
	-O-	93 %	–	43 %	37 %	–	–	
	-NH-	–	86 %	68 %	53 %	4 %	3 %	
Leu	-C ₄ H ₈ -	-O-	79 %	–	41 %	29 %	1 %	1 %
		-NH-	–	51 %	34 %	16 %	–	–
Met	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	–	51 %	34 %	16 %	21 %	10 %
	-C ₈ H ₁₆ -	-NH-	–	96 %	63 %	55 %	3 %	2 %

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass durch die hier beschriebenen Untersuchungen die Machbarkeit der Synthese von alternierenden, aminosäurebasierten Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren bestätigt werden konnte. Ein Vergleich von zwei unterschiedlichen Syntheserouten hat gezeigt, dass diese sowohl Einfluss auf die Gesamtausbeute, als auch auf die Eigenschaften der daraus erhaltenen Produkte haben. Obwohl noch weitere Versuche zur Verifizierung des beobachteten Trends erfolgen sollten, kann aus den erhaltenen Ergebnissen bereits die begründete Annahme getroffen werden, dass die Copolymerisation von Aminosäuren, Dicarbonsäuren und 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan über Syntheseroute II die besten Ergebnisse hinsichtlich M_w , \bar{P}_n und PDI liefert. Betrachtet man hingegen den Reaktionsumsatz, so wurden über Syntheseroute I die besten Ergebnisse erzielt.

Um fundierte Aussagen und Empfehlungen für eine dieser Syntheserouten treffen zu können, sind noch weiterführende Untersuchungen und Optimierungen der hier gezeigten Methoden durchzuführen. Auch die Abtrennung des Kupfer-Katalysators aus dem Reaktionsgemisch der Click-Reaktion sollte noch weiter untersucht werden. Des Weiteren sollte auch die Analyse der Polymereigenschaften mittels GPC überarbeitet werden. Ein Nachweis über eine mögliche Zyklisierung der erhaltenen Makromoleküle könnte z. B. mittels MALDI-TOF erfolgen. {Kricheldorf 2003} Hierzu könnten z. B. die Produkte aus den Versuchen zur Methodenentwicklung bzgl. Polymerisationsdauer herangezogen werden, um eine mögliche Erhöhung des Zyklisierungsgrades mit steigender Reaktionsdauer nachzuweisen.

4.3.2 Vergleich mit Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren ohne Aminosäuren

Ein Vergleich der erhaltenen Polyamid-Polysiloxan-Copolymere mit und ohne aminosäurehaltigen Bausteinen zeigte, dass sich die Verwendung von Aminosäuren in den PA-Segmenten negativ auf die Polymerisationsreaktion ausgewirkt hat. Bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen (CuAAC mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und Natriumascorbat bei Raumtemperatur über sieben Tage) wurden für **Poly(12)**, **Poly(13)** und **Poly(15)** deutlich höhere M_w und \bar{P}_n erzielt als bei den entsprechenden **Poly(9)** Oligomeren. Während die **Poly(9)** lediglich Molekulargewichte zwischen 2.100 und 4.700 g/mol erreichten, wurde die maximale Kettenlänge von über 10.000 g/mol für **Poly(13)** bestimmt. In Tabelle 24 sind die erhaltenen Ergebnisse aus der GPC der verschiedenen Poly- und Oligomere zum Vergleich nach der jeweiligen Dicarbonsäure sortiert aufgelistet. Die PDI der aminosäurehaltigen **Poly(9)** waren etwas niedriger als die der vergleichbaren Polymere **Poly(12)**, **Poly(13)** bzw. **Poly(15)**. Dies war jedoch aufgrund der deutlich niedrigeren Kettenlängen bzw. \bar{P}_n nicht aussagekräftig. Bei einer Polymerisationsreaktion, die in den meisten Fällen lediglich Oligomere mit zwei bis drei Wiederholungseinheiten hervorbrachte, gab es nicht viele Möglichkeiten für die Abweichung

zwischen den verschiedenen Kettenlängen. Zusätzlich lagen die PDI von **Poly(12)**, **Poly(13)** und **Poly(15)** mit Werten von ca. 2 im Bereich von klassischen Stufenpolymerisationen.

Tabelle 24: Vergleich der Ergebnisse für Polyamid-Polysiloxan-Copolymere mit und ohne aminosäurehaltige Bausteine.

<i>Dicarbonsäure</i>	<i>Aminosäure</i>	M_w [g/mol]	\bar{P}_n	<i>PDI</i>
Adipinsäure	–	8.054	7,7	2,25
	Gly	4.743	4,7	1,75
	Ala	3.920	3,6	1,77
	Phe	3.554	2,1	2,24
	Leu	2.335	1,9	1,74
Sebacinsäure	–	10.112	9,1	2,13
	Gly	2.113	2,2	1,51
	Ala	3.593	3,1	1,77
	Phe	2.315	1,8	1,57
Terephthalsäure	–	7.359	6,4	2,38
	Ala	3.497	2,7	2,04
	Phe	2.687	2,0	1,73
	Leu	3.072	2,3	1,90
	Met	2.409	2,0	1,60

Der Vergleich der Ergebnisse von alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren mit und ohne aminosäurehaltigen Bausteinen zeigte somit eindeutig, dass die gewählte Methode generell zur Synthese von Polymeren ($M_w > 5.000$ g/mol) geeignet ist. Allerdings wurde zusätzlich nachgewiesen, dass der Einsatz von Aminosäuren einen negativen Effekt auf den Verlauf der Polymerisationsreaktion zur Folge hatte. Um dennoch eine erfolgreiche Synthese von aminosäurehaltigen Copolymeren mit höheren Kettenlängen ermöglichen zu können, sind weitere Optimierungen an den Reaktionsbedingungen nötig. Möglicherweise kann dies bereits durch gezielte Maßnahmen gegen die Zyklisierung der Copolymerketten erreicht werden.

4.3.3 Einfluss der Monomerkonzentration

Wie bereits unter Abschnitt 2.4.2, S. 34ff. beschrieben, können bei einer Stufenpolymerisation neben langkettigen, linearen Makromolekülen auch Makrozyklen unterschiedlicher Kettenlänge erhalten werden, je nach dem welches Verhältnis α zwischen den Raten von Kettenwachstum und Zyklisierung vorliegt. Dieses Verhältnis ist bei Umsätzen von $p < 1$ stark

abhängig von der molaren Konzentration der Monomere in Lösung (c_{Monomere}). Eine hohe Anfangskonzentration begünstigt hierbei das Kettenwachstum und somit die Bildung linearer Makromoleküle, während bei niedriger Monomerkonzentration bevorzugt Makrozyklen gebildet werden.

Dieser theoretische Einfluss der Monomerkonzentration auf den Verlauf einer Polymerisation soll für die erhaltenen Polymere überprüft werden. Da die Polymerisationsdauer bei allen Polymerisationsreaktionen sieben Tage betrug, sollte der jeweilige Umsatz p vergleichbar sein und ein möglicher Einfluss von c_{Monomere} auf die erhaltenen Polymere erkannt werden können. Hierfür wurden neben dem Polymerisationsgrad aus M_w und M_n (\bar{P}_w bzw. \bar{P}_n) auch der PDI und die Ausbeuten der Polymere mit der jeweiligen Anfangskonzentration der Monomere im Reaktionsgemisch verglichen.

Für die Polymere aus Dicarbonsäurebispropargylamiden **Poly(10)** bis **Poly(15)** wurde hierbei keine Abhängigkeit der betrachteten Parameter von c_{Monomere} erkannt. Mit der größten anfänglichen Monomerkonzentration wurden meist sowohl die höchsten, als auch die niedrigsten Werte des jeweiligen Parameters erhalten (Abbildung 80). Lediglich für den PDI wurde ein etwas höherer Wert bei der mittleren eingesetzten Monomerkonzentration bestimmt.

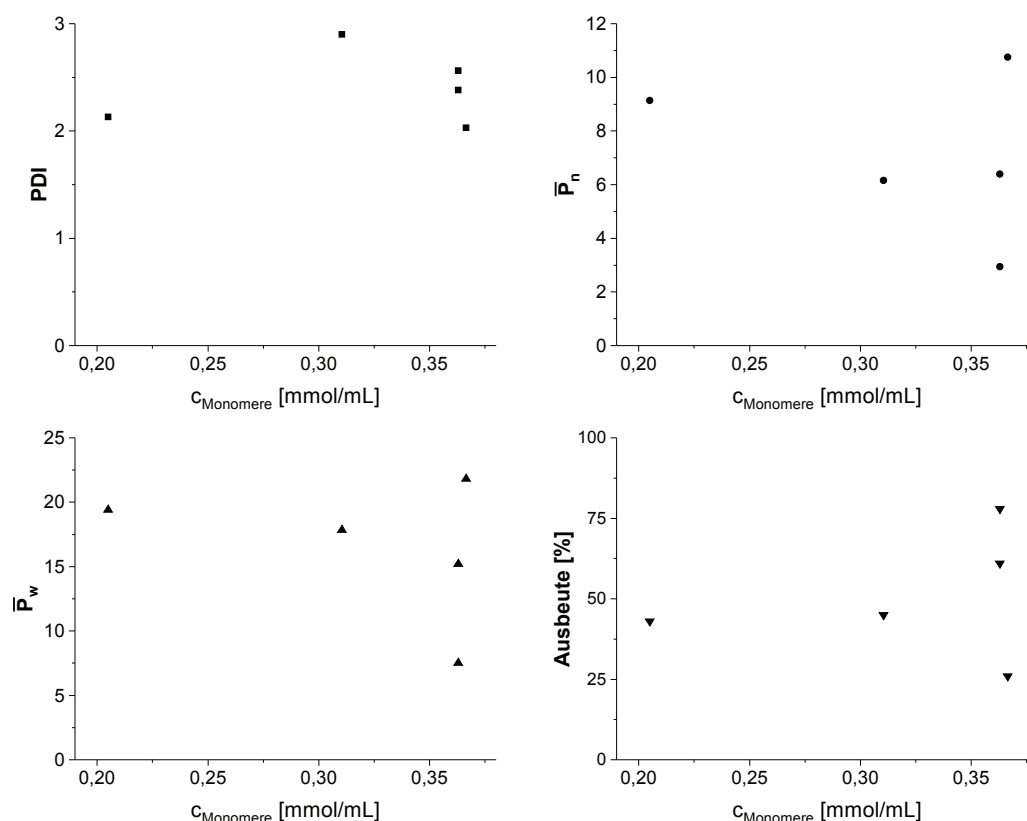


Abbildung 80: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der Synthesen von Poly(10) bis Poly(15).

4 Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man hingegen die Ergebnisse aus den CuAAC-Polymerisationen der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide **9a₁–e₅** mit **1a** unter Verwendung von Kupfersulfat und Natriumascorbat, so kann für \bar{P}_w und \bar{P}_n ein steigender Trend mit steigender Monomerkonzentration erkannt werden (Abbildung 81). Sowohl die Molekulargewichtsverteilung, als auch die Ausbeute blieben hingegen weitgehend unbeeinflusst. Dieser beobachtete Anstieg des Polymerisationsgrads entspricht den Erwartungen, da bei gleichem Umsatz mit einer höheren Monomerkonzentration das Kettenwachstum gegenüber einer möglichen konkurrierenden Zyklisierungsreaktion überwiegt und dadurch längere Polymerketten aufgebaut werden können. Der nahezu gleichbleibende PDI zeigt zusätzlich, dass M_w und M_n im selben Maße durch c_{Monomere} beeinflusst werden.

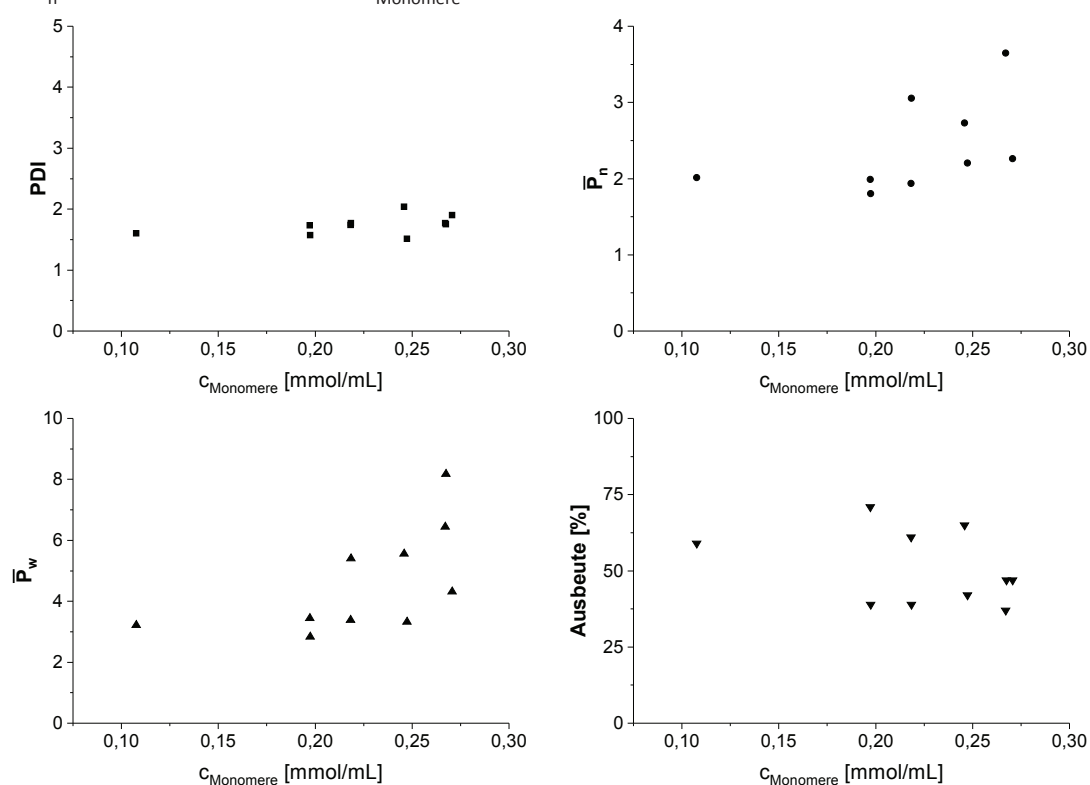


Abbildung 81: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der CuAAC-Polymerisation von Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylester)amiden **9a₁–e₅** mit **1a** unter Verwendung von Kupfersulfat und Natriumascorbat.

Für die CuAAC-Polymerisation mit Kupfer(I)-bromid wurde ein analoges Verhalten beobachtet (Abbildung 82), wobei dieses hier weniger stark ausgeprägt war. Bei den mittleren eingesetzten Monomerkonzentrationen wurden einzelne Polymere erhalten, welche besonders niedrige Polymerisationsgrade aufwiesen. Der generelle Trend von \bar{P}_w und \bar{P}_n zeigt jedoch auch hier einen Anstieg mit steigender anfänglicher Monomerkonzentration. Die Molekulargewichtsverteilung weist für die Polymerisationen mit Cu(I)Br eine etwas breitere

4 Ergebnisse und Diskussion

Streuung auf, blieb jedoch auch hier im Mittel relativ konstant. Somit scheint auch bei diesen Polymerisationsreaktionen c_{Monomere} die Molekulargewichte M_w und M_n gleichermaßen zu beeinflussen.

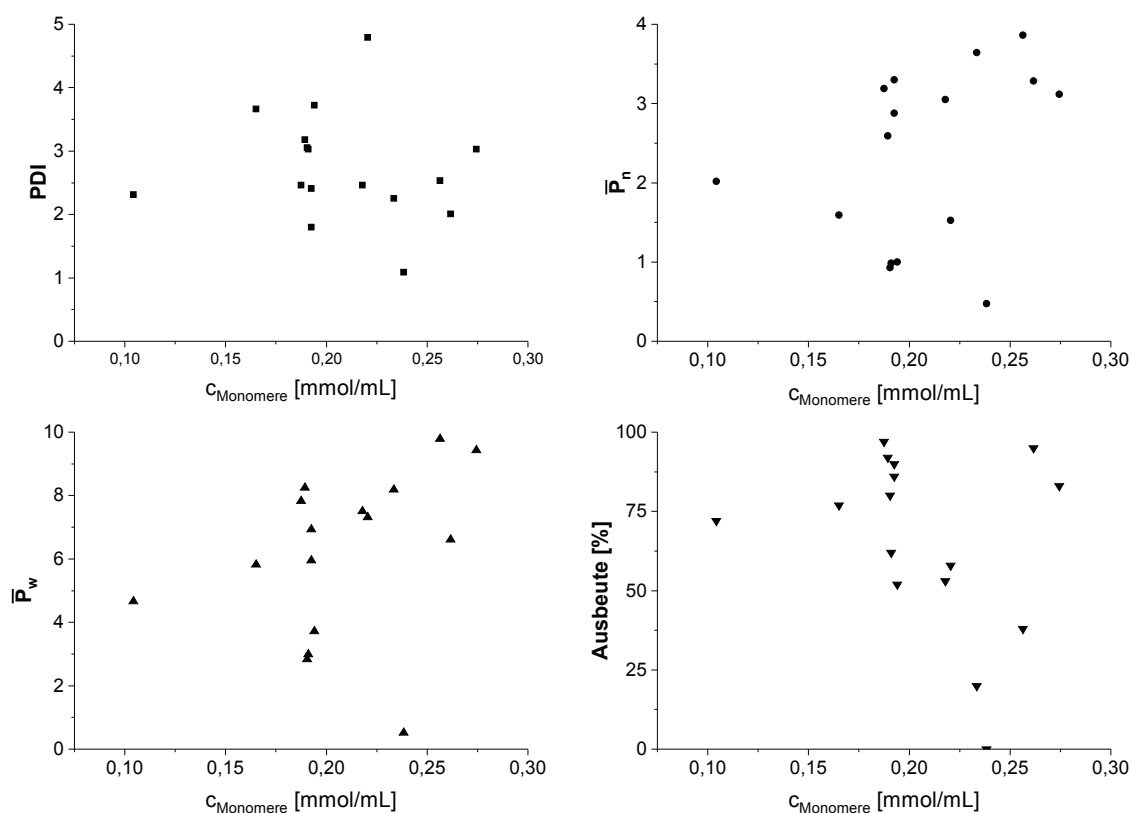


Abbildung 82: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der CuAAC-Polymerisation von Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylamid)amiden $9a_2-f_1$ mit 1a unter Verwendung von Kupfer(I)-bromid als Katalysator.

Neben der Polyaddition mittels CuAAC sollte theoretisch auch bei Polykondensationen eine Abhängigkeit der Polymerisationsreaktion von der anfänglichen Monomerkonzentration erhalten werden. Betrachtet man jedoch den Verlauf von \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und den Ausbeuten der Polykondensationsreaktionen von $7a_1-f_1$ mit Dicarbonsäurebischloriden, so werden über den kompletten angewendeten Bereich der Monomerkonzentration ähnliche Polymerisationsgrade, Molekulargewichtsverteilungen und Ausbeuten erhalten (Abbildung 83). Lediglich bei **Poly(7e₁-Adipin)** wurden mit der höchsten c_{Monomere} (0,10 mmol/mL) deutlich höhere Polymerisationsgrade ($\bar{P}_w = 14,9$, $\bar{P}_n = 3,4$) mit ebenfalls hohem PDI (4,32) erhalten. Bei der gleichen Monomerkonzentration lieferte **7e₁** mit Sebacinsäuredichlorid hingegen nur ein Polymer mit moderatem Polymerisationsgrad ($\bar{P}_w = 5,9$, $\bar{P}_n = 2,1$) und niedrigerem PDI (2,73). Auch eine separate Betrachtung der Polymere aus Aminosäure-Ester- oder Aminosäure-Amid-Derivaten zeigte keine eindeutigen Abhängigkeiten der Ergebnisse der jeweiligen Polymerisation von der anfänglichen Monomerkonzentration auf.

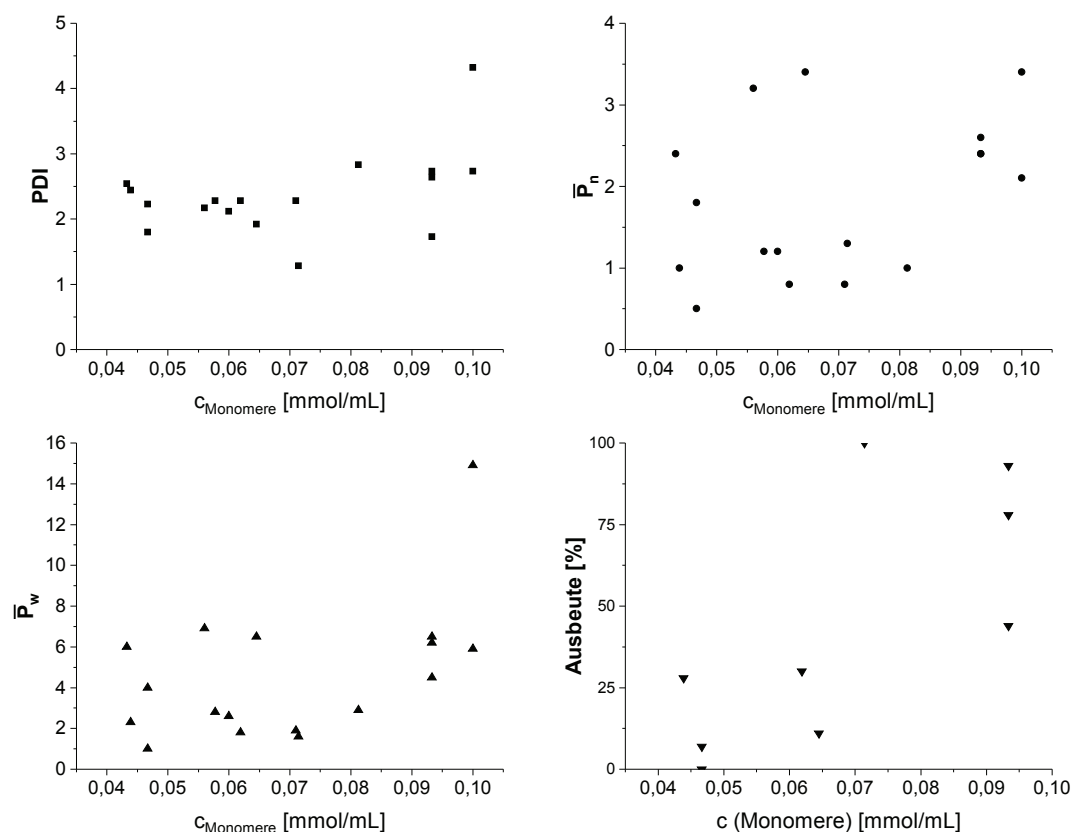


Abbildung 83: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten bei der Polykondensationsreaktionen von $7a_1-f_1$ mit Dicarbonsäurebischloriden.

Dieser Vergleich der erhaltenen Polymere aus verschiedenen Syntheserouten zeigt somit, dass mit einer größeren anfänglichen Monomerkonzentration nicht für alle Reaktionen auch gleichzeitig höhere Polymerisationsgrade erzielt werden können. Folglich kann auch nicht eindeutig bestätigt werden, dass die niedrigen Molekulargewichte aus einer konkurrierenden Zyklisierungsreaktion resultieren. Natürlich ist die theoretische Steigerung der Kettenlänge durch eine Erhöhung von c_{Monomere} , bzw. eine mögliche Ausbildung von Makrozyklen, nicht nur abhängig vom Umsatz der Reaktion, sondern auch von der Struktur der eingesetzten Monomere. Es scheint jedoch so, als ob bei der Polyaddition mittels CuAAC ein größerer Effekt durch Steigerung der Monomerkonzentration zu erwarten ist, als bei der Polykondensation mittels Amidbildung. Bei letzterer Reaktion könnte sich die Verringerung des Lösungsmittelanteils ab einem gewissen Grad auch als negativ herausstellen, da während der Polymerisation kontinuierlich Wasser abgespalten wird, die resultierenden Polymere jedoch in Wasser unlöslich sind. Sollte sich daher durch Reduktion des Lösungsmittels im Verlauf der Polymerisation ein ungünstiges Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Wasser einstellen, so könnte das Polymer frühzeitig aus der Reaktionslösung ausfallen, wodurch die Polymerisation abgebrochen würde.

Eventuell ist der beobachtete Einfluss von c_{Monomere} auf die Polykondensationsreaktion auch geringer ausgeprägt, da hier eine Zyklisierungsreaktion durch die gebogene Struktur der siloxanhaltigen Monomere **7a₁-f₁** möglicherweise stärker begünstigt wird, als bei den weitgehend linearen Monomeren **9a₁-f₁**. Aus der, durch die Triazolringe hervorgerufenen, gebogenen Molekülstruktur dieser Monomere resultiert eine deutlich ausgeprägtere räumliche Nähe der reaktiven Endgruppen der daraus gebildeten Oligomere. Dadurch kann eine Zyklisierung deutlich stärker begünstigt sein, als bei vergleichbaren linearen Ausgangsverbindungen. Für die Monomere **7a₁-f₁** könnten somit noch deutlich höhere Monomerkonzentrationen benötigt werden, um eine merkliche Verschiebung des Verhältnisses α in Richtung Kettenaufbau zu erreichen.

Um den konkreten Einfluss der Monomerkonzentration auf die Synthese einzelner Polymere genauer überprüfen zu können, wären jedoch weitere gezielte Versuchsreihen mit unterschiedlichen c_{Monomere} nötig. Aufgrund der geringen erhaltenen Gesamtausbeuten der einzelnen Monomersynthesen und der Vielzahl an durchgeführten Polymerisationsreaktionen, war dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Zur weiteren Optimierung der Syntheserouten sollten jedoch in jedem Fall Versuche hierzu durchgeführt werden, da vor allem für die CuAAC-Polymerisation großes Potenzial zur Steigerung des Polymerisationsgrads zu erwarten ist. Für die Polykondensation sollte in weiteren Versuchen zusätzlich überprüft werden, ob die gebogene Molekülstruktur der Monomere tatsächlich einen Einfluss auf die Tendenz zur Ausbildung von Makrozyklen ausübt.

4.4 Versuche zur Abtrennung der Kupfer-Katalysatoren

Wie zuvor beschrieben, wurden die Produkte nach der Click-Polymerisation meist lediglich mittels Gefriertrocknung getrocknet und nicht weiter aufgearbeitet. Der Grund hierfür war die sehr schlechte Löslichkeit der Produkte in allen gängigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von DMSO. Dadurch waren Standardmethoden zur Aufreinigung, wie z. B. Extraktion oder Säulenchromatographie, nicht möglich. Eine Fällung durch die Zugabe von kaltem Wasser konnte aufgrund der meist sehr kleinen Ansatzgrößen ebenfalls nicht angewandt werden. Aus diesem Grund beinhalteten die getrockneten Feststoffe neben dem Copolymer auch noch den verwendeten Kupfer-Katalysator bzw. dessen Abbauprodukte. Dies war auch ganz deutlich an der Farbigkeit der erhaltenen Substanzen zu erkennen. Vergleicht man die Morphologie dieser Produkte mit denen aus der Polykondensation, so konnte festgestellt werden, dass die Polykondensationsprodukte deutlich heller waren. Der Vorteil dieser Syntheseroute in Bezug auf die Verunreinigung mit Kupfer lag darin, dass die CuAAC bereits in einem früheren Stadium der Syntheseroute erfolgte und hier die Löslichkeit und auch das

Molekulargewicht des Produktes eine gute Aufreinigung mittels Extraktion und anschließender Säulenchromatographie zuließ.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der erhaltenen Copolymere aus den verschiedenen Syntheserouten wäre es somit notwendig eine geeignete Methode zur Abtrennung des Kupfer-Katalysators zu finden. Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigung mit Kupfer-Verbindungen einen negativen Einfluss auf die physikalischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Produkte haben kann. Für spätere Anwendungen könnte zusätzlich der Schwermetallcharakter der Kupfer-Verbindungen, sowie deren toxische Wirkung{Ashish 2013} Probleme verursachen.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Versuche zur Abtrennung der Kupfer-Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch sowie dem getrockneten Feststoff durchgeführt. Da die Kupfer-Verbindungen zum größten Teil wasserlöslich sein sollten, wurde zunächst versucht die erhaltenen trockenen Feststoffe mit Wasser gründlich zu waschen. Hierbei konnte jedoch weder im Feststoff noch im Wasser eine Farbveränderung durch das Lösen der Kupfer-Verbindungen beobachtet werden. Auch durch die Behandlung mit Ultraschall oder in der Zentrifuge konnte keine Verbesserung erzielt werden. Somit war davon auszugehen, dass die im Polymer enthaltenen Aminosäuren Kupfer-Chelatkomplexe ausbilden, welche aufgrund der Copolymerstruktur wasserunlöslich waren. Die Bildung von Aminosäure-Kupfer-Chelatkomplexen ist bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt, als *Dr. Ferdinand Rose*{Rose 1833} erstmalig die Bildung von farbigen Komplexen aus Eiweiß und Kupferoxid beschrieb. Damit legte er den Grundstein für die Entwicklung der Biurett-Reaktion{Pfeiffer 1941}, welche bis heute eine klassische Methode zum Nachweis von Peptiden darstellt. Seit dieser Zeit wurden verschiedene Aminosäure-Kupfer-Chelatkomplexe weiter untersucht, charakterisiert und beschrieben.{Ley 1904}{Ley 1909}{Wyckoff 1966}{Windsch 1967}{Colaneri 2009} Somit war es nicht verwunderlich, dass auch die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Aminosäure-Copolymere derartige Komplexe ausbildeten und die Kupferverbindungen nicht einfach durch Waschvorgänge entfernt werden konnten.

Daher war es unumgänglich, die Kupferverbindung bereits vor der Trocknung aus der Lösung zu entfernen. Hierbei stellte jedoch DMSO als Lösungsmittel eine erhöhte Schwierigkeit dar. Klassische Reagenzien zur Entfernung von Kupfer und dessen Verbindungen aus Aminosäure-Komplexen sind z. B. Schwefelwasserstoff{Neuberger 1943}{Barras 1957}{Wünsch 1958}, Kaliumcyanid{Zahn 1963}, Ethylendiamintetraacetat (EDTA){Shigeru 1965}, verdünnte Salzsäure{Wünsch 1958}, Thioacetamid{Taylor 1982}, Natriumborhydrid{Sailaja 2004} sowie Natriumsulfid{Nowshuddin 2006}. Diese Methoden haben jedoch alle dieselben Schwierigkeiten. Zum einen müsste zunächst sowohl die Löslichkeit dieser Verbindungen, als auch des entstehenden Kupfer-Komplexes überprüft werden, da ein unlösliches Fällungsreagenz sowie ein löslicher Komplex nicht zielführend wären. Des Weiteren müsste, um das

Kupfer quantitativ aus der Polymerlösung abzutrennen, das Fällungsreagenz im Überschuss eingesetzt werden, wodurch dieses anschließend wiederum aus der Polymerlösung entfernt werden müsste. Aus diesen Gründen stellen Fällungsreagenzien für das vorliegende System keine geeignete Methode zur Kupferabtrennung dar.

Für die Atom-Transfer-Radical-Polymerisation mit Kupfer(I)-halogeniden sind noch weitere Methoden zur Kupferabtrennung bekannt. Ein Beispiel hierfür wäre die Umsetzung mit elementarem Zink, welches aufgrund der unterschiedlichen Reduktionspotentiale einen spontanen Elektronentransfer bewirken würde, wodurch elementares Kupfer ausfallen sollte. {Canturk 2011} Da jedoch Aminosäuren ebenfalls Zink-Komplexe ausbilden können{Förster 1996} stellt dies ebenfalls keine geeignete Methode dar.

Die beste Methode für das vorliegende System sollte somit die Verwendung von Adsorptionsmaterialien sein, welche im Optimalfall in einer Säule angewendet werden könnten (einfache Filtration durch Adsorptionsmaterial) um eine möglichst schnelle und effiziente Reinigung zu erzielen. Literaturbekannte Adsorptionsmaterialien für Kupferverbindungen sind z. B. Aktivkohle{Netzer 1984}{Kalpakli 2007}, QuadraSil™ MP{Domínguez-Rodríguez 2017}{Reaxa 2006}, QuadraSil™ TA{Reaxa 2006}, SiliaMetS® DOTA{SiliCycle 2016}, Celite{Ydens 2004}, CupriSorb™{Lee 2016} sowie chelatisierende Ionenaustauscher-Harze wie Chelex® 100{Scott 2006}. Diese wurden unter anderem am Reaktionsgemisch der Synthese von **Poly(12)** getestet.

Zunächst wurde jedoch die Anwendbarkeit von CupriSorb™ in DMSO getestet, indem Lösungen aus Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat bzw. Kupfer(I)-bromid damit behandelt wurden. Hierfür wurde, ausgehend von den Herstellerangaben, ein Verhältnis von 1,8 g Harz zu 100 mg Kupfer-Verbindung in 5 mL DMSO gewählt. Mit fortschreitender Kontaktzeit konnte so eine langsame Entfärbung der beiden Lösungen beobachtet werden. In Abbildung 84 ist die Farbänderung nach zwei Tagen gezeigt. Während zu Beginn die beiden Lösungen eine tiefgrüne (Cu(I)Br) bzw. tiefblaue ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) Farbe aufwiesen, war die Kupfersulfat-Lösung nach sieben Tagen farblos, die Kupfer(I)-bromid-Lösung noch leicht blau gefärbt. Somit konnte die Anwendbarkeit von CupriSorb™ in DMSO als Lösungsmittel sowohl für Cu(I)- also auch Cu(II)-Spezies bestätigt werden.



Abbildung 84: Lösungen aus dem ersten Test mit CupriSorb™ in DMSO nach zwei Tagen (links: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; rechts: Cu(I)Br).

4 Ergebnisse und Diskussion

Da auch natürliche Adsorptionsmaterialien in Betracht gezogen werden sollten und für Chitosan die Ausbildung von Cu(II)-Komplexen bereits beschrieben wurde {Mekahlia 2009}, wurden anschließend auch Chitosan und Chitin auf ihre adsorbierende Wirkung in DMSO untersucht. Hierfür wurden jeweils ca. 60 – 100 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br in 5 mL DMSO gelöst, mit 500 – 600 mg Chitin bzw. Chitosan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach jeweils 24 Stunden wurde das getestete Adsorptionsmaterial abzentrifugiert und wieder frisches Material zugegeben. Nach sechs Tagen wurden diese Versuche jedoch abgebrochen, da zwar eine leichte Blaufärbung der Adsorptionsmaterialien beobachtet werden konnte, die Kupfer-Lösungen jedoch noch immer stark gefärbt waren. Somit muss davon ausgegangen werden, dass Chitosan und Chitin in DMSO nur eine sehr schlechte Adsorptionswirkung für Kupferverbindungen aufweisen.

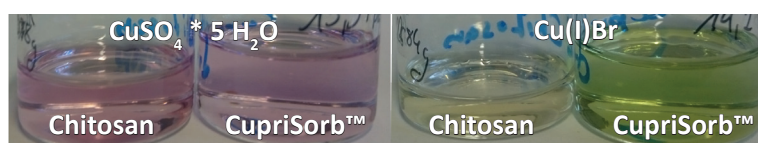


Abbildung 85: Lösungen aus dem Versuch mit CupriSorb™ und Chitosan im Reaktionsgemisch der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br nach 15 h Reaktionszeit.

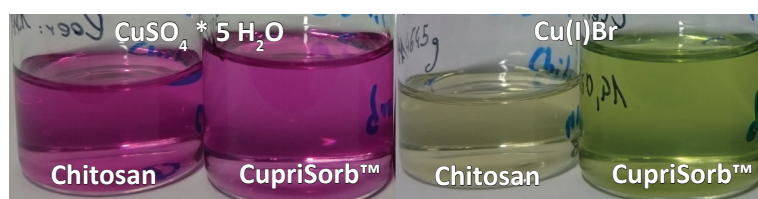


Abbildung 86: Lösungen aus dem zweiten Versuch mit CupriSorb™ und Chitosan im Reaktionsgemisch der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br nach 24 h Reaktionszeit.

In weiteren Versuchen wurden CupriSorb™ und Chitosan für die Kupferabtrennung aus dem Reaktionsgemisch der Polymerisation zu **Poly(12)** mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (tiefrot) bzw. Cu(I)Br (tiefgrün) untersucht. Es wurden nach 15 Stunden Reaktionszeit jeweils 0,5 mL des Reaktionsgemisches (ca. 1,75 mg CuSO_4 bzw. 9,44 mg Cu(I)Br) mit 5 mL DMSO verdünnt und mit CupriSorb™ bzw. Chitosan versetzt. Nach 24 Stunden wurden die Feststoffe abfiltriert und drei mal mit je 1 mL DMSO gewaschen. Wie in Abbildung 85 zu erkennen ist, führten beide Materialien zu einer starken Entfärbung der Reaktionsgemische. Dieses Ergebnis war jedoch mit später vorbereiteten Proben nicht reproduzierbar. Aus denselben Reaktionsgemischen wurden einen Tag später erneut 0,5 mL in 10 mL DMSO gelöst und mit größeren Mengen an CupriSorb™ bzw. Chitosan versetzt. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden und anschließender Filtration wurden die in Abbildung 86 gezeigten Lösungen erhalten. Dies deutet darauf hin, dass auch in Lösungen ohne Aminosäuren eine Komplexbildung der Kupferionen erfolgte, welche mit fortschreitender Reaktionsdauer immer ausgeprägter wurde. Somit sollte der jeweilige Kupferkatalysator möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch

abgetrennt werden, um die komplexierte Menge an Kupferionen möglichst gering zu halten. In Anbetracht der gewählten Reaktionszeit von sieben Tagen stellt dies jedoch eine gewisse Schwierigkeit dar.

Um die Abtrennung möglichst schnell und effizient zu gestalten, wurde in weiteren Versuchen eine Abtrennung mittels Filtration durch verschiedene Adsorptionsmaterialien getestet. Hierfür wurden mehrere kurze Säulen vorbereitet, die mit möglichen Adsorptionsmaterialien wie Aktivkohle, Celite, CupriSorb™, Amberlyst® 15, Amberlite® MB20, Chitin und Chitosan gefüllt und zum Schutz mit Glaswolle bedeckt wurden. Anschließend wurden jeweils 0,5 mL der Reaktionslösung aus der Synthese von **Poly(12)** mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br auf diese Säulen gegeben und mit 11 mL DMSO nachgewaschen. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in Abbildung 87 gezeigt. Anhand des Grades der Entfärbung der Reaktionslösungen ließ sich vermuten, dass Aktivkohle, Amberlyst® 15, Amberlite® MB20 und CupriSorb™ die beste Adsorptionswirkung aufwiesen.

Zur Überprüfung, ob diese Materialien neben Kupfer auch die gebildeten Polymere adsorbieren, wurden die Filtrate lyophilisiert und mittels GPC analysiert (Tabelle 25). Hierbei hat sich gezeigt, dass die untersuchten Adsorptionsmaterialien teilweise mit den gebildeten Copolymeren interagieren. Ein Vergleich zur unbehandelten Probe (hier „Vergleichsprobe“) zeigt, dass z. B. CupriSorb™ entweder das gebildete Polymer ebenfalls adsorbiert oder zu dessen Zersetzung führte. Somit war dieses ungeeignet für die Abtrennung von Cu(I) - oder Cu(II) -Spezies aus dem Reaktionsgemisch. Dasselbe wurde auch für Amberlite® MB20 und Cu(II) -Spezies beobachtet. Amberlyst® 15 schien ebenfalls mit den gebildeten Copolymeren beider Kupfer-Verbindungen zu interagieren, während Aktivkohle nur die Produkte der Kupfersulfat-Katalyse zu beeinflussen schien. Die restlichen Adsorptionsmaterialien Chitin, Chitosan und Celite führten zu keiner Veränderung von M_w und PDI, allerdings jedoch auch zu keiner bemerkbaren Entfärbung der Reaktionslösung. Lediglich die Verwendung von Aktivkohle für die Lösung aus der Cu(I)Br -katalysierten Polymerisation lieferte vielversprechende Ergebnisse.

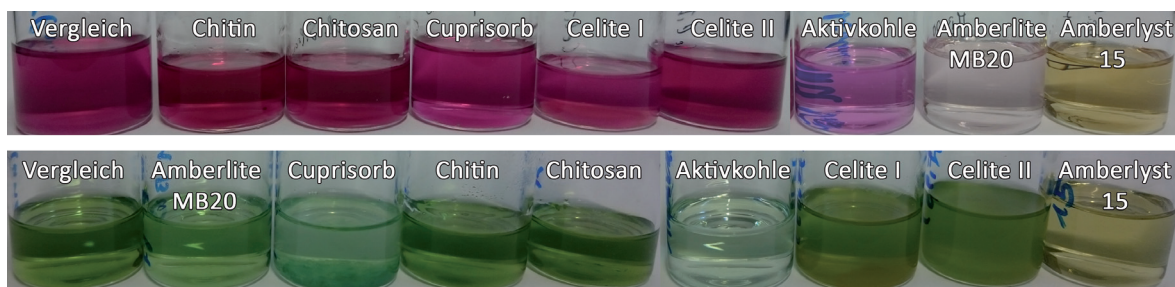


Abbildung 87: Lösungen aus den Filtrationsversuchen mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien am Beispiel der Reaktionslösung der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (oben) bzw. Cu(I)Br (unten).

Tabelle 25: Ergebnisse der GPC-Analyse der Filtrate aus den Filtrationsversuchen mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien am Beispiel der Reaktionslösung von Poly(12).

Adsorptionsmaterial	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$		Cu(I)Br	
	M_w [g/mol]	PDI	M_w [g/mol]	PDI
Vergleichsprobe	2.386	2,43	1.735	2,20
Aktivkohle	5.439	4,81	1.755	2,10
Amberlyst® 15	1.296	1,86	2.789	1,77
Amberlite® MB20	234	1,67	1.841	2,23
CupriSorb™	222	1,36	334	1,77
Chitin	2.243	2,50	3.031	2,62
Chitosan	2.174	2,42	1.841	2,25
Celite I	2.410	2,43	1.722	2,13
Celite II	2.342	2,52	1.735	2,14

Im Anschluss an diese Versuche wurden auch noch verschiedenen funktionalisierte Silica-Gele als Adsorptionsmittel getestet. Hierfür wurden ebenfalls 0,5 mL einer Reaktionslösung der Polymerisation von **1a** und **12** mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br mit 11 mL DMSO verdünnt und anschließend mit einer Spatelspitze QuadraSil™ MP, QuadraSil™ TA bzw. SiliaMetS® DOTA versetzt. Auch für diese Versuche konnte jedoch nach 24 Stunden noch keine Farbveränderung der Lösungen beobachtet werden.

Da diverse Versuche mit Adsorptionsmaterialien gezeigt haben, dass eine Abtrennung der Kupferverbindungen aus dem Reaktionsgemisch gewisse Schwierigkeiten bereitet, wurde auch die heterogene Katalyse der Click-Reaktion durch einen Cu-Chitosan-Komplex{Baig 2013} untersucht. Hierfür wurden zunächst 5,02 g Chitosan in 100 mL Wasser suspendiert, mit 1,03 g Kupfer(II)-sulfat-Petrahydrat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufreinigung mittels Zentrifugation, gründlichen Waschvorgängen mit Wasser und anschließender Trocknung an der Lyophylle wurde der Chitosan- CuSO_4 -Komplex als blauer Feststoff (4,97 g) erhalten. Dieser wurde anschließend als Katalysator für die Click-Polymerisation von **1a** und **12** getestet. Hierbei wurden 1,0 mmol **1a** und 1,2 mmol **12** in 5 mL DMSO mit 5,44 mg dieses Chitosan- CuSO_4 -Komplexes versetzt und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt.{Baig 2013} Nach Filtration und Trocknung konnte jedoch lediglich ein Gemisch der beiden Edukte identifiziert werden, es gab keine Hinweise auf eine erfolgreiche Katalyse durch den Cu-Chitosan-Komplex. Analoge Versuche mit **1a** und **3d** in DCM oder einem Wasser-*t*-Butanol-Gemisch führten selbst nach einer Rührzeit von einem Monat zum selben Ergebnis.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Abtrennung der Kupferverbindungen aus der Click-Polymerisation von Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren eine große Schwierigkeit darstellt.

Da die Produkte lediglich in DMSO löslich sind, konnten gängige Abtrenn-Verfahren für dieses System nicht angewandt werden. Auch die Verwendung von Adsorptionsmaterialien gestaltete sich schwierig. Mögliche Gründe hierfür sind die Komplexierung der Kupferatome durch die Copolymere, die schlechte Eignung mancher Adsorptionsmaterialien in DMSO als Lösungsmittel, sowie auch eine Interaktion der Materialien mit den Copolymeren, wie sie z. B. bei CupriSorb™ beobachtet wurde. Die Möglichkeiten für Adsorptionsmittel wurden somit bereits weitgehend ausgeschöpft, ohne eine geeignete Methode für die Abtrennung der Kupferverbindungen nach Kupfersulfat-Katalyse zu erhalten. Für die Kupfer(I)-bromid-Katalyse wurden lediglich mit Aktivkohle vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Entfärbung der Reaktionslösung, M_w und PDI von **Poly(12)** erhalten. Auch Versuche mit einem heterogenen Kupfer-Katalysator stellten keine adäquate Lösung dar. Aus diesem Grund sollten sich weiterführende Arbeiten intensiv mit anderen möglichen heterogenen Cu(I)-Katalysatoren {Chassaing 2016} (z. B. Kupfernanopartikel {Pressly 2011} {Tăbăcaru 2017} oder Chitosan-stabilisierte Kupfer-Eisenoxid Nanocomposite Cu@Fe₃O₄ {Chetia 2015}) hierfür befassen. Ein heterogener Katalysator stellt zum aktuellen Zeitpunkt eine deutlich vielversprechendere Methode zur Vermeidung von kupferhaltigen Verunreinigungen in den Copolymeren dar als die möglichen Abtrennmethoden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Synthese von aminosäurebasierten, alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren wurden zwei verschiedene Syntheserouten an einer bestimmten Auswahl an Aminosäuren und Dicarbonsäuren genauer untersucht. Als Verknüpfung zwischen den Siloxan- und Amid-Einheiten wurden Triazol-Funktionen gewählt, da die zugehörige Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (*Huisgen*-Cycloaddition; CuAAC) bei moderaten Bedingungen durchgeführt werden kann und generell eine gute Akzeptanz gegenüber vieler funktionellen Gruppen ausweist.

Hierfür wurden zunächst verschiedene Siloxane in die jeweilige bisazidterminierte Spezies **1a–c** überführt. Eine Auswahl an Boc-geschützten *L*-Aminosäuren (Glycin, Alanin, Phenylalanin, Leucin, Methionin und Tryptophan) wurde anschließend zu den entsprechenden C-terminalen Propargylestern **2a–f** und -amiden **3a–f** umgesetzt. Zusätzlich wurden auch noch *N*-terminale Aminosäure-Derivate wie Propargylamine **5a–b** und *N*-Propioloyl **6a–b** synthetisiert. Die Propargylamine **5a–b** wurden hierbei aus den freien *L*-Aminosäuren über die entsprechenden α -Bromsäuren **4a–d** als Zwischenstufe erhalten.

Für die Syntheseroute *via* Click-Polymerisation (Syntheseroute I) wurden anschließend die Aminosäure-Derivate **2a–f** und **3a–f** mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden (Adipin-, Sebacin-, Terephthal- und Furandicarbonsäuredichlorid) zu den entsprechenden Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden **9a₁–f₁** umgesetzt. Die Synthese dieser Verbindungen wurde zusätzlich auch über die Propargylierung der entsprechenden Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide **8b₁–c₂** untersucht, wobei ähnliche bis teilweise deutlich schlechtere Ausbeuten erhalten wurden. Für die Click-Polymerisation von **9a₁–f₁** mit **1a** wurden anschließend verschiedene Katalysator-Systeme und Reaktionsbedingungen getestet, um eine geeignete Synthesemethode zu erarbeiten. Hierbei hat sich gezeigt, dass eine Polymerisationsdauer von sieben Tagen bei Raumtemperatur in DMSO die besten Ergebnisse lieferte. Für die optimale Wahl des Katalysator-Systems musste zwischen den Propargylester- und Propargylamid-Derivaten unterschieden werden. Während für die Propargylester-Derivate eine Kombination aus Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat die besten Ergebnisse lieferte, war für die Propargylamid-Derivate eine Katalyse mit Kupfer(I)-bromid zu bevorzugen. Unter diesen Bedingungen konnte anschließend eine Vielzahl an verschiedenen **Poly(9)** erhalten werden, welche in den meisten Fällen enge Molekulargewichtsverteilungen, jedoch relativ kurze Kettenlängen aufwiesen. Nach der Definition $M_w > 5.000 \text{ g/mol}$ {O'dian 2004} konnten so sechs verschiedene Copolymere erhalten werden (**Poly(9a₂)**, **Poly(9b₆)**, **Poly(9d₂)**, **Poly(9e₂)**, **Poly(9e₄)**, **Poly(9e₆)**), während es sich bei den übrigen Produkten um Cooligomere handelte.

Parallel hierzu wurden für die Syntheseroute mit Polykondensation *via* Amid-Reaktion (Syntheseroute II) die Aminosäure-Derivate **2a–f** und **3a–f** zunächst mittels CuAAC mit **1a** zu den entsprechenden siloxanhaltigen Click-Produkten **7a₁–f₂** umgesetzt. Nach Entschützung der endständigen primären Aminogruppen konnten **7a₁–f₁** in einer klassischen Amid-Reaktion mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden (Adipin-, Sebacin- und Terephthalsäuredichlorid; X) zu **Poly(7-X)** polymerisiert werden. Auch hier wurden in den meisten Fällen Co-oligomere an Stelle von Copolymeren erhalten, welche jedoch ebenfalls meist relativ enge Molekulargewichtsverteilungen aufwiesen.

Als Grund für diese geringen Kettenlängen wurde eine mögliche Zyklisierung der zunächst linearen Polymerketten diskutiert. Dies hätte zum einen den Abbruch des Kettenaufbaus zur Folge, zum anderen jedoch auch eine Verfälschung der Ergebnisse aus der GPC, welche für lineare Polymere entwickelt und folglich auch mit einem solchen kalibriert wurde. Dies würde auch den Verlauf von M_w , \bar{P}_n und PDI mit steigender Polymerisationsdauer sowie -temperatur erklären. Zur Verifizierung dieser Theorie sollten jedoch noch weitere Untersuchungen der erhaltenen Oligomere, z. B. mittels MALDI-TOF, erfolgen. Zusätzlich könnten auch gezielte Versuchsreihen mit unterschiedlichen anfänglichen Monomerkonzentrationen im Reaktionsgemisch Hinweise auf möglicherweise konkurrierende Zyklisierungsreaktionen geben. Mittels Erhöhung der c_{Monomere} sollte eine Steigerung der Rate des Kettenaufbaus gegenüber der Zyklisierung erreicht werden können.

Durch einen Vergleich der beiden Syntheserouten konnten hinsichtlich M_w , \bar{P}_n und PDI keine konkreten Trends erkannt werden. Es wurden nur Indizien erhalten, welche darauf hinweisen, dass mittels Polykondensation bessere Ergebnisse erzielt werden können. Diese Annahme sollte jedoch in weiterführenden Versuchen mit noch stärker optimierten Synthesebedingungen und anderen Kombinationen aus Aminosäuren und Dicarbonsäuren verifiziert werden. Entgegen der Tendenz für M_w , \bar{P}_n und PDI wurden beim Vergleich der Gesamtausbeuten über die kompletten Syntheserouten deutlich bessere Ergebnisse für die Route mit Click-Polymerisation erhalten. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass diese Produkte noch Verunreinigungen durch den eingesetzten Kupfer-Katalysator beinhalten. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht zufriedenstellend gelöst werden, da durch das gewählte Lösungsmittel DMSO viele gängige Methoden zur Kupfer-Abtrennung nicht eingesetzt werden konnten. Auch durch Untersuchungen an einer Vielzahl von literaturbekannten Adsorptionsmitteln, sowie einem heterogenen Katalysator, konnte bisher noch keine zufriedenstellende Methode entwickelt werden.

Zusätzlich zu den beiden Syntheserouten für die aminosäurebasierten, alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere **Poly(9)** und **Poly(7-X)** wurde auch ein vereinfachtes Sys-

tem ohne Aminosäuren untersucht. Hierfür wurden verschiedene Dicarbonsäuren in die entsprechenden Dicarbonsäurebispropargylamide **10–16** überführt, welche anschließend mittels CuAAC mit **1a** zu den Copolymeren **Poly(10)–Poly(15)** umgesetzt wurden. Mit Ausnahme des Brassylsäure-Derivats **Poly(14)** wurden hierbei ausschließlich Copolymere mit einem Polymerisationsgrad $\bar{P}_n > 6$ und einem PDI von ca. 2 erhalten. Somit konnte bestätigt werden, dass durch die Polymerisation *via* Click-Reaktion auch längerkettige Polymere erzeugt werden können als dies an den Beispielen für **Poly(9)** möglich war.

In weiteren Versuchen wurde ein aminoterminiertes PDMS (M_w ca. 2.500 g/mol) mit Adipinsäure bzw. Adipinsäuredichlorid umgesetzt, um ein alternierendes Polyamid-Polysiloxan-Copolymer mit großen Siloxan-Blöcken darzustellen. Hierbei konnten erfolgreich Copolymere mit einem M_w von bis zu 25.450 g/mol und einem PDI von 2,63 als farblose viskose Flüssigkeiten erhalten werden, wobei mit Adipinsäuredichlorid bessere Ergebnisse erzielt wurden als mit reiner Adipinsäure. Der \bar{P}_n dieser Polymere war jedoch vergleichsweise gering (2,7 bzw. 3,7).

Somit konnten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden für die Synthese von alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren etabliert und erfolgreich durchgeführt werden. Für die aminosäurehaltigen Copolymere konnten hierbei meist jedoch nur Cooligomere mit geringerer Kettenlänge erhalten werden. Da die Eignung dieser Methoden jedoch an anderen Beispielen bestätigt werden konnte, sollten in weiterführenden Arbeiten noch weitere Optimierungen der Synthesebedingungen durchgeführt werden, um auch für aminosäurehaltige Systeme Polymere zu erhalten. Dadurch könnten anschließend auch Polymere aus Aminosäuren mit anderen funktionellen Gruppen in deren Seitenkette zugänglich gemacht werden. Auch weitere Funktionalisierung der Seitenketten bestimmter Aminosäuren würde dadurch ermöglicht. Zusätzlich könnten neben den Aminosäuren auch die verwendeten Dicarbonsäuren bzw. die Länge der Siloxan-Kette variiert werden.

Nach erfolgreicher Abtrennung der Verunreinigungen durch Kupfer-Verbindungen sollten die erhaltenen Copolymere auch auf ihre mechanischen, thermischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden. Aus diesen Ergebnissen könnte anschließend der Einfluss der verschiedenen Monomere auf die Materialeigenschaften abgeleitet werden, wodurch eine gezielte Steuerung dieser ermöglicht würde. Im besten Fall ließen sich dadurch Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren nachweisen und auch einstellen, wodurch eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen realisiert werden könnte.

6 Experimenteller Teil

6.1 Materialien und Methoden

6.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle eingesetzten Reagenzien und trockenen Lösungsmittel von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich und Merck bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden von der Firma Deutero bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle säulenchromatographischen Aufreinigungen wurde mit Silica Gel 60 mit einer Korngröße von 63 – 200 μm durchgeführt.

6.1.2 Allgemeine Arbeitsmethoden

Labor-Gefriertrocknungsanlage

Alle erhaltenen Polymere wurden unter Verwendung einer Alpha 2–4 LDplus Gefriertrocknungsanlage der Firma Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH (Osterode am Harz) gefriergetrocknet. Hierbei wurde eine Kondensatortemperatur von weniger als $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ein Druck von 0,12 mbar eingestellt. Die Steuerung erfolgte über eine Mikroprozessor-Steuerung mit automatischem Gefriertrocknungsprogramm und integrierter Vakuum- und Temperaturmessung.

6.1.3 Analytische Methoden

Magnetische Kernresonanzspektren (NMR-Spektren)

Alle NMR-Spektren wurden auf einem JNM-ECS-400 NMR-Spektrometer der Firma JEOL Ltd. (Tokyo, Japan) bei 300 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten in der Einheit ppm (parts per million) relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben und beziehen sich auf das Restprotonensignal von deuteriertem Chloroform (^1H : δ (CDCl_3) = 7,26 ppm; ^{13}C : δ (CDCl_3) = 77,2 ppm), Deuteriumoxid (^1H : δ (D_2O) = 4,79 ppm) bzw. deuteriertem Dimethylsulfoxid (^1H : δ (DMSO-d_6) = 2,50 ppm; ^{13}C : δ (DMSO-d_6) = 39,5 ppm). Für die ^{29}Si -NMR-Spektren wurde zusätzlich TMS als interner Standard (^{29}Si : δ (TMS) = 0,0 ppm) zur Kalibrierung eingesetzt. Für die Aufspaltungsmuster werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, q – Quartett, m – Multiplett. Zur Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren wurde die Software MestReNova {Mestrelab 2011} der

Firma Mestrelab Research S.L. verwendet.

FTIR-Spektroskopie

Alle Infrarot (IR)-Spektren wurden an einem Nicolet™ 380 IR-Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts) mittels ATR-IR-Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion; *engl.*: attenuated total reflection) im Messungsbereich der Wellenzahlen von 500 bis 4.000 cm^{-1} aufgenommen. Die Spektren-Bearbeitung und -Auswertung erfolgte mittels der gerätezugehörigen Software OMNIC 7.4. Es wurden ausschließlich die charakteristischen IR-Absorptionen der untersuchten Substanzen berücksichtigt. Die subjektiv bewertete Intensität der Banden wurde durch folgende Abkürzungen jeweils in Klammern angegeben: s = stark (strong), m = mittel (medium), w = schwach (weak). Bei der Zuordnung der Signale wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: ν_s – symmetrische Valenzschwingung, ν_{as} – asymmetrische Valenzschwingung, δ_s – symmetrische Deformationsschwingung, δ_{as} – asymmetrische Deformationsschwingung, γ – Deformationsschwingung aus der Ebene, ρ – Pendelschwingung.

Elementaranalyse (EA)

Alle elementaranalytischen Untersuchungen wurden unter Verwendung eines Euro EA CHNS-Elementaranalysators der Firma HEKAtech GmbH (Wegberg, Deutschland) durchgeführt. Die Säulentemperatur betrug 1000 °C und als Trägergase wurden Sauerstoff (Reinheitsgrad 5.0) und Helium (Reinheitsgrad 5.0) mit einem Fluss von 150 mL/min und einem Druck von 60 kPa eingesetzt. Die Einwaage je Probe lag zwischen 1 – 3 mg. Der Massenanteil an Sauerstoff wurde, sofern möglich, aus den Massenanteilen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel berechnet.

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden unter Verwendung eines HP 6890 Gaschromatographen mit gekoppeltem MS 5973 Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard Development Company (Palo Alto, Kalifornien) durchgeführt. Die Injektortemperatur betrug 275 °C und das Injektionsvolumen 1,0 μL bei einem Split-Verhältnis von 50 : 1. Die Auftrennung erfolgte über eine mittelpolare Kapillarsäule Rxi-5ms (5 % Diphenyl – 95 % Dimethylpolysiloxan, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 μm , Restek) mit Helium als Trägergas und einer Flussrate von 1 mL/min. Der Säulenofen wurde mit dem folgenden Temperaturprogramm betrieben: Anfangstemperatur 50 °C (1 min halten), linearer Anstieg mit 15 °C/min auf 100 °C, linearer Anstieg mit 25 °C/min auf 200 °C (14 min halten), linearer Anstieg mit 25 °C/min auf 300 °C Endtemperatur (5 min halten).

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Produkte aus den Polymerisationsreaktionen wurde an einem SECcurity GPC System der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH (Mainz, Deutschland) durchgeführt. Dabei kamen für die Messungen in Dimethylsulfoxid die Säulen PSS GRAM 30 A und PSS GRAM 1000 A der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH, sowie ABOA DMSO-Phil-P-300 der Firma AppliChrom® – Application & Chromatography (Oranienburg, Deutschland) zum Einsatz. Für die Messungen in Chloroform wurden die SDV-5 mm-Säulen der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH verwendet.

Die Auswertung des Brechungsindex (RI)-Signals des internen Detektors 1260 Infinity der Firma Agilent Technologies (Santa Clara, Kalifornien) erfolgte relativ zu Pullulan- (DMSO) bzw. Polystyrol (Chloroform)-Standards, welche von der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH bezogen wurden.

Die Messungen in Dimethylsulfoxid wurde mit 0,075 M Lithiumnitrat-Zusatz (5,17 g/L) im Laufmittel, bei 50 °C und einem Laufmittelfluss von 0,4 mL/min durchgeführt, während die Messungen in Chloroform mit 1,0 g/L Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat-Zusatz im Laufmittel, bei 23 °C und einem Laufmittelfluss von 0,7 mL/min durchgeführt wurden.

Zur Probenvorbereitung wurde die jeweilige Substanz zuvor in dem entsprechenden Laufmittel gelöst, hierbei wurde eine Konzentration von exakt 5,0 mg/mL in DMSO, bzw. 1,0 mg/mL in Chloroform eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 100 µL bei Messungen in DMSO und 50 µL mit Chloroform.

In einer Einfachmessung wurden so sowohl das Massenmittel (M_w), das Zahlenmittel (M_n) und das Zentrifugenmittel (M_z) des Molekulargewichtes der Polymere bestimmt, als auch der zugehörige Polydispersitätsindex (PDI).

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für alle durchgeführten DC-Untersuchungen wurden Platten vom Typ Alugram Sil G 0,2 mm Kieselgel 60 mit einer Laufstrecke von 4 cm verwendet. Diese wurden in einer geschlossenen Kammer in einer mit Laufmittel gesättigten Atmosphäre eingesetzt. Zur Detektion der Substanzen wurden die Platten in Kaliumpermanganat-Lösung getaucht und anschließend mit der Heißluftpistole getrocknet. Das verwendete Laufmittel ist jeweils angegeben.

6.2 Spezieller Teil

Allgemeine Synthesevorschrift 1 (ASV 1):

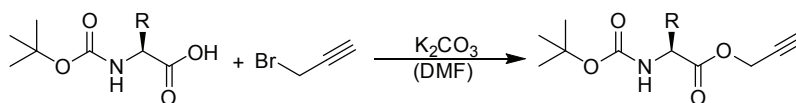


Abbildung 88: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Aminosäure-Propargylestern.

Eine Lösung aus der Boc-geschützten Aminosäure (1,0 Äq.) in DMF wird auf 0 °C gekühlt, portionsweise mit Kaliumcarbonat (ca. 2,3 Äq.) versetzt und für 60 Minuten im Eisbad gerührt. Zu der so erhaltenen weißen Suspension wird langsam und unter Lichtausschluss eine 80 %-ige Lösung aus Propargylbromid in Toluol (ca. 2,0 Äq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht weiter im Eisbad gerührt und dadurch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene beige Feststoff in Ethylacetat aufgenommen. Nach der Extraktion mit gesättigter wässriger Zitronensäure-Lösung (zweifach) und Wasser (zweifach) werden die vereinigten organischen Phasen über gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung sowie Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. {Ramapanicker 2011}

Allgemeine Synthesevorschrift 2 (ASV 2):

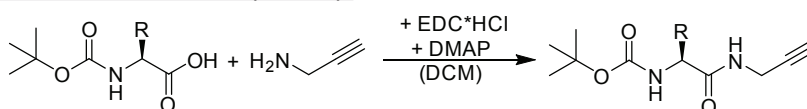
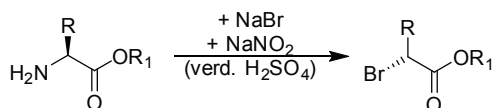
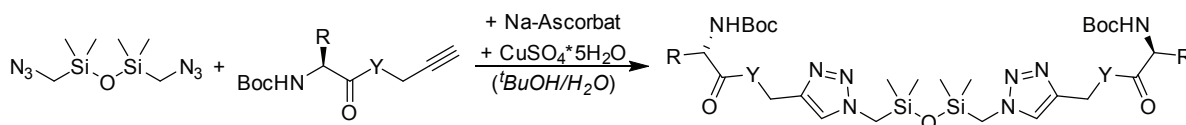


Abbildung 89: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Aminosäure-Propargylamiden.

Eine Lösung aus der Boc-geschützten Aminosäure (1,0 Äq.) in DCM wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 1-Ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid (EDC·HCl; ca. 1,0 Äq.) versetzt. Nachdem wieder eine klare Lösung entstanden ist, wird Propargylamin (ca. 1,0 Äq.) zugetropft. Die so erhaltene Emulsion wird anschließend mit Dimethylaminopyridin (DMAP; ca. 0,1 Äq.) versetzt, über Nacht weiter im Eisbad gerührt und somit langsam auf Raumtemperatur erwärmt. So kann eine Suspension mit weißem Feststoff erhalten werden, welche mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 0,5 M wässriger Salzsäure-Lösung und Wasser extrahiert wird. Die wässrige Phase wird mit DCM gegenextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. {Gao 2003}

Allgemeine Synthesevorschrift 3 (ASV 3):**Abbildung 90: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von α -Bromsäuren aus Aminosäuren.**

Eine Aminosäure (bzw. der entsprechend Aminosäure-Methylester; 1,0 Äq.) wird in wässriger zweimolarer Schwefelsäure-Lösung gelöst und mit Natriumbromid (3,5 Äq.) versetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und unter starkem Rühren über einen Zeitraum von einer Stunde mit wässriger Natriumnitrit-Lösung (NaNO_2 ; 1,1 Äq.) tropfenweise versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere sechs Stunden gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt und die wässrige Phase nach vollständig abgelaufener Reaktion mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser sowie gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch anschließende Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum können die reinen α -Bromsäuren isoliert werden.

Allgemeine Synthesevorschrift 4 (ASV 4):**Abbildung 91: Allgemeines Reaktionsschema der Click-Reaktion der Aminosäure-Propargyl-Derivate.**

Das Boc-geschützte Aminosäure-Propargylderivat (2,0 Äq.) und 1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (1,0 Äq.) werden in einer Mischung aus Wasser und *tert*-Butanol (1:1) gelöst. Anschließend werden wässrige Lösungen aus Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,04 Äq.) und Natriumascorbat (0,4 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie mit einem DCM/Methanol-Gemisch (Gradient: 1 % – 10 % Methanol) als Laufmittel aufgereinigt.

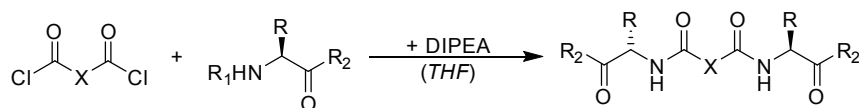
Allgemeine Synthesevorschrift 5 (ASV 5):

Abbildung 92: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Carbonsäurebis(Aminosäure)amiden aus Dicarbonsäurebischloriden mit DIPEA.

Eine einmolare Lösung aus dem jeweiligen Aminosäurederivat (2,0 Äq.) in THF wird mit Diisopropylethylamin (DIPEA, 5,0 Äq.) versetzt und bei 0 °C gerührt. Anschließend wird langsam eine einmolare Lösung des jeweiligen Dicarbonsäurebischlorids (1,0 Äq.) in THF zugegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei 0 °C und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mittels gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung und Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation in Ethylacetat können die gewünschten reinen Produkte erhalten werden.

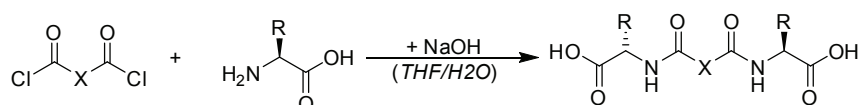
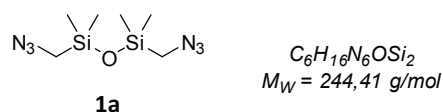
Allgemeine Synthesevorschrift 6 (ASV 6):

Abbildung 93: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Carbonsäurebis(Aminosäure)amiden aus Dicarbonsäurebischloriden mit Natronlauge.

Eine Lösung der jeweiligen Aminosäure (2,0 Äq.) in einem Gemisch aus THF und Wasser (1:1) wird mit wässriger Natronlauge (1-molare Lösung in Wasser, 2,0 Äq.) versetzt. Anschließend wird bei 0 °C langsam und unter kräftigem Rühren eine Lösung des jeweiligen Dicarbonsäurebischlorids (1,0 Äq.) in trockenem THF zugegeben. Gleichzeitig wird erneut wässrige Natronlauge (1-molare Lösung in Wasser, 2,0 Äq.) zugetropft. Der Ansatz wird für weitere 1,5 Stunden im Eisbad gerührt, anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und so für weitere 1,5 Stunden gerührt. Nach Entfernung des THF im Vakuum wird die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert und anschließend mit 6-molarer wässriger Salzsäure angesäuert und erneut mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung, sowie Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschließend mittels Umkristallisation aufgereinigt.

6.2.1 Funktionalisierung der Siloxane

1,3-Bis(azidomethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (1a)



Eine Lösung aus 5,0 mL 1,3-Bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (22,70 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL trockenem DMF wird mit 10,10 g Natriumazid (155,35 mmol, 6,8 Äq.) versetzt und über Nacht bei 50 °C gerührt. {Dorsselaer 1996}{Klapötke 2012} Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC verfolgt und das Reaktionsgemisch nach vollständigem Verbrauch der Edukte mit 700 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit Pentan extrahiert (2 * 600 mL) und anschließend die vereinigte organische Phase mit Wasser gewaschen und über gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung, sowie Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So können 5,06 g (20,70 mmol, 91 %) **1a** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0,21 (s, 12H, Si- \underline{CH}_3), 2,75 (s, 4H, Si- \underline{CH}_2).

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 0,18 (s, 12H, Si- \underline{CH}_3), 2,84 (s, 4H, Si- \underline{CH}_2).

^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = -0,5 (s, Si- \underline{CH}_3), 42,3 (s, Si- \underline{CH}_2).

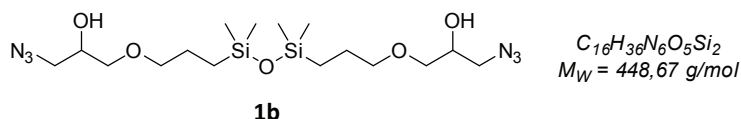
^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = -0,8 (s, Si- \underline{CH}_3), 41,2 (s, Si- \underline{CH}_2).

^{29}Si - $\{^1H\}$ -NMR (79 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5,06 (s, 2Si).

^{29}Si - $\{^1H\}$ -NMR (79 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 5,65 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 2960 (w, $\nu_{as}(CH_3)$), 2886 (w, $\nu_{as}(CH_2)$), 2087 (s, $\nu_{as}(N_3)$), 1255 (s, $\delta_s(CH_3)$), 1054 (s, $\nu_{as}(Si-O-Si)$), 835 (s, $\nu(Si-C)$), 796 (s, $\nu(Si-C)$).

α,ω -Di-[1-azido-propan-2-ol-3-(oxypropyl)]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (1b)

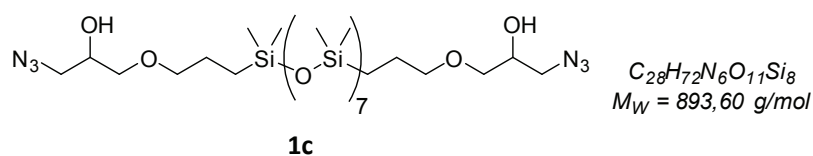


Eine Lösung aus 2,3 mL 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(3-(oxiran-2-ylmethoxy)propyl)disiloxan (6,28 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Isopropanol wird mit einer Lösung aus 2,00 g Natriumazid (30,72 mmol, 4,9 Äq.) in 5,0 mL Wasser versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und über Nacht bei 50 °C gerührt. {Halila 2008} Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden

40 mL Diethylether zugegeben und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird die so erhaltene organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung, sowie Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So können 2,30 g (5,13 mmol, 82 %) **1b** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,05 (s, 12H, Si-CH₃), 0,39 – 0,54 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 1,50 – 1,64 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,27 – 3,55 (m, 12H, CH₂OCH₂ & CH₂N), 3,80 – 4,04 (m, 2H, CHOH).

α,ω-Di-[1-azido-propan-2-ol-3-(oxypropyl)]polydimethylsiloxan (**1c**)

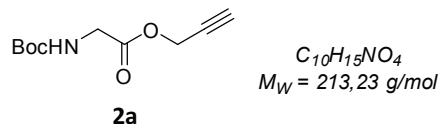


Eine Lösung aus 2,5 mL 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-1,15-bis(3-(oxiran-2-ylmethoxy)propyl)octasiloxan (3,09 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL Isopropanol wird mit einer Lösung aus 1,00 g Natriumazid (15,45 mmol, 5,0 Äq.) in 5,0 mL Wasser versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und über Nacht bei 50 °C gerührt. {Halila 2008} Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden 40 mL Diethylether zugegeben und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird die so erhaltene organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung sowie Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So können 2,48 g (2,77 mmol, 90 %) **1c** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,02 – 0,10 (m, 48H, Si-CH₃), 0,46 – 0,63 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 1,53 – 1,73 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,29 – 3,59 (m, 12H, CH₂OCH₂ & CH₂N), 3,86 – 4,04 (m, 2H, CHOH).

6.2.2 Aminosäure-Propargyl-Derivate

6.2.2.1 Aminosäure-Propargylester (2)

Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)glycin (**2a**)

Nach **ASV1** werden 5,09 g Boc-Glycin (29,04 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DMF gelöst und mit 8,93 g Kaliumcarbonat (64,64 mmol, 2,2 Äq.) sowie 4,0 mL Propargylbromid-Lösung (52,79 mmol, 1,8 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 5,48 g (25,68 mmol, 88 %) **2a** als beiger Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-(C=O)}$), 2,49 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 3,94 (d, 2H, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$, $^3J_{\text{HH}} = 5,7 \text{ Hz}$), 4,72 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 5,07 (s, 1H, NH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, *Aceton- d_6*): δ [ppm] = 1,41 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-(C=O)}$), 3,06 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4 \text{ Hz}$), 3,86 (d, 2H, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$, $^3J_{\text{HH}} = 6,3 \text{ Hz}$), 4,75 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4 \text{ Hz}$), 6,33 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 42,4 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$), 52,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 75,5 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 77,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 155,8 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 169,8 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, *Aceton- d_6*): δ [ppm] = 28,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 42,8 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$), 52,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 76,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 156,8 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO(C=O)}$), 170,5 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3352 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3240 (s, $\nu(\text{N-H})$), 2969 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2868 (w, $\nu_s(\text{CH}_2)$ & $\nu_s(\text{CH}_3)$), 2131 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1756 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1743 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1682 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1523 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1448 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1439 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1381 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1215 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1156 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 965 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 694 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 626 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

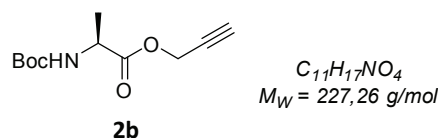
EA: $C_{10}H_{15}NO_4$

Berechnet (Ber.): C 56,33 %, H 7,09 %, N 6,57 %, O 30,01 %

Gefunden (Gef.): C 56,37 %, H 7,43 %, N 6,54 %, O 29,66 %

GC: $t_R = 8,36 \text{ min}$.

EI-MS: $m/z = 198 [\text{M-CH}_3]^+$.

Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)-L-alanin (**2b**)

Nach **ASV1** werden 5,01 g Boc-L-Alanin (26,47 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DMF gelöst und mit 8,39 g Kaliumcarbonat (60,69 mmol, 2,3 Äq.) sowie 5,5 mL Propargylbromid-Lösung (58,07 mmol, 2,2 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 5,73 g (25,23 mmol, 95 %) **2b** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,39 (d, 3H, NHCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$), 1,42 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 2,48 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 4,25 – 4,42 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,62 – 4,84 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 5,04 (s, 1H, NH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, *Aceton- d_6*): δ [ppm] = 1,36 (d, 3H, NHCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$), 1,39 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 3,05 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 4,13 – 4,25 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,65 – 4,81 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 6,31 – 6,43 (m, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 18,5 (s, NHCHCH_3), 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 49,3 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 52,8 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 75,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 77,3 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,1 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 155,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 172,7 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, *Aceton- d_6*): δ [ppm] = 17,6 (s, NHCHCH_3), 28,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 50,0 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 52,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 76,5 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 89,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 156,1 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 173,1 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3368 (w, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3296 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2979 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2937 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2881 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2129 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1747 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1697 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1506 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1452 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1366 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1248 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1155 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 988 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 670 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 632 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

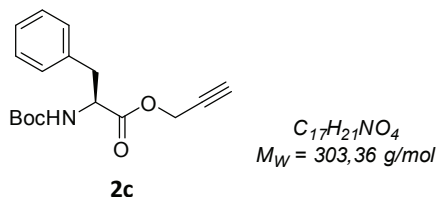
EA: $C_{11}H_{17}NO_4$

Ber.: C 58,14 %, H 7,54 %, N 6,16 %, O 28,16 %

Gef.: C 57,08 %, H 7,80 %, N 6,08 %, O 29,04 %

GC: $t_{\text{R}} = 8,28 \text{ min.}$

EI-MS: $m/z = 228 [\text{M}+\text{H}]^+$.

Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)-*L*-phenylalanin (**2c**)

Nach **ASV1** werden 5,10 g Boc-*L*-Phenylalanin (19,22 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DMF gelöst und mit 6,01 g Kaliumcarbonat (43,48 mmol, 2,3 Äq.) sowie 4,0 mL Propargylbromid-Lösung (42,23 mmol, 2,2 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 5,45 g (17,97 mmol, 93 %) **2c** als bernsteinfarbene viskose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,41 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 2,43 – 2,58 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,02 – 3,19 (m, 2H, NHCHCH_2), 4,57 – 4,66 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,62 – 4,82 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,95 (d, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7,7 \text{ Hz}$), 7,16 (d, 2H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$), 7,21 – 7,33 (m, 3H, CH aromatisch).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{Aceton-}d_6$): δ [ppm] = 1,35 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 3,01 (dd, 1H, NHCHCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,0 \text{ Hz}$), 3,07 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4 \text{ Hz}$), 3,16 (dd, 1H, NHCHCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$), 4,45 (td, 2H, NHCHCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 8,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4 \text{ Hz}$), 4,75 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 6,18 (d, 1H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7,7 \text{ Hz}$), 7,17 – 7,36 (m, 5H, CH aromatisch).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 38,2 (s, NHCHCH_2), 52,8 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 54,4 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 75,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 77,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 127,2 (s, CH aromatisch para), 128,7 (s, CH aromatisch ortho), 129,5 (s, CH aromatisch meta), 135,8 (s, C quart aromatisch), 155,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 171,3 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

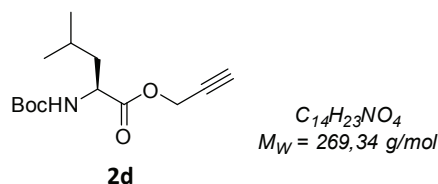
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{Aceton-}d_6$): δ [ppm] = 28,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 38,1 (s, NHCHCH_2), 52,9 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 56,0 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 76,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 127,5 (s, CH aromatisch para), 129,2 (s, CH aromatisch ortho), 130,2 (s, CH aromatisch meta), 138,0 (s, C quart aromatisch), 156,2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 172,1 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3369 (w, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3290 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3088 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3064 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3030 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2977 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2933 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2872 (w, $\nu_s(\text{CH}_2)$ & $\nu_s(\text{CH}_3)$), 2130 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1748 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1702 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1604 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1496 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1455 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1366 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1249 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1155 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 950 (w, $\rho(\text{CH}_3)$), 748 (w, $\gamma(\text{Ring-H})$), 699 (s, $\gamma(\text{Ring})$), 670 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 637 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

EA: C₁₇H₂₁NO₄

Ber.: C 67,31 %, H 6,98 %, N 4,62 %, O 21,10 %

Gef.: C 66,60 %, H 7,31 %, N 4,69 %, O 21,40 %

GC: $t_R = 14,33$ min.EI-MS: $m/z = 303$ [M]⁺.Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)-L-leucin (**2d**)

Nach **ASV1** werden 5,00 g Boc-L-Leucin Monohydrat (20,06 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DMF gelöst und mit 6,16 g Kaliumcarbonat (44,54 mmol, 2,2 Äq.) sowie 4,2 mL Propargylbromid-Lösung (44,34 mmol, 2,2 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 4,27 g (15,85 mmol, 79 %) **2d** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,93 (d, 6H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,4 Hz), 1,42 (s, 9H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,51 (dd, 1H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 8,9 Hz, ³J_{HH} = 5,6 Hz), 1,56 – 1,80 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 2,47 (s, 1H, CH₂C≡CH), 4,23 – 4,41 (m, 1H, NHCH(C=O)), 4,57 – 4,82 (m, 2H, CH₂C≡CH), 4,89 (d, 1H, NH, ³J_{HH} = 7,5 Hz).

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 0,94 (t, 6H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,2 Hz), 1,40 (s, 9H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,49 – 1,69 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,77 (dq, 1H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 13,1 Hz, ³J_{HH} = 6,5 Hz), 3,04 (t, 1H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz), 4,16 – 4,28 (m, 1H, NHCH(C=O)), 4,67 – 4,82 (m, 2H, CH₂C≡CH), 6,27 (d, 1H, NH, ³J_{HH} = 7,5 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 22,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 41,7 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 52,1 (s, NHCH(C=O)), 52,6 (s, OCH₂C≡CH), 75,3 (s, CH₂C≡CH), 77,3 (s, CH₂C≡CH), 80,1 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 155,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 172,9 (s, NHCH₂(C=O)).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 21,7 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 23,2 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 25,4 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 28,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 41,2 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 52,7 (s, NHCH(C=O)), 53,0 (s, OCH₂C≡CH), 76,5 (s, CH₂C≡CH), 78,7 (s, CH₂C≡CH), 79,3 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 156,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 173,2 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3366 (w, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3296 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2959 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2935 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2872 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2129 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1747 (m, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1701 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1505 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1453 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1367 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1250 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1154 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 991 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 670 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 629 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_4$

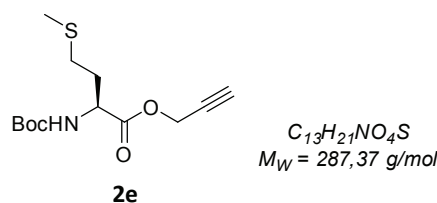
Ber.: C 62,43 %, H 8,61 %, N 5,20 %, O 23,76 %

Gef.: C 58,86 %, H 8,58 %, N 5,02 %, O 27,54 %

GC: $t_{\text{R}} = 9,35$ min.

EI-MS: $m/z = 196$ [$\text{M-OC}(\text{CH}_3)_3$] $^+$.

Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)-*L*-Methionin (**2e**)



Nach **ASV1** werden 5,00 g Boc-*L*-Methionin (20,06 mmol, 1,2 Äq.) in 50 mL DMF gelöst und mit 2,82 g Kaliumcarbonat (20,39 mmol, 1,2 Äq.) sowie 1,6 mL Propargylbromid-Lösung (16,89 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 4,64 g (16,15 mmol, 96 %) **2e** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C=O})$), 1,96 (dt, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 12,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 2,09 (s, 3H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,11 – 2,23 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,49 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2,51 – 2,61 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 4,34 – 4,50 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), 4,73 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 15,7$ Hz), 5,10 – 5,24 (m, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15,5 (d, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C=O})$), 30,0 (d, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 32,0 (d, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 52,8 (s, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), 52,9 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 75,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 77,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C=O})$), 155,7 (d, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C=O})$), 175,6 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3359 (w, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3292 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2976 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2919 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2872 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2130 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1746 (m, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1698 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1506 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1439 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, S- CH_3), 1366 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1249 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1155 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 1023 (m, $\rho(\text{CH}_3)$, S- CH_3), 669 (m,

$\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 637 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$

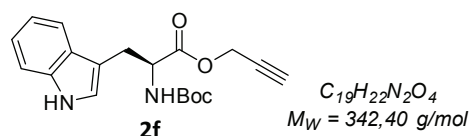
Ber.: C 54,33 %, H 7,37 %, N 4,87 %, O 22,27 %, S 11,16 %

Gef.: C 51,28 %, H 7,43 %, N 5,19 %, O 25,63 %, S 10,47 %

GC: $t_{\text{R}} = 12,10$ min.

EI-MS: $m/z = 287$ [M]⁺.

Prop-2-yn-1-yl(*tert*-butoxycarbonyl)-*L*-Tryptophan (**2f**)



Nach **ASV1** werden 5,01 g Boc-*L*-Tryptophan (16,46 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DMF gelöst und mit 5,12 g Kaliumcarbonat (37,05 mmol, 2,3 Äq.) sowie 3,4 mL Propargylbromid-Lösung (35,90 mmol, 2,2 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 5,18 g (15,12 mmol, 92 %) **2f** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,42 (s, 9H, (CH₃)₃CO(C=O)), 2,49 (t, 1H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,4 Hz), 3,32 (s, 2H, NHCHCH₂C), 4,58 – 4,76 (m, 3H, CH₂C≡CH und NHCH(C=O)), 5,08 (d, 1H, NHCH(C=O), ³*J*_{HH} = 7,8 Hz), 7,02 (s, 1H, CHCH₂C=CHNH), 7,15 (dt, 2H, CH aromatisch, ³*J*_{HH} = 27,2 Hz, ³*J*_{HH} = 7,9 Hz), 7,34 (d, 1H, CH aromatisch, ³*J*_{HH} = 8,1 Hz), 7,57 (d, 1H, CH aromatisch, ³*J*_{HH} = 7,8 Hz), 8,22 – 8,37 (br, 1H, CHCH₂C=CHNH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27,8 (s, NHCHCH₂C), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 52,8 (s, OCH₂C≡CH), 54,3 (s, NHCH(C=O)), 75,5 (s, CH₂C≡CH), 77,3 (s, CH₂C≡CH), 80,1 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 109,9 (s, CHCH₂C=CHNH), 111,3 (s, CH aromatisch), 118,8 (s, CH aromatisch), 119,7 (s, CH aromatisch), 122,3 (s, CH aromatisch), 123,1 (s, CHCH₂C=CHNH), 127,8 (s, CH₂C≡CH aromatisch), 136,3 (s, CHCNH aromatisch), 155,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 171,7 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3369 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3324 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3123 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3057 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2980 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2929 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2865 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2128 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1734 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1694 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1620 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1504 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1456 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1442 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1368 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1212 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1148 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Ester), 954 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 748 (s, $\gamma(\text{Ring})$), 662 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 618 (m, $\delta(\text{CC-H})$).

6 Experimenteller Teil

EA: C₁₉H₂₂N₂O₄

Ber.: C 66,65 %, H 6,48 %, N 8,18 %, O 18,69 %

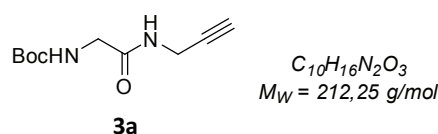
Gef.: C 65,95 %, H 6,82 %, N 8,21 %, O 19,02 %

GC: $t_R = 26,63$ min.

EI-MS: $m/z = 342$ [M]⁺.

6.2.2.2 C-terminale Aminosäure-Propargylamide (3)

Tert-butyl(2-oxo-2-(prop-2-yn-1-ylamino)ethyl)carbammat (3a)



Nach **ASV2** werden 4,00 g Boc-Glycin (22,83 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 4,35 g EDC*HCl (22,69 mmol, 1,0 Äq.), 1,5 mL Propargylamin (23,69 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,22 g DMAP (1,83 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 4,01 g (18,91 mmol, 83 %) **3a** als schwach gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,46 (s, 9H, (CH₃)₃CO(C=O)), 2,23 (t, 1H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 3,81 (d, 2H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,7 Hz), 4,01 – 4,12 (m, 2H, CH₂C≡CH), 5,06 – 5,24 (m, 1H, NHCH₂(C=O)), 6,18 – 6,69 (m, 1H, (C=O)NHCH₂C≡CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 29,2 (s, NHCH₂C≡CH), 44,5 (s, NHCH₂(C=O)), 71,9 (s, CH₂C≡CH), 79,3 (s, CH₂C≡CH), 80,7 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 156,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 169,3 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3310 (s, ν (≡C-H)), 3295 (s, ν (N-H)), 3056 (w, ν (N-H)), 2981 (m, ν_{as} (CH₃)), 2932 (w, ν_{as} (CH₂)), 2114 (w, ν (C≡C)), 1677 (s, ν (C=O), Amid-I), 1666 (s, ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1452 (w, δ_{as} (CH₃)), 1419 (w, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1289 (s, ν (C-N), Amid-III), 1232 (s, ν_{as} (C-O-CO), Boc), 1169 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 950 (m, ρ (CH₃)), 652 (s, δ (NH...OC), Amid-V & δ (CC-H)).

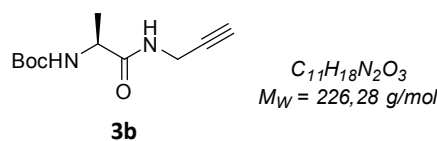
EA: C₁₀H₁₆N₂O₃

Ber.: C 56,59 %, H 7,60 %, N 13,20 %, O 22,61 %

Gef.: C 56,16 %, H 7,68 %, N 13,01 %, O 23,15 %

GC: $t_R = 9,60$ min

EI-MS: $m/z = 212$ [M]⁺.

Tert-butyl (S)-(1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)carbammat (3b)

Nach **ASV2** werden 4,03 g Boc-L-Alanin (21,29 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 4,16 g EDC*HCl (21,68 mmol, 1,0 Äq.), 1,4 mL Propargylamin (22,11 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,20 g DMAP (1,68 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 3,26 g (14,39 mmol, 68 %) **3b** als weißer Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,39 (d, 3H, NHCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$), 1,45 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 2,22 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 3,90 – 4,10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,15 (s, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,72 – 5,09 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 6,27 – 6,52 (m, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 18,3 (s, NHCHCH_3), 28,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 29,3 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 50,0 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 71,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,5 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 155,8 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 172,6 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3337$ (s, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3295 (s, $\nu(\text{N-H})$), 3044 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2981 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2972 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2928 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2874 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2108 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1671 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1639 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1531 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1453 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1366 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1299 (s, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1225 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1167 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 654 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 610 (s, $\delta(\text{CC-H})$).

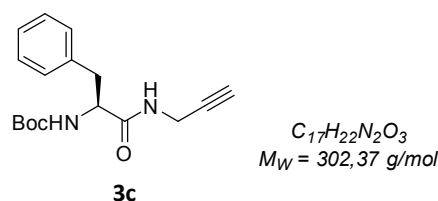
EA: $C_{11}H_{18}N_2O_3$

Ber.: C 58,39 %, H 8,02 %, N 12,38 %, O 21,21 %

Gef.: C 58,38 %, H 8,46 %, N 12,26 %, O 20,90 %

GC: $t_R = 9,30 \text{ min}$

EI-MS: $m/z = 226 [\text{M}]^+$.

Tert-butyl (S)-(1-oxo-3-phenyl-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)carbammat (3c)

Nach **ASV2** werden 3,99 g Boc-L-Phenylalanin (15,05 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 2,89 g EDC*HCl (15,06 mmol, 1,0 Äq.), 1,0 mL Propargylamin (15,80 mmol, 1,0 Äq.)

sowie 0,14 g DMAP (1,15 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 3,92 g (12,98 mmol, 86 %) **3c** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,40 (s, 9H, (CH₃)₃CO(C=O)), 2,19 (t, 1H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,6 Hz), 3,06 (d, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 6,8 Hz), 3,94 – 4,04 (m, 2H, CH₂C≡CH), 4,27 – 4,48 (m, 1H, NHCH(C=O)), 4,93 – 5,17 (m, 1H, NHCH(C=O)), 5,89 – 6,34 (m, 1H, (C=O)NHCH₂C≡CH), 7,20 (d, 2H, CH aromatisch, ³J_{HH} = 6,9 Hz), 7,23 – 7,32 (m, 3H, CH aromatisch).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 29,2 (s, NHCH₂C≡CH), 38,6 (s, NHCHCH₂), 55,9 (s, NHCH(C=O)), 71,8 (s, CH₂C≡CH), 79,2 (s, CH₂C≡CH), 80,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 127,2 (s, CH aromatisch para), 128,9 (s, CH aromatisch ortho), 129,5 (s, CH aromatisch meta), 136,6 (s, C quart aromatisch), 155,6 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 171,1 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3321 (s, ν(C-H)), 3276 (m, ν(N-H)), 3085 (w, ν(Ring-H)), 3065 (w, ν(Ring-H)), 3025 (w, ν(Ring-H)), 2967 (w, ν_{as}(CH₃)), 2924 (w, ν_{as}(CH₂)), 2866 (w, ν_s(CH₂) & ν_s(CH₃)), 2125 (w, ν(C≡C)), 1688 (s, ν(C=O), Amid-I), 1651 (s, ν(C=O), Amid-I), 1606 (w, ν(Ring)), 1522 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1445 (m, δ_{as}(CH₃)), 1389 (m, δ(CH₂)), 1366 (m, δ_s(CH₃)), 1249 (m, ν_{as}(C-O-CO), Boc), 1165 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 949 (w, ρ(CH₃)), 757 (m, γ(Ring-H)), 744 (m, γ(Ring-H)), 701 (s, γ(Ring)), 656 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

EA: C₁₇H₂₂N₂O₃

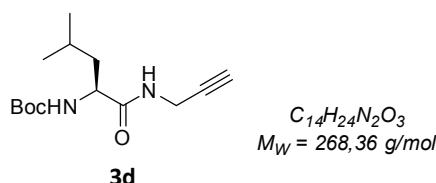
Ber.: C 67,53 %, H 7,33 %, N 9,26 %, O 15,87 %

Gef.: C 67,18 %, H 7,60 %, N 9,32 %, O 15,90 %

GC: t_R = 18,61 min

EI-MS: m/z = 302 [M]⁺.

Tert-butyl (S)-(4-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)pentan-2-yl)carbammat (**3d**)



Nach **ASV2** werden 4,03 g Boc-L-Leucin Monohydrat (16,15 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 4,16 g EDC·HCl (21,70 mmol, 1,3 Äq.), 1,4 mL Propargylamin (22,11 mmol, 1,4 Äq.) sowie 0,21 g DMAP (1,69 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 2,20 g (8,20 mmol, 51 %) **3d** als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0,94 (t, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz), 1,44 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 1,44 – 1,56 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,68 (dd, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz), 2,21 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 4,04 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz), 4,10 (s, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,70 – 4,97 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 6,30 – 6,62 (m, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,9 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 29,3 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 41,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 71,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 156,0 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 172,4 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3312 (s, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3275 (s, $\nu(\text{N-H})$), 3055 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2961 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2870 (w, $\nu_s(\text{CH}_2)$ & $\nu_s(\text{CH}_3)$), 2118 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1681 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1657 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1520 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1471 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1455 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1368 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1276 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1242 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$, Boc), 1165 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 953 (w, $\rho(\text{CH}_3)$), 659 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 626 (s, $\delta(\text{CC-H})$).

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$

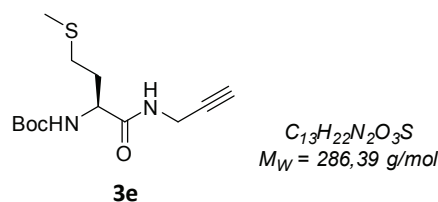
Ber.: C 62,66 %, H 9,01 %, N 10,44 %, O 17,89 %

Gef.: C 62,17 %, H 9,46 %, N 10,33 %, O 18,04 %

GC: $t_{\text{R}} = 10,69$ min

EI-MS: $m/z = 268$ [M] $^+$.

Tert-butyl (S)-(4-(methylthio)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)butan-2-yl)carbamate (**3e**)



Nach **ASV2** werden 4,00 g Boc-L-Methionin (16,03 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 3,09 g EDC \cdot HCl (16,10 mmol, 1,0 Äq.), 1,0 mL Propargylamin (15,80 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,15 g DMAP (1,22 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 4,41 g (15,38 mmol, 96 %) **3e** als weißer Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,43 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 1,85 – 1,98 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,10 (s, 3H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,21 (t, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 2,56 (h, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,96 – 4,11 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,22 – 4,37 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 5,22 – 5,38 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 6,66 – 6,84 (m, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15,4 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 28,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 29,2 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 30,3 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 31,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 53,4 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 71,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,4 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 155,8 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 171,5 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 3292 (m, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$), 3255 (m, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 2974 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2920 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2867 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1678 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1650 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1531 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1519 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1443 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, S- CH_3), 1391 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1366 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1232 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$, Boc), 1167 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$), 647 (w, $\rho(\text{CH}_3)$, S- CH_3), 679 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 627 (m, $\delta(\text{CC}-\text{H})$).

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

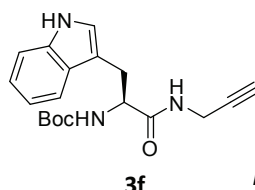
Ber.: C 54,52 %, H 7,74 %, N 9,78 %, O 16,76 %, S 11,19 %

Gef.: C 54,16 %, H 7,68 %, N 9,79 %, O 18,14 %, S 10,23 %

GC: $t_{\text{R}} = 15,21$ min

EI-MS: $m/z = 286$ [M] $^+$.

Tert-butyl (S)-(3-(1H-indol-3-yl)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)carbammat (3f)



$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$
 $M_{\text{W}} = 341,41$ g/mol

Nach **ASV2** werden 3,98 g Boc-L-Tryptophan (13,09 mmol, 1,0 Äq.) in 50 mL DCM gelöst und mit 2,55 g EDC*HCl (13,29 mmol, 1,0 Äq.), 0,9 mL Propargylamin (13,43 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,13 g DMAP (1,08 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 4,29 g (12,57 mmol, 96 %) **3f** als schwach gelber Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,42 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 2,14 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,05 – 3,32 (m, 2H, NHCHCH_2C), 3,82 – 3,96 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,45 (s, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 5,11 – 5,28 (m, 1H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 6,24 (t, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz), 7,01 (s, 1H, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$), 7,11 (t, 1H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz), 7,19 (t, 1H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 7,35 (d, 1H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 7,62 (d, 1H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz), 8,36 – 8,50 (s, 1H, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28,4 (s, NHCHCH_2C), 28,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 29,2 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 53,6 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 71,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 79,3 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\text{C}=\text{O})$), 110,5 (s, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$), 111,4 (s, CH aromatisch), 118,9 (s, CH aroma-

tisch), 119,9 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch), 122,4 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch), 123,4 (s, $\text{CHCH}_2\text{C}=\underline{\text{C}}\text{HNH}$), 127,5 (s, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{C}$ aromatisch), 136,4 (s, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{NH}$ aromatisch), 155,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}(\underline{\text{C}}=\text{O})$), 171,7 (s, $\text{NHCH}_2(\underline{\text{C}}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3390$ (w, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$), 3337 (s, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3296 (m, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3065 (w, $\nu(\text{Ring}-\text{H})$), 3016 (w, $\nu(\text{Ring}-\text{H})$), 2962 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2907 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2841 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2119 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1682 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1638 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1581 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1520 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1463 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1447 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1365 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1273 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1247 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$, Boc), 1165 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$), 944 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 753 (s, $\gamma(\text{Ring})$), 680 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 621 (m, $\delta(\text{CC}-\text{H})$).

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$

Ber.: C 66,84 %, H 6,79 %, N 12,31 %, O 14,06 %

Gef.: C 66,20 %, H 7,06 %, N 12,08 %, O 14,66 %

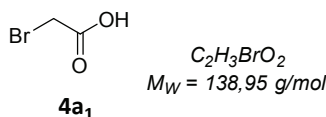
GC: $t_{\text{R}} = 27,29$ min

EI-MS: $m/z = 267$ $[\text{M}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3]^+$.

6.2.2.3 N-terminale Aminosäure-Propargylamine

6.2.2.3.1 α -Bromsäuren der Aminosäuren (4)

Bromessigsäure ($4a_1$)

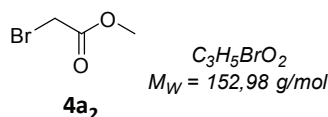


Nach **ASV3** werden 0,30 g Glycin (4,00 mmol, 1,0 Äq.) in einer wässrigen Schwefelsäure-Lösung (0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure in 6,0 mL Wasser; 12,98 mmol, 3,2 Äq.) gelöst und mit 1,44 g NaBr (13,99 mmol, 3,5 Äq.) sowie 0,34 g NaNO_2 (5,00 mmol, 1,3 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 0,16 g (1,15 mmol, 29 %) $4a_1$ als leicht gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,88 (s, 2H, BrCH_2), 9,98 (s, 1H, $(\text{C}=\text{O})\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25,6 (s, BrCH_2), 173,3 (s, $\underline{\text{C}}=\text{O}$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3444$ (br, $\nu(\text{OH})$), 2959 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2652 (w, $\nu(\text{OH})$), 2537 (w, $\nu(\text{OH})$), 1713 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1399 (m, $\nu(\text{CO})\delta(\text{OH})$), 1274 (s, $\nu(\text{CCBr})\omega(\text{CH}_2\text{Br})$), 892 (m, $\gamma(\text{O}-\text{H}\dots\text{O})$), 628 (s, $\nu(\text{C}-\text{Br})$).

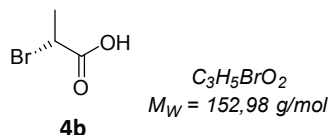
Methyl-2-bromacetat (4a₂)

Nach **ASV3** werden 0,50 g Glycinmethylester Hydrochlorid (3,98 mmol, 1,0 Äq.) in einer wässrigen Schwefelsäure-Lösung (0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure (12,98 mmol, 3,3 Äq.) in 6,0 mL Wasser) gelöst und mit 1,44 g NaBr (13,99 mmol, 3,5 Äq.) sowie 0,34 g NaNO₂ (5,00 mmol, 1,3 Äq.) versetzt. So konnten 0,27 g (1,76 mmol, 44 %) **4a₂** als farbloses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,75 (s, 3H, OCH₃), 3,81 (s, 2H, BrCH₂).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25,6 (s, BrCH₂), 53,2 (s, OCH₃), 167,8 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 2955 (m, ν_{as}(CH₃)), 2846 (w, ν_s(CH₃)), 1736 (s, ν(C=O)), 1437 (m, δ_{as}(CH₃)), 1406 (w, δ_s(CH₃)), 1280 (s, ν(CBr)ω(CH₂Br)), 1164 (m, ν_{as}(C-O-CO)), 1113 (m, ν_{as}(C-O-C)), 670 (m, δ(C-O-CO)), 549 (m, ν(C-Br)).

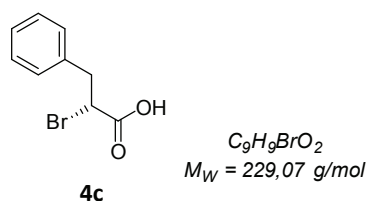
(R)-2-Brompropionsäure (4b)

Nach **ASV3** werden 0,36 g L-Alanin (4,00 mmol, 1,0 Äq.) in einer wässrigen Schwefelsäure-Lösung (0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure in 0,6 mL Wasser; 12,98 mmol, 3,2 Äq.) gelöst und mit 1,44 g NaBr (13,99 mmol, 3,5 Äq.) sowie 0,34 g NaNO₂ (5,00 mmol, 1,2 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 0,44 g (2,88 mmol, 72 %) **4b** erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,82 (d, 3H, BrCHCH₃, ³J_{HH} = 6,5 Hz), 4,09 – 4,68 (m, 1H, BrCH(C=O)), 8,81 (s, 1H, (C=O)OH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21,5 (s, BrCHCH₃), 39,6 (s, BrCH(C=O)), 176,0 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3419 (br, ν(OH)), 2980 (m, ν_{as}(CH₃)), 2930 (m, ν_{as}(CH₂)), 2628 (w, ν(OH)), 2528 (w, ν(OH)), 1721 (s, ν(C=O)), 1446 (m, ν(CO)δ(OH) & δ_{as}(CH₃)), 1379 (s, δ_s(CH₃)), 1230 (s, ν(CBr)ω(CH₂Br)), 1169 (m, ν_{as}(C-O-CO)), 983 (m, γ(O-H...O)), 636 (m, ν(C-Br)).

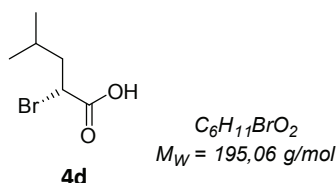
(R)-2-Brom-3-phenylpropionsäure (4c)

Nach **ASV3** werden 0,66 g *L*-Phenylalanin (4,00 mmol, 1,0 Äq.) in einer wässrigen Schwefelsäure-Lösung (0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure in 0,6 mL Wasser; 12,98 mmol, 3,2 Äq.) gelöst und mit 1,44 g NaBr (13,99 mmol, 3,5 Äq.) sowie 0,34 g NaNO₂ (5,00 mmol, 1,3 Äq.) versetzt. Nach der Aufreinigung können so 0,60 g (2,62 mmol, 66 %) **4c** als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,27 – 3,56 (m, 2H, BrCHCH₂), 4,50 (t, 1H, BrCH(C=O)), ³J_{HH} = 7,7 Hz), 7,27 – 7,42 (m, 5H, CH aromatisch).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 40,9 (s, BrCHCH₂), 45,2 (s, BrCH(C=O)), 127,7 (s, CH aromatisch para), 128,9 (s, CH aromatisch ortho), 129,4 (s, CH aromatisch meta), 136,6 (s, C quart aromatisch), 175,1 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3436 (br, ν(OH)), 3086 (m, ν(Ring-H)), 3062 (m, ν(Ring-H)), 3030 (m, ν(Ring-H)), 2957 (m, ν_{as}(CH₂)), 2928 (m, ν_{as}(CH₂)), 2899 (m, ν_s(CH₂)), 2661 (m, ν(OH)), 2573 (m, ν(OH)), 1713 (s, ν(C=O)), 1603 (m, ν(Ring)), 1495 (m, ν(Ring)), 1454 (m, δ(CH₂)), 1431 (m, ν(CO)δ(OH)), 1241 (m, ν(CBr)ω(CH₂Br)), 1180 (m, ν(C-C)), 1089 (m, δ(Ring-H)), 911 (m, γ(O-H...O)), 740 (m, γ(Ring-H)), 697 (s, γ(Ring)), 622 (w, ν(C-Br)).

(R)-2-Brom-4-methylpentansäure (4d)

Nach **ASV3** werden 0,52 g *L*-Leucin (3,99 mmol, 1,0 Äq.) in einer wässrigen Schwefelsäure-Lösung (0,7 mL konzentrierte Schwefelsäure in 6,0 mL Wasser; 12,98 mmol, 3,3 Äq.) gelöst und mit 1,44 g NaBr (13,99 mmol, 3,5 Äq.) sowie 0,34 g NaNO₂ (4,93 mmol, 1,2 Äq.) versetzt. So werden 0,39 g (2,00 mmol, 50 %) **4d** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,94 (dd, 6H, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6,5 Hz,

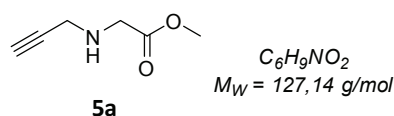
$^3J_{HH} = 18,2$ Hz), 1,80 (dp, 1H, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), $^3J_{HH} = 6,6$ Hz, $^3J_{HH} = 13,4$ Hz), 1,91 (t, 2H, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), $^3J_{HH} = 7,3$ Hz), 4,28 (t, 1H, BrCH(C=O)), $^3J_{HH} = 7,7$ Hz), 9,04 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21,6 (s, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), 22,4 (s, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), 26,4 (s, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), 43,3 (s, BrCHCH₂CH(CH₃)₂), 44,0 (s, BrCH(C=O)), 176,0 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3103 (br, ν (OH)), 2958 (s, ν_{as} (CH₃)), 2937 (m, ν_{as} (CH₂)), 2872 (m, ν_{s} (CH₃) & ν_{s} (CH₂)), 2675 (w, ν (OH)), 2566 (w, ν (OH)), 1713 (s, ν (C=O)), 1468 (m, δ_{as} (CH₃) & δ (CH₂)), 1420 (m, ν (CO) δ (OH)), 1388 (m, δ_{s} (CH₃)), 1370 (m, δ (CH)), 1257 (s, ν (CCBr) ω (CH₂Br)), 1170 (s, ν (C-C)), 1084 (m, γ (O-H...O)), 920 (m, ρ (CH₃)), 654 (m, ν (C-Br)).

6.2.2.3.2 Aminosäure-Propargylamine aus α -Bromsäuren (5)

Methyl-prop-2-yn-1-ylglycin (5a)



Eine Lösung aus 0,74 mL **4a**₂ (7,92 mmol, 1,0 Äq.), 2,1 mL Propargylamin (33,17 mmol, 4,2 Äq.) und 4,4 mL Triethylamin (31,60 mmol, 4,0 Äq.) in 20 mL Acetonitril wird für 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit einem DCM/Aceton-Gemisch (4 % Aceton) als Laufmittel aufgereinigt. So können 0,22 g (1,73 mmol, 22 %) **5a** als gelbes Öl erhalten werden.

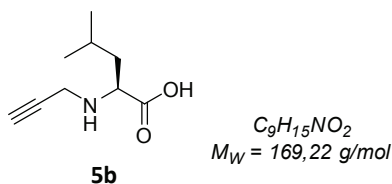
R_f (DCM/MeOH; 90:10) = 0,71.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,74 (s, 1H, NH), 2,20 (t, 1H, CH₂C≡CH), $^4J_{HH} = 2,4$ Hz), 3,45 (d, 2H, NHCH₂C≡CH), $^4J_{HH} = 2,3$ Hz), 3,48 (s, 2H, NHCH₂(C=O)), 3,70 (s, 3H, OCH₃).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 37,7 (s, NHCH₂C≡CH), 49,1 (s, NHCH₂(C=O)), 51,9 (s, OCH₃), 72,1 (s, NHCH₂C≡CH), 81,2 (s, NHCH₂C≡CH), 172,4 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3277 (m, ν (≡C-H) & ν (NH)), 2954 (m, ν_{as} (CH₃)), 2923 (m, ν_{as} (CH₂)), 2851 (m, ν_{s} (CH₃) & ν_{s} (CH₂)), 2116 (w, ν (C≡C)), 1740 (s, ν (C=O)), 1668 (m, δ (NH)), 1435 (m, δ_{as} (CH₃) & δ (CH₂)), 1379 (w, δ_{s} (CH₃)), 1201 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1174 (s, ν_{as} (C-O-C)), 1139 (m, ν (C-N)), 798 (w, γ (NH)), 669 (m, δ (CC-H)).

Prop-2-yn-1-yl-L-leucin (5b)



Eine Lösung aus 0,38 mL Propargylamin (6,00 mmol, 3,0 Äq.) in 10 mL Ethanol wird mit 0,39 g **4d** (2,00 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der hierbei erhaltene Feststoff mit Ethanol gewaschen. So können 0,19 g (1,12 mmol, 56 %) **5b** als farbloser Feststoff erhalten werden.

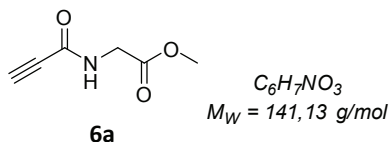
1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 0,84 (d, 6H, $NHCHCH_2CH(CH_3)_2$, $^3J_{HH} = 4,6 \text{ Hz}$), 1,45 – 1,71 (m, 3H, $NHCHCH_2CH(CH_3)_2$), 2,81 – 2,88 (m, 1H, $NHCH(C=O)$), 3,68 (t, 1H, $NHCH_2C\equiv CH$, $^4J_{HH} = 6,2 \text{ Hz}$), 3,79 (qd, 2H, $NHCH_2C\equiv CH$, $^4J_{HH} = 1,6 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 16,4 \text{ Hz}$).

^{13}C -{ 1H }-NMR (101 MHz, D_2O): δ [ppm] = 21,5 (s, $BrCHCH_2CH(CH_3)_2$), 21,9 (s, $BrCHCH_2CH(CH_3)_2$), 24,5 (s, $BrCHCH_2CH(CH_3)_2$), 35,6 (s, $NHCH_2C\equiv CH$), 39,2 (s, $BrCHCH_2CH(CH_3)_2$), 60,4 (s, $NHCH(C=O)$), 73,4 (s, $NHCH_2C\equiv CH$), 77,9 (s, $NHCH_2C\equiv CH$), 174,3 (s, $C=O$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3299 (m, $\nu(C-H)$ & $\nu(NH)$), 3033 (br, $\nu(OH)$), 2965 (m, $\nu_{as}(CH_3)$), 2950 (m, $\nu_{as}(CH_2)$), 2869 (m, $\nu_s(CH_3)$ & $\nu_s(CH_2)$), 2685 (w, $\nu(OH)$), 2595 (w, $\nu(OH)$), 1568 (s, $\nu(C=O)$), 1541 (m, $\delta(NH)$), 1456 (m, $\delta_{as}(CH_3)$ & $\delta(CH_2)$), 1434 (m, $\nu(CO)\delta(OH)$), 1366 (s, $\delta_s(CH_3)$), 1349 (m, $\delta(CH)$), 1128 (m, $\nu(C-N)$), 1040 (m, $\gamma(O-H...O)$), 777 (w, $\gamma(NH)$), 683 (s, $\delta(CC-H)$).

6.2.2.4 N-terminale Aminosäurealkinamide – Aminosäure N-Propiolyloyle (6)

Methyl-N-propiolylglycin (6a)



Eine Lösung aus 0,25 mL Propiolsäure (4,03 mmol, 1,0 Äq.) in Tetrahydrofuran wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 0,83 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 4,00 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 0,50 g Glycinmethylester Hydrochlorid (4,00 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Wasser gelöst und mit 0,34 g Natriumcarbonat (3,17 mmol, 0,8 Äq.) behandelt. Diese Lösung wird für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt

und anschließend mit Ethylacetat (2 * 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und tropfenweise zum Ansatz gegeben. Anschließend wird für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Nach vollständig abgelaufener Reaktion wird die so erhaltene Suspension im Gefrierschrank gekühlt und der entstandene Dicyclohexylharnstoff (DCU) abfiltriert. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf ca. 10 mL eingeeengt, erneut gekühlt und filtriert. Als Rohprodukt wird ein dunkles oranges Öl erhalten, welches mittels Säulenchromatographie mit einem Ethylacetat/Pentan-Gemisch (Gradient: 1 % – 30 % Ethylacetat) als Laufmittel aufgereinigt wird. So können 0,06 g (0,43 mmol, 11 %) **6a** als leicht gelbes Öl erhalten werden.

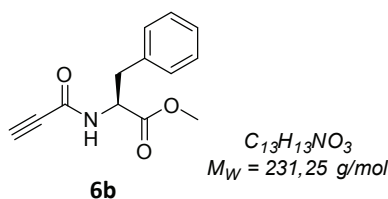
$R_f(\text{Ethylacetat/Pentan; } 50:50) = 0,64.$

$^1\text{H-NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta$ [ppm] = 2,86 (s, 1H, (C=O)C≡CH), 3,78 (s, 3H, OCH₃), 4,09 (d, 1H, NHCH₂(C=O)), $^3J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz), 6,41 – 6,60 (m, 1H, NH).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (101 MHz, CDCl}_3\text{): } \delta$ [ppm] = 41,5 (s, NHCH₂), 52,8 (s, OCH₃), 74,4 (s, (C=O)C≡CH), 76,8 (s, (C=O)C≡CH), 152,1 (s, NH(C=O)C≡CH), 169,5 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3255 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{NH})$), 3065 (w, $\nu(\text{NH})$), 2956 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ & $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2853 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2109 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1740 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1638 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1530 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1438 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ & $\delta(\text{CH}_2)$), 1408 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1368 (m, $\delta(\text{CH})$), 1279 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1209 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1182 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1102 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$), 979 (m, $\rho(\text{CH}_3)$), 753 (m, $\rho(\text{CH}_2)$), 681(s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 586 (s, $\delta(\text{CC-H})$), 557 (m, $\delta(\text{C-O-CO})$).

Methylpropioloylphenylalanin (**6b**)



Eine Lösung aus 0,25 mL Propiolsäure (4,03 mmol, 1,0 Äq.) in Tetrahydrofuran wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 0,83 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 4,00 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 0,86 g *L*-Phenylalaninmethylester Hydrochlorid (3,99 mmol, 1,0 Äq.) in 20 mL Wasser gelöst und mit 0,34 g Natriumcarbonat (3,17 mmol, 0,8 Äq.) behandelt. Diese Lösung wird für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt

und anschließend mit Ethylacetat (2 * 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und tropfenweise zum Ansatz gegeben. Anschließend wird für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Nach vollständig abgelaufener Reaktion wird die so erhaltene Suspension im Gefrierschrank gekühlt und der entstandene DCU abfiltriert. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf ca. 10 mL eingeeengt, erneut gekühlt und filtriert. Als Rohprodukt wird ein dunkles oranges Öl erhalten, welches mittels Säulenchromatographie mit einem Ethylacetat/Pentan-Gemisch (Gradient: 1 % – 30 % Ethylacetat) als Laufmittel aufgereinigt wird. So können 0,15 g (0,65 mmol, 16 %) **6b** als leicht gelbes Öl erhalten werden.

R_f (Ethylacetat/Pentan; 50:50) = 0,57.

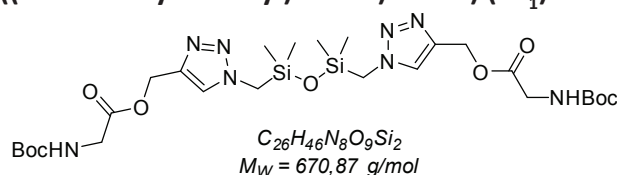
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,81 (s, 1H, (C=O)C \equiv CH), 3,06 – 3,22 (m, 2H, NHCHCH₂), 3,73 (s, 3H, OCH₃), 4,90 (dt, 1H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 6,47 (d, 1H, NH, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz), 7,07 – 7,34 (m, 5H, CH aromatisch)

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 37,6 (s, NHCHCH₂), 52,6 (s, OCH₃), 53,6 (s, NHCH(C=O)), 74,2 (s, (C=O)C \equiv CH), 76,8 (s, (C=O)C \equiv CH), 127,4 (s, CH aromatisch para), 128,8 (s, CH aromatisch ortho), 129,3 (s, CH aromatisch meta), 135,4 (s, C_{quart} aromatisch), 151,6 (s, NH(C=O)C \equiv CH), 171,1 (s, NHCH(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3269 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{NH})$), 3086 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3063 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3030 (m, $\nu(\text{Ring-H})$), 2953 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2850 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2109 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1736 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1637 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1605 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1529 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1496 (s, $\nu(\text{Ring})$), 1454 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ & $\delta(\text{CH}_2)$), 1436 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1359 (m, $\delta(\text{CH})$), 1263 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1214 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1177 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1115 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$), 935 (w, $\rho(\text{CH}_3)$), 745 (s, $\gamma(\text{Ring-H})$), 698 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 598 (w, $\delta(\text{CC-H})$), 563 (w, $\delta(\text{C-O-CO})$).

6.2.3 Siloxanhaltige Click-Produkte der Aminosäure-Propargyl-Derivate (7)

(((1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen)bis(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)acetat) (**7a₁**)

**7a₁**

Nach **ASV4** werden 0,90 g **2a** (4,20 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,10 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,63 g (0,94 mmol, 45 %) **7a₁** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10 \%) = 0,86.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,18 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,42 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,82 (s, 4H, SiCH₂N), 3,89 (d, 4H, NHCH₂(C=O), $^3J_{HH} = 5,7 \text{ Hz}$), 5,10 – 5,20 (m, 2H, NH), 5,25 (s, 4H, (C=O)OCH₂C), 7,53 (s, 2H, OCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 42,4 (s, NHCH₂(C=O)), 42,5 (s, SiCH₂N), 58,5 (s, (C=O)OCH₂C), 80,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 125,1 (s, OCH₂C=CHN), 142,3 (s, OCH₂C=CHN), 155,9 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 170,5 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,94 (s, 2Si).

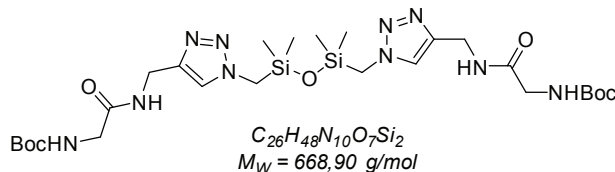
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3366 (m, ν (N-H)), 3136 (w, ν (C=CH)), 2976 (m, ν_{as} (CH₃)), 1752 (m, ν (C=O), Ester), 1703 (s, ν (C=O), Amid-I), 1513 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1455 (w, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1254 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1156 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1049 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 966 (m, ν (N-N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)).

EA: C₂₆H₄₆N₈O₉Si₂

Ber.: C 46,55 %, H 6,91 %, N 16,70 %, O 21,46 %, Si 8,37 %

Gef.: C 46,21 %, H 7,43 %, N 16,17 %

Di-tert-butyl((((((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen)bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen))bis(azandiyl))bis(2-oxoethan-2,1-diyl))dicarbamat (7a₂)

7a₂

Nach **ASV4** werden 0,88 g **3a** (4,15 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,07 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,4 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 1,04 g (1,55 mmol, 75 %) **7a₂** als leicht grüne viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,42.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,16 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,40 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,78 (s, 4H, SiCH₂N), 3,81 (d, 4H, NHCH₂(C=O), $^3J_{HH} = 5,2$ Hz), 4,50 (d, 4H, NHCH₂C=CHN, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz), 5,54 – 5,70 (m, 2H, NHCH₂(C=O)), 7,50 (s, 2H, OCH₂C=CHN), 7,67 – 7,81 (m, 2H, (C=O)NHCH₂C=CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,4 (s, Si(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 42,4 (s, NHCH₂(C=O)), 44,1 (s, SiCH₂N), 60,5 (s, NHCH₂C=CHN), 80,1 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 123,7 (s, NHCH₂C=CHN), 144,6 (s, NHCH₂C=CHN), 156,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 169,9 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,95 (s, 2Si).

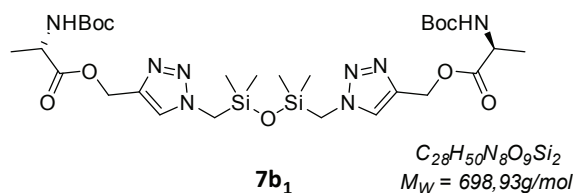
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3295 (m, ν (N-H)), 2977 (m, ν_{as} (CH₃)), 2931 (w, ν_{as} (CH₂)), 1701 (m, ν (C=O), Amid-I), 1655 (s, ν (C=O), Amid-I), 1523 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1453 (w, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1253 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1162 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 945 (m, ν (N-N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)), 639 (w, δ (NH...OC), Amid-V).

EA: C₂₆H₄₈N₁₀O₇Si₂

Ber.: C 46,69 %, H 7,23 %, N 20,94 %, O 16,74 %, Si 8,40 %

Gef.: C 45,54 %, H 7,82 %, N 19,58 %

(1-((3-((4-(((*Tert*-butoxycarbonyl)-*D*-alanyl)oxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl)methyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl(*tert*-butoxycarbonyl)-*L*-alaninat (7b₁**)**



Nach **ASV4** werden 0,95 g **2b** (4,17 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,07 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 1,07 g (1,52 mmol, 73 %) **7b₁** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,83$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,17 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,33 (d, 6H, NHCHCH₃, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 1,40 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,83 (s, 4H, SiCH₂N), 4,12 – 4,38 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,94 – 5,17 (m, 2H, NH), 5,25 (s, 4H, (C=O)OCH₂C), 7,53 (s, 2H, OCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 18,5 (s, NHCHCH₃), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 42,4 (s, SiCH₂N), 49,4 (s, NHCH(C=O)), 58,6 (s, (C=O)OCH₂C), 80,0 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 124,9 (s, OCH₂C=CHN), 142,4 (s, OCH₂C=CHN), 155,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 173,4 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,90 (s, 2Si).

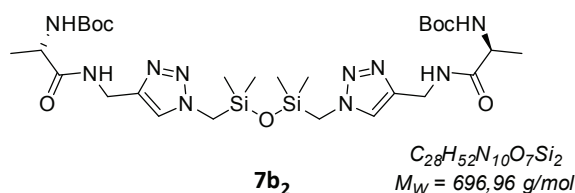
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3349 (m, ν (N-H)), 3139 (w, ν (C=CH)), 2976 (m, ν_{as} (CH₃)), 1742 (m, ν (C=O), Ester), 1698 (s, ν (C=O), Amid-I), 1514 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1455 (m, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1254 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1159 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 957 (m, ν (N-N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)).

EA: C₂₈H₅₀N₈O₉Si₂

Ber.: C 48,12 %, H 7,21 %, N 16,03 %, O 20,60 %, Si 8,04 %

Gef.: C 48,21 %, H 7,87 %, N 14,85 %

Tert-butyl((S)-1-(((1-((3-((4-(((R)-2-((tert-butoxycarbonyl)amino)propanamido)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxaneyl)methyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amino)-1-oxopropan-2-yl)carbammat (7b₂**)**



Nach **ASV4** werden 0,95 g **3b** (4,21 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,08 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,4 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 1,31 g (1,88 mmol, 90 %) **7b₂** als leicht grüne viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,49$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,16 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,31 (d, 6H, NHCHCH₃, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 1,39 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,79 (s, 4H, SiCH₂N), 4,18 – 4,33 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,50 (s, 4H, NHCH₂C=CHN), 5,39 – 5,59 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,52 (s, 2H, OCH₂C=CHN), 7,71 – 7,89 (m, 2H, (C=O)NHCH₂C=CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,4 (s, Si(CH₃)₂), 19,3 (s, NHCHCH₃), 28,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 35,1 (s, NHCH₂C=CHN), 42,4 (s, SiCH₂N), 50,1 (s, NHCH(C=O)), 79,9 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 123,7 (s, NHCH₂C=CHN), 144,8 (s, NHCH₂C=CHN), 155,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 173,2 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,91 (s, 2Si).

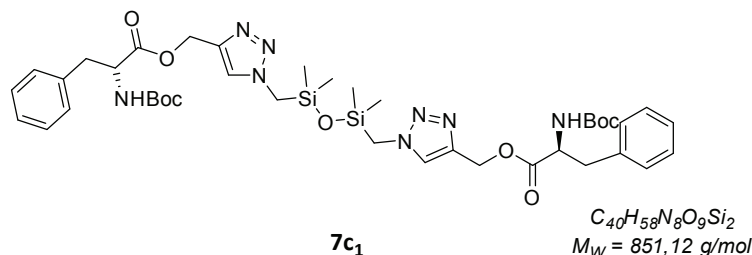
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3293 (m, ν (N-H)), 3138 (w, ν (C=H)), 3079 (w, ν (C=CH)), 2977 (m, ν_{as} (CH₃)), 2933 (w, ν_{as} (CH₂)), 1702 (m, ν (C=O), Amid-I), 1656 (s, ν (C=O), Amid-I), 1519 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1453 (m, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1251 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1163 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 989 (w, ν (N-N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)), 669 (w, δ (NH...OC), Amid-V).

EA: C₂₈H₅₂N₁₀O₇Si₂

Ber.: C 48,25 %, H 7,52 %, N 20,10 %, O 16,07 %, Si 8,06 %

Gef.: C 46,99 %, H 7,99 %, N 18,84 %

((1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(methylen)(2S,2'S)-bis(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-3-phenylpropanoat) (7c₁)



Nach **ASV4** werden 1,00 g **2c** (3,28 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,40 g **1a** (1,64 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,04 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,14 mmol, 0,09 Äq.) sowie 0,25 g Natriumascorbat (1,26 mmol, 0,8 Äq.) in jeweils ca. 1,0 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,19 g (0,23 mmol, 14 %) **7c₁** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10 \%) = 0,60$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,12 – 0,27 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,38 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 2,95 – 3,12 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,79 – 3,91 (m, 4H, SiCH₂N), 4,51 – 4,60 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,02 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,7 Hz), 5,23 (s, 4H, (C=O)OCH₂C), 7,06 (d, 4H, CH aromatisch, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 7,17 – 7,26 (m, 6H, CH aromatisch), 7,43 (s, 2H, OCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = –0,3 (s, Si(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 38,2 (s, NHCHCH₂), 42,4 (s, SiCH₂N), 54,5 (s, NHCH(C=O)), 58,6 (s, (C=O)OCH₂C), 80,1 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 125,1 (s, OCH₂C=CHN), 127,1 (s, CH aromatisch para), 128,6 (s, CH aromatisch meta), 129,5 (s, CH aromatisch ortho), 136,0 (s, C quart aromatisch), 142,1 (s, OCH₂C=CHN), 155,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 171,9 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,89 (s, 2Si).

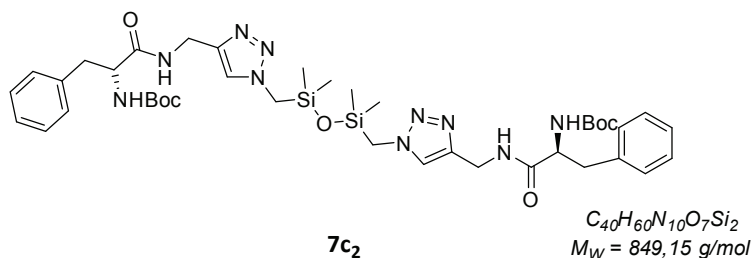
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3350 (m, ν (N–H)), 3138 (w, ν (C=CH)), 2971 (m, ν_{as} (CH₃)), 1742 (m, ν (C=O), Ester), 1705 (s, ν (C=O), Amid-I), 1496 (s, δ (NH) ν (C–N), Amid-II und ν (ring)), 1455 (m, δ (CH₂)), 1365 (m, δ_s (CH₃)), 1254 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1159 (s, ν_{as} (C–O–CO)), 1048 (s, ν_{as} (Si–O–Si)), 966 (w, ν (N=N=N Ring)), 839 (s, ν (Si–C)), 807 (s, ν (Si–C)), 751 (m, γ (ring–H)), 700 (s, γ (ring)).

EA: C₄₀H₅₈N₈O₉Si₂

Ber.: C 56,45 %, H 6,87 %, N 13,17 %, O 16,92 %, Si 6,60 %

Gef.: C 55,82 %, H 7,028 %, N 12,88 %

Di-tert-butyl((2*S*,2'*S*)-((((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen))bis(azandiyl))bis(1-oxo-3-phenylpropan-1,2-diyl))di-carbamat (7c₂**)**



Nach **ASV4** werden 0,79 g **3c** (2,62 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,32 g **1a** (1,31 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,03 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,10 mmol, 0,08 Äq.) sowie 0,20 g Natriumascorbat (1,01 mmol, 0,68 Äq.) in jeweils ca. 1,0 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,58 g (0,68 mmol, 52 %) **7c₂** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,59$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,05 – 0,20 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,28 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 2,81 – 3,11 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,72 (s, 4H, SiCH₂N), 4,27 – 4,52 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH₂C=CHN), 5,55 (d, 2H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 7,2 Hz), 6,98 – 7,20 (m, 10H, CH aromatisch), 7,33 (s, 2H, OCH₂C=CHN), 7,70 – 7,86 (m, 2H, (C=O)NHCH₂C=CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = –0,5 (d, Si(CH₃)₂), 28,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 34,8 (s, NHCHCH₂), 38,9 (s, NHCH₂C=CHN), 42,1 (s, SiCH₂N), 55,5 (s, NHCH(C=O)), 79,6 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 123,5 (s, NHCH₂C=CHN), 126,5 (s, CH aromatisch para), 128,2 (s, CH aromatisch ortho), 129,3 (s, CH aromatisch meta), 136,8 (s, NHCH₂C=CHN), 144,5 (s, C quart aromatisch), 155,3 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 171,7 (s, NHCH₂(C=O)).

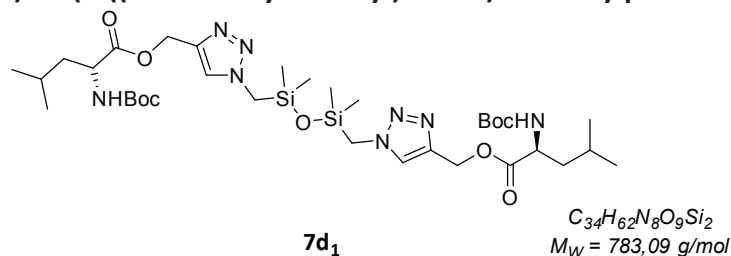
IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3356 (m, ν(N–H)), 3217 (w, ν(C=H)), 3140 (w, ν(C=H)), 2975 (m, ν_{as}(CH₃)), 2933 (w, ν_{as}(CH₂)), 1704 (s, ν(C=O), Amid-I), 1665 (s, ν(C=O), Amid-I), 1605 (w, ν(ring)), 1506 (s, δ(NH)ν(C–N), Amid-II und ν(ring)), 1454 (m, δ(CH₂)), 1364 (m, δ_s(CH₃)), 1258 (s, ν_{as}(C–O–CO)), 1247 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1164 (s, ν_{as}(C–O–CO)), 1084 (s, ν_{as}(Si–O–Si)), 925 (w, ν(N–N=N Ring)), 846 (s, ν(Si–C)), 811 (s, ν(Si–C)), 752 (m, ν(ring–H)), 700 (s, γ(ring)), 623 (w, δ(ring)).

EA: C₄₀H₆₀N₁₀O₇Si₂

Ber.: C 56,58 %, H 7,12 %, N 16,50 %, O 13,19 %, Si 6,61 %

Gef.: C 56,45 %, H 7,60 %, N 15,09 %

((1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(methylen)(2S,2'S)-bis(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-4-methylpentanoat) (7d₁)



Nach **ASV4** werden 1,11 g **2d** (4,12 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,50 g **1a** (2,05 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,78 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,21 g (0,27 mmol, 13 %) **7d₁** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10 \%) = 0,48.$

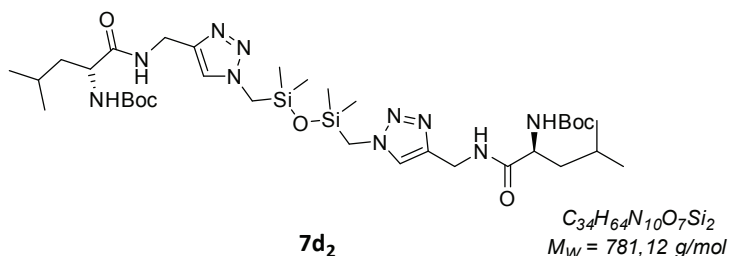
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,20 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 0,89 (dd, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,3 Hz, ²J_{HH} = 3,3 Hz), 1,40 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,44 – 1,49 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,49 – 1,73 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 3,84 (s, 4H, SiCH₂N), 4,22 – 4,33 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,83 – 5,03 (m, 2H, NH), 5,24 (s, 4H, (C=O)OCH₂C), 7,53 (s, 2H, OCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 22,9 (s, s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,8 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 41,6 (s, SiCH₂N), 42,4 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 52,3 (s, NHCH(C=O)), 58,5 (s, (C=O)OCH₂C), 80,0 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 125,0 (s, OCH₂C=CHN), 142,5 (s, OCH₂C=CHN), 155,6 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 173,5 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,93 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3349 (m, ν (N-H)), 3140 (w, ν (C-H)), 2958 (m, ν_{as} (CH₃)), 2933 (w, ν_{as} (CH₂)), 2871 (w, ν_{as} (CH)), 1740 (m, ν (C=O), Ester), 1704 (s, ν (C=O), Amid-I), 1513 (m, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1455 (w, δ (CH₂)), 1366 (m, δ_s (CH₃)), 1255 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1157 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1046 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 966 (m, ν (N-N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)).

Di-tert-butyl((2*S*,2'*S*)-((((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen))bis(azandiyl))bis(4-methyl-1-oxopentan-1,2-diyl))di-carbamat (7d₂**)**



Nach **ASV4** werden 1,12 g **3d** (4,17 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,08 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,4 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 1,12 g (1,44 mmol, 69 %) **7d₂** als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10 \%) = 0,67$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,17 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 0,88 (d, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,4 Hz), 1,40 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,43 – 1,52 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,52 – 1,75 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 3,78 (s, 4H, SiCH₂N), 4,18 (s, 2H, NHCH(C=O)), 4,49 (s, 4H, NHCH₂C=CHN), 5,31 (s, 2H, NHCH₂(C=O)), 7,47 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,68 (s, 2H, (C=O)NHCH₂C=CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 23,2 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,8 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 35,1 (s, NHCH₂C=CHN), 42,0 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 42,4 (s, SiCH₂N), 53,2 (s, NHCH(C=O)), 79,9 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 123,6 (s, NHCH₂C=CHN), 144,8 (s, NHCH₂C=CHN), 155,8 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 173,3 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24,61 (s, 2Si).

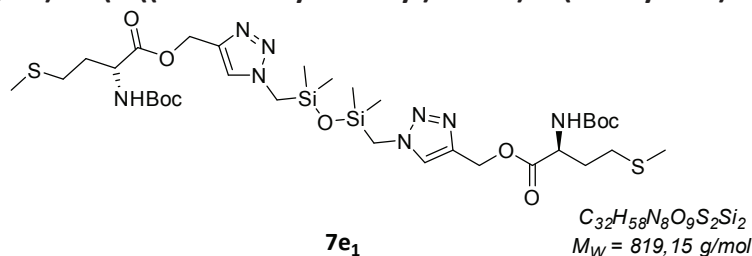
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3296 (m, ν (N-H)), 3138 (w, ν (C=H)), 3078 (w, ν (C=H)), 2957 (m, ν_{as} (CH₃)), 2932 (w, ν_{as} (CH₂)), 2871 (w, ν_{s} (CH₂)), 1699 (s, ν (C=O), Amid-I), 1652 (s, ν (C=O), Amid-I), 1520 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1455 (w, δ (CH₂)), 1365 (m, δ_{s} (CH₃)), 1253 (s, δ_{s} (CH₃), Siloxan), 1165 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1045 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 953 (w, ν (N=N=N Ring)), 841 (s, ν (Si-C)), 806 (s, ν (Si-C)), 655 (w, δ (NH...OC), Amid-V).

EA: C₃₄H₆₄N₁₀O₇Si₂

Ber.: C 52,28 %, H 8,26 %, N 17,93 %, O 14,34 %, Si 7,19 %

Gef.: C 52,14 %, H 8,62 %, N 17,60 %

((1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(methylen) (2S,2'S)-bis(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-4-(methylthio)butanoat) (7e₁)



Nach **ASV4** werden 1,20 g **2e** (4,18 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,50 g **1a** (2,05 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,87 g (1,06 mmol, 52 %) **7e₁** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,52$.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,36 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,83 (q, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 1,98 (s, 6H, CHCH₂CH₂SCH₃), 2,39 – 2,48 (m, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃), 3,97 (s, 4H, SiCH₂N), 4,08 (q, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 7,3 Hz), 5,05 – 5,22 (m, 4H, (C=O)OCH₂C), 7,31 (s, 2H, OCH₂C=CHN).

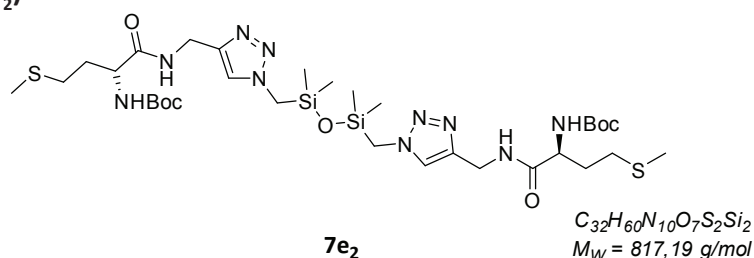
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 14,4 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 28,1 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 29,5 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 30,2 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 41,4 (s, SiCH₂N), 52,5 (s, NHCH(C=O)), 57,6 (s, (C=O)OCH₂C), 78,3 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 125,3 (s, NHCH₂C=CHN), 141,5 (s, NHCH₂C=CHN), 155,5 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 172,1 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4,23 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3350 (w, ν (N-H)), 3138 (w, ν (C=CH)), 2973 (m, ν_{as} (CH₃)), 2918 (w, ν_{as} (CH₂)), 2873 (w, ν_{as} (CH)), 1740 (m, ν (C=O), Ester), 1705 (s, ν (C=O), Amid-I), 1514 (m, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1444 (w, δ_{as} (CH₃-S)), 1365 (s, δ_s (CH₃)), 1254 (s, δ_s (CH₃), Siloxan), 1159 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 962 (m, ν (N=N=N Ring)), 840 (s, ν (Si-C)), 805 (s, ν (Si-C)).

EA: C₃₂H₅₈N₈O₉S₂Si₂ Ber.: C 46,92 %, H 7,14 %, N 13,68 %, O 17,58 %, S 7,83 %, Si 6,86 %
Gef.: C 46,50 %, H 7,15 %, N 13,12 %

Di-tert-butyl((2S,2'S)-((((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1H-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen))bis(azandiyl))bis(4-(methylthio)-1-oxobutan-1,2-diyl))dicarbamat (7e₂)



Nach **ASV4** werden 1,20 g **3e** (4,20 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,51 g **1a** (2,07 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,76 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,38 g (0,47 mmol, 23 %) **7e₂** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

$R_f(\text{DCM/MeOH}; 10 \%) = 0,43$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,10 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,32 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 1,75 – 2,05 (m, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃), 1,96 (s, 6H, CHCH₂CH₂SCH₃), 2,40 (t, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃, ³J_{HH} = 6,6 Hz), 3,74 (s, 4H, SiCH₂N), 4,16 – 4,33 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,43 (s, 4H, NHCH₂C=CHN), 5,60 – 5,83 (m, 2H, NHCH₂(C=O)), 7,45 (s, 2H, OCH₂C=CHN), 7,82 – 8,05 (m, 2H, (C=O)NHCH₂C=CH).

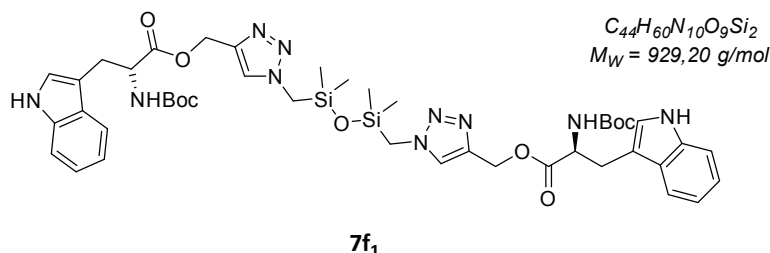
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,5 (s, Si(CH₃)₂), 15,3 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 28,3 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 30,0 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 32,6 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 34,9 (s, NHCH₂C=CHN), 42,2 (s, SiCH₂N), 53,6 (s, NHCH(C=O)), 79,7 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 123,5 (s, NHCH₂C=CHN), 144,5 (s, NHCH₂C=CHN), 155,6 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 172,0 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,89 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3292 (m, ν(N-H)), 2971 (m, ν_{as}(CH₃)), 2918 (m, ν_{as}(CH)), 1699 (m, ν(C=O), Amid-I), 1652 (s, ν(C=O), Amid-I), 1520 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1434 (w, δ_{as}(CH₃-S)), 1365 (s, δ_s(CH₃)), 1252 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1164 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1046 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 966 (w, ν(N-N=N Ring)), 841 (s, ν(Si-C)), 805 (s, ν(Si-C)), 668 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

EA: C₃₂H₆₀N₁₀O₇S₂Si₂ Ber.: C 47,03 %, H 7,40 %, N 17,14 %, O 13,70 %, S 7,85 %, Si 6,87 %
Gef.: C 46,79 %, H 7,56 %, N 16,61 %

(((1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen)(2*S*,2'*S*)-bis(2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-3-(1*H*-indol-3-yl)propanoat) (7f₁)



Nach **ASV4** werden 1,40 g **2f** (4,10 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,50 g **1a** (2,05 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,08 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,15 g Natriumascorbat (0,78 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,5 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 0,71 g (0,76 mmol, 37 %) **7f₁** als gelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,13 – 0,18 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,42 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,25 (d, 4H, NHCH₂C), 3,66 – 3,79 (m, 4H, SiCH₂N), 4,65 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 6,4 Hz), 5,05 – 5,28 (m, 6H, (C=O)OCH₂C & NHCH(C=O)), 7,01 – 7,11 (m, 4H, NHCH₂C=CHN Triazol & CHCH₂C=CHNH Trp), 7,11 – 7,22 (m, 4H, CH aromatisch Trp), 7,34 (d, 2H, CH aromatisch Trp, ³J_{HH} = 8,0 Hz), 7,53 (d, 2H, CH aromatisch Trp, ³J_{HH} = 7,5 Hz), 8,73 (s, 2H, CHCH₂C=CHNH Trp).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 42,2 (s, SiCH₂N), 54,5 (s, NHCH(C=O)), 58,6 (s, (C=O)OCH₂C), 80,0 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 109,8 (s, CHCH₂C=CHNH Trp), 111,4 (s, CH aromatisch Trp), 118,8 (s, CH aromatisch Trp), 119,6 (s, CH aromatisch Trp), 122,1 (s, CH aromatisch Trp), 123,2 (s, CHCH₂C=CHNH Trp), 125,0 (s, NHCH₂C=CHN Triazol), 127,8 (s, CH₂ aromatisch Trp), 136,3 (s, CH₂NH aromatisch Trp), 142,3 (s, NHCH₂C=CHN), 155,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 172,3 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,64 (s, 2Si).

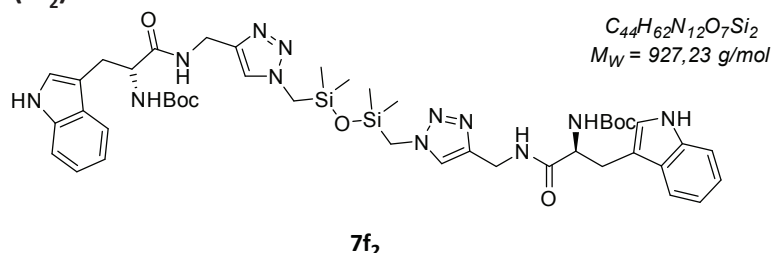
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3339 (m, ν(N-H)), 3140 (w, ν(C-H)), 3053 (w, ν(Ring-H)), 2974 (m, ν_{as}(CH₃)), 2920 (w, ν_{as}(CH₂)), 2876 (w, ν_{as}(CH)), 1741 (s, ν(C=O), Ester), 1701 (s, ν(C=O), Amid-I), 1500 (m, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1456 (w, δ(CH₂)), 1365 (m, δ_s(CH₃) & ν(Ring)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1159 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1049 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 966 (m, ν(N-N=N Ring)), 840 (s, ν(Si-C)), 807 (s, ν(Si-C)), 741 (s, ν(Ring)).

EA: C₄₄H₆₀N₁₀O₉Si₂

Ber.: C 56,88 %, H 6,51 %, N 15,07 %, O 15,50 %, Si 6,05 %

Gef.: C 55,54 %, H 6,82 %, N 13,82 %

Di-tert-butyl((2*S*,2'*S*)-((((1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-1,3-diyl)bis(methylen))bis(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl))bis(methylen))bis(azandiyl))bis(3-(1*H*-indol-3-yl)-1-oxopropan-1,2-diyl)dicarbamat (7f₂**)**



Nach **ASV4** werden 1,19 g **3f** (3,48 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,42 g **1a** (1,71 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL Wasser/*tert*-Butanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Lösungen aus 0,02 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,07 mmol, 0,04 Äq.) sowie 0,13 g Natriumascorbat (0,66 mmol, 0,4 Äq.) in jeweils ca. 0,4 mL Wasser versetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung werden 1,44 g (1,56 mmol, 91 %) **7f₂** als leicht gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,15 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,38 (s, 18H, (CH₃)₃CO(C=O)), 3,08 – 3,28 (m, 4H, NHCHCH₂C), 3,71 (s, 4H, SiCH₂N), 4,36 (s, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,41 – 4,50 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,35 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 6,9 Hz), 6,85 (s, 2H, CHCH₂C=CHNH Trp), 7,06 (t, 2H, NHCH₂C=CHN Triazol, ³J_{HH} = 7,2 Hz), 7,10 – 7,19 (m, 6H, CH aromatisch Trp & (C=O)NHCH₂C=CH), 7,31 (d, 2H, CH aromatisch Trp, ³J_{HH} = 8,1 Hz), 7,57 (d, 2H, CH aromatisch Trp, ³J_{HH} = 7,8 Hz), 8,85 (s, 2H, CHCH₂C=CHNH Trp).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -0,3 (s, Si(CH₃)₂), 28,4 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 29,0 (s, NHCHCH₂C), 35,2 (s, NHCH₂C=CHN), 42,3 (s, SiCH₂N), 55,3 (s, NHCH(C=O)), 80,2 (s, (CH₃)₃CO(C=O)), 110,5 (s, CHCH₂C=CHNH Trp), 111,4 (s, CH aromatisch Trp), 119,0 (s, CH aromatisch Trp), 119,6 (s, CH aromatisch Trp), 122,1 (s, CH aromatisch Trp), 123,3 (s, CHCH₂C=CHNH Trp), 123,7 (s, NHCH₂C=CHN Triazol), 127,8 (s, CHC aromatisch Trp), 136,3 (s, CHCNH aromatisch Trp), 172,1 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6,12 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3295 (m, ν(N-H)), 3057 (w, ν(Ring-H)), 2977 (m, ν_{as}(CH₃)), 2932 (w, ν_{as}(CH₂)), 1694 (s, ν(C=O), Amid-I), 1660 (s, ν(C=O), Amid-I), 1651 (s, ν(C=O), Amid-I), 1505 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1456 (w, δ(CH₂)), 1435 (w, ν(Ring)), 1365 (m, δ_s(CH₃) & ν(Ring)), 1253 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1163 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 964 (w, ν(N-N=N Ring)), 838 (s, ν(Si-C)), 805 (s, ν(Si-C)), 741 (s, γ(Ring)), 686 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

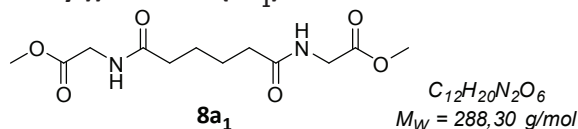
EA: C₄₄H₆₂N₁₂O₇Si₂

Ber.: C 57,00 %, H 6,74 %, N 18,13 %, O 12,08 %, Si 6,06 %

Gef.: C 55,85 %, H 7,10 %, N 17,03 %

6.2.4 Dicarbonsäurebisamide verschiedener Aminosäuren und -Derivate

6.2.4.1 Einfache Dicarbonsäurebis(aminosäure)amide (8)

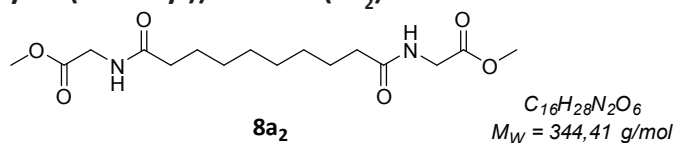
Dimethyl-2,2'-(adipoylbis(azandiyl))diacetat (**8a₁**)

Nach **ASV5** werden 1,26 g Glycinmethylester Hydrochlorid (10,04 mmol, 2,0 Äq.) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 4,3 mL DIPEA (24,89 mmol, 5,0 Äq.) und einer Lösung aus 0,72 mL Adipinsäuredichlorid (4,95 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL THF versetzt. Nach der Aufreinigung können 1,16 g (4,02 mmol, 81 %) **8a₁** als farblose Nadeln erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,56 – 1,64 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,16 – 2,24 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 3,63 (s, 6H, (C=O)O(CH₃)), 3,90 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 6,0 Hz), 7,34 (s, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 25,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 36,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 41,4 (s, NHCH₂(C=O)), 52,0 (s, OCH₃), 171,3 (s, NHCH₂(C=O)), 173,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3283 (m, ν(N-H)), 3081 (w, ν(N-H)), 2958 (w, ν_{as}(CH₃)), 2939 (m, ν_{as}(CH₂)), 2863 (w, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1747 (s, ν(C=O), Ester), 1637 (s, ν(C=O), Amid-I), 1548 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1463 (m, δ(CH₂)), 1436 (m, δ_{as}(CH₃)), 1416 (m, δ_s(CH₃)), 1272 (s, ν(C-N), Amid-III), 1199 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1146 (s, ν_{as}(C-O-C)), 975 (s, ρ(CH₃)), 705 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 628 (s, δ(C-O-CO)).

Dimethyl 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))diacetat (**8a₂**)

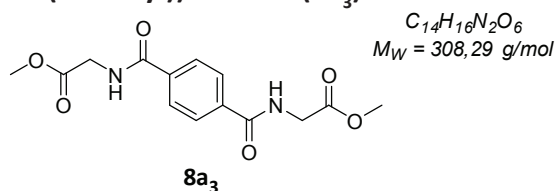
Nach **ASV5** werden 1,10 g Glycinmethylester Hydrochlorid (8,76 mmol, 2,2 Äq.) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 3,4 mL DIPEA (19,91 mmol, 5,0 Äq.) und einer Lösung aus 0,85 mL Sebacinsäuredichlorid (3,98 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL THF versetzt. Nach der Aufreinigung können 1,16 g (3,37 mmol, 85 %) **8a₂** als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,23 – 1,39 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,60 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 2,21 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 3,66 (s, 6H, (C=O)OCH₃), 3,92 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,9 Hz), 7,30 (s, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,4 (s, NHCH₂(C=O)), 52,0 (s, OCH₃), 171,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 173,5 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3319 (s, ν(N-H)), 3069 (w, ν(N-H)), 2916 (m, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 2852 (m, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1749 (m, ν(C=O), Ester), 1733 (s, ν(C=O), Ester), 1640 (s, ν(C=O), Amid-I), 1541 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1471 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1435 (w, δ_s(CH₃), OCH₃), 1417 (m, ν(CO)δ(OH)), 1375 (w, δ_s(CH₃)), 1343 (w, δ(CH)), 1234 (s, ν(C-N), Amid-III), 1203 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1178 (s, ν_{as}(C-C)), 1032 (s, ν_{as}(C-O-C)), 667 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

(Dimethyl 2,2'-(terephthaloylbis(azandiyl))diacetat (8a₃))



Nach **ASV5** werden 1,26 g Glycinmethylester Hydrochlorid (10,00 mmol, 2,0 Äq.) in 15 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 4,3 mL DIPEA (24,89 mmol, 5,0 Äq.) und 1,00 g Terephthalsäuredichlorid (4,95 mmol, 1,0 Äq.) versetzt. Der dabei gebildete Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat analog **ASV5** aufgereinigt. So können 0,34 g (1,11 mmol, 22 %) **8a₃** als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

$R_f(\text{DCM/MeOH; } 10\%) = 0,97.$

$R_f(\text{Pentan/Ethylacetat; } 50\%) = 0,94.$

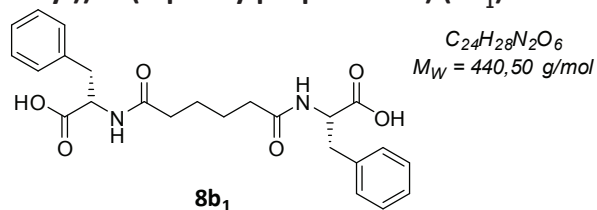
¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 3,70 (s, 6H, (C=O)OCH₃), 4,16 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 6,0 Hz), 8,00 (s, 4H, CH aromatisch), 8,24 (s, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 42,0 (s, NHCH₂(C=O)), 52,2 (s, OCH₃), 128,3 (s, CH aromatisch), 137,7 (s, C quart aromatisch), 167,0 (s, NH(C=O)), 171,0 (s, NHCH₂(C=O)).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3287 (m, ν(N-H)), 3068 (w, ν(Ring-H)), 3030 (w, ν(Ring-H)), 2953 (m, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 2851 (w, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1759 (m, ν(C=O), Ester), 1741 (s, ν(C=O), Carbonsäure), 1633 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1504 (m, ν(Ring)), 1434

(m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1423 (m, $\delta_s(\text{CH}_3)$), 1296 (s, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1204 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1111 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$), 1072 (m, $\delta(\text{Ring-H})$), 828 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 665 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

(2S,2'S)-2,2'-(Adipoylbis(azandiyl))bis(3-phenylpropansäure) (**8b₁**)

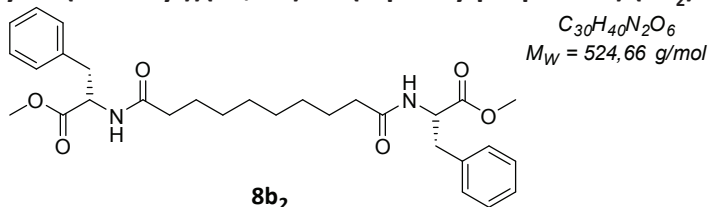


Analog **ASV6** werden 1,32 g Phenylalanin (7,99 mmol, 2,0 Äq.) in 15 mL THF/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und bei 0 °C mit 8,0 mL 1-molarer Natronlauge versetzt. Unter starkem Rühren werden langsam eine Lösung aus 0,58 mL Adipinsäuredichlorid (3,99 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL trockenem THF und weitere 6,5 mL 1-molare Natronlauge zugetropft. Nach Extraktion und Umkristallisation in Wasser werden 0,14 g (0,32 mmol, 8 %) **8b₁** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,43 – 1,53 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,10 – 2,17 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,99 (dd, 2H, NHCHCH₂, $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13,9 \text{ Hz}$), 3,19 (dd, 2H, NHCHCH₂, $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13,9 \text{ Hz}$), 4,73 (td, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$), 7,11 – 7,35 (m, 12H, CH aromatisch und NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 25,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 36,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 38,1 (s, NHCHCH₂), 54,2 (s, NHCH(C=O)), 127,4 (CH aromatisch para), 129,1 (CH aromatisch ortho), 130,2 (CH aromatisch meta), 138,4 (C quart aromatisch), 173,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 173,3 (s, NHCH(C=O)).

Dimethyl 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))(2S,2'S)-bis(3-phenylpropanoat) (**8b₂**)



Analog **ASV5** werden 0,22 g Phenylalaninmethylester Hydrochlorid (1,02 mmol, 2,0 Äq.) und 0,11 mL Sebacinsäuredichlorid (0,51 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 0,85 mL DIPEA (4,98 mmol, 9,7 Äq.) versetzt. Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur

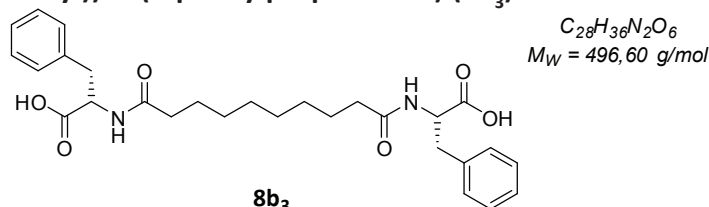
wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser abgebrochen. Mittels extraktiver Aufarbeitung können 0,22 g (0,42 mmol, 81 %) **8b₂** als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,21 (s, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,50 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 2,14 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 2,96 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 8,6 Hz, ²J_{HH} = 13,8 Hz), 3,11 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 5,6 Hz, ²J_{HH} = 13,8 Hz), 3,64 (s, 6H, (C=O)OCH₃), 4,70 (ddd, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 2,5 Hz, ³J_{HH} = 5,6 Hz, ³J_{HH} = 8,0 Hz), 7,04 – 7,49 (m, 12H, CH aromatisch & NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 38,3 (s, NHCHCH₂), 52,2 (OCH₃), 54,3 (s, NHCH(C=O)), 127,5 (CH aromatisch para), 129,2 (CH aromatisch ortho), 130,1 (CH aromatisch meta), 138,2 (C quart aromatisch), 172,9 (s, NHCH(C=O)), 173,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3307 (w, ν(N-H)), 3028 (w, ν(Ring-H)), 2930 (m, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 2855 (m, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1740 (s, ν(C=O), Ester), 1636 (s, ν(C=O), Amid-I & ν(Ring)), 1557 (w, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1496 (w, ν(Ring)), 1455 (m, δ(CH₂)), 1435 (m, δ_{as}(CH₃), OCH₃), 1366 (m, δ_s(CH₃)), 1217 (s, ν(C-N), Amid-III), 1177 (m, ν_{as}(C-C)), 1030 (w, δ(Ring)), 700 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

2,2'-(Decanedioylbis(azandiyl))bis(3-phenylpropansäure) (**8b₃**)



Eine Lösung aus 0,22 g **8b₂** (0,42 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL einer Mischung aus THF und Wasser (1:1) wird unter kräftigem Rühren mit 0,06 g Lithiumhydroxid (2,51 mmol, 6,0 Äq.) versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC überwacht. Nach 12 Stunden kann ein vollständiger Verbrauch der Edukte festgestellt werden. Anschließend wird das THF im Vakuum entfernt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung sowie Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach zweifacher Umkristallisation in Wasser können 0,10 g (0,20 mmol, 48 %) **8b₃** als farbloser Feststoff erhalten werden.

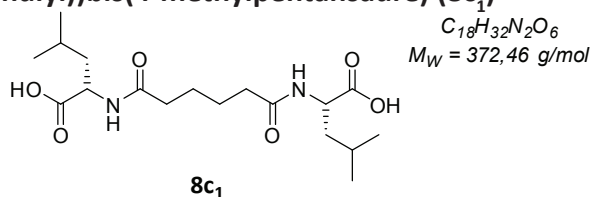
Alternativ kann **8b₃** auch nach **ASV6** aus einer Lösung aus 1,99 g Phenylalanin (12,05 mmol, 2,3 Äq.) in 20 mL THF/Wasser-Gemisch (1:1) mit 12,0 mL 1-molarer Natronlauge und der gleichzeitigen Zugabe von 1,10 mL Sebacinsäuredichlorid (5,15 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL trockenem THF und 9,0 mL 1-molarer Natronlauge erhalten werden. Nach Extraktion und Umkristallisation in Wasser werden 0,20 g (0,40 mmol, 8 %) **8b₃** als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,22 (s, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,51 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 6,8 Hz), 2,16 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 2,99 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 8,7 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz), 3,20 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz), 4,73 (ddd, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 2,5 Hz, ³J_{HH} = 5,2 Hz, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 7,17 – 7,31 (m, 12H, CH aromatisch & NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 38,1 (s, NHCHCH₂), 54,1 (s, NHCH(C=O)), 127,4 (CH aromatisch para), 129,1 (CH aromatisch ortho), 130,2 (CH aromatisch meta), 138,4 (C quart aromatisch), 173,2 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 173,3 (s, NHCH(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3315 (w, ν(N-H)), 3063 (w, ν(N-H)), 3029 (w, ν(Ring-H)), 2927 (m, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 2855 (m, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1724 (s, ν(C=O), Carbonsäure), 1621 (s, ν(C=O), Amid-I & ν(Ring)), 1540 (m, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1497 (w, ν(Ring)), 1455 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1347 (w, δ_s(CH₃)), 1221 (s, ν(C-N), Amid-III), 1190 (m, ν_{as}(C-C)), 1030 (w, δ(Ring)), 700 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

(2S,2'S)-2,2'-(Adipoylbis(azandiyl))bis(4-methylpentansäure) (**8c₁**)

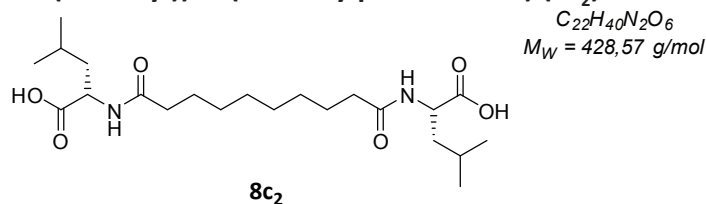


Analog **ASV6** werden 0,53 g Leucin (4,04 mmol, 2,0 Äq.) in 20 mL THF/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und bei 0 °C mit 4,0 mL 1-molarer Natronlauge versetzt. Unter starkem Rühren werden langsam eine Lösung aus 0,29 mL Adipinsäuredichlorid (1,99 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL trockenem THF und weitere 6,5 mL 1-molare Natronlauge zugetropft. Nach extraktiver Aufarbeitung werden 0,74 g (1,99 mmol, 100 %) **8c₁** als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 0,72 – 1,09 (m, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,54 – 1,67 (m, 8H, CHCH₂CH(CH₃)₂ & NH(C=O)CH₂CH₂), 1,67 – 1,79 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 2,19 – 2,37

(m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 4,42 – 4,56 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,49 – 7,66 (m, 2H, NH).

(2S,2'S)-2,2'-(Decandioylbis(azandiyl))bis(4-methylpentansäure) (8c₂)



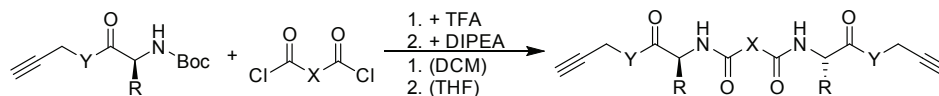
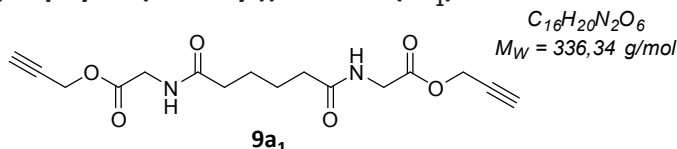
Analog **ASV6** werden 1,05 g Leucin (8,00 mmol, 2,0 Äq.) in 15 mL THF/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und bei 0 °C mit 8,0 mL 1-molarer Natronlauge versetzt. Unter starkem Rühren werden langsam eine Lösung aus 0,85 mL Sebacinsäuredichlorid (3,98 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL trockenem THF und weitere 6,5 mL 1-molare Natronlauge zugetropft. Nach Extraktion und Umkristallisation in Wasser werden 1,43 g (3,34 mmol, 84 %) **8c₂** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 0,87 – 0,98 (m, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,30 (s, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,54 – 1,64 (m, 8H, CHCH₂CH(CH₃)₂ & NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,69 – 1,81 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 2,21 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 4,41 – 4,61 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,24 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 8,1 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 21,8 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 23,3 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 25,5 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 26,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,5 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,6 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 51,2 (s, NHCH(C=O)), 173,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 174,4 (s, NHCH(C=O)OH).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3308 (m, ν(N-H)), 2928 (s, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 2857 (m, ν_s(CH₃) & ν_s(CH₂)), 1714 (s, ν(C=O), Carbonsäure), 1619 (s, ν(C=O), Amid-I), 1546 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1467 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1368 (w, δ_s(CH₃)), 1234 (s, ν(C-N), Amid-III), 1158 (m, ν_{as}(C-C)), 669 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

6.2.4.2 Dicarbonsäurebisamide der Aminosäure-Propargyl-Derivate (9)

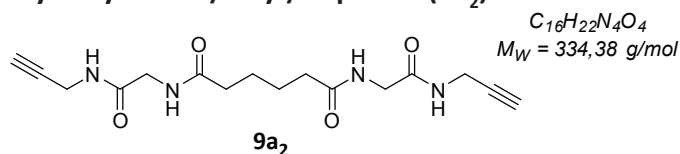
Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(adipoylbis(azandiyl))diacetat (9a₁)

Analog **ASV5** werden 0,26 g **2a** (1,20 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL Trifluoressigsäure (TFA; 26,93 mmol, 45,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbbraune Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 9,8 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,09 mL Adipinsäuredichlorid (0,60 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels extraktiver Aufarbeitung können 0,10 g (0,30 mmol, 50 %) **9a₁** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,57 – 1,71 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,19 – 2,30 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 3,05 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 3,98 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 6,0 Hz), 4,74 (d, 4H, OCH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 7,43 (s, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 25,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 36,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 41,4 (s, NHCH₂(C=O)), 52,7 (s, OCH₂C≡CH), 76,6 (s, OCH₂C≡CH), 78,7 (s, OCH₂C≡CH), 170,2 (s, NHCH₂(C=O)), 173,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3263 (m, ν(N-H) & ν(≡C-H)), 3077 (w, ν(N-H)), 2955 (w, ν_{as}(CH₂)), 2872 (w, ν_s(CH₂)), 2094 (w, ν(C≡C)), 1749 (s, ν(C=O), Ester), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1549 (s, δ(NH) ν(C-N), Amid-II), 1447 (w, δ(CH₂)), 1270 (w, ν(C-N), Amid-III), 1183 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 697 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 673 (s, δ(NH...OC), Amid-V).

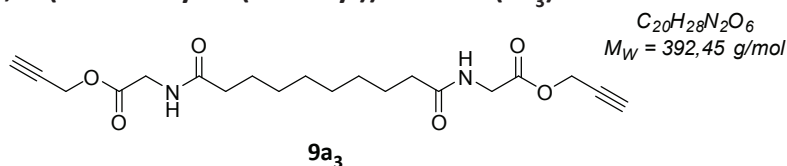
***N*¹,*N*⁶-bis(2-oxo-2-(prop-2-yn-1-ylamino)ethyl)adipamid (**9a₂**)**

Analog **ASV5** werden 0,24 g **3a** (1,13 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,9 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbbraune Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,6 Äq.) versetzt und für zwei Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,08 mL Adipinsäuredichlorid (0,55 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,06 g (0,18 mmol, 33 %) **9a₂** als beiger Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,38 – 1,62 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,12 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz), 3,09 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,1 Hz), 3,66 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³*J*_{HH} = 5,8 Hz), 3,85 (dd, 4H, NHCH₂C≡CH, ³*J*_{HH} = 5,4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2,3 Hz), 8,03 (t, 2H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 5,7 Hz), 8,26 (t, 2H, NHCH₂C≡CH, ³*J*_{HH} = 5,2 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 24,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 27,8 (s, NHCH₂C≡CH), 34,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 41,8 (s, NHCH₂(C=O)), 72,9 (s, CH₂C≡CH), 81,1 (s, CH₂C≡CH), 168,9 (s, NHCH₂(C=O)), 172,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3302 (m, ν(≡C-H)), 3279 (m, ν(N-H)), 3055 (w, ν(N-H)), 2945 (w, ν_{as}(CH₂)), 2926 (w, ν_{as}(CH₂)), 2860 (w, ν_s(CH₂)), 2079 (w, ν(C≡C)), 1634 (s, ν(C=O), Amid-I), 1548 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1539 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1247 (m, ν(C-N), Amid-III), 667 (s, δ(NH...OC), Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))diacetat (9a₃**)**

Analog **ASV5** werden 0,24 g **2a** (1,14 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und

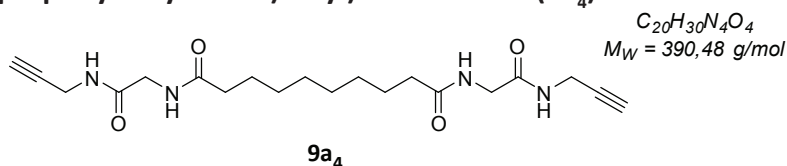
zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbbraune Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,4 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,12 mL Sebacinsäuredichlorid (0,56 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,17 g (0,44 mmol, 78 %) **9a₃** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,21 – 1,40 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,52 – 1,68 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,15 – 2,32 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 3,06 (s, 2H, CH₂C≡CH), 3,97 (s, 4H, NHCH₂(C=O)), 4,74 (s, 4H, OCH₂C≡CH), 7,39 (s, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,4 (s, NHCH₂(C=O)), 52,7 (s, OCH₂C≡CH), 76,6 (s, OCH₂C≡CH), 78,7 (s, OCH₂C≡CH), 170,2 (s, NHCH₂(C=O)), 173,5 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3296 (s, ν(N-H) & ν(≡C-H)), 3084 (w, ν(N-H)), 2919 (m, ν_{as}(CH₂)), 2849 (m, ν_s(CH₂)), 2092 (w, ν(C≡C)), 1764 (m, ν(C=O), Ester), 1746 (s, ν(C=O), Ester), 1639 (s, ν(C=O), Amid-I), 1549 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1276 (w, ν(C-N), Amid-III), 1198 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1171 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 680 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 622 (s, δ(CC-H)).

N¹,N¹⁰-bis(2-oxo-2-(prop-2-yn-1-ylamino)ethyl)decandiamid (9a₄)



Analog **ASV5** werden 0,25 g **3a** (1,17 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 46,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbbraune Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,0 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,13 mL Sebacinsäuredichlorid (0,58 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension über Nacht bei

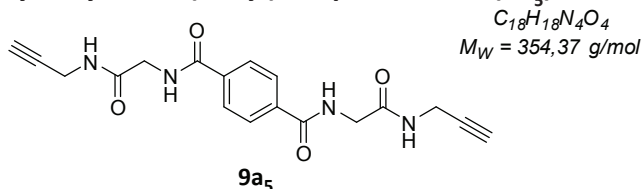
0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,11 g (0,29 mmol, 50 %) **9a₄** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,08 – 1,36 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,36 – 1,59 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,00 – 2,24 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 3,09 (s, 2H, CH₂C≡CH), 3,65 (s, 4H, NHCH₂(C=O)), 3,85 (s, 4H, NHCH₂C≡CH), 8,01 (s, 2H, NHCH₂(C=O)), 8,25 (s, 2H, NHCH₂C≡CH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 27,8 (s, NHCH₂C≡CH), 28,7 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,2 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,7 (s, NHCH₂(C=O)), 73,0 (s, CH₂C≡CH), 81,1 (s, CH₂C≡CH), 168,9 (s, NHCH₂(C=O)), 172,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3279 (s, ν(≡C-H) & ν(N-H)), 3086 (w, ν(N-H)), 2917 (m, ν_{as}(CH₂)), 2845 (m, ν_s(CH₂)), 2127 (w, ν(C≡C)), 1655 (s, ν(C=O), Amid-I), 1635 (s, ν(C=O), Amid-I), 1549 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1460 (w, δ(CH₂)), 1250 (m, ν(C-N), Amid-III), 700 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

***N*¹,*N*⁴-Bis(2-oxo-2-(prop-2-yn-1-ylamino)ethyl)terephthalamid (**9a₅**)**



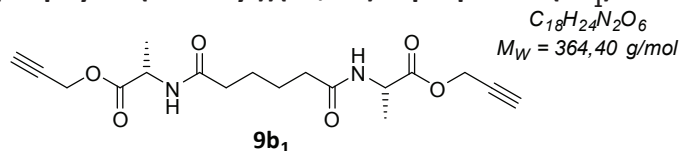
Analog **ASV5** werden 0,24 g **3a** (1,15 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 47,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbbraune Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,3 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,12 g Terephthalsäuredichlorid (0,57 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der so erhaltene Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,12 g (0,35 mmol, 61 %) **9a₅** als leicht gelblicher Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3,10 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,88 (dd, 8H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz & $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz), 7,97 (s, 4H, CH aromatisch), 8,42 (t, 2H, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 8,90 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 27,9 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 42,5 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$), 73,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,2 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 127,3 (s, CH aromatisch), 136,3 (s, C quart aromatisch), 165,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})$ Terephthal), 168,7 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3291 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3277 (s, $\nu(\text{N-H})$), 3058 (m, $\nu(\text{Ring-H})$), 2917 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2063 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1627 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1446 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1245 (s, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1172 (m, $\delta(\text{Ring-H})$), 836 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 645 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(adipoylbis(azandiyl))(2S,2'S)-dipropionat (**9b₁**)



Analog **ASV5** werden 0,29 g **2b** (1,26 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL Trifluoressigsäure (TFA; 26,93 mmol, 43,5 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,10 mL DIPEA (6,44 mmol, 10,4 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,09 mL Adipinsäuredichlorid (0,62 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene Lösung über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels extraktiver Aufarbeitung in Ethylacetat als Lösungsmittel und anschließender Umkristallisation in Ethylacetat können 0,12 g (0,33 mmol, 54 %) **9b₁** als beiger Feststoff erhalten werden.

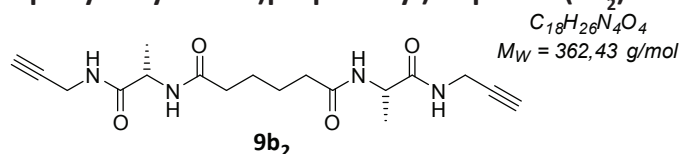
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 1,36 (d, 6H, NHCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 1,56 – 1,71 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,21 (t, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,05 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 4,44 (dq, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 4,67 – 4,80 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7,45 (d, 2H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 17,5 (d, NHCHCH_3), 25,7 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 35,9 (d, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 48,6 (d, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 52,8 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 76,5 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 172,9 (d, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$), 173,0 (d, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3300$ (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3255 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3086 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2938 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2875 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2166 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1732 (m, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1641 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1527 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1455 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1385 (w, $\delta(\text{CH}_3)$), 1247 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1197 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 673 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 654 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ Ber.: C 59,33 %, H 6,64 %, N 7,69 %, O 26,34 %
Gef.: C 55,53 %, H 6,85 %, N 7,61 %

N^1, N^6 -Bis((S)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)adipamid (9b₂**)**

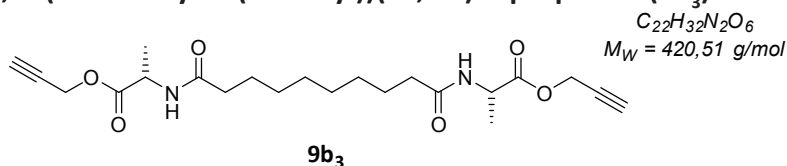


Analog **ASV5** werden 0,25 g **3b** (1,10 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,9 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,6 Äq.) versetzt und für 45 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,08 mL Adipinsäuredichlorid (0,55 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiß-gelbe Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,15 g (0,42 mmol, 76 %) **9b₂** als beiger Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,12 – 1,20 (m, 6H, NHCHCH_3), 1,39 – 1,51 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,10 (t, 4H, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 5,8$ Hz), 3,08 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 3,84 (dd, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 4,24 (p, 4H, $\text{NHCH}(\text{C=O})$, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz), 7,95 (d, 2H, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 8,27 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 18,2 (s, NHCHCH_3), 24,8 (s, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 34,9 (s, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), 73,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), 172,3 (s, $\text{NH}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3278$ (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3078 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2975 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2867 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2086 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1632 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1445 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ & $\delta(\text{CH}_2)$), 1372 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1239 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 666 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

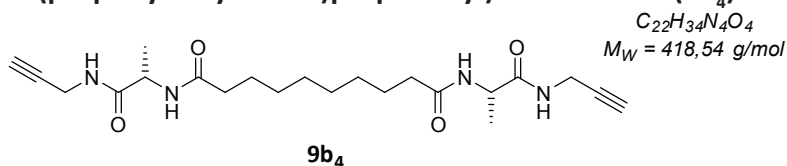
Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))(2*S*,2'*S*)-dipropionat (**9b₃**)

Analog **ASV5** werden 0,26 g **2b** (1,13 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,4 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,12 mL Sebacinsäuredichlorid (0,56 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene braun-gelbe Öl wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser extrahiert und anschließend umkristallisiert. So können 0,15 g (0,36 mmol, 64 %) **9b₃** als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 1,26 – 1,33 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,35 (d, 6H, NHCHCH₃, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz), 1,59 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 6,9 Hz, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz), 2,19 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz), 3,05 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,5 Hz), 4,45 (p, 4H, NHCH(C=O)), ³*J*_{HH} = 7,3 Hz), 4,65 – 4,82 (m, 4H, OCH₂C≡CH), 7,35 (d, 2H, NH, ³*J*_{HH} = 6,0 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 17,6 (s, NHCHCH₃), 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 48,6 (s, NHCH(C=O)), 52,8 (s, OCH₂C≡CH), 76,5 (s, OCH₂C≡CH), 78,7 (s, OCH₂C≡CH), 172,9 (s, NHCH(C=O)), 173,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3300 (s, ν (≡C-H)), 3281 (m, ν (N-H)), 2930 (w, ν_{as} (CH₃)), 2931 (m, ν_{as} (CH₂)), 2849 (w, ν_s (CH₂)), 2066 (w, ν (C≡C)), 1745 (s, ν (C=O), Ester), 1731 (s, ν (C=O), Ester), 1644 (s, ν (C=O), Amid-I), 1530 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1455 (w, δ_{as} (CH₃)), 1422 (w, δ (CH₂)), 1371 (w, δ_s (CH₃)), 1205 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 659 (s, δ (NH...OC), Amid-V).

***N*¹,*N*¹⁰-Bis((*S*)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)decandiamid (**9b₄**)**

Analog **ASV5** werden 0,27 g **3b** (1,18 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,10 mL DIPEA (6,44 mmol, 11,5 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,12 mL Sebacinsäuredichlorid (0,56 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das erhaltene gelartige Gemisch für weitere fünf Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend der dabei gebildete Feststoff abfiltriert, mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. So können 0,21 g (0,49 mmol, 88 %) **9b₄** als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,16 (d, 6H, NHCHCH₃, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz), 1,18 – 1,31 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,37 – 1,54 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,09 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz), 3,09 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,4$ Hz), 3,84 (dd, 4H, NHCH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,1$ Hz, $^3J_{HH} = 5,2$ Hz), 4,24 (p, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 7,1$ Hz), 7,93 (d, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 7,6$ Hz), 8,26 (t, 2H, NHCH₂C≡CH, $^3J_{HH} = 5,0$ Hz).

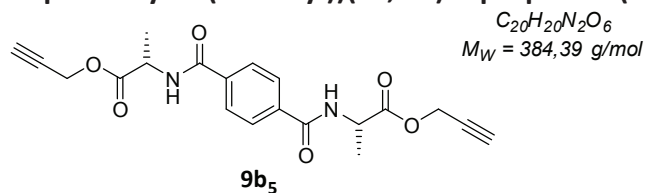
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 18,2 (s, NHCHCH₃), 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 27,9 (s, NHCH₂C≡CH), 28,7 (d, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 53,5 (s, NHCH(C=O)), 73,0 (s, CH₂C≡CH), 81,1 (s, CH₂C≡CH), 171,9 (s, NHCH(C=O)), 172,2 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3284 (s, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3077 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2971 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2928 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2853 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2065 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1659 (m, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1631 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1473 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1448 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1386 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1345 (w, $\delta(\text{CH})$), 1230 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1152 (s, $\nu(\text{C-C})$), 962 (w, $\rho(\text{CH}_3)$), 665 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: C₂₂H₃₄N₄O₄

Ber.: C 63,13 %, H 8,19 %, N 13,39 %, O 15,29 %

Gef.: C 61,81 %, H 8,81 %, N 12,94 %

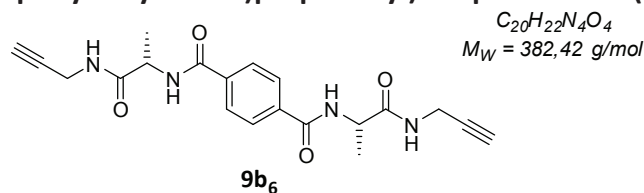
Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(terephthaloylbis(azandiyl))(2*S*,2'*S*)-dipropionat (**9b₅**)

Analog **ASV5** werden 0,21 g **2b** (0,90 mmol, 1,3 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 29,8 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 12 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 8,5 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,14 g Terephthalsäuredichlorid (0,69 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche für weitere vier Stunden bei 0 °C gerührt wird. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat mit Ethylacetat versetzt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So können 0,11 g (0,29 mmol, 64 %) **9b₅** als leicht beiger Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 1,51 (d, 6H, NHCHCH₃, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz), 3,06 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz), 4,70 (p, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 7,2$ Hz), 4,78 (dd, 4H, OCH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz, $^3J_{HH} = 4,7$ Hz), 7,99 (s, 4H, CH aromatisch), 8,13 (d, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 6,9$ Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 17,4 (s, NHCHCH₃), 49,4 (s, NHCH(C=O)), 53,0 (s, OCH₂C≡CH), 76,6 (s, CH₂C≡CH), 78,7 (s, CH₂C≡CH), 128,3 (s, CH aromatisch), 137,7 (s, C quart aromatisch), 166,6 (s, NH(C=O)), 172,7 (s, NHCH(C=O)).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3324 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3266 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2992 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2944 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2879 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2125 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1740 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1630 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1574 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1532 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1496 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ & $\nu(\text{Ring})$), 1453 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1385 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1349 (w, $\delta(\text{CH})$), 1249 (s, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1165 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1045 (s, $\delta(\text{Ring-H})$), 862 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 637 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

***N*¹,*N*⁴-Bis((*S*)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)terephthalamid (**9b₆**)**

Analog **ASV5** werden 0,30 g **3b** (1,34 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 4,00 mL TFA (53,85 mmol, 40,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 8,8 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,14 g Terephthalsäuredichlorid (0,66 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche über Nacht bei 0 °C gerührt wird. Der so erhaltene Feststoff wird abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend in Ethylacetat umkristallisiert. So können 0,14 g (0,36 mmol, 54 %) **9b₆** als weißer Feststoff erhalten werden.

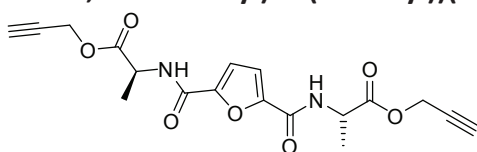
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,34 (d, 6H, NHCHCH₃, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz), 3,04 – 3,15 (m, 2H, CH₂C≡CH), 3,81 – 3,94 (m, 4H, NHCH₂C≡CH), 4,48 (p, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 6,9$ Hz), 7,98 (s, 4H, CH aromatisch), 8,41 (t, 2H, NHCH₂C≡CH, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz), 8,66 (d, 2H, NHCH(C=O), $J_{HH} = 7,3$ Hz).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3319 (s, ν (N-H) & ν (≡C-H)), 3066 (w, ν (N-H)), 2980 (w, ν_{as} (CH₃)), 2932 (w, ν_{as} (CH₂)), 2873 (w, ν_s (CH₂)), 1660 (m, ν (C=O), Amid-I), 1626 (s, ν (C=O), Amid-I), 1537 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1531 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1505 (m, ν (Ring)), 1495 (m, δ (CH₂)), 1446 (m, δ_{as} (CH₃)), 1372 (w, δ_s (CH₃)), 1335 (m, δ (CH)), 1234 (s, ν (C-N), Amid-III), 1162 (s, ν (C-C)), 1044 (s, δ (Ring-H)), 861 (m, γ (Ring-H)), 659 (s, δ (NH...OC), Amid-V).

EA: C₂₀H₂₂N₄O₄

Ber.: C 62,82 %, H 5,80 %, N 14,65 %, O 16,73 %

Gef.: C 60,09 %, H 6,17 %, N 13,42 %

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-((furan-2,5-dicarbonyl)bis(azandiyl))(2S,2'S)-dipropionat (**9b₇**)

$$C_{18}H_{20}N_2O_7$$

$$M_w = 376,37 \text{ g/mol}$$
9b₇

Zu einer Lösung aus 0,11 g 2,5-Furandicarbonsäure (0,70 mmol, 1,0 Äq.) in DCM wird zunächst ein Tropfen DMF zugegeben und anschließend langsam bei 0 °C 0,18 mL Oxalylchlorid (2,10 mmol, 3,0 Äq.) zudosiert. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt und nach vollständig abgelaufener Reaktion (ca. zwei Stunden) das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

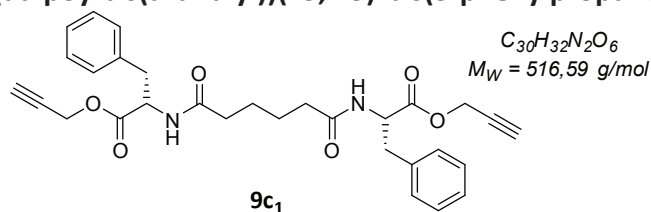
Anschließend werden analog **ASV5** 0,30 g **2b** (1,30 mmol, 1,9 Äq.) in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 38,6 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in DCM gelöst, bei 0 °C mit 0,54 mL Triethylamin (3,90 mmol, 5,6 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Das im ersten Schritt hergestellte 2,5-Furandicarbonsäuredichlorid (0,70 mmol, 1,0 Äq.) wird in DCM gelöst, langsam bei 0 °C dem Reaktionsgemisch zugegeben und für weitere zwei Stunden gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit einem Pentan/Ethylacetat-Gemisch (Gradient: 20 % – 60 % Ethylacetat) als Laufmittel aufgereinigt. So können 0,10 g (0,27 mmol, 41 %) **9b₇** als leicht beiger Feststoff erhalten werden.

R_f (Pentan/Ethylacetat; 35 %) = 0,17.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,49 (d, 6H, NHCHCH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 2,51 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 4,66 – 4,73 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,74 – 4,83 (m, 4H, OCH₂C≡CH), 7,01 (s, 2H, =CH-CH=), 7,39 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 7,8 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 17,7 (s, NHCHCH₃), 47,9 (s, NHCH(C=O)), 53,1 (s, OCH₂C≡CH), 75,7 (s, CH₂C≡CH), 77,1 (s, CH₂C≡CH), 116,2 (s, =CH-CH=), 148,0 (s, C quart Furan), 157,3 (s, NH(C=O)), 172,7 (s, NHCH(C=O)).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3292 (s, ν(≡C-H) & ν(N-H)), 2991 (w, ν_{as}(CH₃)), 2943 (w, ν_{as}(CH₂)), 2879 (w, ν_s(CH₂)), 2129 (w, ν(C≡C)), 1747 (s, ν(C=O), Ester), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1597 (m, ν(Ring)), 1570 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1527 (w, ν(Ring)), 1497 (m, δ_{as}(CH₃)), 1452 (m, δ(CH₂)), 1385 (w, δ_s(CH₃)), 1340 (w, δ(CH)), 1267 (m, ν(C-N), Amid-III), 1201 (m, ν(Ring)), 1163 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1136 (s, ν(Ring)), 987 (m, δ(Ring-H)), 648 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 598 (w, ν(Ring)).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(adipoylbis(azandiyl))(2*S*,2'*S*)-bis(3-phenylpropanoat) (**9c₁**)

Analog **ASV5** werden 0,32 g **2c** (1,04 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL Trifluoressigsäure (26,93 mmol, 52,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 11,4 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,075 mL Adipinsäuredichlorid (0,52 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension weitere vier Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels extraktiver Aufarbeitung können 0,19 g (0,37 mmol, 71 %) **9c₁** als weißer Feststoff erhalten werden.

Alternativ kann **9c₁** auch analog **ASV1** erhalten werden:

Eine Lösung aus 0,14 g **8b₁** (0,32 mmol, 1,0 Äq.) und 0,07 g Kaliumcarbonat (0,51 mmol, 1,6 Äq.) in 5 mL DMF wird bei -10 °C mit 0,07 mL Propargylbromid-Lösung (0,74 mmol, 2,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für 1,5 Stunden bei -10 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Ansatz in Ethylacetat aufgenommen. Nach extraktiver Aufarbeitung mit Wasser, Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 0,12 g (0,23 mmol, 73 %) **9c₁** als farbloser Feststoff erhalten.

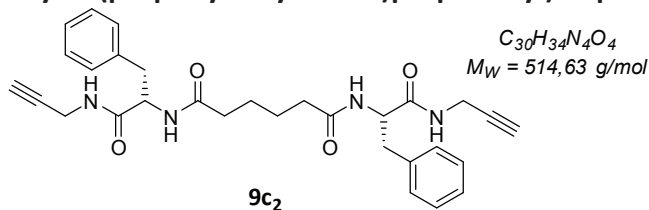
¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,44 – 1,50 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,09 – 2,16 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 3,00 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 8,6 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz), 3,07 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 3,15 (dd, 2H, NHCHCH₂, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ²J_{HH} = 13,9 Hz), 4,70 – 4,77 (m, 6H, NHCH(C=O) & CH₂C≡CH), 7,18 – 7,37 (m, 12H, CH aromatisch & NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 25,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 35,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 38,1 (s, NHCHCH₂), 52,9 (s, OCH₂C≡CH), 54,4 (s, NHCH(C=O)), 76,7 (s, CH₂C≡CH), 78,6 (s, CH₂C≡CH), 127,6 (CH aromatisch para), 129,2 (CH aromatisch ortho), 130,2 (CH aromatisch meta), 138,0 (C quart aromatisch), 171,8 (s, NHCH(C=O)), 173,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν[cm⁻¹] = 3302 (s, ν(≡C-H)), 3271 (s, ν(N-H)), 3064 (w, ν(Ring-H)), 3030 (w,

$\nu(\text{Ring-H})$, 2926 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2858 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2136 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1738 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1645 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I & $\nu(\text{Ring})$), 1539 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1497 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1455 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1278 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1176 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 746 (w, $\gamma(\text{Ring-H})$), 699 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

N^1, N^6 -Bis((S)-1-oxo-3-phenyl-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)adipamid (**9c₂**)



Analog **ASV5** werden 0,29 g **3c** (0,97 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 55,9 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 12,2 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,07 mL Adipinsäuredichlorid (0,48 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension weitere vier Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene gelbliche Feststoff wird mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,18 g (0,35 mmol, 73 %) **9c₂** als weißer Feststoff erhalten werden.

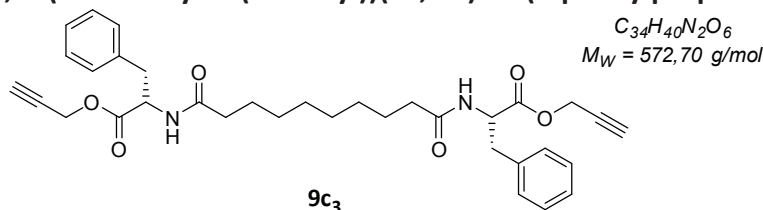
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,13 – 1,24 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 1,95 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, $^3J_{\text{HH}} = 6,5 \text{ Hz}$), 2,65 – 3,01 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,08 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 3,76 – 3,92 (m, 4H, NHCH₂C≡CH), 4,46 (td, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,5 \text{ Hz}$), 7,10 – 7,18 (m, 2H, CH aromatisch para), 7,18 – 7,26 (m, 8H, CH aromatisch meta & ortho), 7,97 (d, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$), 8,43 (t, 2H, NHCH₂C≡CH, $^3J_{\text{HH}} = 5,5 \text{ Hz}$).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 24,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 28,1 (s, NHCH₂C≡CH), 34,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 37,8 (s, NHCHCH₂), 53,8 (s, NHCH(C=O)), 73,2 (s, CH₂C≡CH), 81,1 (s, CH₂C≡CH), 126,4 (CH aromatisch para), 128,1 (CH aromatisch ortho), 129,3 (CH aromatisch meta), 137,9 (C quart aromatisch), 171,3 (s, NHCH(C=O)), 172,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3378$ (s, $\nu(\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3066 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3032 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2928 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2863 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2116 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1635 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I & $\nu(\text{Ring})$), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1463 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1267 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-

III), 1200 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 747 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 698 (s, $\delta(\text{NH...OC})$, Amid-V), 672 (m, $\delta(\text{NH...OC})$, Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))(2S,2'S)-bis(3-phenylpropanoat) (**9c₃**)



Analog **ASV5** werden 0,31 g **2c** (1,02 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 52,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,90 mL DIPEA (5,27 mmol, 10,2 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,11 mL Sebacinsäuredichlorid (0,51 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene gelbe Öl wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser extrahiert und anschließend umkristallisiert. So können 0,06 g (0,11 mmol, 21 %) **9c₃** als weißer Feststoff erhalten werden.

Alternativ kann **9c₃** auch analog **ASV1** erhalten werden:

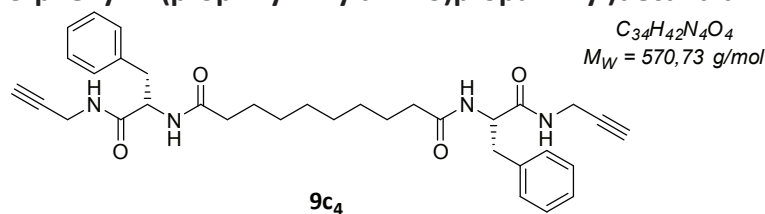
Eine Lösung aus 2,60 g **8b₃** (5,24 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL DMF wird bei -10 °C mit 1,52 g Kaliumcarbonat (11,00 mmol, 2,1 Äq.) und 1,19 mL Propargylbromid-Lösung (12,56 mmol, 2,4 Äq.) versetzt. Die so erhaltene Suspension wird für 1,5 Stunden bei -10 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach extraktiver Aufarbeitung mit Wasser, Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 0,19 g (0,36 mmol, 7 %) **9c₃** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 1,16 – 1,28 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,51 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$), 2,14 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, $^3J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$), 2,94 – 3,20 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,08 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 4,72 – 4,78 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,74 (d, 4H, OCH₂C≡CH, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 7,19 – 7,32 (m, 12H, NH & CH aromatisch).

^{13}C -{ ^1H }-NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 26,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,3 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 38,1 (s, NHCHCH₂), 52,9 (s, OCH₂C≡CH), 54,3 (s, NHCH(C=O)), 76,7 (s, OCH₂C≡CH), 78,6 (s, OCH₂C≡CH), 127,5 (CH aromatisch para), 129,2 (CH aromatisch ortho), 130,2 (CH aromatisch meta), 138,0 (C quart aromatisch), 171,8 (s, NHCH(C=O)), 173,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3287 (m, ν (≡C-H)), 3254 (m, ν (N-H)), 3067 (w, ν (Ring-H)), 2941 (w, ν_{as} (CH₂)), 2918 (m, ν_{as} (CH₂)), 2848 (w, ν_{s} (CH₂)), 2127 (w, ν (C≡C)), 1752 (m, ν (C=O), Ester), 1735 (m, ν (C=O), Ester), 1645 (s, ν (C=O), Amid-I), 1537 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1498 (m, ν (Ring)), 1450 (m, δ (CH₂)), 1384 (m, δ (CH)), 1269 (m, ν (C-N), Amid-III), 1172 (m, ν (C-C)), 1156 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1038 (m, δ (Ring-H)), 749 (w, γ (Ring-H)), 697 (s, γ (Ring)), 661 (s, δ (NH...OC), Amid-V).

N^1, N^{10} -Bis((S)-1-oxo-3-phenyl-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)decandiamid (9c₄**)**



Analog **ASV5** werden 0,31 g **3c** (1,01 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 52,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 11,4 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,11 mL Sebacinsäuredichlorid (0,51 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zur Aufreinigung in Ethylacetat umkristallisiert. So können 0,29 g (0,51 mmol, 98 %) **9c₄** als weißer Feststoff erhalten werden.

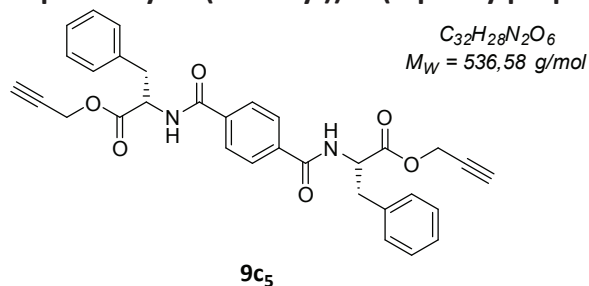
^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,99 – 1,14 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,32 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, $^3J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$), 2,01 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, $^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$), 2,65 – 3,03 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,11 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{\text{HH}} = 2,3 \text{ Hz}$), 3,76 – 3,94 (m, 4H, NHCH₂C≡CH), 4,48 (td, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 4,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,8 \text{ Hz}$), 7,11 – 7,24 (m, 2H, CH aromatisch para), 7,20 – 7,23 (m, 2H, CH aromatisch ortho), 7,23 – 7,27 (m, 2H, CH aromatisch meta), 8,00 (d, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$), 8,42 (t, 2H, NHCH₂C≡CH,

$^3J_{HH} = 5,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,0 (s, NHCH₂C≡CH), 28,4 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,2 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 37,6 (s, NHCHCH₂), 53,6 (s, NHCH(C=O)), 73,1 (s, CH₂C≡CH), 81,0 (s, CH₂C≡CH), 126,2 (s, CH aromatisch para), 127,9 (s, CH aromatisch ortho), 129,1 (s, CH aromatisch meta), 137,9 (s, C quart aromatisch), 171,2 (s, NHCH(C=O)), 172,0 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3277 (s, ν (≡C-H)) & ν (N-H)), 3061 (w, ν (Ring-H)), 3027 (w, ν (Ring-H)), 2924 (m, ν_{as} (CH₂)), 2852 (m, ν_s (CH₂)), 2123 (w, ν (C≡C)), 1635 (s, ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1495 (w, ν (Ring)), 1452 (w, δ (CH₂)), 1381 (m, δ (CH)), 1351 (w, ν (C-N), Amid-III), 1199 (m, ν (C-C)), 1031 (m, δ (Ring-H)), 746 (m, γ (Ring-H)), 698 (s, γ (Ring)), 673 (s, δ (NH...OC), Amid-V), 648 (m, δ (NH...OC), Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(terephthaloylbis(azandiyl))bis(3-phenylpropanoat) (9c₅)



Analog **ASV5** werden 0,30 g **2c** (1,00 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 55,4 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,90 mL DIPEA (5,27 mmol, 10,8 Äq.) versetzt und für 2,5 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,10 g Terephthalsäuredichlorid (0,49 mmol, 1,0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. So können 0,16 g (0,29 mmol, 61 %) **9c₅** als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 3,08 (t, 2H, CH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,4$ Hz), 3,12 – 3,35 (m, 4H, NHCHCH₂), 4,78 (d, 4H, CH₂C≡CH, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz), 4,89 – 4,99 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,21 (t, 2H, CH aromatisch para Phe, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz), 7,29 (t, 4H, CH aromatisch ortho Phe,

$^3J_{HH} = 7,5$ Hz), 7,35 (d, 4H, CH aromatisch meta Phe, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz), 7,86 (s, 4H, CH aromatisch Terephthalsäure), 8,03 (d, 2H, NHCH(C=O), $^3J_{HH} = 8,0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 37,8 (s, NHCH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 53,1 (s, O $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 55,2 (s, NH $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}=\text{O})$), 76,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 127,6 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch para Phe), 128,2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch Terephthalsäure), 129,3 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch ortho Phe), 130,2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}$ aromatisch meta Phe), 137,7 (s, $\underline{\text{C}}$ quart aromatisch Phe), 138,1 ($\underline{\text{C}}$ quart aromatisch Terephthalsäure), 166,8 (s, ($\underline{\text{C}}=\text{O}$) Terephthalsäure), 171,6 (s, ($\underline{\text{C}}=\text{O}$)NHCH $_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

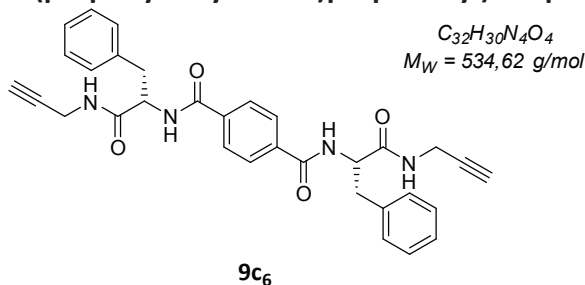
IR (RT, ATR): ν [cm $^{-1}$] = 3272 (s, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ & $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3082 (w, $\nu(\text{Ring}-\text{H})$), 3060 (w, $\nu(\text{Ring}-\text{H})$), 3030 (w, $\nu(\text{Ring}-\text{H})$), 2940 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2864 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2126 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1744 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1644 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1537 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1454 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1378 (w, $\delta(\text{CH})$), 1336 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1187 (s, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1164 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$), 1093 (m, $\delta(\text{Ring}-\text{H})$), 746 (m, $\gamma(\text{Ring}-\text{H})$), 698 (s, $\gamma(\text{Ring})$), 667 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: C $_{32}$ H $_{28}$ N $_2$ O $_6$

Ber.: C 71,63 %, H 5,26 %, N 5,22 %, O 17,89 %

Gef.: C 70,82 %, H 5,43 %, N 5,09 %

***N*¹,*N*⁴-bis(1-oxo-3-phenyl-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)terephthalamid (9c₆)**



Analog **ASV5** werden 0,26 g **3c** (0,86 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 64,8 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,80 mL DIPEA (4,10 mmol, 9,9 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,08 g Terephthalsäuredichlorid (0,42 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der hierbei erhaltene Feststoff wird in Ethylacetat aufgenommen, filtriert und mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen. So können nach der Trocknung an der Lyophylle 0,17 g (0,31 mmol, 75 %) **9c₆** als weißer Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 2,90 – 3,12 (m, 4H, NHCHCH_2), 3,13 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,82 – 3,97 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,62 – 4,76 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 7,15 (t, 2H, CH aromatisch para Phe, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 7,24 (t, 4H, CH aromatisch ortho Phe, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 7,34 (d, 4H, CH aromatisch meta Phe, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 7,82 (s, 4H, CH aromatisch Terephthalsäure), 8,60 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 8,71 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 28,1 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 37,2 (s, NHCHCH_2), 54,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 73,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 126,3 (s, CH aromatisch para Phe), 127,3 (s, CH aromatisch Terephthalsäure), 128,1 (s, CH aromatisch ortho Phe), 129,2 (s, CH aromatisch meta Phe), 136,3 (s, C quart aromatisch Phe), 138,3 (C quart aromatisch Terephthalsäure), 165,6 (s, $\text{C}=\text{O}$) Terephthalsäure), 171,0 (s, $\text{C}=\text{O}$) $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

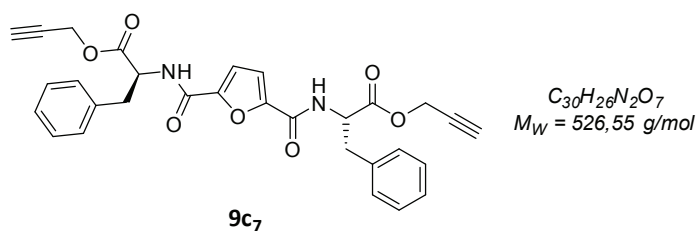
IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3289 (m, $\nu(\text{C-H})$), 3272 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3063 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3026 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2914 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2857 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2103 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1659 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1455 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1435 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1385 (w, $\delta(\text{CH})$), 1333 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1190 (m, $\nu(\text{C-C})$), 1091 (w, $\delta(\text{Ring-H})$), 749 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 700 (s, $\gamma(\text{Ring})$), 667 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$

Ber.: C 71,89 %, H 5,66 %, N 10,48 %, O 11,97 %

Gef.: C 69,19 %, H 5,74 %, N 9,15 %

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-((furan-2,5-dicarbonyl)bis(azandiyl))(2S,2'S)-bis(3-phenylpropanoat) (9c₇)



Zu einer Lösung aus 0,44 g 2,5-Furandicarbonsäure (2,79 mmol, 1,0 Äq.) in DCM wird zunächst ein Tropfen DMF zugegeben und anschließend langsam bei 0 °C 0,70 mL Oxalylchlorid (8,40 mmol, 3,0 Äq.) zudosiert. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt und nach vollständig abgelaufener Reaktion (ca. zwei Stunden) das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Anschließend werden analog **ASV5** 1,70 g **2c** (5,61 mmol, 2,0 Äq.) in DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 9,00 mL TFA (121,17 mmol, 43,4 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das

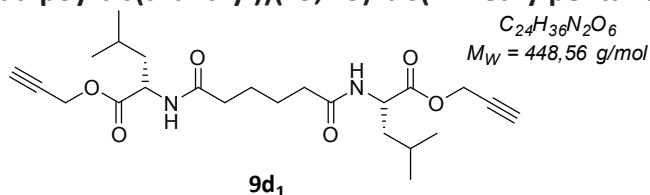
Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in DCM gelöst, bei 0 °C mit 2,16 mL Triethylamin (15,58 mmol, 5,6 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Das im ersten Schritt hergestellte 2,5-Furandicarbonsäuredichlorid (2,79 mmol, 1,0 Äq.) wird in DCM gelöst, langsam bei 0 °C dem Reaktionsgemisch zugegeben und für weitere zwei Stunden gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit einem DCM/MeOH-Gemisch (Gradient: 1 % – 10 % MeOH) als Laufmittel aufgereinigt. So können 0,64 g (1,22 mmol, 44 %) **9c**, als leicht beiger Feststoff erhalten werden.

$R_f(\text{DCM/MeOH}; 10\%) = 0,81$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2,55 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,17 – 3,31 (m, 4H, NHCHCH_2), 4,70 – 4,85 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 5,07 (dt, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 6,91 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 7,12 (s, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$), 7,15 – 7,22 (m, 4H, CH aromatisch ortho Phe), 7,22 – 7,33 (m, 6H, CH aromatisch meta & para Phe).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 38,0 (s, NHCHCH_2), 53,1 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 53,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 75,9 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 77,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 116,4 (s, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$), 127,6 (s, CH aromatisch para Phe), 128,9 (s, CH aromatisch ortho Phe), 129,5 (s, CH aromatisch meta Phe), 135,4 (s, C quart aromatisch Phe), 148,1 (s, C quart Furan), 157,1 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})$), 170,7 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3358$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 3273 (s, $\nu(\text{N-H})$), 3103 (w, $\nu(\text{Ring-H})$ Furan), 3059 (w, $\nu(\text{Ring-H})$ Phe), 3032 (w, $\nu(\text{Ring-H})$ Phe), 2980 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2958 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2931 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2868 (w, $\nu(\text{CH})$), 2125 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1749 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1653 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1601 (w, $\nu(\text{Ring})$ Furan), 1570 (m, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1525 (w, $\nu(\text{Ring})$ Furan), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1435 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1350 (w, $\delta(\text{CH})$), 1304 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1271 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1207 (w, $\nu(\text{Ring})$ Phe), 1163 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1103 (m, $\delta(\text{Ring-H})$ Phe), 966 (m, $\delta(\text{Ring-H})$ Furan), 758 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$ Phe), 700 (s, $\gamma(\text{Ring})$ Phe), 650 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 519 (w, $\nu(\text{Ring})$ Furan).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(adipoylbis(azandiyl))(2*S*,2'*S*)-bis(4-methylpentanoat) (**9d₁**)

Analog **ASV5** werden 0,38 g **2d** (1,40 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL Trifluoressigsäure (26,93 mmol, 39,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 2,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 8,5 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,10 mL Adipinsäuredichlorid (0,69 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Reaktionsgemisch für weitere drei Stunden bei 0 °C und anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in DCM aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. So können 0,21 g (0,46 mmol, 67 %) **9d₁** als beiger Feststoff erhalten werden.

Alternativ kann **9d₁** auch analog **ASV1** erhalten werden:

Eine Lösung aus 0,93 g **8c₁** (2,50 mmol, 1,0 Äq.) und 0,69 g Kaliumcarbonat (4,99 mmol, 2,0 Äq.) in 5 mL DMF wird bei -10 °C mit 0,54 mL Propargylbromid-Lösung (5,70 mmol, 2,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für 1,5 Stunden bei -10 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Ansatz in Ethylacetat aufgenommen. Nach extraktiver Aufarbeitung mit Wasser, Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 0,43 g (0,96 mmol, 38 %) **9d₁** als farbloser Feststoff erhalten.

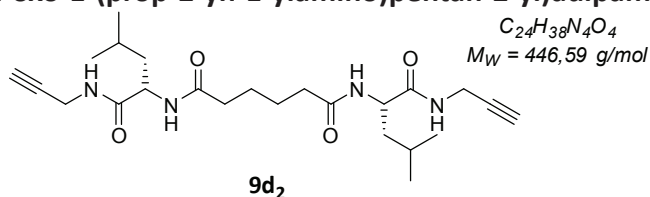
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,94 (dd, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 4,7 Hz, ³J_{HH} = 6,2 Hz), 1,51 – 1,67 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,66 – 1,75 (m, 6H, NH(C=O)CH₂CH₂ & CHCH₂CH(CH₃)₂), 2,22 – 2,34 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,48 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 4,61 – 4,67 (m, 2H, NHCH(C=O)), 4,67 – 4,80 (m, 4H, OCH₂C≡CH), 6,27 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 8,1 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 23,0 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,5 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 25,0 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 35,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂), 41,1 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 50,8 (s, NHCH(C=O)), 52,8 (s, OCH₂C≡CH), 75,5 (s, CH₂C≡CH), 77,3 (s,

$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 173,0 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 173,0 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3343$ (w, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3281 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3067 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2956 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2927 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2870 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2126 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1750 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1734 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1643 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1471 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1457 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1383 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1346 (m, $\delta(\text{CH})$), 1273 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1154 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 679 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

N^1, N^6 -Bis((S)-4-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)pentan-2-yl)adipamid ($9d_2$)



Analog **ASV5** werden 0,37 g **3d** (1,39 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 39,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 2,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 8,5 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,10 mL Adipinsäuredichlorid (0,69 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die so erhaltene weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend an der Lyophylle getrocknet. So können 0,18 g (0,41 mmol, 59 %) **9d₂** als weißer Feststoff erhalten werden.

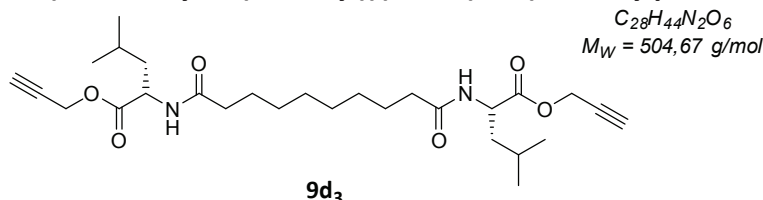
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,84 (dd, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 19,9$ Hz), 1,33 – 1,50 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,55 (tt, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13,0$ Hz), 2,03 – 2,17 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,08 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,83 (dd, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 4,28 (td, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz), 7,88 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz), 8,35 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 21,5 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,0 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,2 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27,9 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 35,0 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 40,9 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50,6 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 72,9 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 172,0 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3280$ (s, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3067 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2957 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2934

(m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2871 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2054 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1634 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1539 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1464 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1437 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1391 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1338 (w, $\delta(\text{CH})$), 1273 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1149 (w, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 666 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(decandioylbis(azandiyl))(2S,2'S)-bis(4-methylpentanoat) (**9d₃**)



Analog **ASV5** werden 0,28 g **2d** (1,04 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 52,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,90 mL DIPEA (5,27 mmol, 10,2 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,11 mL Sebacinsäuredichlorid (0,51 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. So können 0,20 g (0,40 mmol, 78 %) **9d₃** als gelb-braunes Öl erhalten werden.

Alternativ kann **9d₃** auch analog **ASV1** erhalten werden:

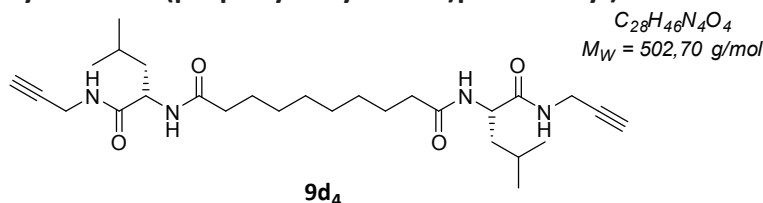
Eine Lösung aus 1,07 g **8c₂** (2,50 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL DMF wird bei -10 °C mit 0,69 g Kaliumcarbonat (4,99 mmol, 2,0 Äq.) und 0,54 mL Propargylbromid-Lösung (5,70 mmol, 2,3 Äq.) versetzt. Die so erhaltene Suspension wird für 1,5 Stunden bei -10 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1,5 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach extraktiver Aufarbeitung mit Wasser, Trocknung über Magnesiumsulfat und anschließender Umkristallisation werden 1,18 g (2,34 mmol, 94 %) **9c₃** als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 0,92 (dd, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$), 1,26 – 1,36 (m, 8H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,52 – 1,66 (m, 8H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ & $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,75 (dp, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 13,1 \text{ Hz}$), 2,20 (t, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$), 3,05 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 4,48 – 4,57 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,67 – 4,79 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 7,31 (d, 2H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 21,8 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,2 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,5 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,3 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29,8 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 36,3 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 41,3 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51,2 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 52,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 76,5 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 172,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 173,3 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}]$ = 3280 (m, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ & $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3066 (w, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 2956 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2929 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2856 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ & $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2126 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1747 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1644 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1468 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1439 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1369 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1344 (w, $\delta(\text{CH})$), 1271 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1184 (m, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1148 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$), 668 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

N^1, N^{10} -Bis((S)-4-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)pentan-2-yl)decandiamid ($9d_4$)



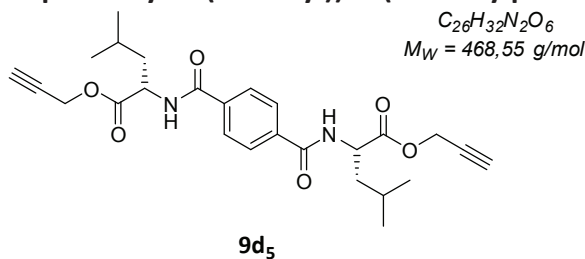
Analog **ASV5** werden 0,26 g **3d** (0,99 mmol, 1,8 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 48,0 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 10,4 Äq.) versetzt und für 25 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,12 mL Sebacinsäuredichlorid (0,56 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 0 °C und danach vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Ethylacetat umkristallisiert. So können 0,19 g (0,37 mmol, 66 %) **9d₄** als weißer Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,84 (dd, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 19,8$ Hz), 1,14 – 1,24 (m, 8H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,34 – 1,43 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,33 – 1,51 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,56 (dq, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,9$ Hz), 2,00 – 2,18 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,08 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,82 (dd, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 4,28 (td, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ Hz), 7,89 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz), 8,33 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 21,4 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,0 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,2 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,2 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27,9 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 28,6 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,7 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 35,1 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 40,9 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50,6 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 72,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 172,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$ & $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3279 (m, $\nu(\text{C-H})$) & $\nu(\text{N-H})$), 3076 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2954 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2925 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2870 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2852 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2051 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1660 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1539 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1470 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1434 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1391 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1368 (w, $\delta(\text{CH})$), 1240 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 676 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 652 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(terephthaloylbis(azandiyl))bis(4-methylpentanoat) (9d₅)



Analog **ASV5** werden 0,23 g **2d** (0,86 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 64,9 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,80 mL DIPEA (4,69 mmol, 11,3 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,08 g Terephthalsäuredichlorid (0,41 mmol, 1,0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. So können 0,14 g (0,30 mmol, 71 %) **9d₅** als weißer Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 0,97 (dd, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3,9 \text{ Hz}$), 1,71 (ddd, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 13,7 \text{ Hz}$), 1,77 – 1,92 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,06 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$), 4,68 – 4,75 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 4,76 – 4,84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 8,00 (s, 4H, CH aromatisch), 8,01 – 8,16 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 21,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23,2 (s,

CHCH₂CH(CH₃)₂), 25,6 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 40,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 52,1 (s, NHCH(C=O)), 52,9 (s, OCH₂C≡CH), 76,6 (s, CH₂C≡CH), 78,7 (s, CH₂C≡CH), 128,3 (s, CH aromatisch), 137,7 (s, C quart aromatisch), 167,0 (s, (C=O) Terephthalsäure), 172,7 (s, (C=O)NHCH₂C≡CH).

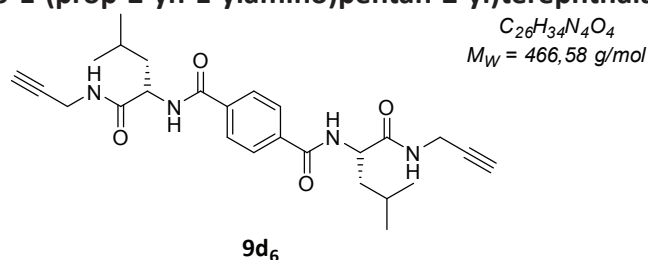
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3300 (m, ν (≡C-H)), 3281 (m, ν (N-H)), 3081 (w, ν (Ring-H)), 3043 (w, ν (Ring-H)), 2962 (m, ν_{as} (CH₃)), 2912 (m, ν_{as} (CH₂)), 2872 (w, ν_s (CH₂) & ν_s (CH₃)), 2135 (w, ν (C≡C)), 1739 (s, ν (C=O), Ester), 1633 (s, ν (C=O), Amid-I), 1549 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1503 (s, ν (Ring)), 1471 (w, δ_{as} (CH₃)), 1434 (w, δ (CH₂)), 1373 (w, δ_s (CH₃)), 1339 (m, δ (CH)), 1238 (m, ν (C-N), Amid-III), 1203 (s, ν (C-C)), 1159 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1040 (m, δ (Ring-H)), 731 (w, γ (Ring-H)), 681 (m, γ (Ring)), 641 (s, δ (NH...OC), Amid-V).

EA: C₂₆H₃₂N₂O₆

Ber.: C 66,65 %, H 6,88 %, N 5,98 %, O 20,49 %

Gef.: C 65,51 %, H 7,13 %, N 5,88 %

N¹,N⁴-Bis(4-methyl-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)pentan-2-yl)terephthalamid (9d₆)



Analog **ASV5** werden 0,08 g **3d** (0,29 mmol, 2,3 Äq.) zunächst in 10 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,75 mL TFA (10,10 mmol, 81,7 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,23 mL DIPEA (1,35 mmol, 10,9 Äq.) versetzt und für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,03 g Terephthalsäuredichlorid (0,12 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der hierbei erhaltene Feststoff wird in Ethylacetat aufgenommen, filtriert und mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen. So können 0,03 g (0,05 mmol, 44 %) **9d₆** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,89 (dd, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,3 Hz, ³J_{HH} = 15,6 Hz), 1,52 (ddd, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 2,2 Hz, ³J_{HH} = 6,3 Hz, ³J_{HH} = 12,3 Hz), 1,59 – 1,80 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 3,09 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz), 3,86 (dd, 4H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz, ³J_{HH} = 5,4 Hz), 4,46 – 4,59 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,97 (s, 4H, CH aro-

matisch), 8,48 (t, 2H, NHCH₂C≡CH, ³J_{HH} = 4,9 Hz), 8,59 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 8,0 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 21,4 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 23,0 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,4 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 28,0 (s, NHCH₂C≡CH), 40,4 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 51,7 (s, NHCH(C=O)), 72,9 (s, CH₂C≡CH), 81,2 (s, CH₂C≡CH), 127,4 (s, CH aromatisch), 136,4 (s, C quart aromatisch), 165,7 (s, (C=O) Terephthalsäure), 171,9 (s, (C=O)NHCH₂C≡CH).

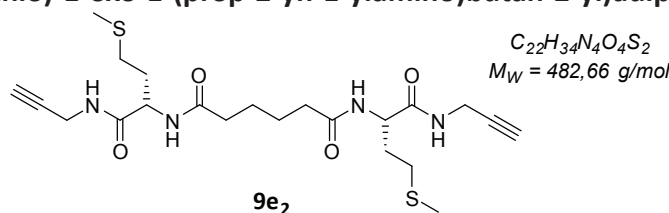
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3271 (s, ν(≡C-H) & ν(N-H)), 3066 (w, ν(Ring-H)), 2958 (m, ν_{as}(CH₃)), 2927 (w, ν_{as}(CH₂)), 2871 (w, ν_s(CH₂) & ν_s(CH₃)), 2122 (w, ν(C≡C)), 1626 (s, ν(C=O), Amid-I), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1504 (m, ν(Ring)), 1470 (w, δ_{as}(CH₃)), 1447 (w, δ(CH₂)), 1386 (w, δ_s(CH₃)), 1368 (w, δ(CH)), 1330 (m, ν(C-N), Amid-III), 1160 (m, ν(C-C)), 1042 (w, δ(Ring-H)), 688 (s, γ(Ring)), 666 (s, δ(NH...OC), Amid-V).

EA: C₂₆H₃₄N₄O₄

Ber.: C 66,93 %, H 7,35 %, N 12,01 %, O 13,72 %

Gef.: C 62,78 %, H 7,32 %, N 10,86 %

N¹,N⁶-Bis((S)-4-(methylthio)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)butan-2-yl)adipamid (9e₂)



Analog **ASV5** werden 0,29 g **3e** (1,03 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 30 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 52,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 11,4 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,08 mL Adipinsäuredichlorid (0,52 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an der Lyophylle getrocknet. So können 0,14 g (0,29 mmol, 56 %) **9e₂** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1,46 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 6,4 Hz), 1,66 – 1,94 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂), 2,03 (s, 6H, CHCH₂CH₂SCH₃), 2,12 (q, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 2,31 – 2,48 (m, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃), 3,09 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz), 3,84 (dd, 4H, NHCH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, ³J_{HH} = 5,4 Hz), 4,31 (td, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 5,2 Hz,

$^3J_{HH} = 8,5$ Hz), 7,97 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), $^3J_{HH} = 8,1$ Hz), 8,34 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{HH} = 5,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 14,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 24,8 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27,9 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 29,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 31,8 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 34,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51,5 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 72,9 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,2 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 172,2 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

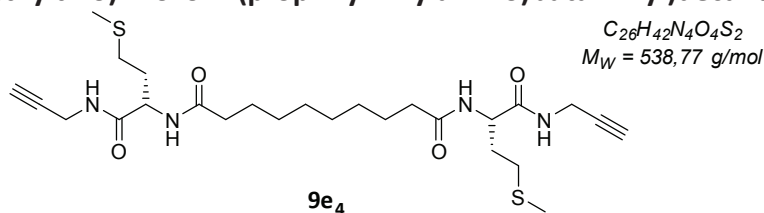
IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3273 (s, $\nu(\text{C}=\text{H})$ & $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3076 (w, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 2946 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2918 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2848 (w, $\nu_s(\text{CH}_2)$ & $\nu_s(\text{CH}_3)$), 2030 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1661 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1462 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1430 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3-\text{S})$), 1318 (w, $\delta_s(\text{CH}_3-\text{S})$), 1276 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 674 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$

Ber.: C 54,75 %, H 7,10 %, N 11,61 %, O 13,26 %, S 13,28 %

Gef.: C 54,63 %, H 7,09 %, N 11,23 %, S 12,89 %

N^1, N^{10} -Bis((S)-4-(methylthio)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)butan-2-yl)decandiamid ($9e_4$)



Analog **ASV5** werden 0,35 g **3e** (1,22 mmol, 2,0 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 44,3 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,10 mL DIPEA (6,44 mmol, 10,6 Äq.) versetzt und für 25 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,13 mL Sebacinsäuredichlorid (0,61 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen. So können nach der Trocknung an der Lyophylle 0,24 g (0,45 mmol, 73 %) $9e_4$ als weißer Feststoff erhalten werden.

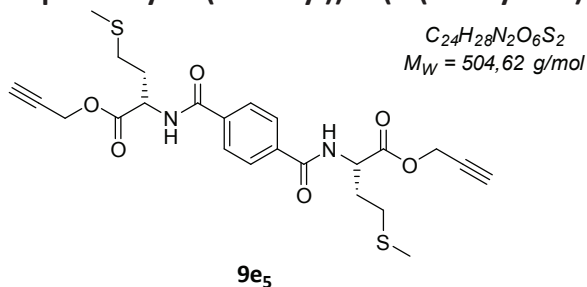
^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,14 – 1,32 (m, 8H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,40 – 1,54 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,66 – 1,92 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,02 (s, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,06 – 2,16 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,32 – 2,46 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 3,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{HH} = 2,4$ Hz), 3,84 (dd, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{HH} = 2,4$ Hz, $^3J_{HH} = 5,5$ Hz), 4,30 (dt, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{HH} = 4,3$ Hz, $^3J_{HH} = 8,6$ Hz), 7,97 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$,

$^3J_{HH} = 8,1$ Hz), 8,33 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{HH} = 5,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 14,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 25,2 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 28,6 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,7 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 31,8 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 35,2 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51,5 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 72,9 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,2 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 172,4 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3272$ (s, $\nu(\text{C-H})$) & $\nu(\text{N-H})$), 3078 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2919 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2851 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1660 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1470 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1427 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1314 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1239 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 676 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

Di(prop-2-yn-1-yl) 2,2'-(terephthaloylbis(azandiyl))bis(4-(methylthio)butanoat) (9e₅)



Analog **ASV5** werden 0,30 g **2e** (1,04 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 54,6 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,90 mL DIPEA (5,27 mmol, 10,7 Äq.) versetzt und für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,10 g Terephthalsäuredichlorid (0,49 mmol, 1,0 Äq.) wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. So können 0,10 g (0,19 mmol, 39 %) **9e₅** als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 2,11 (s, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,13 – 2,29 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,66 – 2,72 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 3,07 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{HH} = 2,5$ Hz), 4,71 – 4,84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,82 – 4,90 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 8,01 (s, 4H, CH aromatisch), 8,15 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{HH} = 7,7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 15,2 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 30,9 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 31,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 52,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 53,1 (s, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 76,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 78,6 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 128,4 (s, CH aromatisch), 137,7 (s, C quart aromatisch), 167,1 (s, $\text{C}=\text{O}$) Terephthalsäure), 172,0 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

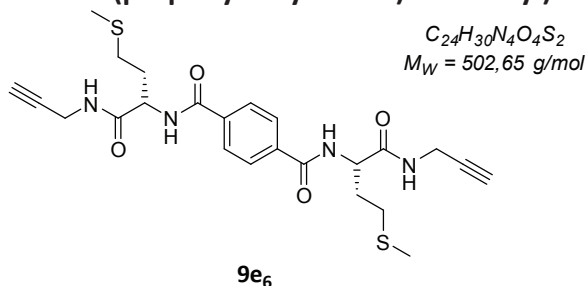
IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3284 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3247 (s, $\nu(\text{N-H})$), 3066 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3033 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2975 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2953 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2916 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2875 (w, $\nu(\text{CH})$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 2835 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2132 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1737 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1636 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1500 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1446 (m, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1357 (m, $\delta(\text{CH})$), 1325 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1296 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1174 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1097 (m, $\delta(\text{Ring-H})$), 809 (w, $\gamma(\text{Ring-H})$), 652 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$

Ber.: C 57,13 %, H 5,59 %, N 5,55 %, O 19,02 %, S 12,71 %

Gef.: C 56,13 %, H 5,49 %, N 5,45 %, S 11,93 %

N^1, N^4 -bis(4-(methylthio)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)butan-2-yl)terephthalamid ($9e_6$)



Analog **ASV5** werden 0,31 g **3e** (1,08 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 51,5 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene Öl in 5,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 11,2 Äq.) versetzt und für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,11 g Terephthalsäuredichlorid (0,52 mmol, 1,0 Äq.) kann die Bildung einer weißen Suspension beobachtet werden, welche über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der hierbei erhaltene Feststoff wird in Ethylacetat aufgenommen, filtriert und mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen. So können 0,12 g (0,24 mmol, 46 %) **9e₆** als weißer Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,99 (dt, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$), 2,05 (s, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 2,42 – 2,60 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 3,11 (t, 2H,

$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 3,87 (dd, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 4,50 – 4,58 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 7,98 (s, 4H, CH aromatisch), 8,48 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz), 8,66 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 14,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 28,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 30,0 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 31,2 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 52,6 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 73,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,1 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 127,4 (s, CH aromatisch), 136,3 (s, C quart aromatisch), 165,9 (s, ($\text{C}=\text{O}$) Terephthalsäure), 171,1 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C}=\text{O})$).

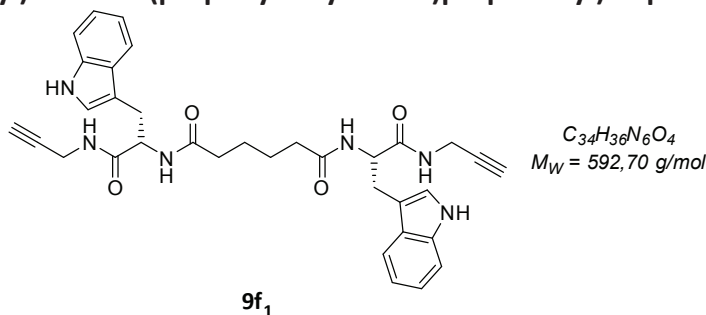
IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3272 (s, $\nu(\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3070 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2914 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2165 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1658 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1628 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1496 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1435 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1385 (w, $\delta(\text{CH})$), 1327 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1294 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1079 (w, $\delta(\text{Ring-H})$), 851 (s, $\nu(\text{Ring-H})$), 675 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$

Ber.: C 57,35 %, H 6,02 %, N 11,15 %, O 12,73 %, S 12,76 %

Gef.: C 58,45 %, H 6,19 %, N 11,10 %, S 12,72 %

N^1, N^6 -bis(3-(1H-indol-3-yl)-1-oxo-1-(prop-2-yn-1-ylamino)propan-2-yl)adipamid (9f₁)



Analog **ASV5** werden 0,34 g **3f** (1,01 mmol, 2,1 Äq.) zunächst in 15 mL DCM gelöst und zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 2,00 mL TFA (26,93 mmol, 55,9 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene rote Öl in 10 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 0,90 mL DIPEA (5,27 mmol, 10,9 Äq.) versetzt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung aus 0,07 mL Adipinsäuredichlorid (0,48 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird die erhaltene weiße Suspension über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gebildete Feststoff wird mit kaltem Ethylacetat und kaltem Wasser gewaschen und anschließend an Luft getrocknet. So können 0,13 g (0,21 mmol, 44 %) **9f₁** als beiger Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,26 (s, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,99 (s, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,80 – 3,08 (m, 4H, NHCHCH_2C), 3,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 3,77 – 3,92

(m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,51 (td, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 5,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8,7 \text{ Hz}$), 6,91 – 7,09 (m, 4H, CH aromatisch), 7,09 (d, 2H, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$, $^3J_{\text{HH}} = 2,1 \text{ Hz}$), 7,30 (d, 2H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$), 7,59 (d, 2H, CH aromatisch, $^3J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$), 7,90 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$, $^3J_{\text{HH}} = 8,3 \text{ Hz}$), 8,45 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}} = 5,5 \text{ Hz}$), 10,68 – 10,82 (s, 1H, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 24,5 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,0 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34,8 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 53,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 73,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,0 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 110,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$), 111,2 (s, CH aromatisch), 118,2 (s, CH aromatisch), 118,5 (s, CH aromatisch), 120,8 (s, CH aromatisch), 123,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHNH}$), 127,3 (s, CHCC aromatisch), 136,0 (s, CHCNH aromatisch), 171,6 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

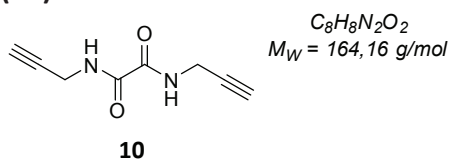
IR (RT, ATR): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3407$ (m, $\nu(\text{N-H})$), 3275 (s, $\nu(\equiv\text{C-H})$ & $\nu(\text{N-H})$), 3056 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2932 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2866 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2122 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1635 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1455 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1435 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1091 (w, $\delta(\text{Ring-H})$), 737 (s, $\gamma(\text{Ring-H})$), 642 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 552 (w, $\delta(\text{Ring})$).

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$

Ber.: C 68,90 %, H 6,12 %, N 14,18 %, O 10,80 %

Gef.: C 67,94 %, H 6,47 %, N 13,54 %

6.2.5 Dicarbonsäurebispropargylamide

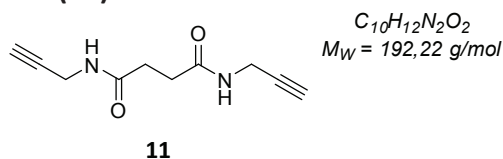
***N*¹,*N*²-Di(prop-2-yn-1-yl)oxalamid (10)**

Analog **ASV2** werden 1,07 g Oxalsäure (11,89 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 4,56 g EDC·HCl (23,79 mmol, 2,0 Äq.), 1,5 mL Propargylamin (23,69 mmol, 2,0 Äq.) sowie 0,40 g DMAP (3,27 mmol, 0,3 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert, in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser extraktiv aufgearbeitet. So können 0,18 g (1,10 mmol, 9 %) **10** als weißer nadelförmiger Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 2,59 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,5 Hz), 3,94 (dd, 4H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,5 Hz, ³*J*_{HH} = 5,7 Hz), 5,78 – 5,95 (m, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 29,9 (s, CH₂C≡CH), 71,6 (s, CH₂C≡CH), 82,5 (s, CH₂C≡CH), 157,7 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3318 (m, ν(≡C-H)), 3293 (s, ν(N-H)), 3273 (s, ν(N-H)), 3154 (w, ν(N-H)), 2921 (m, ν_{as}(CH₂)), 2829 (w, ν_s(CH₂)), 2162 (w, ν(C≡C)), 1591 (s, ν(C=O), Amid-I & δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1426 (m, δ(CH₂)), 1250 (m, ν(C-N), Amid-III), 781 (w, ρ(CH₂)), 662 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 627 (s, δ(CC-H)).

***N*¹,*N*⁴-Di(prop-2-yn-1-yl)succinamid (11)**

Analog **ASV2** werden 1,08 g Bernsteinsäure (9,14 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 3,44 g EDC·HCl (17,94 mmol, 2,0 Äq.), 1,1 mL Propargylamin (17,37 mmol, 1,9 Äq.) sowie 0,31 g DMAP (2,52 mmol, 0,3 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem DCM gewaschen. So können 1,31 g (6,84 mmol, 75 %) **11** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 2,31 (s, 4H, NH(C=O)CH₂), 3,08 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,4 Hz), 3,83 (dd, 4H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,4 Hz, ³*J*_{HH} = 5,4 Hz), 8,27 (t, 2H, NH, ³*J*_{HH} = 4,9 Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 27,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 30,1 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$), 72,9 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,2 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 170,9 (s, $\text{C}=\text{O}$).

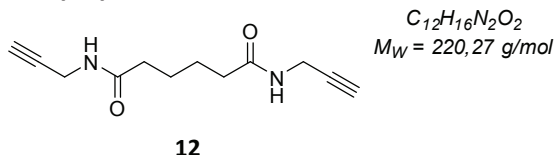
IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3275 (s, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$), 3239 (s, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3054 (m, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 2927 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2913 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2198 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1655 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1618 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1539 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1435 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1212 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 677 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 621 (s, $\delta(\text{CC}-\text{H})$).

EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

Ber.: C 62,49 %, H 6,29 %, N 14,57 %, O 16,65 %

Gef.: C 61,70 %, H 6,57 %, N 14,23 %, O 17,50 %

N^1, N^6 -Di(prop-2-yn-1-yl)adipamid (12)



Analog **ASV2** werden 1,06 g Adipinsäure (7,24 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 2,82 g EDC*HCl (14,69 mmol, 2,0 Äq.), 1,0 mL Propargylamin (15,80 mmol, 2,2 Äq.) sowie 0,20 g DMAP (1,66 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit DCM gewaschen. So können 1,05 g (4,75 mmol, 66 %) **12** als weißer Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 1,45 (p, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz), 2,06 (t, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz), 3,06 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz), 3,83 (dd, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz), 8,22 (t, 2H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz).

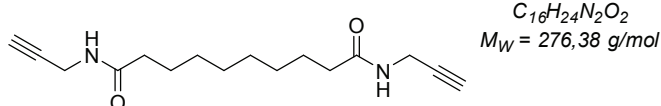
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 24,8 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27,7 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 34,9 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 72,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81,3 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 171,7 (s, $\text{C}=\text{O}$).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3284 (s, $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ & $\nu(\text{N}-\text{H})$), 3074 (w, $\nu(\text{N}-\text{H})$), 2931 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2922 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 2173 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$), 1636 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1543 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1469 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1459 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1266 (s, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 667 (s, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V), 631 (s, $\delta(\text{CC}-\text{H})$).

EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$

Ber.: C 65,43 %, H 7,32 %, N 12,72 %, O 14,53 %

Gef.: C 64,04 %, H 7,66 %, N 12,78 %

***N*¹,*N*¹⁰-Di(prop-2-yn-1-yl)decandiamid (13)**

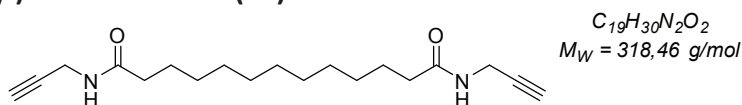
13

Analog **ASV2** werden 1,46 g Sebacinsäure (7,22 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 2,81 g EDC·HCl (14,66 mmol, 2,0 Äq.), 1,0 mL Propargylamin (15,80 mmol, 2,2 Äq.) sowie 0,20 g DMAP (1,66 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit DCM gewaschen. So können 1,75 g (6,33 mmol, 88 %) **13** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,10 – 1,34 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,47 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 6,9 Hz), 2,06 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz), 3,06 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴*J*_{HH} = 2,5 Hz), 3,61 – 4,02 (m, 4H, CH₂C≡CH), 7,99 – 8,39 (m, 2H, NH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 27,7 (s, CH₂C≡CH), 28,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 72,7 (s, CH₂C≡CH), 81,4 (s, CH₂C≡CH), 171,9 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3288 (s, ν(C≡H) & ν(N-H)), 3074 (w, ν(N-H)), 2921 (m, ν_{as}(CH₂)), 2849 (m, ν_s(CH₂)), 2189 (w, ν(C≡C)), 1639 (s, ν(C=O), Amid-I), 1545 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1461 (w, δ(CH₂)), 1423 (w, δ(CH₂)), 1278 (s, ν(C-N), Amid-III), 686 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 667 (s, δ(NH...OC), Amid-V), 631 (s, δ(CC-H)).

***N*¹,*N*¹³-Di(prop-2-yn-1-yl)tridecandiamid (14)**

14

Analog **ASV2** werden 1,01 g Brassylsäure (4,13 mmol, 1,0 Äq.) in 40 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 1,83 g EDC·HCl (9,57 mmol, 2,3 Äq.), 0,6 mL Propargylamin (9,48 mmol, 2,3 Äq.) sowie 0,15 g DMAP (1,25 mmol, 0,3 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem DCM gewaschen. So können 1,04 g (3,27 mmol, 79 %) **14** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,17 – 1,27 (m, 14H, NH(C=O))

CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,47 (p, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 2,06 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 3,06 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 3,82 (dd, 4H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 8,19 (t, 2H, NH, ³J_{HH} = 5,0 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27,7 (s, CH₂C≡CH), 28,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,8 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,9 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 72,7 (s, CH₂C≡CH), 81,4 (s, CH₂C≡CH), 171,9 (s, C=O).

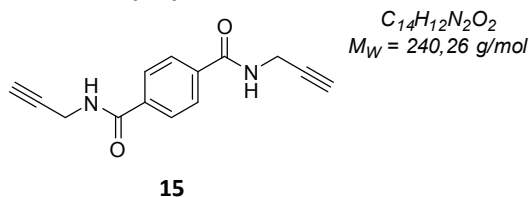
IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3290 (s, ν(≡C-H) & ν(N-H)), 3075 (w, ν(N-H)), 2919 (m, ν_{as}(CH₂)), 2849 (m, ν_s(CH₂)), 2182 (w, ν(C≡C)), 1639 (s, ν(C=O), Amid-I), 1548 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1461 (w, δ(CH₂)), 1423 (w, δ(CH₂)), 1261 (m, ν(C-N), Amid-III), 686 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 666 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 630 (s, δ(CC-H)).

EA: C₁₉H₃₀N₂O₂

Ber.: C 71,66 %, H 9,50 %, N 8,80 %, O 10,05 %

Gef.: C 70,49 %, H 9,89 %, N 8,59 %, O 11,03 %

N¹,N⁴-Di(prop-2-yn-1-yl)terephthalamid (15)



Analog **ASV2** werden 5,01 g Terephthalsäure (30,13 mmol, 1,0 Äq.) in 150 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 11,49 g EDC·HCl (59,95 mmol, 2,0 Äq.), 0,83 g DMAP (6,79 mmol, 0,2 Äq.) sowie 4,0 mL Propargylamin (63,18 mmol, 2,1 Äq.) versetzt. Der so erhaltene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem DCM, Wasser und Aceton gewaschen. So können 5,85 g (24,36 mmol, 81 %) **15** als weißer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,13 (t, 2H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz), 4,07 (dd, 4H, CH₂C≡CH, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 7,93 (s, 4H, CH aromatisch), 9,06 (t, 2H, NH, ³J_{HH} = 5,4 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 28,6 (s, CH₂C≡CH), 73,0 (s, CH₂C≡CH), 81,1 (s, CH₂C≡CH), 127,3 (s, CH aromatisch), 136,2 (s, C quart aromatisch), 165,3 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3278 (s, ν(≡C-H)), 3237 (s, ν(N-H)), 3053 (w, ν(Ring-H)), 2901 (w, ν_{as}(CH₂)), 2858 (w, ν_s(CH₂)), 2121 (w, ν(C≡C)), 1634 (s, ν(C=O), Amid-I), 1621 (s, ν(C=O), Amid-I), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1494 (m, ν(Ring)), 1441 (w, δ(CH₂)), 1280 (s, ν(C-N), Amid-

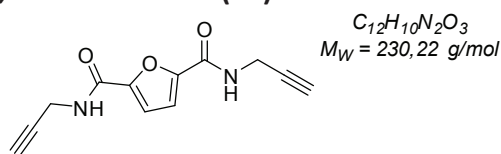
III), 1063 (m, δ (Ring-H)), 833 (m, γ (Ring-H)), 667 (s, δ (NH...OC), Amid-V), 642 (s, δ (CC-H)).

EA: C₁₄H₁₂N₂O₂

Ber.: C 69,99 %, H 5,03 %, N 11,66 %, O 13,32 %

Gef.: C 68,99 %, H 5,30 %, N 11,55 %, O 14,16 %

N²,N⁵-Di(prop-2-yn-1-yl)furan-2,5-dicarboxamid (16)



16

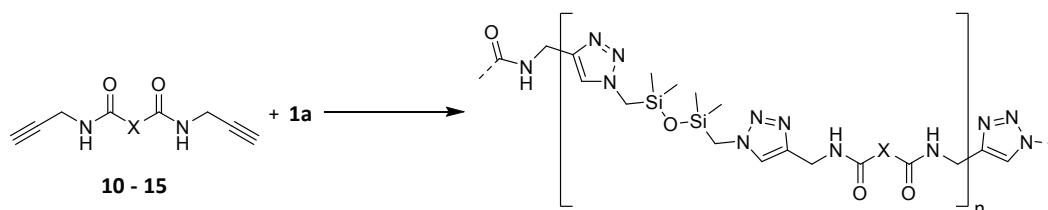
Analog **ASV2** werden 0,54 g Furandicarbonsäure (3,48 mmol, 1,0 Äq.) in 15 mL DCM gelöst und bei 0 °C mit 1,42 g EDC·HCl (7,40 mmol, 2,1 Äq.), 0,14 g DMAP (1,11 mmol, 0,3 Äq.) sowie 0,5 mL Propargylamin (7,90 mmol, 2,3 Äq.) versetzt. Die so erhaltene orange Suspension wird mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 1,0 M wässriger Salzsäure-Lösung und Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird mit DCM gegenextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So können 2,60 mg (0,01 mmol, 0,3 %) **16** als leicht gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,21 (s, 2H, CH₂C≡CH), 3,91 – 4,31 (m, 4H, CH₂C≡CH), 7,19 (s, 2H, CH Furan), 8,92 (t, 2H, NH, ³J_{HH} = 5,2 Hz).

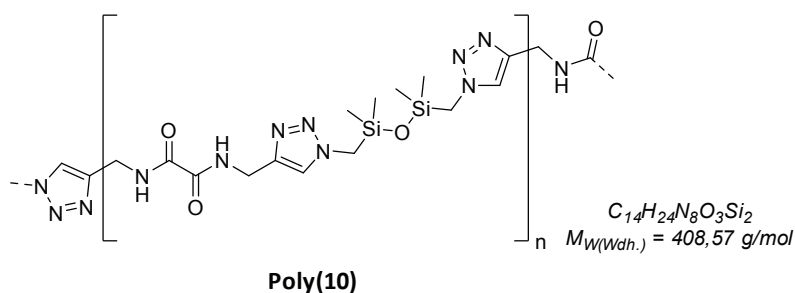
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 27,8 (s, CH₂C≡CH), 73,5 (s, CH₂C≡CH), 80,7 (s, CH₂C≡CH), 115,0 (s, CH Furan), 147,7 (s, C quart Furan), 156,8 (s, C=O).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3281 (m, ν (≡C-H)), 3217 (m, ν (N-H)), 3080 (w, ν (Ring-H)), 2924 (w, ν_{as} (CH₂)), 2847 (w, ν_s (CH₂)), 2020 (w, ν (C≡C)), 1661 (s, ν (C=O), Amid-I), 1644 (s, ν (C=O), Amid-I), 1602 (m, ν (Ring)), 1568 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1494 (s, ν (Ring)), 1455 (w, δ (CH₂)), 1260 (s, ν (C-N), Amid-III), 1061 (w, δ (Ring-H)), 665 (s, δ (NH...OC), Amid-V), 633 (s, δ (CC-H)), 599 (s, δ (Ring)).

6.2.6 Polymerisationsreaktionen

6.2.6.1 Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide *via* Click-Reaktion

Poly(10)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,14 g **10** (0,86 mmol, 1,0 Äq.) und 0,21 g **1a** (0,86 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL Wasser/DMSO-Gemisch (1:1) mit 0,26 mL einer 0,28-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,07 mmol, 0,1 Äq.) sowie 0,28 mL einer 0,74-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,21 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 0,16 g (0,38 mmol, 45 %) **Poly(10)** als beiges Pulver erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 3,62 – 4,05 (m, 4H, SiCH $_2$ N), 4,05 – 4,77 (m, 4H, NHCH $_2$ C=CHN), 6,11 – 6,79 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN), 7,51 – 8,24 (m, 2H, NH).

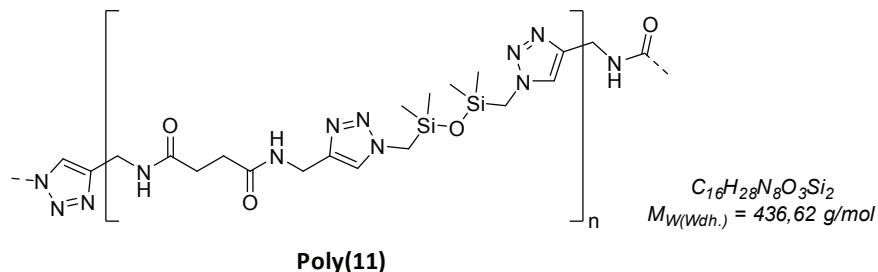
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,6 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 35,2 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 41,4 (s, SiCH $_2$ N), 124,4 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 158,0 (s, C=O).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,05 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm $^{-1}$] = 3296 (m, ν (N-H)), 3130 (w, ν (C=CH), Triazol), 2957 (w, ν_{as} (CH $_3$), Siloxan), 2924 (w, ν_{as} (CH $_2$)), 2864 (w, ν_{s} (CH $_2$)), 1651 (m, ν (C=N), Triazol), 1564 (s, ν (C=O), Amid-I), 1557 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1505 (w, ν (N=N), Triazol), 1427 (w, δ (CH $_2$)), 1253 (s, ν (C-N), Amid-III & δ_{s} (CH $_3$), Siloxan), 1210 (m, ν (C-N), Triazol), 1043 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 832 (s, ν (Si-C)), 804 (s, ν (Si-C)), 638 (m, δ (NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 7.284, PDI = 2,90.

Poly(11)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,20 g **11** (1,03 mmol, 1,0 Äq.) und 0,25 g **1a** (1,03 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL Wasser/DMSO-Gemisch (1:1) mit 0,29 mL einer 0,28-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,08 mmol, 0,1 Äq.) sowie 0,33 mL einer 0,74-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,24 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 0,13 g (0,30 mmol, 29 %) **Poly(11)** als beiges Pulver erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 2,34 (s, 4H, (C=O)CH₂), 3,83 – 3,96 (m, 4H, SiCH₂N), 4,14 – 4,35 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 7,74 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,19 – 8,41 (m, 2H, NH).

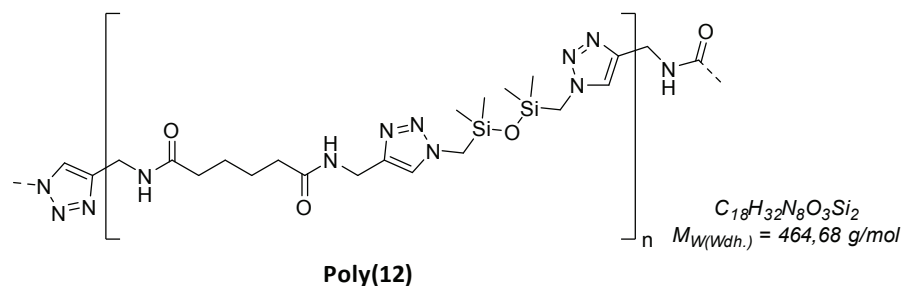
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,6 (s, Si(CH₃)₂), 30,5 (s, (C=O)CH₂), 34,3 (s, NHCH₂C=CHN), 41,3 (s, SiCH₂N), 123,7 (s, NHCH₂C=CHN), 146,2 (s, NHCH₂C=CHN), 171,3 (s, C=O).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,10 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3258 (m, ν(N-H)), 3128 (w, ν(C=CH), Triazol), 3078 (m, ν(N-H)), 2957 (w, ν_{as}(CH₃), Siloxan), 2921 (w, ν_{as}(CH₂)), 2873 (w, ν_s(CH₂)), 1651 (s, ν(C=N), Triazol), 1557 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1505 (w, ν(N=N), Triazol), 1423 (m, δ(CH₂)), 1253 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1211 (m, ν(C-N), Amid-III & Triazol), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 839 (s, ν(Si-C)), 824 (s, ν(Si-C)), 803 (s, ν(Si-C)), 666 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 9.523, PDI = 2,03.

Poly(12)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,20 g **12** (0,91 mmol, 1,0 Äq.) und 0,24 g **1a** (0,96 mmol, 1,1 Äq.) in 10 mL DMSO mit Lösungen aus 0,01 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,05 mmol, 0,1 Äq.) sowie 0,04 g Natriumascorbat (0,22 mmol, 0,2 Äq.) in jeweils 0,5 mL Wasser versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 25 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 0,33 g (0,72 mmol, 79 %) **Poly(12)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,04 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,33 – 1,52 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 1,93 – 2,11 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 3,88 (s, 4H, SiCH₂N), 4,06 – 4,41 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 7,69 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,07 – 8,41 (m, 2H, NH).

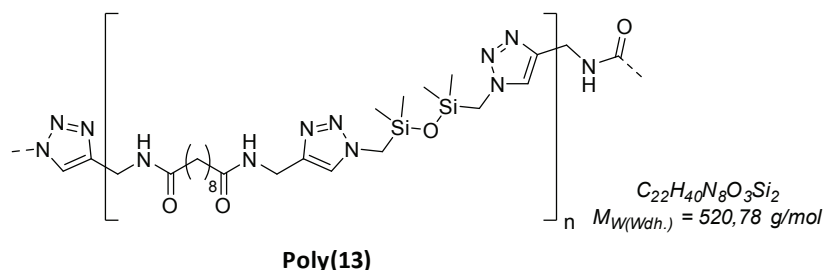
¹³C-¹H-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 24,9 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,2 (s, NHCH₂C=CHN), 35,0 (s, (C=O)CH₂CH₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 123,8 (s, NHCH₂C=CHN), 171,9 (s, C=O).

²⁹Si-¹H-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,11 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3254 (w, ν(N-H)), 3138 (w, ν(C=CH), Triazol), 3055 (w, ν(N-H)), 2951 (w, ν_{as}(CH₃), Siloxan), 2932 (w, ν_{as}(CH₂)), 2862 (w, ν_s(CH₂)), 1656 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1425 (m, δ(CH₂)), 1251 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1217 (m, ν(C-N), Triazol), 1074 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 1051 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 839 (s, ν(Si-C)), 820 (s, ν(Si-C)), 798 (s, ν(Si-C)), 689 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 8.054, PDI = 2,25.

Poly(13)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,11 g **13** (0,41 mmol, 1,0 Äq.) und 0,10 g **1a** (0,41 mmol, 1,0 Äq.) in 4 mL DMSO mit 6,56 mg Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (0,03 mmol, 0,1 Äq.) sowie 16,50 mg Natriumascorbat (0,08 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend an der Lyophilie das Lösungsmittel entfernt. So können 0,09 g (0,18 mmol, 43 %) **Poly(13)** als beiger Feststoff erhalten werden.

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 1,14 – 1,28 (m, 8H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1,38 – 1,54 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 2,05 (t, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz), 3,92 (s, 4H, SiCH $_2$ N), 4,24 (d, 4H, NHCH $_2$ C=CHN, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz), 7,68 (s, 2H, NHCH $_2$ C=CHN), 8,09 – 8,42 (t, 2H, NH, $^3J_{HH} = 5,0$ Hz).

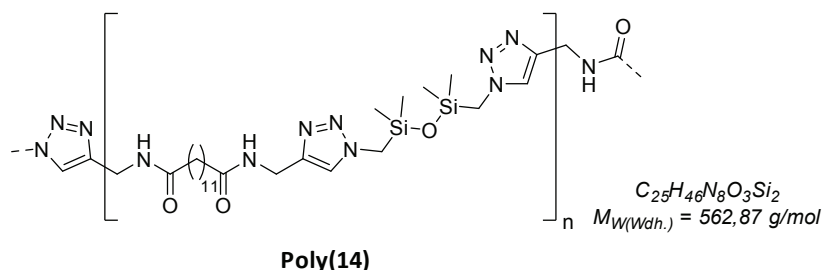
^{13}C -{ 1H }-NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 25,2 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 28,7 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 34,1 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 35,2 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 41,2 (s, SiCH $_2$ N), 123,4 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 145,0 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 172,0 (s, C=O).

^{29}Si -{ 1H }-NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,53 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm $^{-1}$] = 3290 (m, ν (N-H)), 3137 (w, ν (C=CH), Triazol), 3077 (w, ν (N-H)), 2924 (m, ν_{as} (CH $_3$), Siloxan & ν_{as} (CH $_2$)), 2853 (m, ν_s (CH $_2$)), 1640 (s, ν (C=N), Triazol & ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1417 (m, δ (CH $_2$)), 1253 (s, δ_s (CH $_3$), Siloxan & ν (C-N), Amid-III), 1213 (m, ν (C-N), Triazol), 1066 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 1045 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 838 (s, ν (Si-C)), 804 (s, ν (Si-C)), 688 (w, δ (NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO $_3$): M_w [g/mol] = 10.112, PDI = 2,13.

Poly(14)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,33 g **14** (1,02 mmol, 1,0 Äq.) und 0,25 g **1a** (1,02 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL Wasser/DMSO-Gemisch (1:1) mit 0,29 mL einer 0,28-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,08 mmol, 0,1 Äq.) sowie 0,33 mL einer 0,74-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,24 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 0,35 g (0,62 mmol, 61 %) **Poly(14)** als beiges Pulver erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,11 – 1,30 (m, 14H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,38 – 1,55 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,05 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 6,8 Hz), 3,86 – 3,97 (m, 4H, SiCH₂N), 4,14 – 4,32 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 7,72 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,15 – 8,37 (m, 2H, NH).

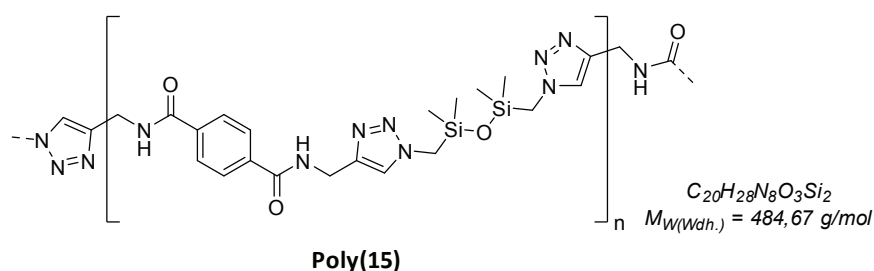
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 25,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,8 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,9 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 34,2 (s, NHCH₂C=CHN), 35,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 123,6 (s, NHCH₂C=CHN), 172,1 (s, C=O).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,12 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3291 (m, ν(N-H)), 3207 (w, ν(C=CH), Triazol), 3076 (w, ν(N-H)), 2918 (m, ν_{as}(CH₂)), 2849 (m, ν_s(CH₂)), 1640 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1538 (m, δ(NH) ν(C-N), Amid-II), 1423 (w, δ(CH₂)), 1257 (m, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1213 (w, ν(C-N), Triazol), 1044 (m, ν_{as}(Si-O-Si)), 839 (m, ν(Si-C)), 803 (s, ν(Si-C)), 798 (s, ν(Si-C)), 687 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.226, PDI = 2,56.

Poly(15)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 0,25 g **15** (1,02 mmol, 1,0 Äq.) und 0,25 g **1a** (1,02 mmol, 1,0 Äq.) in 5,0 mL Wasser/DMSO-Gemisch (1:1) mit 0,29 mL einer 0,28-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,08 mmol, 0,1 Äq.) sowie 0,33 mL einer 0,74-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,24 mmol, 0,2 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilyle getrocknet. So können 0,39 g (0,80 mmol, 78 %) **Poly(15)** als beiges Pulver erhalten werden.

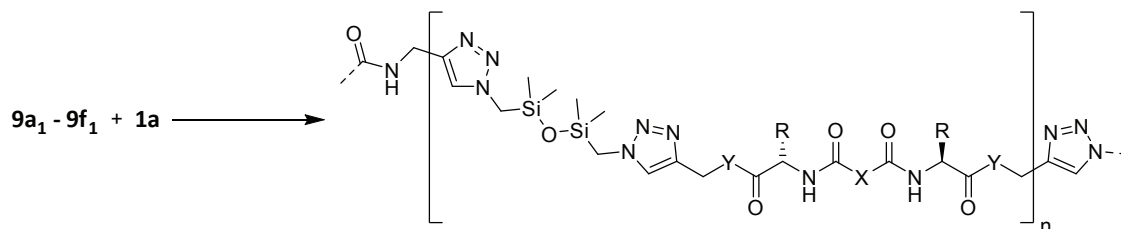
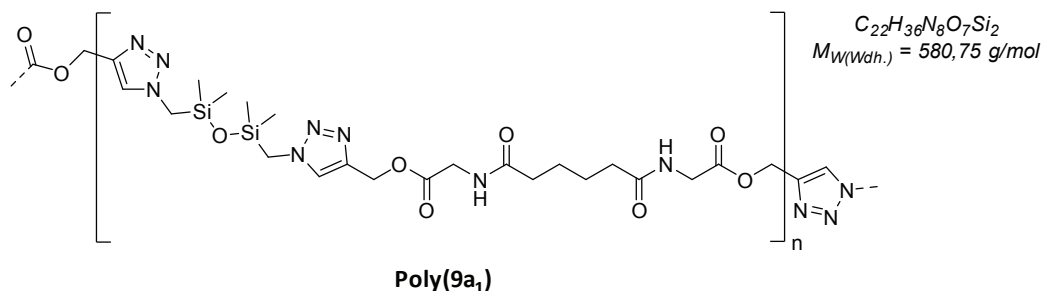
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,06 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3,91 (s, 4H, SiCH_2N), 4,34 – 4,65 (m, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 7,68 – 7,87 (m, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 7,91 (s, 4H, CH aromatisch), 8,97 – 9,30 (m, 2H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = -0,7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 35,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 41,3 (s, SiCH_2N), 124,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 127,2 (s, CH aromatisch), 136,4 (s, C quart aromatisch), 165,5 (s, $\text{C}=\text{O}$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 4,11 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3270 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3133 (w, $\nu(\text{C}=\text{CH})$, Triazol), 3063 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2957 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, Siloxan), 1645 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol), 1633 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})$ $\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1495 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1292 (m, $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1254 (s, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Siloxan), 1214 (w, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1050 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ & $\delta(\text{Ring-H})$), 831 (s, $\nu(\text{Ring-H})$ & $\nu(\text{Si-C})$), 803 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 666 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 7.359, PDI = 2,38.

6.2.6.2 Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide *via* Click-Reaktion (Syntheseroute I)Poly(9a₁)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 30,77 mg **9a₁** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 109,2 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.), 19,7 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,003 mmol, 0,03 Äq.) und 43,8 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 25,00 mg (0,04 mmol, 47 %) **Poly(9a₁)** als brauner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,47 (dt, 4H, (C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 3,5 Hz, ³J_{HH} = 6,1 Hz), 2,11 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 6,4 Hz), 3,80 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,9 Hz), 3,96 (s, 4H, SiCH₂N), 5,11 – 5,17 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,94 (s, 2H, OCH₂C=CHN), 8,24 (t, 2H, NH, ³J_{HH} = 5,9 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 24,6 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,8 (s, (C=O)CH₂CH₂), 40,5 (s, NHCH₂(C=O)), 41,4 (s, SiCH₂N), 57,6 (s, OCH₂C=CHN), 125,5 (s, OCH₂C=CHN), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 169,8 (s, NHCH₂(C=O)), 172,6 (s, (C=O)CH₂CH₂).

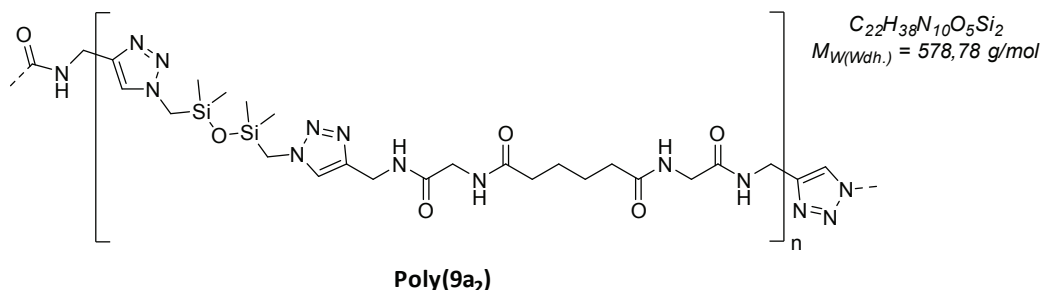
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,18 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3290 (w, ν(N-H)), 3139 (w, ν(C=CH), Triazol), 3079 (w, ν(N-H)), 2958 (w, ν_{as}(CH₂) & ν_{as}(CH₃)), 2867 (w, ν_s(CH₂)), 1747 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1444 (w, δ(CH₂)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1221 (m, ν(C-N), Amid-III & Triazol), 1079 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 837 (s,

$\nu(\text{Si-C})$, 803 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 693 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 4.743, PDI = 1,75.

Poly(9a₂)



Eine Lösung aus 30,94 mg **9a₂** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 110,4 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 91,6 μL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,10 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 20,60 mg (0,04 mmol, 38 %) **Poly(9a₂)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

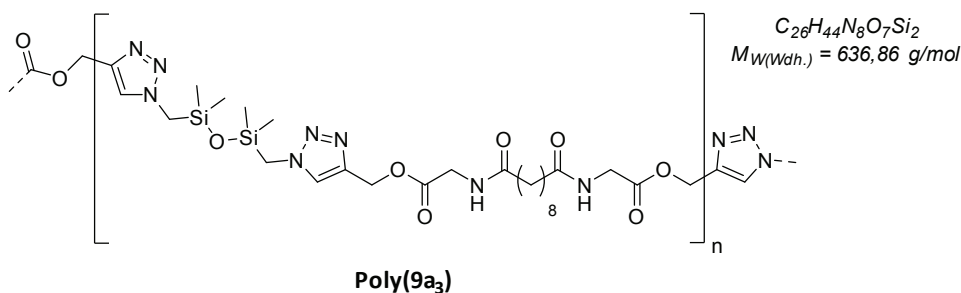
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,34 – 1,66 (m, 4H, (C=O) CH_2CH_2), 2,02 – 2,24 (m, 4H, (C=O) CH_2CH_2), 3,57 – 3,81 (m, 4H, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$), 3,91 (s, 4H, SiCH_2N), 4,16 – 4,50 (m, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C=CHN}$), 7,67 – 7,88 (m, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C=CHN}$), 7,96 – 8,14 (m, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C=CHN}$), 8,18 – 8,48 (m, 2H, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 24,5 (s, (C=O) CH_2CH_2), 34,7 (s, (C=O) CH_2CH_2), 41,0 (s, $\text{NHCH}_2\text{C=CHN}$), 41,3 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$), 41,8 (s, SiCH_2N), 123,8 (s, $\text{NHCH}_2\text{C=CHN}$), 168,8 (s, $\text{NHCH}_2(\text{C=O})$), 172,2 (s, (C=O) CH_2CH_2).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,99 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3288 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3182 (w, $\nu(\text{C=CH})$, Triazol), 3076 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2952 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2919 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2861 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1651 (s, $\nu(\text{C=N})$, Triazol), 1634 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1417 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1255 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1227 (w, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1049 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 1035 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 1026 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 835 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 805 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 667 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 5.661, PDI = 2,53.

Poly(9a₃)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 30,55 mg **9a₃** (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 92,9 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,08 mmol, 1,0 Äq.), 16,7 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 37,3 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 20,65 mg (0,03 mmol, 42 %) **Poly(9a₃)** als rosafarbener Feststoff erhalten werden.

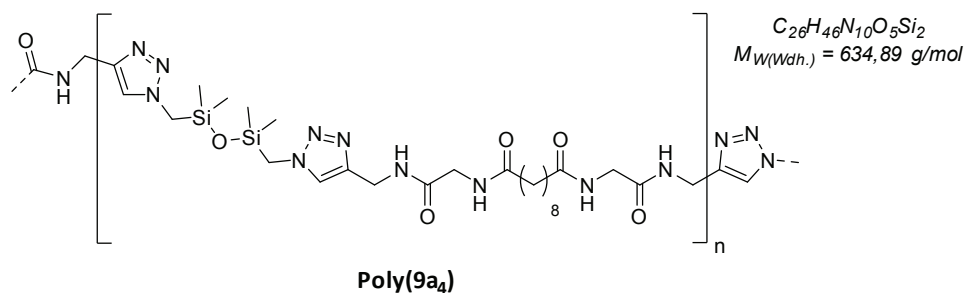
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,10 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,18 – 1,28 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,47 (dt, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 5,5 Hz, ³J_{HH} = 13,5 Hz), 2,06 – 2,15 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 3,80 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,8 Hz), 3,93 – 4,04 (m, 4H, SiCH₂N), 5,13 (s, 4H, OCH₂C=CHN), 7,93 – 7,97 (m, 2H, OCH₂C=CHN), 8,22 (t, 2H, NH, ³J_{HH} = 5,9 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 25,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,6 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,0 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 40,5 (s, NHCH₂(C=O)), 41,4 (s, SiCH₂N), 57,5 (s, OCH₂C=CHN), 125,4 (s, OCH₂C=CHN), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 169,8 (s, NHCH₂(C=O)), 172,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,22 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3302 (m, ν(N-H)), 3140 (w, ν(C=CH), Triazol), 3080 (w, ν(N-H)), 2955 (w, ν_{as}(CH₃)), 2919 (m, ν_{as}(CH₂)), 2849 (w, ν_s(CH₂)), 1741 (s, ν(C=O), Ester), 1641 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1548 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1470 (w, ν(N=N), Triazol), 1413 (m, δ(CH₂)), 1255 (m, ν(C-N), Amid-III & Triazol), 1185 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν_{as}(C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 843 (s, ν(Si-C)), 804 (s, ν(Si-C)), 686 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.113, PDI = 1,51.

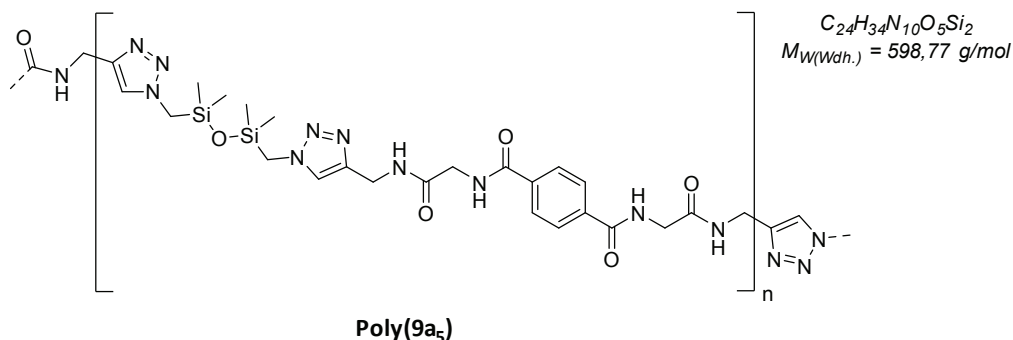
Poly(**9a₄**)

Eine Lösung aus 30,66 mg **9a₄** (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 93,7 μ L einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,08 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 77,7 μ L einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,09 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 13,50 mg weißer Feststoff erhalten werden, welcher sich als unreaktiertes Edukt **9a₄** erweist.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 1,17 – 1,30 (m, 8H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,41 – 1,55 (m, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,11 (t, 4H, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,5 Hz), 3,09 (t, 2H, CH₂C \equiv CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz), 3,65 (d, 4H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,9 Hz), 3,85 (dd, 4H, NHCH₂C \equiv CH, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 8,00 (t, 2H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,8 Hz), 8,24 (t, 2H, NHCH₂C \equiv CH, ³J_{HH} = 5,4 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 25,1 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 27,8 (s, NHCH₂C \equiv CH), 28,7 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,2 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,7 (s, NHCH₂(C=O)), 73,0 (s, CH₂C \equiv CH), 81,1 (s, CH₂C \equiv CH), 168,9 (s, NHCH₂(C=O)), 172,6 (s, NH(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 326, PDI = 1,09.

Poly(9a₅)

Eine Lösung aus 30,48 mg **9a₅** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 102,7 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 85,1 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,09 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 48,70 mg (0,08 mmol, 95 %) **Poly(9a₅)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

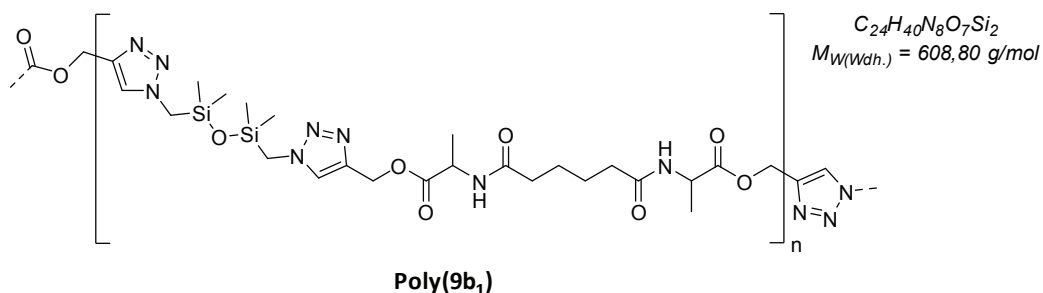
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 3,75 – 4,09 (m, 8H, NHCH₂(C=O) & SiCH₂N), 4,10 – 4,55 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 7,66 – 8,15 (m, 6H, NHCH₂C=CHN & CH aromatisch), 8,35 – 8,63 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,73 – 9,01 (m, 2H, NHCH₂(C=O)).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 40,4 (s, NHCH₂C=CHN), 41,3 (s, NHCH₂(C=O)), 42,6 (s, SiCH₂N), 127,1 (s, NHCH₂C=CHN), 136,2 (s, NHCH₂C=CHN), 165,7 (s, NH(C=O) Terephthalsäure), 168,7 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,03 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3272 (m, ν(N-H)), 3076 (w, ν(C=CH), Triazol), 2924 (w, ν_{as}(CH₃) & ν_{as}(CH₂)), 1645 (s, ν(C=N), Triazol), 1634 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1505 (m, ν(N=N), Triazol), 1495 (m, ν(Ring)), 1417 (w, δ(CH₂)), 1254 (m, δ_s(CH₃), Siloxan), 1234 (w, ν(C-N), Triazol & Amid-III), 1024 (m, ν_{as}(Si-O-Si)), 1155 (w, δ(Ring-H)), 837 (m, γ(Ring-H)), 830 (m, ν(Si-C)), 804 (m, ν(Si-C)), 654 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.955, PDI = 2,01.

Poly(9b₁)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 33,52 mg **9b₁** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 109,9 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.), 19,8 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,003 mmol, 0,03 Äq.) und 44,1 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 20,90 mg (0,03 mmol, 37 %) **Poly(9b₁)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

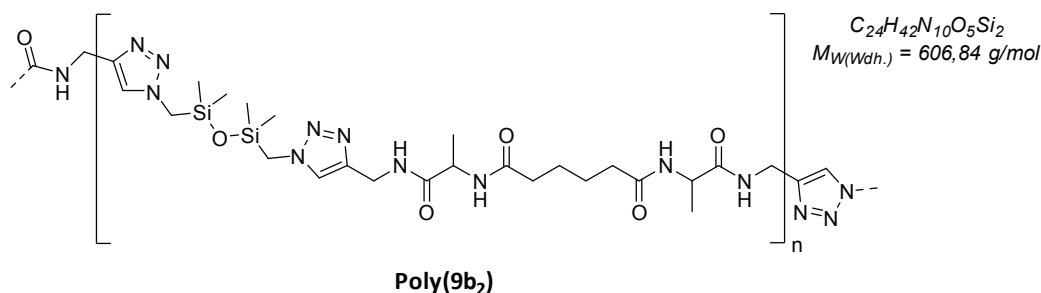
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,21 (d, 6H, NHCHCH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 1,41 – 1,49 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,03 – 2,12 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 3,90 – 4,04 (m, 4H, SiCH₂N), 4,22 (p, 4H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 7,2 Hz), 5,06 – 5,19 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,90 – 7,95 (m, 2H, OCH₂C=CHN), 8,21 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 6,9 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 16,8 (s, NHCHCH₃), 24,8 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,7 (s, (C=O)CH₂CH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 47,5 (s, NHCH(C=O)), 57,7 (s, OCH₂C=CHN), 125,3 (s, OCH₂C=CHN), 141,6 (s, OCH₂C=CHN), 172,1 (s, NHCH(C=O)), 172,6 (s, (C=O)CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,23 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3271 (m, ν(N-H)), 3139 (w, ν(C=CH), Triazol), 3063 (w, ν(N-H)), 2957 (m, ν_{as}(CH₃)), 2939 (w, ν_{as}(CH₂)), 2872 (w, ν_s(CH₂)), 1740 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II & ν(N=N), Triazol), 1454 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1379 (w, δ_s(CH₃)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1197 (m, ν(C-N), Triazol), 1156 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 960 (w, ν(N=N=N Ring), Triazol), 837 (s, ν(Si-C)), 805 (s, ν(Si-C)), 754 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 693 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.920, PDI = 1,77.

Poly(9b₂)

Eine Lösung aus 30,73 mg **9b₂** (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 101,3 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,08 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 84,0 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,09 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 10,40 mg (0,02 mmol, 20 %) **Poly(9b₂)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

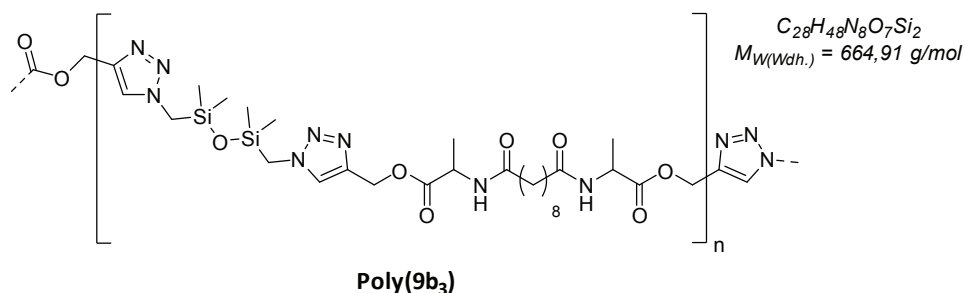
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,09 – 1,21 (m, 6H, NHCHCH₃), 1,37 – 1,52 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,04 – 2,14 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 3,83 – 4,01 (m, 4H, SiCH₂N), 4,13 – 4,42 (m, 6H, NHCH₂C=CHN & NHCH(C=O)), 7,62 – 7,87 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,93 (d, 2H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 6,9 Hz), 8,24 – 8,41 (m, 2H, NHCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(C₃H₇)₂), 18,1 (s, NHCHCH₃), 24,7 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,3 (s, NHCH₂C=CHN), 34,7 (s, (C=O)CH₂CH₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 48,0 (s, NHCH(C=O)), 124,0 (s, NHCH₂C=CHN), 171,7 (s, NHCH(C=O)), 172,3 (s, (C=O)CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,08 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3270 (m, ν(N-H)), 3147 (w, ν(C=CH), Triazol), 3066 (w, ν(N-H)), 2953 (w, ν_{as}(CH₃)), 2937 (w, ν_{as}(CH₂)), 2872 (w, ν_s(CH₂)), 1659 (s, ν(C=N), Triazol), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1564 (m, ν(N=N), Triazol), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1455 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1379 (w, δ_s(CH₃)), 1256 (m, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1168 (w, ν(C-N), Triazol), 1052 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 904 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 839 (s, ν(Si-C)), 807 (s, ν(Si-C)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.964, PDI = 2,25.

Poly(9b₃)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 31,37 mg **9b₃** (0,07 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 89,1 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,07 mmol, 1,0 Äq.), 16,0 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 35,8 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 19,49 mg (0,03 mmol, 39 %) **Poly(9b₃)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

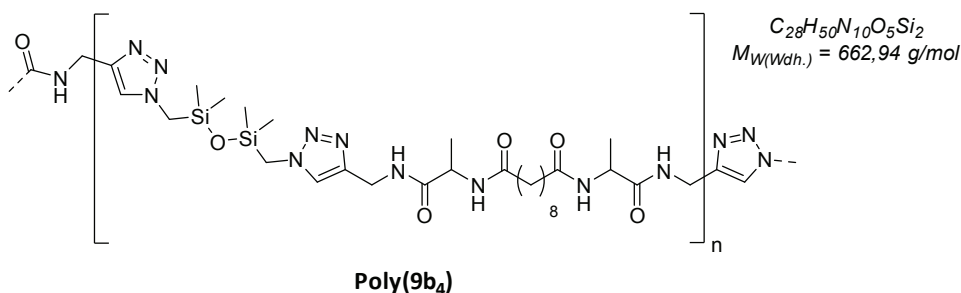
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,14 – 1,28 (m, 14H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂ & NHCHCH₃), 1,39 – 1,51 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,07 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 3,92 – 4,04 (m, 4H, SiCH₂N), 4,21 (td, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 7,1 Hz, ³J_{HH} = 7,2 Hz), 5,05 – 5,19 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,89 – 7,96 (m, 2H, OCH₂C=CHN), 8,19 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 6,9 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 16,8 (s, NHCHCH₃), 25,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,6 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 34,9 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 47,5 (s, NHCH(C=O)), 57,6 (s, OCH₂C=CHN), 125,2 (s, OCH₂C=CHN), 141,6 (s, OCH₂C=CHN), 172,2 (s, NHCH(C=O)), 172,6 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,23 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3272 (m, ν(N-H)), 3141 (w, ν(C=CH), Triazol), 3066 (w, ν(N-H)), 2956 (m, ν_{as}(CH₃)), 2928 (m, ν_{as}(CH₂)), 2856 (w, ν_s(CH₂)), 1742 (s, ν(C=O), Ester), 1648 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II & ν(N=N), Triazol), 1455 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1379 (w, δ_s(CH₃)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1195 (m, ν(C-N), Triazol), 1154 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 961 (w, ν(N=N=N Ring), Triazol), 838 (s, ν(Si-C)), 805 (s, ν(Si-C)), 754 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 716 (w, ρ(CH₂)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.593, PDI = 1,77.

Poly(**9b₄**)

Eine Lösung aus 30,24 mg **9b₄** (0,07 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 87,0 μ L einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,07 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 55,3 μ L einer 1,42-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,08 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 25,5 mg (0,04 mmol, 53 %) **Poly(9b₄)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

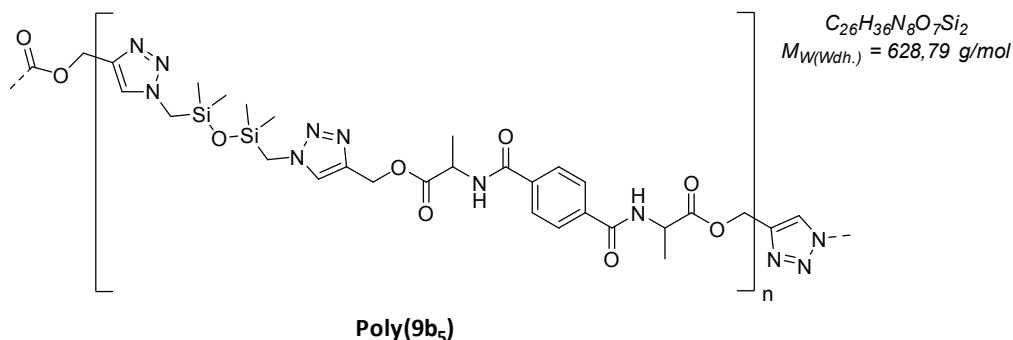
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,07 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,07 – 1,34 (m, 14H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂ & NHCHCH₃), 1,34 – 1,57 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,93 – 2,24 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 3,79 – 4,02 (m, 4H, SiCH₂N), 4,07 – 4,52 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH₂C=CHN), 7,66 – 8,10 (m, 4H, NHCH₂C=CHN & NHCH(C=O)), 8,15 – 8,48 (m, 2H, NHCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,9 (s, Si(CH₃)₂), 17,9 (s, NHCHCH₃), 24,8 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,4 (d, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 34,3 (s, NHCH₂C=CHN), 34,8 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 47,9 (s, NHCH(C=O)), 171,7 (s, NHCH(C=O)), 172,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,01 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3272 (m, ν (N-H)), 3078 (w, ν (N-H)), 2978 (w, ν_{as} (CH₃)), 2931 (m, ν_{as} (CH₂)), 2855 (w, ν_s (CH₂)), 1651 (s, ν (C=N), Triazol), 1645 (s, ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1520 (s, ν (N=N), Triazol), 1455 (w, δ (CH₂) & δ_{as} (CH₃)), 1417 (s, δ_s (CH₃)), 1256 (s, δ_s (CH₃), Siloxan & ν (C-N), Amid-III), 1164 (w, ν (C-N), Triazol), 1054 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 840 (s, ν (Si-C)), 808 (s, ν (Si-C)), 667 (m, δ (NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.975, PDI = 2,46.

Poly(9b₅)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 30,62 mg **9b₅** (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 95,1 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,08 mmol, 1,0 Äq.), 17,1 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 38,2 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 32,70 mg (0,05 mmol, 65 %) **Poly(9b₅)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

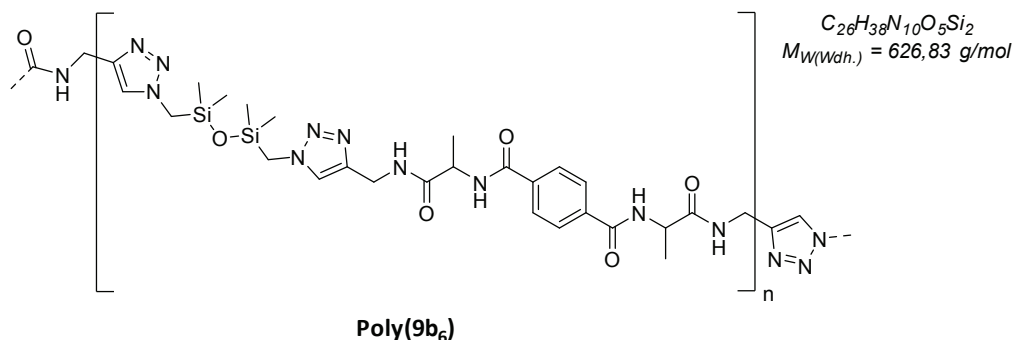
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,38 (d, 6H, NHCHCH₃, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 3,96 (s, 4H, SiCH₂N), 4,48 (p, 2H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 7,2 Hz), 5,11 – 5,23 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,89 – 8,03 (m, 6H, OCH₂C=CHN & CH aromatisch), 8,93 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 6,8 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 16,6 (s, NHCHCH₃), 41,4 (s, SiCH₂N), 48,4 (s, NHCH(C=O)), 57,8 (s, OCH₂C=CHN), 125,3 (s, OCH₂C=CHN), 127,4 (s, CH aromatisch), 136,1 (s, C quart aromatisch), 141,5 (s, OCH₂C=CHN), 165,7 (s, (C=O) Terephthalsäure), 172,4 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,24 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3296 (w, ν(N-H)), 3139 (w, ν(C=CH), Triazol & ν(Ring-H)), 3076 (w, ν(N-H) & ν(Ring-H)), 2982 (w, ν_{as}(CH₃)), 2959 (w, ν_{as}(CH₂)), 2880 (w, ν_s(CH₂)), 1740 (s, ν(C=O), Ester), 1641 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II & ν(N=N), Triazol), 1496 (m, ν(Ring)), 1454 (m, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1392 (w, δ_s(CH₃)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1202 (m, ν(C-N), Triazol), 1162 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1046 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 957 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 834 (s, ν(Si-C) & γ(Ring-H)), 805 (s, ν(Si-C)), 730 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.497, PDI = 2,04.

Poly(9b₆)

Eine Lösung aus 33,78 mg **9b₆** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 105,8 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 67,2 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,10 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 45,60 mg (0,07 mmol, 83 %) **Poly(9b₆)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

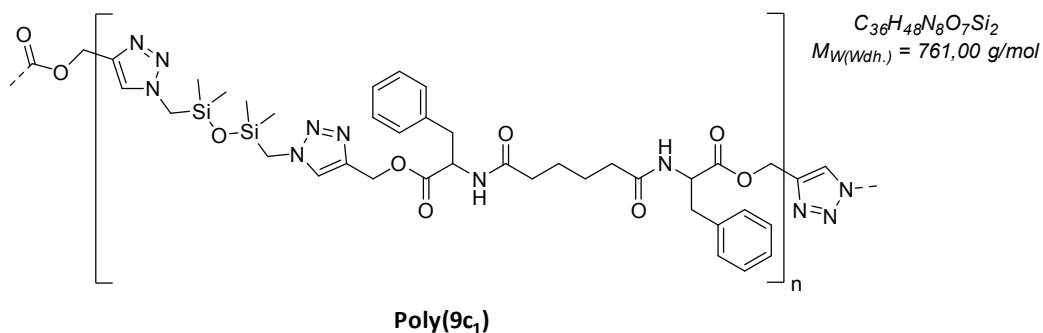
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,26 – 1,17 (m, 6H, NHCHCH₃), 3,81 – 4,00 (m, 4H, SiCH₂N), 4,09 – 4,41 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,41 – 4,59 (m, NHCH(C=O)), 7,64 – 8,06 (m, 6H, NHCH₂C=CHN & CH aromatisch), 8,30 – 8,58 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,58 – 8,75 (m, 2H, NHCH(C=O)).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,9 (s, Si(CH₃)₂), 17,7 (s, NHCHCH₃), 34,5 (s, NHCH₂C=CHN), 41,3 (s, SiCH₂N), 49,0 (s, NHCH(C=O)), 124,4 (s, NHCH₂C=CHN), 127,2 (s, CH aromatisch), 136,1 (s, C quart aromatisch), 165,2 (s, NH(C=O) Terephthalsäure), 172,2 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,04 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3286 (w, ν(N-H)), 3138 (w, ν(C=CH), Triazol & ν(Ring-H)), 3072 (w, ν(N-H) & ν(Ring-H)), 2971 (w, ν_{as}(CH₃)), 2937 (w, ν_{as}(CH₂)), 2875 (w, ν_s(CH₂)), 1660 (s, ν(C=N), Triazol), 1644 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, ν(N=N), Triazol), 1531 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1495 (m, ν(Ring)), 1455 (w, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1373 (w, δ_s(CH₃)), 1257 (m, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1172 (w, ν(C-N), Triazol), 1049 (m, ν_{as}(Si-O-Si)), 838 (s, ν(Si-C) & γ(Ring-H)), 808 (s, ν(Si-C)), 728 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 5.910, PDI = 3,03.

Poly(**9c**₁)

Ähnlich zu **ASV4** wird eine Lösung aus 22,13 mg **9c**₁ (0,04 mmol, 1,0 Äq.) und 10,46 mg **1a** (0,04 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 15,0 µL einer 0,08-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,001 mmol, 0,03 Äq.) und 50,0 µL einer 0,10-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,005 mmol, 0,1 Äq.) versetzt und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch an der Lyophylle getrocknet. Das Rohprodukt von **Poly(9c**₁) kann so als brauner Feststoff erhalten werden.

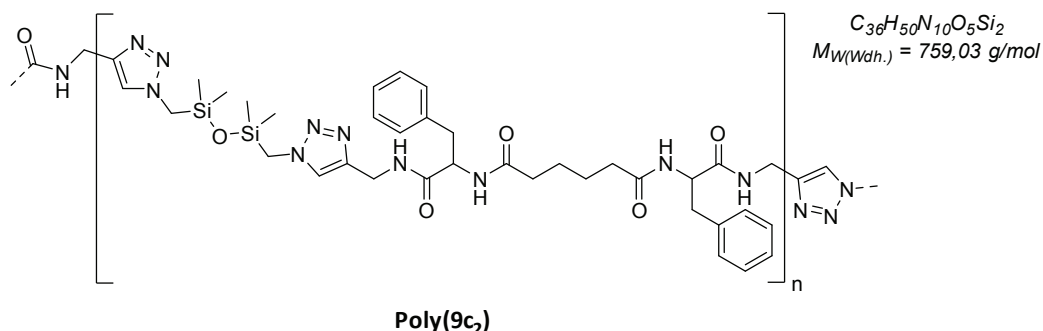
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,04 – 0,13 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,26 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 6,1 Hz), 1,85 – 2,08 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,73 – 3,08 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,85 – 4,05 (m, 4H, SiCH₂N), 4,36 – 4,54 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,12 (s, 4H, OCH₂C=CHN), 7,09 – 7,31 (m, 10H, CH_{aromatisch}), 7,87 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,23 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,7 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 24,5 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,7 (s, (C=O)CH₂CH₂), 36,6 (s, NHCHCH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 53,4 (s, NHCH(C=O)), 57,8 (s, OCH₂C=CHN), 125,3 (s, OCH₂C=CHNH), 126,5 (s, CH_{aromatisch para}), 128,2 (s, CH_{aromatisch ortho}), 129,0 (s, CH_{aromatisch meta}), 137,1 (s, C_{quart aromatisch}), 141,4 (s, CHCH₂C=CHNH), 171,4 (s, NHCH(C=O)), 172,1 (s, (C=O)CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4,20 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3277 (w, ν (N-H)), 3064 (w, ν (Ring-H)), 3030 (w, ν (Ring-H)), 2959 (w, ν_{as} (CH₃)), 2931 (w, ν_{as} (CH₂)), 2866 (w, ν_s (CH₂)), 1739 (s, ν (C=O), Ester), 1650 (s, ν (C=O), Amid-I & ν (C=N), Triazol), 1603 (w, ν (Ring)), 1537 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II & ν (N=N), Triazol), 1497 (m, ν (Ring)), 1454 (m, δ (CH₂)), 1443 (m, δ (CH₂)), 1386 (m, δ (CH)), 1256 (s, δ_s (CH₃), Siloxan & ν (C-N), Amid-III), 1209 (w, ν (C-N), Triazol), 1177 (s, ν_{as} (C-O-CO)), 1030 (s, ν_{as} (Si-O-Si) & δ (Ring-H)), 951 (w, ν (N=N=N Ring), Triazol), 840 (s, ν (Si-C)), 803 (s, ν (Si-C)), 744 (m, γ (Ring-H)), 699 (m, δ (NH...OC), Amid-V & γ (Ring)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.554, PDI = 2,24.

Poly(9c₂)

Eine Lösung aus 30,10 mg **9c₂** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 69,9 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 57,9 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,06 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 27,50 mg (0,04 mmol, 62 %) **Poly(9c₂)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

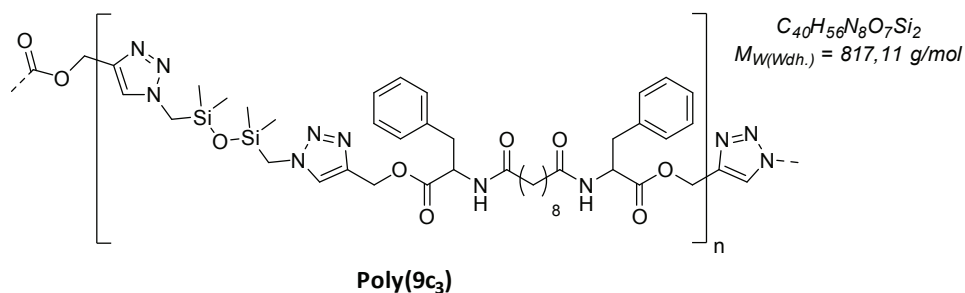
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,02 – 0,25 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,04 – 1,44 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 1,79 – 2,12 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,64 – 3,01 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,91 (t, 4H, NHCH₂C=CHN, ³J_{HH} = 12,8 Hz), 4,05 – 4,40 (m, 4H, SiCH₂N), 4,40 – 4,62 (m, 2H, NHCH(C=O)), 7,03 – 7,31 (m, 10H, CH aromatisch), 7,54 – 7,78 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,81 – 8,07 (m, 2H, NHCH(C=O)), 8,36 – 8,56 (m, 2H, NHCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 24,3 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,2 (s, NHCH₂C=CHN), 34,6 (s, (C=O)CH₂CH₂), 37,6 (s, NHCHCH₂), 41,2 (s, SiCH₂N), 53,6 (s, NHCH(C=O)), 126,0 (s, CH aromatisch para), 127,8 (s, CH aromatisch ortho), 128,9 (s, CH aromatisch meta), 137,7 (s, C quart aromatisch), 171,1 (s, NHCH(C=O)), 171,7 (s, (C=O)CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,04 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3285 (m, ν(N-H)), 3134 (w, ν(C=CH), Triazol), 3050 (w, ν(Ring-H)), 2949 (w, ν_{as}(CH₃)), 2924 (w, ν_{as}(CH₂)), 2868 (w, ν_s(CH₂)), 1660 (s, ν(C=N), Triazol), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1549 (m, ν(N=N), Triazol), 1539 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1506 (m, ν(Ring)), 1455 (m, δ(CH₂)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1056 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 914 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 840 (s, ν(Si-C)), 808 (s, ν(Si-C)), 750 (m, γ(Ring-H)), 701 (s, γ(Ring)), 668 (w, δ(NH...OC)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.265, PDI = 3,03.

Poly(9c₃)

Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 32,59 mg **9c₃** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 68,0 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.), 12,2 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 27,3 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 18,20 mg (0,02 mmol, 39 %) **Poly(9c₃)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 0,98 – 1,19 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,28 – 1,43 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,01 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), ³J_{HH} = 7,0 Hz), 2,76 – 3,09 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,88 – 4,06 (m, 4H, SiCH₂N), 4,40 – 4,53 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,02 – 5,21 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,12 – 7,30 (m, 10H, CH aromatisch), 7,82 – 7,93 (m, 2H, OCH₂C=CHN), 8,23 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,8 Hz).

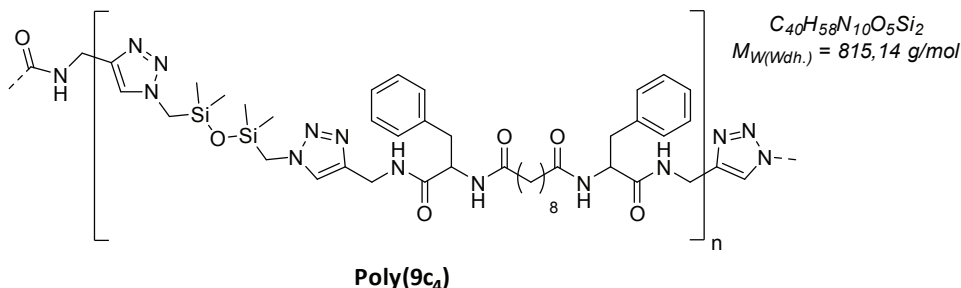
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 25,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,4 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,0 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 36,6 (s, NHCHCH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 53,3 (s, NHCH(C=O)), 57,8 (s, OCH₂C=CHN), 125,3 (s, OCH₂C=CHN), 126,5 (s, CH aromatisch para), 128,1 (s, CH aromatisch ortho), 129,0 (s, CH aromatisch meta), 137,2 (s, C quart aromatisch), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 171,5 (s, NHCH(C=O)), 172,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,21 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3273 (m, ν(N-H)), 3140 (w, ν(C=CH), Triazol), 3063 (w, ν(Ring-H)), 3025 (w, ν(Ring-H)), 2955 (w, ν_{as}(CH₃)), 2927 (m, ν_{as}(CH₂)), 2855 (w, ν_s(CH₂)), 1741 (s, ν(C=O), Ester), 1650 (s, ν(C=O), Amid-I), 1605 (w, ν(C=N), Triazol), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II & ν(N=N), Triazol), 1497 (m, ν(Ring)), 1455 (m, δ(CH₂)), 1367 (w, δ(CH)), 1256 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1207 (m, ν(C-N), Triazol), 1172 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 916 (w, ν(N=N=N Ring), Triazol), 838 (s, ν(Si-C)), 805 (s, ν(Si-C)), 699 (s, δ(NH...OC), Amid-V & γ(Ring)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.315, PDI = 1,57.

Poly(9c₄)



Eine Lösung aus 33,97 mg **9c₄** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 71,1 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 59,0 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,07 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 38,60 mg (0,05 mmol, 80 %) **Poly(9c₄)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,03 – 0,22 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 0,88 – 1,18 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,19 – 1,43 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,86 – 2,10 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,64 – 3,04 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,81 – 4,01 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,10 – 4,39 (m, 4H, SiCH₂N), 4,39 – 4,59 (m, NHCH(C=O)), 7,03 – 7,36 (m, 10H, CH aromatisch), 7,55 – 7,72 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,98 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 6,7 Hz), 8,34 – 8,57 (m, 2H, NHCH₂C=CHN).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -1,0 (s, Si(CH₃)₂), 24,8 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 34,9 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 37,4 (s, NHCHCH₂), 40,9 (s, NHCH₂C=CHN), 41,2 (s, SiCH₂N), 53,5 (s, NHCH(C=O)), 125,8 (CH aromatisch para), 127,6 (CH aromatisch ortho), 128,8 (CH aromatisch meta), 137,7 (C quart aromatisch), 171,0 (s, NHCH(C=O)), 171,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

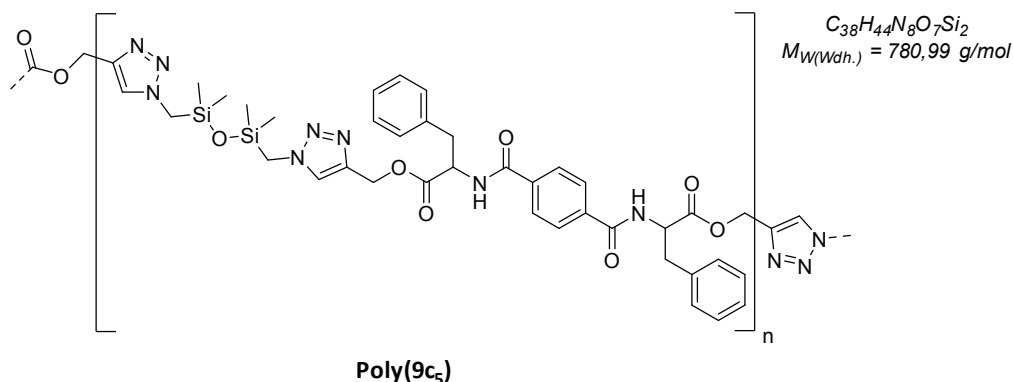
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,99 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3254 (w, ν(N-H)), 3142 (w, ν(C=CH)), 3078 (w, ν(Ring-H)), 2964 (w, ν_{as}(CH₃)), 2930 (w, ν_{as}(CH₂)), 2852 (w, ν_s(CH₂)), 1667 (s, ν(C=N), Triazol), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1520 (s, ν(N=N), Triazol), 1495 (m, ν(Ring)), 1455 (w,

$\delta(\text{CH}_2)$, 1256 (s, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1054 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 839 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 809 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 701 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V & $\gamma(\text{Ring})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.312, PDI = 3,05.

Poly(9c₅)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 30,72 mg **9c₅** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 68,3 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.), 12,4 μL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 27,4 μL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 31,70 mg (0,04 mmol, 71 %) **Poly(9c₅)** als leicht beiger Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 3,01 – 3,19 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,89 – 4,04 (m, 4H, SiCH₂N), 4,63 – 4,72 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,18 (s, 4H, OCH₂C=CHN), 7,12 – 7,32 (m, 10H, CH aromatisch Phe), 7,69 – 7,95 (m, 6H, OCH₂C=CHN & CH aromatisch Terephthalsäure), 8,96 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,8 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 36,1 (s, NHCHCH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 54,3 (s, NHCH(C=O)), 58,0 (s, OCH₂C=CHN), 125,4 (s, OCH₂C=CHN), 126,5 (s, CH aromatisch para Phe), 127,3 (s, CH aromatisch Terephthalsäure), 128,2 (s, CH aromatisch ortho Phe), 129,0 (s, CH aromatisch meta Phe), 136,1 (s, C quart Phe), 137,4 (s, C quart Terephthalsäure), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 165,8 (s, (C=O) Terephthalsäure), 171,3 (s, NHCH(C=O)).

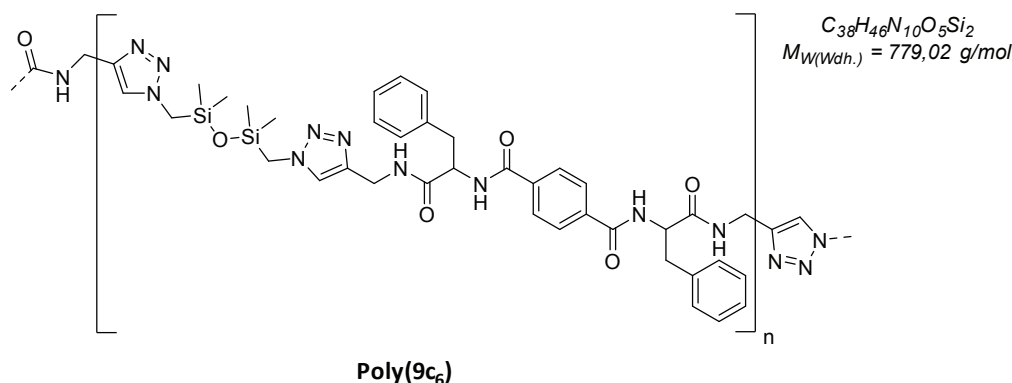
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,21 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3307 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3139 (w, $\nu(\text{C=CH})$, Triazol), 3090 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3063 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 3031 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2960 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2904 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 1738 (s, $\nu(\text{C=O})$, Es-

ter), 1651 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol), 1645 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1532 (s, $\nu(\text{N}=\text{N})$, Triazol), 1495 (s, $\nu(\text{Ring})$), 1455 (m, $\delta(\text{CH}_2)$), 1256 (s, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1211 (w, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Triazol), 1178 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$), 1047 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$), 912 (w, $\nu(\text{N}=\text{N}$ Ring), Triazol), 839 (s, $\nu(\text{Si}-\text{C})$), 806 (s, $\nu(\text{Si}-\text{C})$), 750 (m, $\gamma(\text{Ring}-\text{H})$), 731 (m, $\gamma(\text{Ring}-\text{H})$), 700 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V & $\gamma(\text{Ring})$), 552 (w, $\delta(\text{Ring})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 2.687, PDI = 1,73.

Poly(**9c₆**)



Eine Lösung aus 30,21 mg **9c₆** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 67,5 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 55,9 μL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,06 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 39,70 mg (0,05 mmol, 90 %) **Poly(9c₆)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2,89 – 3,17 (m, 4H, NHCHCH_2), 3,83 – 4,01 (m, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 4,19 – 4,45 (m, 4H, SiCH_2N), 4,65 – 4,78 (m, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 7,03 – 7,41 (m, 10H, CH aromatisch Phe), 7,57 – 7,71 (m, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 7,81 (s, 4H, CH aromatisch Terephthalsäure), 8,54 – 8,77 (m, 4H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$ & $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

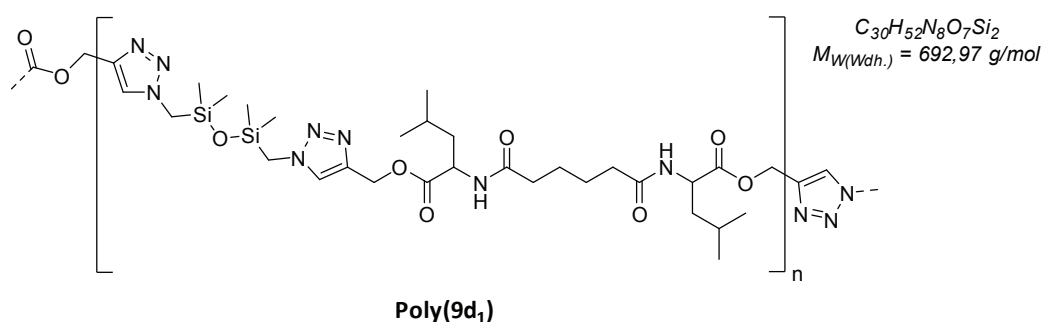
¹³C-¹H-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -0,8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 34,4 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 37,1 (s, NHCHCH_2), 41,3 (s, SiCH_2N), 54,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 123,6 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 126,1 (s, CH aromatisch para Phe), 127,1 (s, CH aromatisch Terephthalsäure), 127,9 (s, CH aromatisch ortho Phe), 129,0 (s, CH aromatisch meta Phe), 136,1 (s, C quart Phe), 138,2 (s, C quart Terephthalsäure), 165,4 (s, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})$ Terephthalsäure), 171,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3,95 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3272 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3060 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2951 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2917 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 1651 (s, $\nu(\text{C=N})$, Triazol), 1645 (s, $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1520 (s, $\nu(\text{N=N})$, Triazol), 1505 (m, $\nu(\text{Ring})$), 1456 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1255 (s, $\delta_s(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1155 (w, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1040 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 837 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 808 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 731 (w, $\gamma(\text{Ring-H})$), 700 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V & $\gamma(\text{Ring})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 4.635, PDI = 1,80.

Poly(9d₁)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 33,49 mg **9d₁** (0,07 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 89,2 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,07 mmol, 1,0 Äq.), 16,1 μL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,002 mmol, 0,03 Äq.) und 35,8 μL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 31,83 mg (0,05 mmol, 61 %) **Poly(9d₁)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,73 – 0,91 (m, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,32 – 1,56 (m, 8H, $(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$ & $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,50 – 1,66 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,02 – 2,16 (m, 4H, $(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,91 – 4,03 (m, 4H, SiCH_2N), 4,25 (ddd, 2H, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), $^3J_{\text{HH}} = 5,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9,9 \text{ Hz}$), 5,12 (q, 4H, $\text{OCH}_2\text{C=CHN}$, $^3J_{\text{HH}} = 12,6 \text{ Hz}$), 7,90 – 7,96 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{C=CHN}$), 8,15 (d, 2H, NH , $^3J_{\text{HH}} = 7,7 \text{ Hz}$).

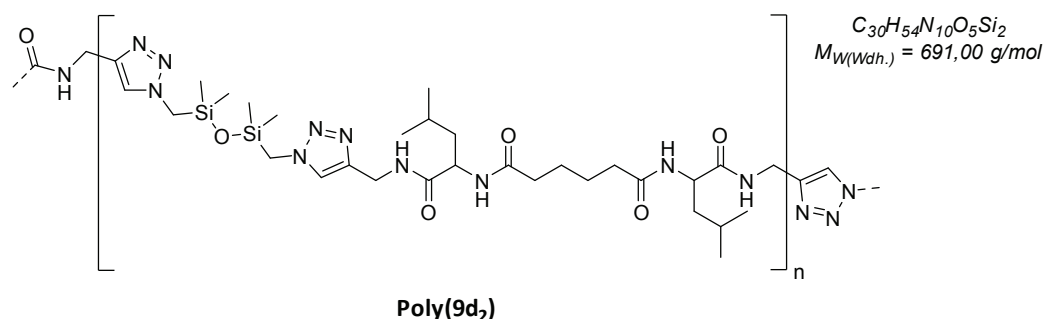
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,7 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,8 (s, $(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34,8 (s, $(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 39,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41,4 (s, SiCH_2N), 50,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C=O})$), 57,6 (s, $\text{OCH}_2\text{C=CHN}$), 125,3 (s, $\text{OCH}_2\text{C=CHN}$), 141,5 (s, $\text{OCH}_2\text{C=CHN}$), 172,3 (s, $(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CH}_2$), 172,5 (s, $\text{NHCH}(\text{C=O})$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,22 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3271 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3136 (w, $\nu(\text{C=CH})$, Triazol), 3063 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2871 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1740 (s, $\nu(\text{C=O})$, Ester), 1651 (s, $\nu(\text{C=N})$, Triazol & $\nu(\text{C=O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II & $\nu(\text{N=N})$, Triazol), 1464 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1441 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1386 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1255 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1187 (m, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1153 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1048 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 957 (w, $\nu(\text{N-N=N Ring})$, Triazol), 840 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 803 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 754 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO $_3$): M_w [g/mol] = 2.335, PDI = 1,74.

Poly(9d $_2$)



Eine Lösung aus 30,55 mg **9d $_2$** (0,07 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 82,4 μL einer 0,83-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,07 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 52,3 μL einer 1,44-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,08 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 27,20 mg (0,04 mmol, 58 %) **Poly(9d $_2$)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,07 (s, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 0,57 – 0,98 (m, 12H, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 1,14 – 1,59 (m, 8H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ & CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 1,49 – 1,58 (m, 2H, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 1,90 – 2,23 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 3,81 – 4,07 (m, 4H, SiCH $_2$ N), 4,07 – 4,48 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH $_2$ C=CHN), 7,46 – 8,19 (m, 4H, NHCH(C=O) & NHCH $_2$ C=CHN), 8,19 – 8,77 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -1,0 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 21,1 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 22,7 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 23,9 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 24,5 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 34,4 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 34,6 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 40,6 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 41,3 (s, SiCH $_2$ N), 50,7 (s, NHCH(C=O)), 123,8

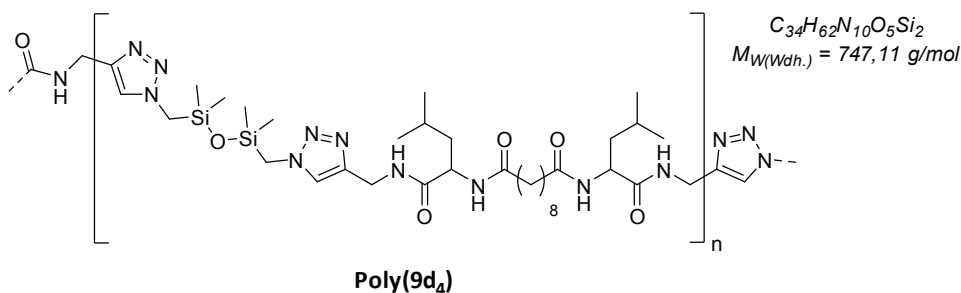
(s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 142,8 (s, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 171,7 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 172,0 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 4,02 (s), 6,46 (s).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3272 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3066 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2956 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2870 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1660 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol), 1645 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1539 (s, $\delta(\text{NH})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-II), 1520 (s, $\nu(\text{N}=\text{N})$, Triazol), 1470 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1464 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1385 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1367 (w, $\delta(\text{CH})$), 1257 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C}-\text{N})$, Amid-III), 1217 (m, $\nu(\text{C}-\text{N})$, Triazol), 1056 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$), 908 (w, $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N}$ Ring), Triazol), 840 (s, $\nu(\text{Si}-\text{C})$), 808 (s, $\nu(\text{Si}-\text{C})$), 667 (w, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 5.304, PDI = 4,79.

Poly(9d₄)



Eine Lösung aus 30,27 mg **9d₄** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 72,5 μL einer 0,83-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 46,1 μL einer 1,44-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,07 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 23,20 mg (0,03 mmol, 52 %) **Poly(9d₄)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 0,06 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,58 – 0,97 (s, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,02 – 1,28 (m, 8H, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,28 – 1,65 (m, 10H, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ & $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ & $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,91 – 2,21 (m, 4H, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,83 – 4,00 (m, 4H, SiCH_2N), 4,09 – 4,38 (m, 6H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$ & $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 7,67 – 8,11 (m, 4H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$ & $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 8,19 – 8,51 (m, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C}=\text{CHN}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = -0,9 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,8 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,0 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,0 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,3 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,5 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34,9 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 40,6 (s,

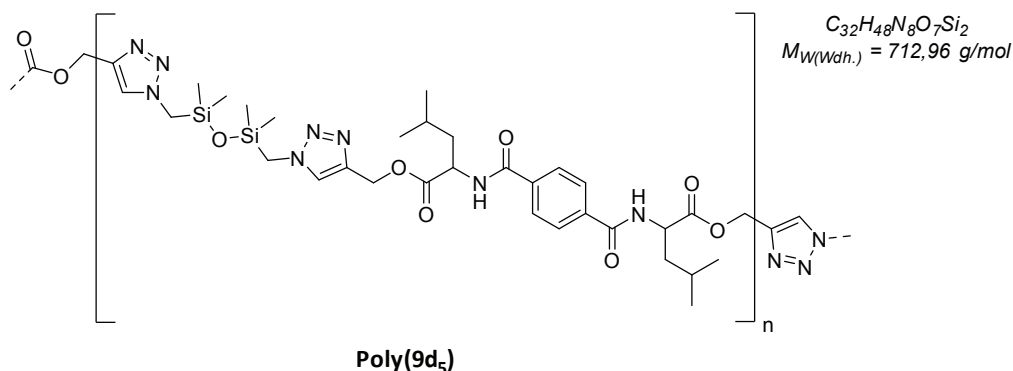
NHCH₂C=CHN), 40,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 50,3 (s, NHCH(C=O)), 122,7 (s, OCH₂C=CHN), 172,1 (s, NHCH(C=O)), 172,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,05 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3307 (w, ν(N-H)), 3145 (w, ν(C=CH)), 3047 (w, ν(N-H)), 2964 (w, ν_{as}(CH₃)), 2930 (w, ν_{as}(CH₂)), 2860 (w, ν_s(CH₂)), 1668 (s, ν(C=N), Triazol), 1651 (s, ν(C=O), Amid-I), 1539 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1520 (s, ν(N=N), Triazol), 1470 (w, δ(CH₂)), 1456 (w, δ_{as}(CH₃)), 1417 (w, δ_s(CH₃)), 1394 (w, δ(CH)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan), 1246 (m, ν(C-N), Amid-III), 1221 (m, ν(C-N), Triazol), 1032 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 904 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 837 (s, ν(Si-C)), 810 (s, ν(Si-C)), 667 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.778, PDI = 3,72.

Poly(9d₅)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 32,22 mg **9d₅** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 104,3 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,09 mmol, 1,0 Äq.), 18,8 µL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,003 mmol, 0,03 Äq.) und 41,9 µL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,01 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 29,00 mg (0,04 mmol, 47 %) **Poly(9d₅)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 0,87 (dt, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6,0 Hz, ⁴J_{HH} = 18,6 Hz), 1,48 – 1,60 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,60 – 1,82 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 3,89 – 4,05 (m, 4H, SiCH₂N), 4,50 (ddd, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 4,9 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{HH} = 10,7 Hz), 5,10 – 5,25 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,95 (s, 6H, OCH₂C=CHN & CH aromatisch), 8,86 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,5 Hz).

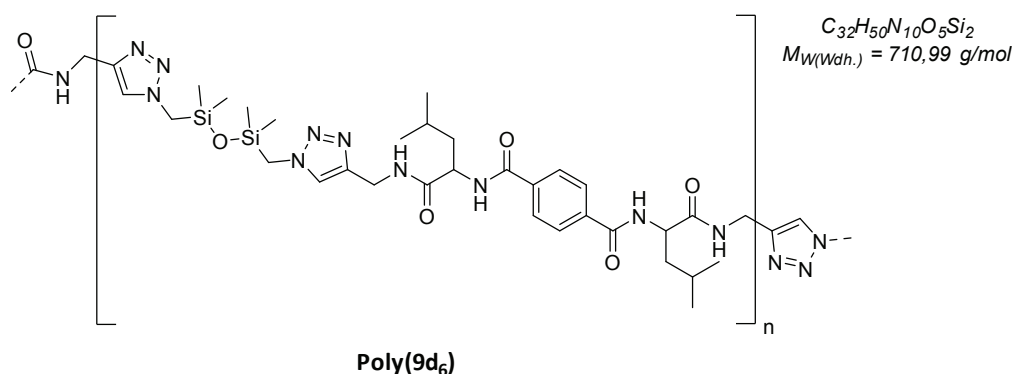
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22,8 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,4 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39,1 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41,4 (s, SiCH_2N), 51,1 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 57,7 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 125,3 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 127,5 (s, CH aromatisch), 136,1 (s, C quart aromatisch), 141,5 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 166,0 (s, $(\text{C}=\text{O})$ Terephthalsäure), 172,3 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,22 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3307 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3140 (w, $\nu(\text{C}=\text{CH})$, Triazol), 3080 (w, $\nu(\text{Ring-H})$), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2928 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2872 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1739 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1651 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol), 1644 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1614 (w, $\nu(\text{Ring})$), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1533 (s, $\nu(\text{N}=\text{N})$, Triazol), 1496 (s, $\nu(\text{Ring})$), 1471 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1455 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1386 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1334 (m, $\delta(\text{CH})$), 1256 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1226 (w, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1159 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1047 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 954 (w, $\nu(\text{N-N}=\text{N}$ Ring), Triazol), 837 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 824 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 804 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 756 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 727 (m, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 3.072, PDI = 1,90.

Poly(9d₆)



Eine Lösung aus 16,03 mg **9d₆** (0,03 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 41,0 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,03 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 34,0 μL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,04 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 17,50 mg (0,02 mmol, 72 %) **Poly(9d₆)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,07 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,68 – 1,00 (m, 12H,

CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,43 – 1,56 (m, 2H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,56 – 1,78 (m, 4H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 3,83 – 4,01 (m, 4H, SiCH₂N), 4,15 – 4,41 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,41 – 4,61 (m, NHCH(C=O)), 7,63 – 7,82 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,95 (s, 4H, CH aromatisch), 8,42 – 8,66 (m, 4H, NHCH₂C=CHN & NHCH(C=O)).

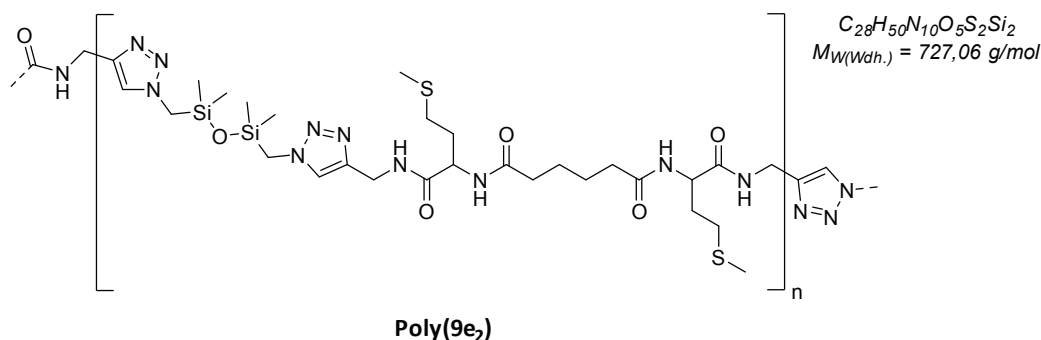
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 21,3 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 22,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,3 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 34,4 (s, NHCH₂C=CHN), 40,3 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 51,8 (s, NHCH(C=O)), 127,3 (s, CH aromatisch), 136,2 (s, C quart aromatisch), 165,6 (s, NH(C=O) Terephthalsäure), 172,0 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,10 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3290 (m, ν(N-H)), 3138 (w, ν(C=CH)), 3078 (w, ν(Ring-H)), 2957 (m, ν_{as}(CH₃)), 2931 (w, ν_{as}(CH₂)), 2867 (w, ν_s(CH₂)), 1660 (s, ν(C=N), Triazol), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1531 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1520 (s, ν(N=N), Triazol), 1495 (m, ν(Ring)), 1470 (m, δ(CH₂)), 1455 (w, δ_{as}(CH₃)), 1386 (w, δ_s(CH₃)), 1331 (w, δ(CH)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1167 (w, ν(C-N), Triazol), 1052 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 905 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 839 (s, ν(Si-C)), 807 (s, ν(Si-C)), 722 (w, γ(Ring-H)), 666 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.310, PDI = 2,31.

Poly(9e₂)



Eine Lösung aus 30,87 mg **9e₂** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 76,4 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 63,4 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,07 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 45,00 mg (0,06 mmol, 97 %) **Poly(9e₂)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 1,32 – 1,56 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 1,59 – 1,93 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 2,00 (s, 6H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 2,07 – 2,23 (m, 4H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 2,25 – 2,43 (m, 4H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 3,79 – 4,11 (m, 4H, SiCH $_2$ N), 4,13 – 4,54 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH $_2$ C=CHN), 7,68 – 7,91 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN) 7,95 (d, 2H, NHCH(C=O)), $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 8,24 – 8,62 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN).

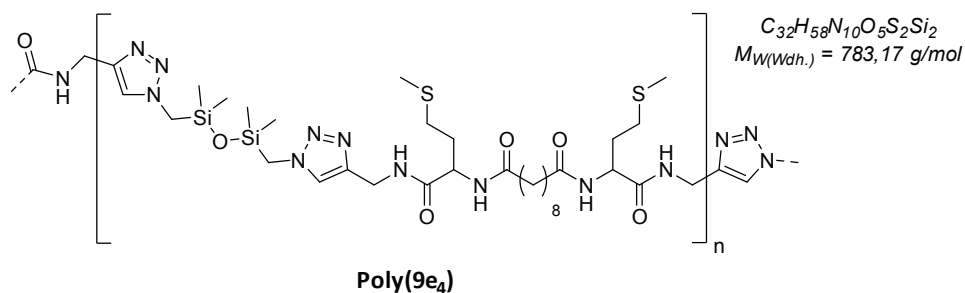
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,9 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 14,4 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 24,6 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 29,5 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 31,6 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 34,4 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 34,7 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 41,3 (s, SiCH $_2$ N), 51,6 (s, NHCH(C=O)), 124,5 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 171,1 (s, NHCH(C=O)), 172,0 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,06 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm $^{-1}$] = 3271 (m, ν (N-H)), 3140 (w, ν (C=CH)), 3063 (w, ν (N-H)), 2956 (m, ν_{as} (CH $_3$)), 2917 (w, ν_{as} (CH $_2$)), 2860 (w, ν_{s} (CH $_2$)), 1651 (s, ν (C=N), Triazol), 1645 (s, ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1520 (s, ν (N=N), Triazol), 1471 (w, δ (CH $_2$)), 1463 (w, δ_{as} (CH $_3$)), 1427 (m, δ (CH $_2$ -S) & δ_{as} (CH $_3$ -S)), 1255 (s, δ_{s} (CH $_3$), Siloxan & ν (C-N), Amid-III & ω (CH $_2$ -S)), 1149 (m, ν (C-N), Triazol), 1050 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 957 (w, ρ (CH $_3$)), 841 (s, ν (Si-C)), 807 (s, ν (Si-C)), 687 (w, ν_{as} (C-S-C)), 673 (w, δ (NH...OC)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO $_3$): M_w [g/mol] = 5.694, PDI = 2,46.

Poly(9e $_4$)



Eine Lösung aus 30,33 mg **9e $_4$** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 67,3 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 55,8 μL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,06 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So können 37,8 mg (0,05 mmol, 86 %) **Poly(9e $_4$)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 1,09 – 1,34 (m, 8H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1,36 – 1,56 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1,67 – 1,93 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 2,00 (s, 4H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 2,05 – 2,21 (m, 4H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 2,26 – 2,45 (m, 4H, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 3,85 – 4,11 (m, 4H, SiCH $_2$ N), 4,06 – 4,44 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH $_2$ C=CHN), 7,55 – 7,89 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN)), 7,94 (d, 2H, NHCH(C=O)), $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz), 8,31 – 8,49 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN).

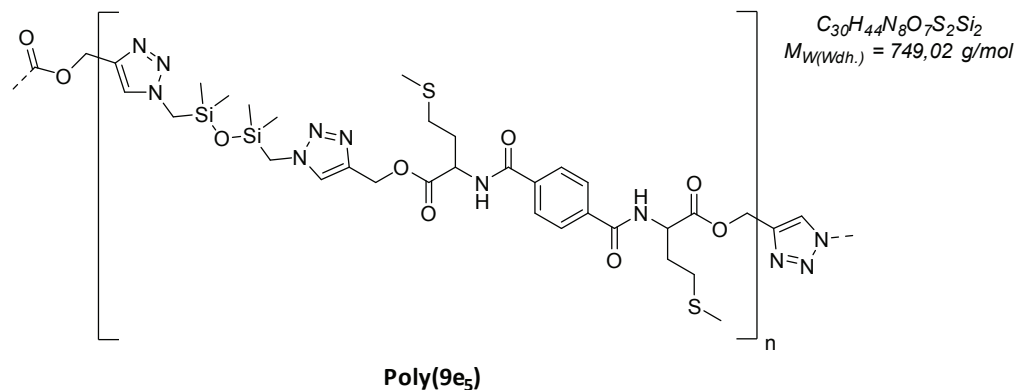
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,9 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 14,4 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 24,9 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 28,4 (d, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 29,4 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 31,5 (s, CHCH $_2$ CH $_2$ SCH $_3$), 34,3 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 34,9 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 41,2 (s, SiCH $_2$ N), 51,6 (s, NHCH(C=O)), 171,0 (s, NHCH(C=O)), 172,1 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,04 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm $^{-1}$] = 3274 (m, ν (N-H)), 3066 (w, ν (N-H)), 2923 (w, ν_{as} (CH $_2$)), 2853 (w, ν_{s} (CH $_2$)), 1651 (s, ν (C=N), Triazol), 1645 (s, ν (C=O), Amid-I), 1538 (s, δ (NH) ν (C-N), Amid-II), 1520 (s, ν (N=N), Triazol), 1463 (w, δ (CH $_2$) & δ_{as} (CH $_3$)), 1428 (m, δ (CH $_2$ -S) & δ_{as} (CH $_3$ -S)), 1256 (s, δ_{s} (CH $_3$), Siloxan & ν (C-N), Amid-III & ω (CH $_2$ -S)), 1215 (m, ν (C-N), Triazol), 1057 (s, ν_{as} (Si-O-Si)), 966 (w, ρ (CH $_3$)), 840 (s, ν (Si-C)), 807 (s, ν (Si-C)), 721 (w, ν_{as} (C-S-C)), 690 (w, δ (NH...OC)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO $_3$): M_w [g/mol] = 5.423, PDI = 2,41.

Poly(9e $_3$)



Analog **ASV4** wird eine Lösung aus 15,26 mg **9e $_3$** (0,03 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO mit 36,1 μL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,03 mmol, 1,0 Äq.), 6,5 μL einer 0,14-molaren wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat-Lösung (0,001 mmol, 0,03 Äq.) und 14,5 μL einer 0,25-molaren wässrigen Natriumascorbat-Lösung (0,004 mmol, 0,1 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird ab-

zentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 13,41 mg (0,02 mmol, 59 %) **Poly(9e₆)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,08 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,96 – 2,14 (m, 14H, CHCH₂CH₂SCH₃ & CHCH₂CH₂SCH₃ & CHCH₂CH₂SCH₃), 3,88 – 4,04 (m, 4H, SiCH₂N), 4,54 – 4,67 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,19 (q, 4H, OCH₂C=CHN, ⁴J_{HH} = 12,7 Hz), 7,89 – 8,00 (m, 6H, OCH₂C=CHN & CH aromatisch), 8,84 – 9,00 (m, 2H, NH).

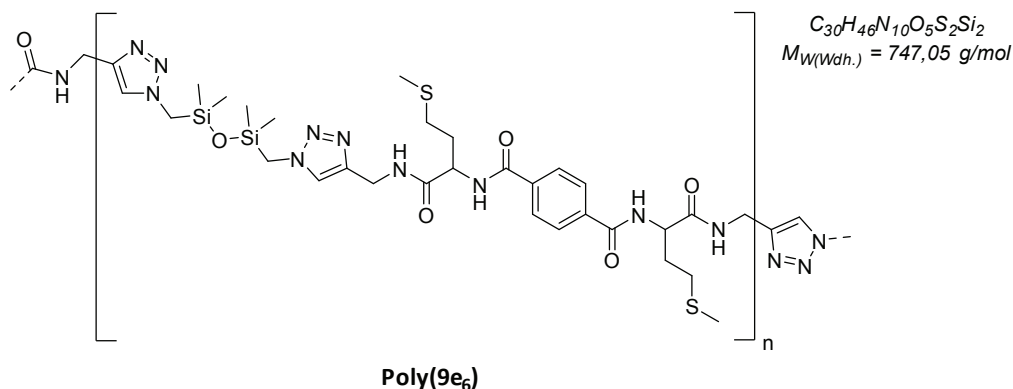
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 14,5 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 29,8 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 30,0 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 41,5 (s, SiCH₂N), 51,8 (s, NHCH(C=O)), 57,9 (s, OCH₂C=CHN), 125,4 (s, OCH₂C=CHN), 127,5 (s, CH aromatisch), 136,2 (s, C quart aromatisch), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 166,2 (s, (C=O) Terephthalsäure), 171,6 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,25 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3271 (m, ν(N-H)), 3136 (w, ν(C=CH), Triazol), 3057 (w, ν(Ring-H)), 2957 (m, ν_{as}(CH₃)), 2917 (m, ν_{as}(CH₂)), 2848 (w, ν_s(CH₂)), 1739 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol), 1640 (s, ν(C=O), Amid-I), 1614 (w, ν(Ring)), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1533 (s, ν(N=N), Triazol), 1495 (s, ν(Ring)), 1462 (w, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1441 (m, δ_{as}(CH₃-S)), 1429 (m, δ(CH₂-S)), 1323 (m, δ_s(CH₃), Met), 1256 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III & ω(CH₂-S)), 1195 (m, ν(C-N), Triazol), 1163 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1048 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 989 (m, ρ(CH₃)), 957 (m, ν(N-N=N Ring), Triazol), 838 (s, ν(Si-C)), 804 (s, γ(Ring-H) & ν(Si-C)), 756 (m, γ(Ring-H)), 728 (w, ν_{as}(C-S-C)), 669 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.409, PDI = 1,60.

Poly(9e₆)



Eine Lösung aus 30,76 mg **9e₆** (0,06 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 73,0 µL einer 0,84-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,06 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 60,6 µL einer 1,11-molaren Kupfer(I)-

bromid-Lösung in DMSO (0,07 mmol, 1,1 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 42,00 mg (0,06 mmol, 92 %) **Poly(9e₆)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

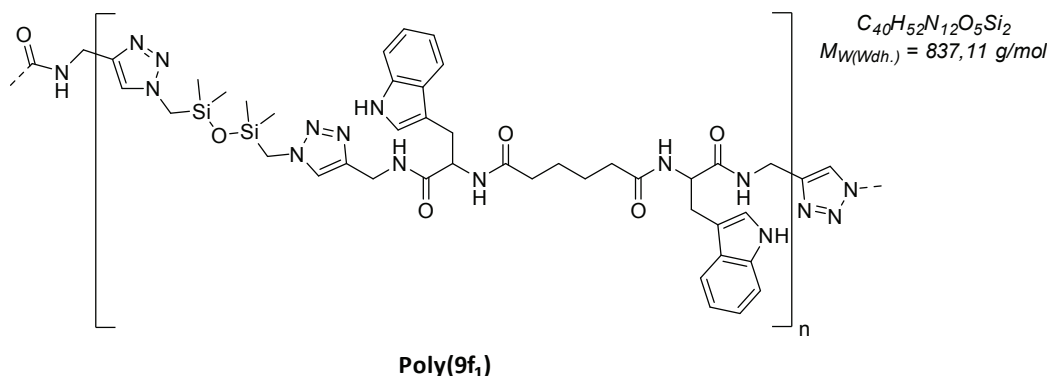
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,09 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,80 – 2,11 (m, 14H, CHCH₂CH₂SCH₃ & CHCH₂CH₂SCH₃ & CHCH₂CH₂SCH₃), 3,84 – 3,98 (m, 4H, SiCH₂N), 4,17 – 4,43 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,43 – 4,62 (m, NHCH(C=O)), 7,73 (s, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,97 (s, 4H, CH aromatisch), 8,44 – 8,60 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,64 (d, 2H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 7,1 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 14,7 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 30,1 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 31,0 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 34,4 (s, NHCH₂C=CHN), 41,4 (s, SiCH₂N), 52,8 (s, NHCH(C=O)), 125,4 (s, NHCH₂C=CHN), 127,3 (s, CH aromatisch), 136,2 (s, C quart aromatisch), 138,8 (s, NHCH₂C=CHN), 165,7 (s, NH(C=O) Terephthalsäure), 171,1 (s, NHCH(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,09 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3286 (m, ν(N-H)), 3142 (w, ν(C=CH)), 3078 (w, ν(Ring-H)), 3055 (w, ν(Ring-H)), 2962 (w, ν_{as}(CH₃)), 2920 (w, ν_{as}(CH₂)), 1660 (s, ν(C=N), Triazol), 1645 (s, ν(C=O), Amid-I), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1531 (s, ν(N=N), Triazol), 1495 (m, ν(Ring)), 1456 (w, δ(CH₂)), 1435 (m, δ_{as}(CH₃)), 1427 (m, δ(CH₂-S) & δ_{as}(CH₃-S)), 1300 (m, δ_s(CH₃), Met), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III & ω(CH₂-S)), 1215 (m, ν(C-N), Triazol), 1051 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 962 (w, ρ(CH₃)), 901 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 839 (s, ν(Si-C)), 810 (s, ν(Si-C)), 723 (m, γ(Ring-H) & ν_{as}(C-S-C)), 667 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 6.156, PDI = 3,18.

Poly(9f₁)

Eine Lösung aus 30,27 mg **9f₁** (0,05 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL DMSO wird mit 64,5 µL einer 0,83-molaren Lösung von **1a** in DMSO (0,05 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 41,0 µL einer 1,44-molaren Kupfer(I)-bromid-Lösung in DMSO (0,06 mmol, 1,2 Äq.) zugegeben und für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 mL kaltes Wasser gegeben und der hierbei gebildete Feststoff abzentrifugiert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 33,00 mg (0,04 mmol, 77 %) **Poly(9f₁)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,06 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,04 – 1,68 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 1,79 – 2,19 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,82 – 3,15 (m, 4H, NHCHCH₂C), 3,73 – 3,99 (m, 4H, SiCH₂N), 3,99 – 4,39 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,39 – 4,66 (m, 2H, NHCH(C=O)), 6,81 – 7,20 (m, 6H, CH aromatisch & CHCH₂C=CHNH), 7,20 – 7,38 (m, 2H, CH aromatisch), 7,41 – 7,72 (m, 4H, CH aromatisch & NHCH₂C=CHN), 7,74 – 8,08 (m, 2H, NHCH(C=O)), 8,31 – 8,70 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 10,61 – 10,89 (m, 2H, CHCH₂C=CHNH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 24,4 (s, (C=O)CH₂CH₂), 27,8 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,7 (s, NHCH₂C=CHN), 41,3 (s, SiCH₂N), 53,2 (s, NHCH(C=O)), 109,9 (s, CHCH₂C=CHNH), 111,0 (s, CH aromatisch), 118,0 (s, CH aromatisch), 118,3 (s, CH aromatisch), 120,6 (s, CH aromatisch), 123,4 (s, CHCH₂C=CHNH), 126,1 (s, OCH₂C=CHN), 127,1 (s, CH₂ aromatisch), 135,8 (s, CH₂NH aromatisch), 171,6 (s, NHCH(C=O)), 171,9 (s, (C=O)CH₂CH₂).

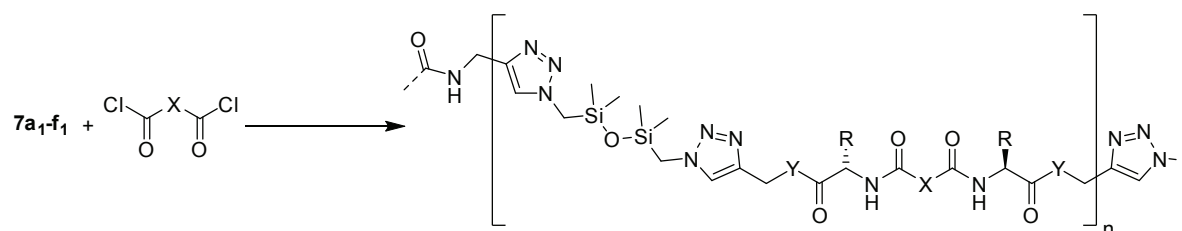
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 3,97 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3284 (m, ν(N-H)), 3050 (w, ν(Ring-H)), 2953 (w, ν_{as}(CH₃)), 2918 (w, ν_{as}(CH₂)), 2866 (w, ν_s(CH₂)), 1660 (s, ν(C=N), Triazol), 1651 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, ν(N=N), Triazol), 1519 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1505 (s, ν(Ring)), 1456 (m, δ(CH₂)), 1435 (m, δ_{as}(CH₃)), 1339 (m, δ(CH)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1234 (m, ν(C-N),

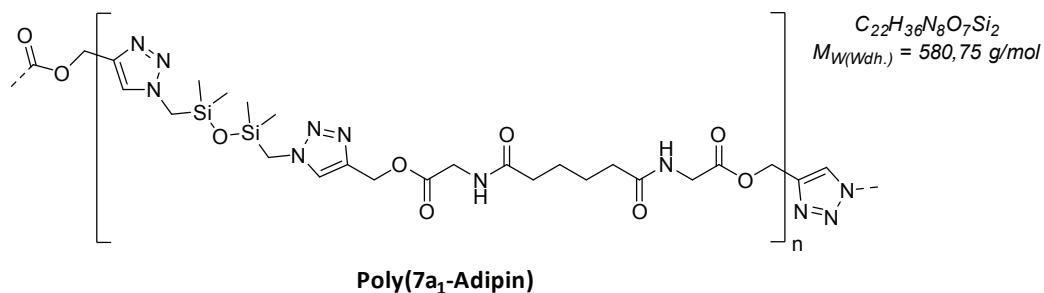
Triazol), 1056 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 912 (w, $\nu(\text{N-N=N Ring})$, Triazol), 839 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 808 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 743 (s, $\gamma(\text{Ring-H})$), 670 (m, $\delta(\text{NH...OC})$, Amid-V), 526 (w, $\delta(\text{Ring})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.871, PDI = 3,66.

6.2.6.3 Polymerisation der siloxanhaltigen Click-Produkte *via* Amid-Reaktion (Syntheseroute II)



Poly(7a₁-Adipin)



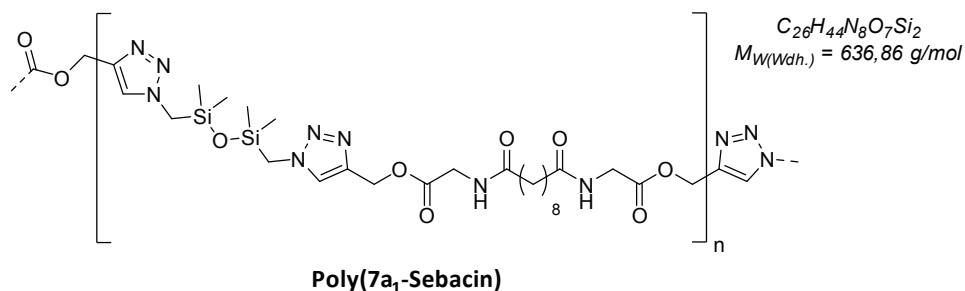
Analog **ASV5** werden 0,11 g **7a₁** (0,16 mmol, 1,2 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,80 mL TFA (10,77 mmol, 78,3 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird mit Wasser extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten wässrigen Phasen im Vakuum entfernt. Anschließend wird das hierbei erhaltene gelbe Öl in 2,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 2,00 mL DIPEA (11,71 mmol, 85,1 Äq.) versetzt und die entstandene trübe Lösung für 90 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,02 mL Adipinsäuredichlorid (0,14 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Gemisch für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der hierbei gebildete Feststoff wird abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. So kann **Poly(7a₁-Adipin)** als braune viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9a₁)**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9a₁)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): Verschiebung identisch zu **Poly(9a₁)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 1.517, PDI = 2,12.

Poly(7a₁-Sebacin)

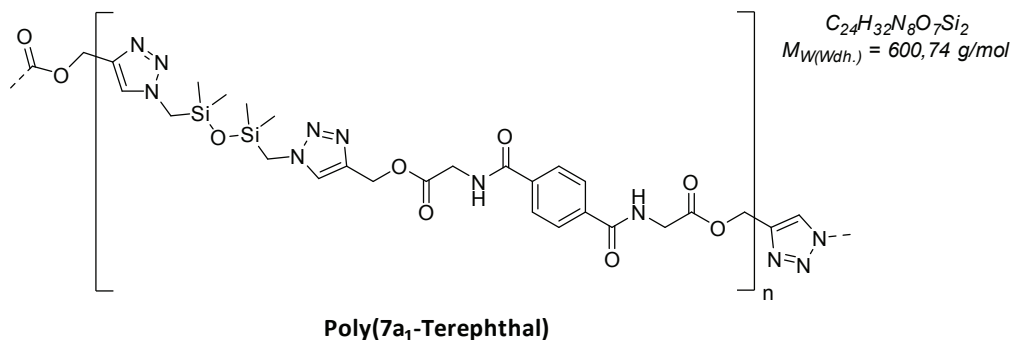
Analog **ASV5** werden 0,10 g **7a₁** (0,14 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 94,9 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 2,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 2,00 mL DIPEA (11,71 mmol, 85,1 Äq.) versetzt und vier Stunden bei 0 °C gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,14 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL THF wird das Gemisch für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf –4 °C gekühlt. Der hierbei gebildete Feststoff wird abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. So kann **Poly(7a₁-Sebacin)** als brauner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9a₃)**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9a₃)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): Verschiebung identisch zu **Poly(9a₃)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.380, PDI = 2,17.

Poly(7a₁-Terephthal)

Analog **ASV5** werden 0,09 g **7a₁** (0,13 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur

Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,80 mL TFA (10,77 mmol, 84,5 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird bei 0 °C mit 2,00 mL DIPEA (11,71 mmol, 91,9 Äq.) versetzt und 40 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,03 g Terephthalsäuredichlorid (0,13 mmol, 1,0 Äq.) wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation des Rohproduktes in Ethylacetat kann **Poly(7a₁-Terephthal)** als bernsteinfarbener Feststoff erhalten werden.

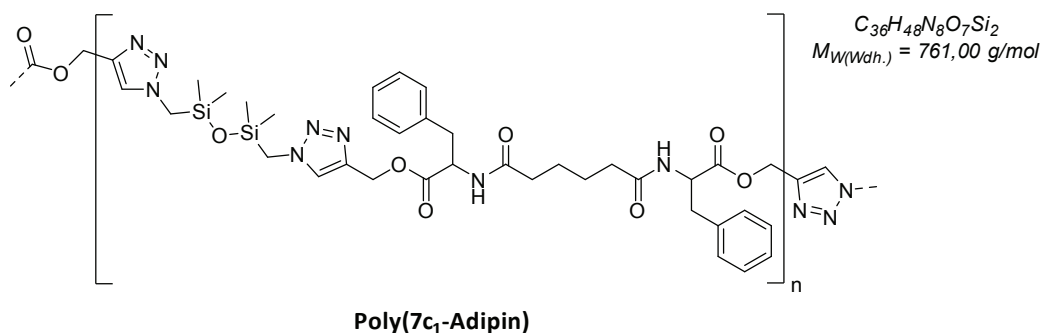
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,10 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 3,91 – 3,99 (m, 4H, SiCH₂N), 3,99 – 4,39 (m, 4H, NHCH₂(C=O)), 5,19 (s, 4H, OCH₂C=CHN), 7,91 – 8,00 (m, 6H, OCH₂C=CHN & CH aromatisch), 9,18 (t, 2H, NHCH₂(C=O), ³J_{HH} = 5,5 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 41,3 (s, NHCH₂(C=O)), 41,4 (s, SiCH₂N), 57,7 (s, OCH₂C=CHN), 125,5 (s, OCH₂C=CHN), 127,4 (s, CH aromatisch), 136,1 (s, C quart aromatisch), 141,4 (s, OCH₂C=CHN), 166,0 (s, (C=O) Terephthal), 169,6 (s, NHCH₂(C=O)).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,25 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3272 (m, ν(N-H)), 3140 (w, ν(C=CH)), 3079 (w, ν(Ring-H)), 2959 (m, ν_{as}(CH₃)), 2928 (m, ν_{as}(CH₂)), 2851 (w, ν_s(CH₂)), 1749 (s, ν(C=O), Ester), 1724 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol & ν(C=O), Amid-I), 1540 (s, ν(N=N), Triazol & δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1497 (m, ν(Ring)), 1445 (w, δ(CH₂)), 1364 (w, δ(CH)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1221 (m, ν(C-N), Triazol), 1182 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1163 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 1026 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 952 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 837 (s, ν(Si-C)), 803 (s, ν(Si-C) & γ(Ring-H)), 730 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 1.671, PDI = 2,28.

Poly(7c₁-Adipin)

Analog **ASV5** werden 0,08 g **7c₁** (0,09 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,50 mL TFA (6,73 mmol, 73,0 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 2,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,60 mL DIPEA (9,37 mmol, 102,0 Äq.) versetzt und für 25 Minuten weiter gerührt. Eine Lösung aus 0,01 mL Adipinsäuredichlorid (0,09 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird langsam zugegeben, das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Das hierbei gebildete sehr viskose Öl wird abzentrifugiert, gewaschen, filtriert und an der Lyophylle getrocknet. So können 19,75 mg (0,03 mmol, 28 %) **Poly(7c₁-Adipin)** als braune hoch viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,06 – 0,19 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 1,26 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂, ³J_{HH} = 8,8 Hz), 1,87 – 2,07 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,77 – 3,08 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,88 – 4,06 (m, 4H, SiCH₂N), 4,40 – 4,51 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,12 (s, 4H, OCH₂C=CHN), 7,08 – 7,33 (m, 10H, CH aromatisch), 7,84 – 7,90 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 8,23 (d, 2H, NH, ³J_{HH} = 7,8 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,6 (d, Si(CH₃)₂), 24,5 (s, (C=O)CH₂CH₂), 34,7 (s, (C=O)CH₂CH₂), 36,6 (s, NHCHCH₂), 41,4 (s, SiCH₂N), 53,4 (s, NHCH(C=O)), 57,8 (s, OCH₂C=CHN), 125,3 (s, OCH₂C=CHNH), 126,5 (s, CH aromatisch para), 128,2 (s, CH aromatisch ortho), 129,0 (s, CH aromatisch meta), 137,1 (s, C quart aromatisch), 141,4 (s, CHCH₂C=CHNH), 171,4 (s, NHCH(C=O)), 172,2 (s, (C=O)CH₂CH₂).

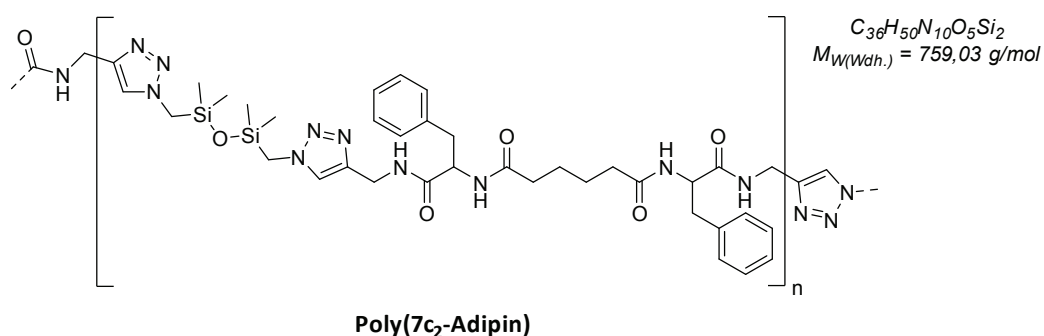
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,20 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3277 (w, ν(N-H)), 3064 (w, ν(Ring-H)), 3030 (w, ν(Ring-H)), 2959 (w, ν_{as}(CH₃)), 2931 (w, ν_{as}(CH₂)), 2866 (w, ν_s(CH₂)), 1739 (s, ν(C=O), Ester), 1650 (s, ν(C=O), Amid-I & ν(C=N), Triazol), 1603 (w, ν(Ring)), 1537 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II & ν(N=N), Triazol), 1497 (m, ν(Ring)), 1454 (m, δ(CH₂)), 1443 (m, δ(CH₂)), 1386 (m, δ(CH)), 1256 (s, δ_s(CH₃), Silo-

xan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III), 1209 (w, $\nu(\text{C-N})$, Triazol), 1177 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1030 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ & $\delta(\text{Ring-H})$), 912 (w, $\nu(\text{N-N=N Ring})$, Triazol), 840 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 803 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 744 (m, $\gamma(\text{Ring-H})$), 699 (m, $\delta(\text{NH...OC})$, Amid-V & $\gamma(\text{Ring})$).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.271, PDI = 1,49.

Poly(7c₂-Adipin)



Analog **ASV5** werden 0,12 g **7c₂** (0,14 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 95,0 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der hierbei erhaltene Rückstand in 1,0 mL THF gelöst, mit 1,50 mL DIPEA (8,79 mmol, 62,0 Äq.) versetzt und für 25 Minuten gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 0,02 mL Adipinsäuredichlorid (0,14 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF langsam zugegeben, das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch für acht Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 46,7 mg (0,06 mmol, 44 %) **Poly(7c₂-Adipin)** als weißer Feststoff erhalten werden.

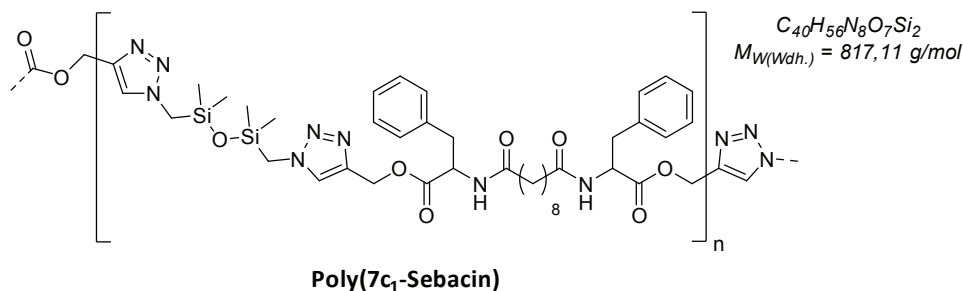
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9c₂)**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9c₂)** mit zusätzlich δ [ppm] = 123,4 (s, NHCH₂C=CHN), 144,6 (s, NHCH₂C=CHN)

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,12 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): Bandenlagen identisch zu **Poly(9c₂)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 5.682, PDI = 1,65.

Poly(7c₁-Sebacin)

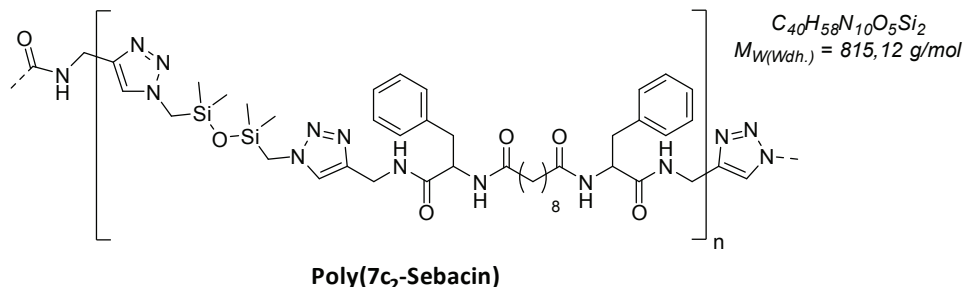
Analog **ASV5** werden 0,12 g **7c₁** (0,14 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 96,0 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der hierbei erhaltene Rückstand in 2,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 42,0 Äq.) versetzt und für vier Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend werden 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,14 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben, das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für sieben Tage im Gefrierschrank gekühlt. Der hierbei gebildete Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. So können 107,53 mg (0,13 mmol, 93 %) **Poly(7c₁-Sebacin)** als brauner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebung identisch zu **Poly(9c₃)**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebung identisch zu **Poly(9c₃)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): Verschiebung identisch zu **Poly(9c₃)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 3.663, PDI = 1,73.

Poly(7c₂-Sebacin)

Analog **ASV5** werden 0,12 g **7c₂** (0,14 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 96,0 Äq.) versetzt und

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der hierbei erhaltene Rückstand in 1,0 mL THF gelöst, mit 1,50 mL DIPEA (8,79 mmol, 63,0 Äq.) versetzt und für 25 Minuten gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,14 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF langsam zugegeben, das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch für acht Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 30 mL kaltes Wasser gegeben. Der hierbei gebildete Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 89,3 mg (0,11 mmol, 78 %) **Poly(7c₂-Sebacin)** als leicht beiger Feststoff erhalten werden.

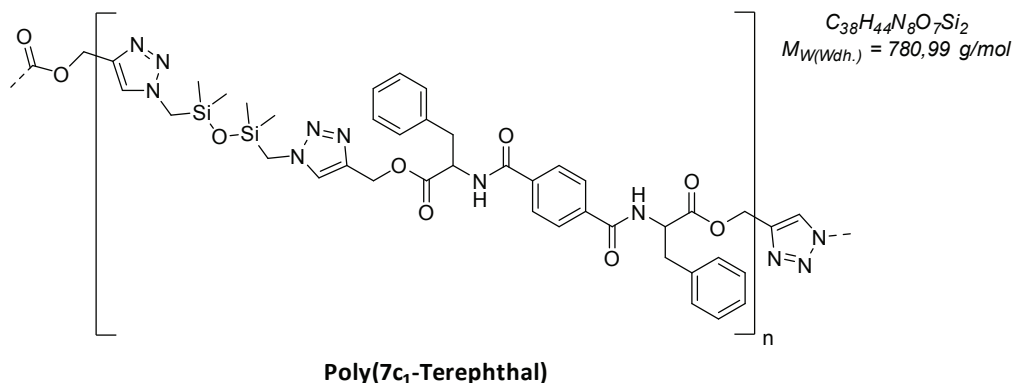
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,10 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 0,94 – 1,19 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,20 – 1,40 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,00 (t, 4H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 2,67 – 3,01 (m, 4H, NHCHCH₂), 3,86 – 3,96 (m, 4H, SiCH₂N), 4,20 – 4,36 (m, 4H, NHCH₂C=CHN), 4,45 – 4,56 (m, NHCH(C=O)), 7,06 – 7,31 (m, 10H, CH aromatisch), 7,53 – 7,61 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,99 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 8,5 Hz), 8,48 (t, 2H, NHCH₂C=CHN, ³J_{HH} = 5,5 Hz). Verschiebungen leicht verschoben zu **Poly(9c₄)**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,6 (s, Si(CH₃)₂), 25,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,5 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 34,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,2 (s, NHCHCH₂), 37,4 (s, NHCH₂C=CHN), 41,3 (s, SiCH₂N), 53,8 (s, NHCH(C=O)), 123,4 (s, NHCH₂C=CHN), 126,2 (CH aromatisch para), 128,0 (CH aromatisch ortho), 129,2 (CH aromatisch meta), 138,0 (C quart aromatisch), 144,6 (s, NHCH₂C=CHN) 171,4 (s, NHCH(C=O)), 172,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂). Verschiebungen leicht verschoben zu **Poly(9c₄)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,13 (s, 2Si). Verschiebung leicht verschoben zu **Poly(9c₄)**

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3283 (m, ν(N-H)), 3113 (w, ν(C=CH)), 3065 (w, ν(Ring-H)), 3023 (w, ν(Ring-H)), 2916 (m, ν_{as}(CH₂)), 2851 (m, ν_s(CH₂)), 1678 (s, ν(C=N), Triazol), 1635 (s, ν(C=O), Amid-I), 1538 (s, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1516 (m, ν(N=N), Triazol), 1505 (m, ν(Ring)), 1496 (m, ν(Ring)), 1455 (w, δ(CH₂)), 1428 (w, δ(CH)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 857 (s, ν(Si-C)), 804 (s, ν(Si-C)), 746 (m, γ(Ring-H)), 698 (s, δ(NH...OC), Amid-V & γ(Ring)).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 6.400, PDI = 1,75.

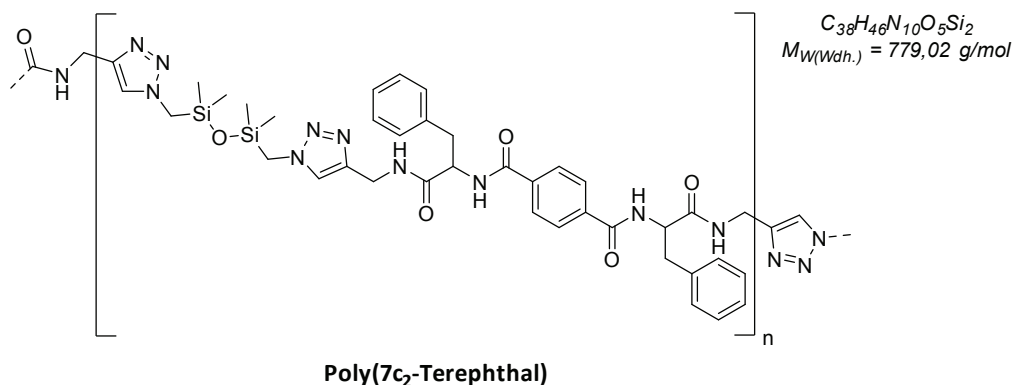
Poly(7c₁-Terephthal)

Analog **ASV5** werden 0,11 g **7c₁** (0,11 mmol, 1,2 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,80 mL TFA (10,77 mmol, 107,4 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird mit 2,00 mL DIPEA (11,71 mmol, 116,8 Äq.) und 20,35 mg Terephthalsäuredichlorid (0,10 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und die entstandene trübe Lösung für sieben Tage weiter gerührt. Die hierbei gebildete gelartige gelbe Suspension wird mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum konnte lediglich das unreaktierte Edukt **7c₁** als braun-gelber Feststoff zurückgewonnen werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen analog **7c₁**

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen analog **7c₁**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 760, PDI = 1,80.

Poly(7c₂-Terephthal)

Analog **ASV5** werden 0,06 g **7c₂** (0,07 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,0 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,50 mL TFA (6,73 mmol, 95,0 Äq.) versetzt und

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch mehrmaliges Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum überschüssige TFA abgetrennt. Der hierbei erhaltene weiße Feststoff wird in 2,0 mL THF suspendiert, auf 0 °C gekühlt, mit 1,00 mL DIPEA (5,86 mmol, 82,7 Äq.) und 14,39 mg Terephthalsäuredichlorid (0,07 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und die entstandene trübe Lösung für sieben Tage weiter gerührt. Nach der Zugabe von 30 mL kaltem Wasser wird der hierbei gebildete Feststoff abfiltriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 3,73 mg (0,01 mmol, 7 %) **Poly(7c₂-Terephthal)** als leicht grüner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9c₆)**

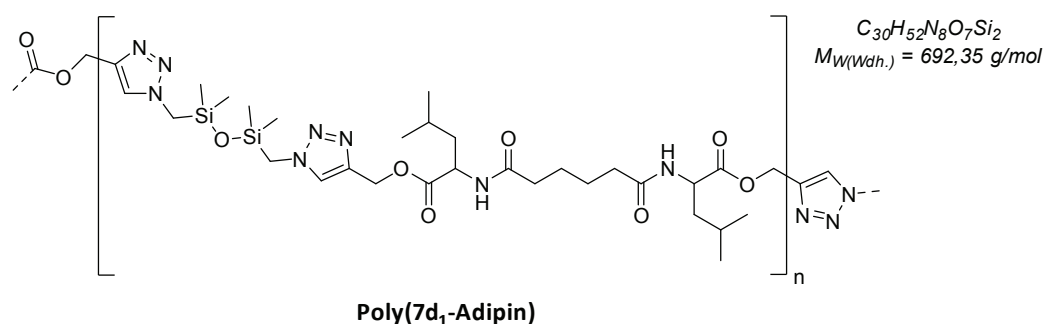
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9c₆)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): 3,98 (s, 2Si). Verschiebung leicht verschoben zu **Poly(9c₆)**

IR (RT, ATR): Bandenlage identisch zu **Poly(9c₆)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.041, PDI = 1,59.

Poly(7d₁-Adipin)



Analog **ASV5** werden 0,07 g **7d₁** (0,10 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,50 mL TFA (6,73 mmol, 71,2 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch mehrmaliges Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum überschüssige TFA abgetrennt. Der hierbei erhaltene Rückstand wird in 1,0 mL THF gelöst, bei 0 °C mit 1,60 mL DIPEA (9,37 mmol, 99,1 Äq.) versetzt und die entstandene trübe Lösung für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,01 mL Adipinsäuredichlorid (0,10 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 7,20 mg (0,01 mmol, 11 %)

Poly(7d₁-Adipin) als Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9d₁)**

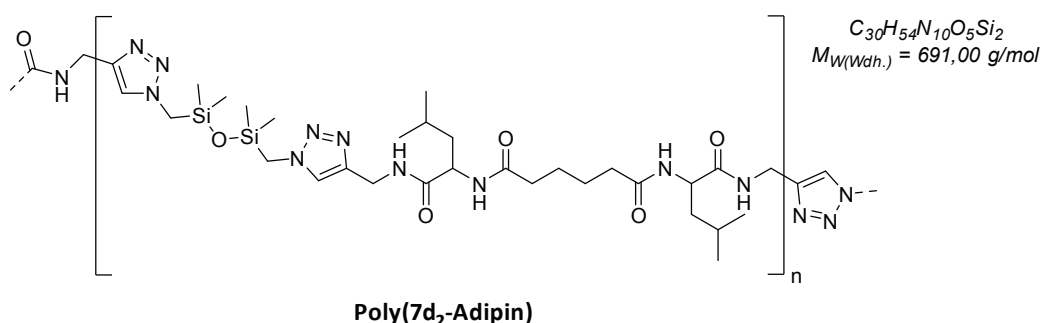
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9d₁)**

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen identisch zu **Poly(9d₁)**

IR (RT, ATR): Bandenlage identisch zu **Poly(9d₁)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 4.486, PDI = 1,92.

Poly(7d₂-Adipin)



Analog **ASV5** werden 0,12 g **7d₂** (0,15 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 89,7 Äq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 2,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,70 mL DIPEA (9,96 mmol, 66,3 Äq.) versetzt und das hierbei entstandene trübe Reaktionsgemisch für 25 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,02 mL Adipinsäuredichlorid (0,15 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So kann **Poly(7d₂-Adipin)** als gelbes Öl erhalten werden.

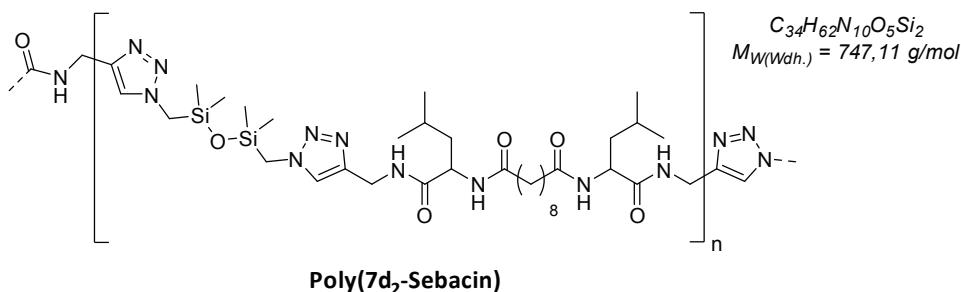
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,02 – 0,17 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 0,73 – 0,91 (m, 12H, CHCH₂CH(CH₃)₂), 1,36 – 1,52 (m, 10H, (C=O)CH₂CH₂ & CHCH₂CH(CH₃)₂ & CHCH₂CH(CH₃)₂), 2,07 – 2,24 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 3,84 – 4,02 (m, 4H, SiCH₂N), 4,15 – 4,33 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH₂C=CHN), 7,62 – 7,81 (m, 2H, NHCH₂C=CHN), 7,87 – 8,05 (m, 2H, NHCH(C=O)), 8,31 – 8,48 (m, 2H, NHCH₂C=CHN).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = ,6 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 21,4 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 23,1 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 24,3 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 24,9 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 34,3 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$), 40,2 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 40,9 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 46,2 (s, SiCH $_2$ N), 50,9 (s, NHCH(C=O)), 123,6 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 145,1 (s, NHCH $_2$ C=CHN), 172,4 (s, NHCH(C=O)), 174,4 (s, (C=O)CH $_2$ CH $_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,17 (s), 6,50 (s).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO $_3$): M_w [g/mol] = 1.133, PDI = 1,28.

Poly(7d $_2$ -Sebacin)



Analog **ASV5** werden 0,11 g **7d $_2$** (0,13 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 99,9 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 2,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,70 mL DIPEA (9,96 mmol, 73,9 Äq.) versetzt und das entstandene trübe Reaktionsgemisch für 25 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,13 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 30,00 mg (0,04 mmol, 30 %) **Poly(7d $_2$ -Sebacin)** als gelbes Öl erhalten werden.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,08 – 0,18 (m, 12H, Si(CH $_3$) $_2$), 0,73 – 0,91 (m, 12H, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 1,14 – 1,29 (m, 8H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 1,33 – 1,62 (m, 10H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ & CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$ & CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 2,00 – 2,18 (m, 4H, (C=O)CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 3,85 – 4,03 (m, 4H, SiCH $_2$ N), 4,17 – 4,33 (m, 6H, NHCH(C=O) & NHCH $_2$ C=CHN), 7,61 – 7,81 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN), 7,87 (d, 2H, NHCH(C=O)), 8,29 – 8,42 (m, 2H, NHCH $_2$ C=CHN).

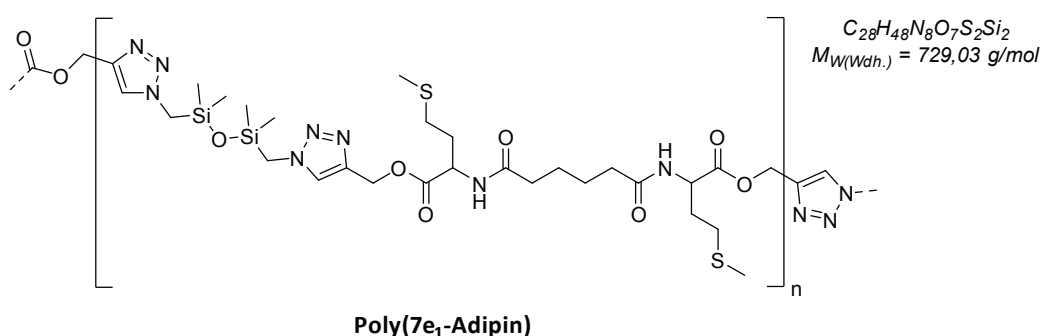
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,6 (s, Si(CH $_3$) $_2$), 21,4 (s, CHCH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$),

23,1 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 24,2 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 25,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,6 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,2 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 40,4 (s, NHCH₂C=CHN), 40,9 (s, CHCH₂CH(CH₃)₂), 41,3 (s, SiCH₂N), 50,8 (s, NHCH(C=O)), 123,6 (s, NHCH₂C=CHN), 145,0 (s, NHCH₂C=CHN), 172,2 (s, NHCH(C=O)), 172,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,03 (s, 2Si).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.033, PDI = 1,42.

Poly(7e₁-Adipin)



Analog **ASV5** werden 0,12 g **7e₁** (0,15 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 88,8 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 1,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,50 mL DIPEA (8,79 mmol, 57,9 Äq.) versetzt und das entstandene trübe Reaktionsgemisch für 30 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,02 mL Adipinsäuredichlorid (0,15 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophilie getrocknet. So kann **Poly(7e₁-Adipin)** als gelbes Öl erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,19 – 0,17 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,36 – 1,54 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 1,72 – 1,93 (m, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃), 1,98 (s, 6H, CHCH₂CH₂SCH₃), 2,02 – 2,24 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,31 – 2,58 (m, 4H, CHCH₂CH₂SCH₃), 3,82 – 4,02 (m, 4H, SiCH₂N), 4,21 (td, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 4,6 Hz, ³J_{HH} = 8,3 Hz), 4,42 – 4,54 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 7,66 – 7,91 (m, 2H, OCH₂C=CHN), 8,00 (d, 2H, NHCH(C=O), ³J_{HH} = 7,8 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,8 (s, Si(CH₃)₂), 14,9 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 25,3 (s, (C=O)CH₂CH₂), 30,2 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 31,5 (s, CHCH₂CH₂SCH₃), 35,3 (s, (C=O)

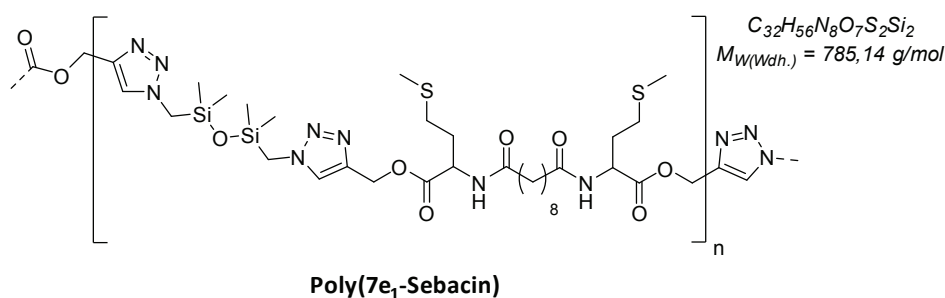
$\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 46,6 (s, $\text{Si}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}$), 52,1 (s, $\text{NH}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})$), 55,3 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}$), 124,2 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}$), 148,4 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}$), 173,1 (s, $\text{NH}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})$), 174,3 (s, $(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 4,01 (s), 6,76 (s).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3274 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3149 (w, $\nu(\text{C}=\text{CH})$, Triazol), 3055 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2960 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2918 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2868 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1742 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1652 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol & $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1538 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1442 (m, $\delta(\text{CH}_2)$ & $\delta(\text{CH}_2\text{-S})$), 1394 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1257 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III & $\omega(\text{CH}_2\text{-S})$), 1166 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1045 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 957 (w, $\nu(\text{N-N=N Ring})$, Triazol & $\delta(\text{CH}_3)$, Met), 835 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 807 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 694 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$), 668 (w, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 10.841, PDI = 4,32.

Poly(**7e**₁-Sebacin)



Analog **ASV5** werden 0,12 g **7e**₁ (0,15 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 89,7 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 1,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,50 mL DIPEA (8,79 mmol, 58,5 Äq.) versetzt und das entstandene trübe Reaktionsgemisch für 30 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,15 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So kann **Poly(**7e**₁-Sebacin)** als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,12 – 0,19 (m, 12H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$), 1,12 – 1,28 (m, 8H, $(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 1,39 – 1,51 (m, 4H, $(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 1,74 – 1,94 (m, 4H, $(\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}})\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 1,94 – 2,03 (m, 6H, $\text{CH}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 2,08 (t, 4H, $\text{CH}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$,

$^3J_{HH} = 6,8 \text{ Hz}$), 2,34 – 2,48 (m, 4H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 3,90 – 4,04 (m, 4H, SiCH_2N), 4,27 – 4,39 (m, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 5,03 – 5,21 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 7,80 – 8,07 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 8,21 (d, 2H, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), $^3J_{HH} = 6,8 \text{ Hz}$).

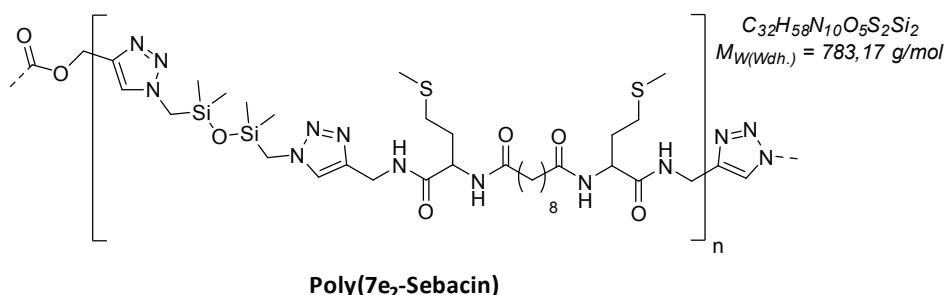
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -0,6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 14,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 25,3 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,7 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28,8 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29,6 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 30,5 (s, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 35,1 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 41,6 (s, SiCH_2N), 51,0 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 57,8 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 125,4 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 141,6 (s, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{CHN}$), 171,9 (s, $\text{NHCH}(\text{C}=\text{O})$), 172,9 (s, $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 2,43 (s), 4,09 (s).

IR (RT, ATR): ν [cm^{-1}] = 3268 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3140 (w, $\nu(\text{C}=\text{CH})$, Triazol), 3053 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2925 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2855 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), 1741 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$, Ester), 1648 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$, Triazol & $\nu(\text{C}=\text{O})$, Amid-I), 1537 (s, $\delta(\text{NH})\nu(\text{C-N})$, Amid-II), 1441 (m, $\delta(\text{CH}_2)$ & $\delta(\text{CH}_2\text{-S})$), 1385 (w, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{-S})$), 1257 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, Siloxan & $\nu(\text{C-N})$, Amid-III & $\omega(\text{CH}_2\text{-S})$), 1164 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-CO})$), 1045 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$), 961 (w, $\nu(\text{N-N=N Ring})$, Triazol & $\delta(\text{CH}_3)$, Met), 839 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 802 (s, $\nu(\text{Si-C})$), 692 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$), 660 (w, $\delta(\text{NH}\dots\text{OC})$, Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO_3): M_w [g/mol] = 4.595, PDI = 2,73.

Poly(7e₂-Sebacin)



Analog **ASV5** werden 0,06 g **7e₂** (0,08 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 0,50 mL TFA (6,73 mmol, 85,3 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 1,5 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,70 mL DIPEA (9,96 mmol, 126,1 Äq.) versetzt und das entstandene trübe Reaktionsgemisch für 25 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,02 mL Sebacinsäuredichlorid (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch

wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 6,90 mg (0,01 mmol, 11 %) **Poly(7e₂-Sebacin)** als gelber Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): Verschiebungen vergleichbar zu **Poly(9e₄)**

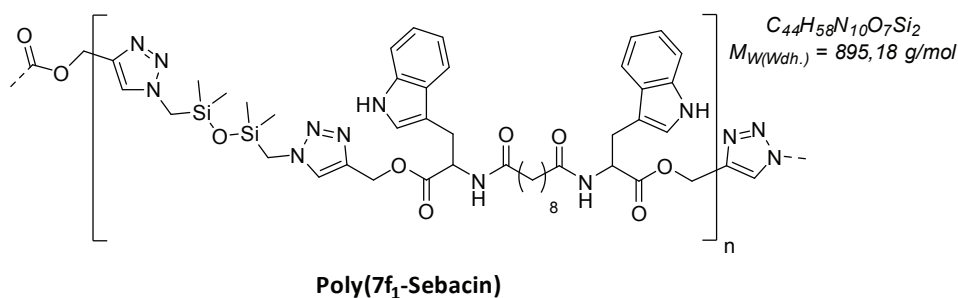
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): zu wenig Substanz

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): zu wenig Substanz

IR (RT, ATR): Bandenlage identisch zu **Poly(9e₄)**

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 6.340, PDI = 1,56.

Poly(7f₁-Sebacin)



Analog **ASV5** werden 0,12 g **7f₁** (0,13 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 103,2 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 1,0 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,70 mL DIPEA (9,96 mmol, 76,3 Äq.) versetzt und das entstandene trübe Reaktionsgemisch für 30 Minuten weiter gerührt. Nach der langsamen Zugabe einer Lösung aus 0,03 mL Sebacinsäuredichlorid (0,08 mmol, 1,0 Äq.) in 0,5 mL THF wird das Gemisch für sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 45,96 mg leicht verunreinigtes **Poly(7f₁-Sebacin)** als brauner Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,03 – 0,22 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 1,00 – 1,21 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 1,25 – 1,50 (m, 8H, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 2,74 – 3,20 (m, 4H, NHCHCH₂C), 3,69 – 4,14 (m, 4H, SiCH₂N), 4,51 (td, 2H, NHCH(C=O)), ³J_{HH} = 4,1 Hz, ³J_{HH} = 8,3 Hz), 5,01 – 5,32 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 6,75 – 8,33 (m, 14H, CH aromatisch & CHCH₂C=CHNH &

NHCH₂C=CHN & NHCH(C=O)), 10,69 – 10,91 (m, 2H, CHCH₂C=CHNH).

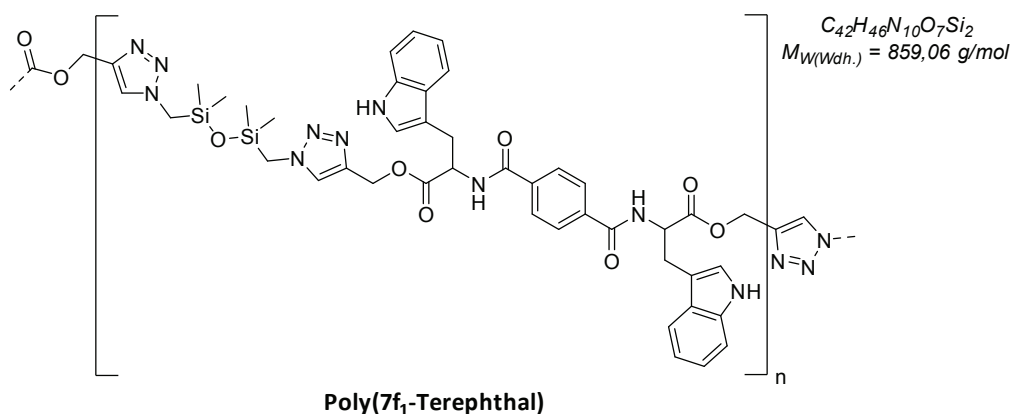
¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 25,1 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 28,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 29,3 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 31,7 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂), 35,0 (m, 4H, NHCHCH₂C), 41,4 (s, SiCH₂N), 50,7 (s, NHCH(C=O)), 57,8 (s, OCH₂C=CHN), 109,5 (s, CHCH₂C=CHNH), 111,4 (s, CH aromatisch), 118,4 (s, CH aromatisch), 120,5 (s, CH aromatisch), 120,9 (s, CH aromatisch), 123,6 (s, CHCH₂C=CHNH), 125,1 (s, OCH₂C=CHN), 127,0 (s, CHC aromatisch), 136,1 (s, CHCNH aromatisch), 140,9 (s, OCH₂C=CHN), 171,8 (s, NHCH(C=O)), 172,4 (s, (C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂).

²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,19 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3265 (m, ν(N-H)), 3142 (w, ν(C=CH), Triazol), 3061 (w, ν(Ring-H)), 2962 (m, ν_{as}(CH₃)), 2929 (m, ν_{as}(CH₂)), 2854 (w, ν_s(CH₂)), 1738 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol) & ν(C=O), Amid-I), 1539 (m, ν(N=N), Triazol), 1520 (m, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1506 (m, ν(Ring)), 1456 (s, δ(CH₂)), 1441 (m, δ_{as}(CH₃)), 1362 (m, δ(CH)), 1255 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1207 (s, ν(C-N), Triazol), 1171 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1049 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 910 (w, ν(N-N=N Ring), Triazol), 839 (s, ν(Si-C)), 804 (s, ν(Si-C)), 743 (s, γ(Ring-H)), 656 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.569, PDI = 2,83.

Poly(7f₁-Terephthal)



Analog **ASV5** werden 0,10 g **7f₁** (0,11 mmol, 1,0 Äq.) zunächst in 2,5 mL DCM gelöst, zur Entschützung der Boc-Schutzgruppe mit 1,00 mL TFA (13,46 mmol, 127,0 Äq.) versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Zwei-Phasen-Gemisch wird im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 1,5 mL THF aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei 0 °C mit 1,60 mL DIPEA (9,37 mmol, 88,4 Äq.) und 21,53 mg Terephthalsäuredi-

chlorid (0,11 mmol, 1,0 Äq.) versetzt und das erhaltene trübe Reaktionsgemisch für sieben Tage weiter gerührt. Das hierbei entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wird anschließend auf 30 mL kaltes Wasser gegeben, abzentrifugiert, filtriert, gewaschen und an der Lyophylle getrocknet. So können 12,32 mg leicht verunreinigtes **Poly(7f₁-Terphthal)** als brauner Feststoff erhalten werden.

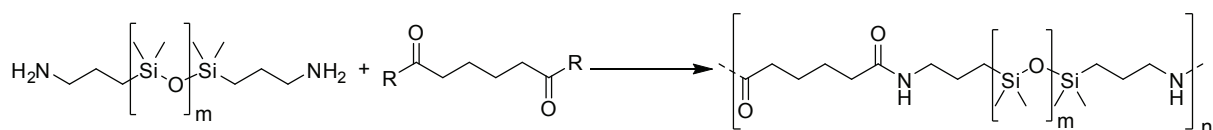
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 0,00 – 0,25 (m, 12H, Si(CH₃)₂), 2,75 – 3,15 (m, 4H, NHCHCH₂C), 3,86 – 4,12 (m, 4H, SiCH₂N), 4,57 – 4,86 (m, 2H, NHCH(C=O)), 5,02 – 5,32 (m, 4H, OCH₂C=CHN), 6,82 – 8,17 (m, 16H, CH aromatisch Trp & CHCH₂C=CHNH & CH aromatisch Terephthal & NHCH₂C=CHN), 8,80 – 9,03 (m, 2H, NHCH(C=O)), 10,71 – 10,87 (m, 2H, CHCH₂C=CHNH).

¹³C-{¹H}-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = -0,7 (s, Si(CH₃)₂), 29,2 (s, NHCHCH₂C), 41,4 (s, SiCH₂N), 52,4 (s, NHCH(C=O)), 57,6 (s, OCH₂C=CHN), 109,9 (s, CHCH₂C=CHNH), 110,9 (s, CH aromatisch), 118,3 (s, CH aromatisch), 118,4 (s, CH aromatisch), 120,6 (s, CH aromatisch), 125,2 (s, OCH₂C=CHN), 125,4 (s, CHCH₂C=CHNH), 126,5 (s, CHC aromatisch), 127,4 (s, CH aromatisch Terephthalsäure), 135,8 (s, CHCNH aromatisch), 136,1 (s, C quart Terephthalsäure), 140,9 (s, OCH₂C=CHN), 169,0 (s, (C=O) Terephthalsäure), 172,9 (s, NHCH(C=O)).

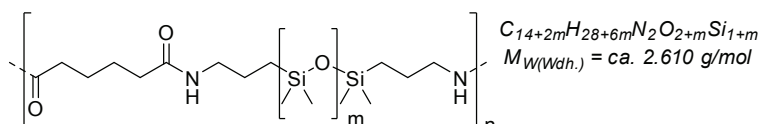
²⁹Si-{¹H}-NMR (79 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 4,11 (s, 2Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3273 (m, ν(N-H)), 2962 (m, ν_{as}(CH₃)), 2928 (m, ν_{as}(CH₂)), 2860 (w, ν_s(CH₂)), 1738 (s, ν(C=O), Ester), 1651 (s, ν(C=N), Triazol) & ν(C=O), Amid-I), 1539 (m, ν(N=N), Triazol), 1531 (m, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1456 (s, δ(CH₂)), 1443 (m, δ_{as}(CH₃)), 1360 (m, δ(CH)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1205 (s, ν(C-N), Triazol), 1169 (s, ν_{as}(C-O-CO)), 1047 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 839 (s, ν(Si-C)), 808 (s, ν(Si-C)), 744 (s, γ(Ring-H)), 642 (w, δ(NH...OC), Amid-V).

GPC (DMSO, 0,075 M LiNO₃): M_w [g/mol] = 2.099, PDI = 1,53.

6.2.6.4 Polymerisation von aminoterminiertem PDMS *via* Amid-Reaktion

Poly(Adipinsäure-PDMS-Amid)



17

Synthese aus Adipinsäure und aminopropylterminiertem PDMS:

Eine Lösung aus 61,60 mg Adipinsäure (0,42 mmol, 1,1 Äq.) in 5,0 mL DCM wird für drei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend mit 167,00 mg EDC·HCl (0,87 mmol, 2,2 Äq.) sowie 16,40 mg DMAP (0,13 mmol, 0,3 Äq.) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten wird 1,00 mL aminopropylterminiertes PDMS (ca. 2.500 g/mol; 0,39 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Mittels extraktiver Aufarbeitung mit Wasser und gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung mit abschließender Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum können 778,2 mg (0,30 mmol, 76 %) **17** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden.

GPC (CHCl₃, 1,0 g/L Bu₄NBF₄): M_w [g/mol] = 17.150, PDI = 2,44.

Synthese aus Adipinsäuredichlorid und aminopropylterminiertem PDMS:

Eine Lösung aus 1,00 mL aminopropylterminiertem PDMS (ca. 2.500 g/mol; 0,39 mmol, 1,0 Äq.) in 10 mL DCM wird bei 0 °C mit 0,35 mL DIPEA (2,05 mmol, 5,2 Äq.) versetzt und für 25 Minuten gerührt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 0,06 mL Adipinsäuredichlorid (0,38 mmol, 1,0 Äq.) in 1,0 mL DCM zugegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt und zur Aufreinigung mit Wasser und gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Nach abschließender Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum können 576,5 mg (0,22 mmol, 58 %) **17** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden.

GPC (CHCl₃, 1,0 g/L Bu₄NBF₄): M_w [g/mol] = 25.450, PDI = 2,63.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,07 (s, 240H, Si(CH₃)₂), 0,30 – 0,61 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 1,35 – 1,56 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 1,56 – 1,72 (m, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 2,04 – 2,37 (s, 4H, (C=O)CH₂CH₂), 3,13 – 3,38 (m, 4H, SiCH₂CH₂CH₂NH), 5,60 – 5,84 (m, 2H,

SiCH₂CH₂CH₂NH).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,17 (s, Si(CH₃)₂), 1,31 (s, Si(CH₃)₂), 15,6 (s, SiCH₂CH₂CH₂NH), 23,7 (s, SiCH₂CH₂CH₂NH), 25,2 (s, (C=O)CH₂CH₂), 36,4 (s, (C=O)CH₂CH₂), 42,6 (s, SiCH₂CH₂CH₂NH), 172,8 (s, C=O).

²⁹Si-¹H-NMR (79 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -21,91 (s, Si), -21,15 (s, Si), 7,45 (s, Si).

IR (RT, ATR): ν [cm⁻¹] = 3293 (w, ν(N-H)), 2962 (m, ν_{as}(CH₃)), 2905 (w, ν_{as}(CH₂)), 1643 (m, ν(C=O), Amid-I), 1553 (m, δ(NH)ν(C-N), Amid-II), 1444 (w, δ(CH₂) & δ_{as}(CH₃)), 1412 (w, δ_s(CH₃)), 1257 (s, δ_s(CH₃), Siloxan & ν(C-N), Amid-III), 1078 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 1009 (s, ν_{as}(Si-O-Si)), 863 (m, ν(Si-C)), 785 (s, ν(Si-C)), 700 (m, δ(NH...OC), Amid-V), 685 (m, δ(NH...OC), Amid-V).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Europäischer Kunststoffbedarf im Jahr 2018 aufgeteilt nach Branchen. (aus dem Englischen nach {PlasticsEurope 2019})	1
Abbildung 2: Anstieg der weltweiten Jahresproduktion an Kunststoffen vom Jahr 1950 bis 2018 (ohne Poly(Ethylenterephthalat)-, Polyamid- und Polyacrylat-Fasern). (aus dem Englischen nach {nova-Institut 2019})	2
Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung der Nomenklatur für aliphatische Polyamide.	3
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Carbonyladditions-Eliminierungs-Mechanismus der Polykondensation zu PA.	5
Abbildung 5: Schematische Darstellung der anionisch initiierten ROP am Beispiel von ϵ -Caprolactam.	6
Abbildung 6: Allgemeine Darstellung der Herstellungsmöglichkeiten von Bio-PA. (aus dem Englischen nach {Winnacker 2016})	7
Abbildung 7: Beispiele möglicher Rohstoffquellen für die biobasierte Synthese von Aminosäuren. (aus dem Englischen nach {Yan 2019})	8
Abbildung 8: Darstellung der von <i>Meier at al.</i> synthetisierten Limonen-Derivate. {Firdaus 2013}	9
Abbildung 9: Furandicarbonsäure und Beispiele für mögliche Derivate. (in Anlehnung an {Türk 2014})	10
Abbildung 10: Schematische Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von Polyamiden am Beispiel von PA 6.6.	11
Abbildung 11: Struktureinheiten und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von Kevlar® und Nomex®.	13
Abbildung 12: Aufteilung des europäischen Polyamid-Bedarfs im Jahr 2014. {Scheibitz 2016}	15
Abbildung 13: Vereinfachte Reaktionsgleichung der <i>Müller-Rochow</i> -Synthese von Methylchlorsilanen.	17
Abbildung 14: Vereinfachtes Syntheschema der großtechnischen Herstellung von Silikonen.	17
Abbildung 15: Vereinfachtes Syntheschema des Methanolyse-Verfahrens der Wacker Chemie AG.	18
Abbildung 16: Schematische Darstellung der ROP zyklischer Siloxane am Beispiel des Tetramers und anionischer Katalyse mit Kaliumhydroxid.	19
Abbildung 17: Beispiel für den Verlauf der Vernetzung eines RTV-1-Systems.	20
Abbildung 18: Beispiel für den Verlauf der Vernetzung eines RTV-2-Systems.	20
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion in HTV-Systemen.	20

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 20: Darstellung des globalen Silikonmarkets nach Anwendungsgebieten. (aus dem Englischen nach {GVRI 2019})	24
Abbildung 21: TEM-Aufnahmen von alternierenden PA 6-PDMS-Copolymeren mit klar erkennbarer Mikrophasenseparation in PA 6-Hart- und PDMS-Weichblöcke (dunkel und hellgrau).{Zhang 2014}	26
Abbildung 22: Strukturformel des von <i>Clarson et al.</i> mittels Lipase-katalysierter Synthese erhaltenen alternierenden Polyaramid-PDMS-Copolymers.	28
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Struktur der <i>L</i> -phenylalaninhaltigen PA-PDMS-Copolymere und der hierbei ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (HMDI = Hexamethylendiisocyanat). (aus dem Englischen nach {Tazawa 2018})	29
Abbildung 24: Strukturformel der von Mezzenga et al. untersuchten PDMS-Poly(γ -Benzyl- <i>L</i> -Glutamat)-Triblockcopolymeren und TEM-Aufnahmen von Copolymeren verschiedener Zusammensetzung ($m = 314$; a) $n = 24$; b) $n = 43$; c) $n = 120$).{Kotharangannagari 2012}	30
Abbildung 25: Verlauf des Polymerisationsgrades (\bar{P}_n ; hier \bar{X}_n) mit dem stöchiometrischen Verhältnis r bei unterschiedlichem Umsatz p der Reaktion. (aus dem Englischen nach {O'dian 2004})	33
Abbildung 26: a) Verlauf des Anteils an zyklischen Produkten (N_p) mit dem Umsatz p der Reaktion bei unterschiedlichen Verdünnungen; (in Anlehnung an {Standford 1975}) b) Verlauf des Polymerisationsgrades (\bar{P}_n hier \bar{DP}) mit dem Umsatz p der Reaktion bei unterschiedlichen Verhältnissen von V_{KW}/V_{ZY} ($A = \infty$, $B = 20$, $C = 15$, $D = 5$, $E = 0,1$, $F = 0$). (in Anlehnung an {Kricheldorf 2003c})	36
Abbildung 27: 1,4- und 1,5-Regioisomere aus der klassischen <i>Huisgen</i> -Cycloaddition.	37
Abbildung 28: Vereinfachter Mechanismus der CuAAC (A) und mögliche dinukleare Cu(I)-Spezies (B). (in Anlehnung an {Hein 2010})	38
Abbildung 29: Mechanismus der CuAAC mit einem dinuklearen Cu(I)-Intermediat. {Worrell 2013}	39
Abbildung 30: Darstellung möglicher Funktionalisierung von Polymeren mittels CuAAC am Beispiel von Polystyrol. (aus dem Englischen nach {Lutz 2007})	40
Abbildung 31: Beispiele für lineare Polymere mittels CuAAC aus der Literatur.	42
Abbildung 32: Schematische Darstellung der möglichen linearen Polymertypen aus der CuAAC.	43
Abbildung 33: Schematische Darstellung der mehrstufigen CuAAC-Polymerisation mit iterativer Endgruppentransformation.	43
Abbildung 34: Darstellung der ersten von <i>Rieger et al.</i> {Schmidt 2010} untersuchten PDMS-Blockcopolymeren.	45
Abbildung 35: Darstellung der von <i>Rieger et al.</i> {Bretzler 2014} untersuchten Monomere für PDMS-Blockcopolymeren.	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 36: Schematische Darstellung verschiedener Zyklisierungsvarianten. {Chow 2019}	49
Abbildung 37: Schematische Darstellung eines thermoplastischen (a), duroplastischen (b) und elastomeren (c) Polymers; – Polymerkette; ● thermostabile Vernetzung durch kovalente Bindung. {Simon 2019}	50
Abbildung 38: Struktureller Aufbau eines thermoplastischen Elastomers (a; Rechtecke = kristalliner Hartblock; Linien = Weichblock){Domininghaus 2012} und der Phasenseparation eines SBS-Triblockcopolymeren (b; dünne Linien = Poly(Butadien) = Weichblock, dicke Linien = PS = amorpher Hartblock){Simon 2019}.	51
Abbildung 39: Struktur und intermolekulare Wechselwirkungen des GENIOMER® der Wacker Chemie AG. (aus dem Englischen nach {Stricher 2015})	53
Abbildung 40: Schematische Darstellung der Struktur des VESTAMID® E TPE-A der Evonik Industries AG.	56
Abbildung 41: Schematische Darstellung der Polykondensation von PA- α,ω -Biscarboxylen und α,ω -Dihydroxy-Polyethern zu Poly(Ether-Ester-Amid)-Blockcopolymeren.	56
Abbildung 42: Strukturformel des von Wang <i>et al.</i> entwickelten TPE-A mit inhärenter flammenhemmender Wirkung.	57
Abbildung 43: Schematische Darstellung der Struktur der geplanten aminosäurebasierten Polyamid-Polysiloxan-Copolymere mit unterschiedlichen Amino- und Dicarbonsäuren, sowie Segmentlängen.	59
Abbildung 44: Syntheschema für dicarbonsäurebasierte Copolymere; Dicarbonsäure: orange; Siloxan: grün.	61
Abbildung 45: Übersicht über mögliche Syntheserouten für aminosäurebasierte Copolymere; Aminosäure: blau; Dicarbonsäure: orange; Diamin: rot; Siloxan: grün.	62
Abbildung 46: Reaktionsschema für die Synthese von 1a .	63
Abbildung 47: Reaktionsschema für die Synthese von 1b und 1c .	64
Abbildung 48: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von 2a–f .	65
Abbildung 49: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 3a–f .	66
Abbildung 50: Bildung der tertiären Bispropargylamine von Phenylalanin und Leucin.	67
Abbildung 51: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 4a–d .	68
Abbildung 52: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 5a (Gly, R ₁ = -CH ₃ ; Ausbeute = 22 %) und 5b (Leu, R ₁ = -H; Ausbeute = 56 %).	69
Abbildung 53: Bildung des tertiären Amins bei stöchiometrischer Zugabe von Propargylamin.	69
Abbildung 54: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von 6a (Gly) und 6b (Phe).	70
Abbildung 55: Schematische Darstellung der Umlagerung eines O-Acylharnstoffs zum N-Acylharnstoff.	71

Abbildung 56: Nicht erfolgreich durchgeführte <i>N</i> -Funktionalisierungsreaktionen am Beispiel von 3b .	71
Abbildung 57: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC von 1a mit den Aminosäure-Propargyl-Derivaten 2a–f und 3a–f .	72
Abbildung 58: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren am Beispiel von 2b und 7b₁ (in CDCl ₃ ; - - - = neues Signal, ~7,5 ppm <u>CH</u> Triazol; ··· = verschwundene Signale, ~2,5 ppm <u>CH₂C≡CH</u> , ~4,7 ppm <u>CH₂C≡CH</u>).	74
Abbildung 59: Vergleich der ¹³ C-NMR-Spektren am Beispiel von 2b und 7b₁ (in CDCl ₃ ; - - - = neue Signale, ~142,3 ppm <u>C</u> quartär & ~125,1 ppm <u>CH</u> Triazol; ··· = verschwundene Signale, ~52,7 ppm <u>CH₂C≡CH</u> , ~75,5 ppm <u>CH₂C≡CH</u>).	74
Abbildung 60: Vergleich der ²⁹ Si-NMR-Spektren am Beispiel von 1a und 7b₁ (in CDCl ₃ ; - - - = verschobenes Signal der Si-Spezies; ··· = ursprüngliches Signal der Si-Spezies).	75
Abbildung 61: Allgemeines Retrosyntheschema für die Copolymerisation via CuAAC (Syntheseroute I); Aminosäure: blau; Dicarbonsäure: orange; Siloxan: grün.	75
Abbildung 62: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von 8a_{1–3} , sowie 8b₂ aus den jeweiligen Aminosäuremethylestern und Dicarbonsäurebischloriden.	77
Abbildung 63: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von 8b₁ , 8b₃ , 8c₁ , sowie 8c₂ aus den jeweiligen freien Aminosäuren und Dicarbonsäurebischloriden.	78
Abbildung 64: Allgemeines Syntheschema für die Propargylierung von 8b₁ , 8b₃ , 8c₁ sowie 8c₂ .	79
Abbildung 65: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von 9a_{1–f} mittels Amidreaktion.	80
Abbildung 66: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren am Beispiel von 3b und 9b₂ (in DMSO-d ₆ ; - - - = neues Signal der Amidbindung, ~8,0 ppm <u>NH</u> (C=O)CH ₂ CH ₂ ; ··· = verschwundene Signale der Boc-Schutzgruppe, ~1,4 ppm (<u>CH₃</u>) ₃ CO(C=O)NH, ~6,9 ppm (<u>CH₃</u>) ₃ CO(C=O) <u>NH</u>).	82
Abbildung 67: Vergleich der ¹³ C-NMR-Spektren am Beispiel von 3b und 9b₂ (in DMSO-d ₆ ; - - - = neues Signale der Amidbindung, ~172,3 ppm <u>NH</u> (<u>C=O</u>)CH ₂ CH ₂ ; ··· = verschwundene Signale der Boc-Schutzgruppe, ~28,2 ppm (<u>CH₃</u>) ₃ CO(C=O)NH), ~78,0 ppm (<u>CH₃</u>) ₃ <u>CO</u> (C=O)NH, ~155,0 ppm (<u>CH₃</u>) ₃ CO(<u>C=O</u>)NH).	82
Abbildung 68: Allgemeines Syntheschema für die Synthese der Dicarbonsäurebispropargylamide 10–16 .	84
Abbildung 69: Vergleich der erhaltenen Werte für M _w , \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von 13 und 1a mit CuSO ₄ * 5 H ₂ O bzw. Cu(I)Br bei Raumtemperatur in DMSO.	88
Abbildung 70: Vergleich der erhaltenen \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von 13 und 1a mit CuSO ₄ * 5 H ₂ O bei Raumtemperatur und 80 °C in DMSO.	89

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 71: Vergleich der erhaltenen \bar{P}_n und PDI nach verschiedener Polymerisationsdauer aus der Click-Polymerisation von **13** und **1a** mit Cu(I)Br bei Raumtemperatur und 80 °C in DMSO. 90
- Abbildung 72: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide **10–15** mit dem Bisazidosiloxan **1a**. 94
- Abbildung 73: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren am Beispiel von **11** und **Poly(11)** (in DMSO-d₆; - - - = neue Signale des Triazolrings ~4,2 ppm NHCH₂C=CHN, ~7,7 ppm NHCH₂C=CHN; · · · = verschwundene Signale der Azidgruppe ~3,1 ppm CH₂C≡CH, ~3,8 ppm CH₂C≡CH). 97
- Abbildung 74: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren am Beispiel von **11** und **Poly(11)** (in DMSO-d₆; - - - = neue Signale des Triazolrings ~34,3 ppm NHCH₂C=CHN, ~123,7 ppm NHCH₂C=CHN, ~146,2 ppm NHCH₂C=CHN; · · · = verschwundene Signale der Azidgruppe ~27,8 ppm CH₂C≡CH, ~72,9 ppm CH₂C≡CH, ~81,2 ppm CH₂C≡CH), relevanter Ausschnitt von 120 – 150 ppm vergrößert. 97
- Abbildung 75: Vergleich der ²⁹Si-NMR-Spektren am Beispiel von **1a** und **Poly(11)** (in DMSO-d₆; - - - = verschobenes Signal der Si-Spezies; · · · = ursprüngliches Signal der Si-Spezies). 98
- Abbildung 76: Allgemeines Syntheschema für die CuAAC-Polymerisationen der Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amide **9** mit **1a**. 98
- Abbildung 77: Allgemeines Syntheschema für die Polykondensationsreaktion der siloxanhaltigen Click-Produkte **7a₁–f₁** mit verschiedenen Dicarbonsäurebischloriden. 102
- Abbildung 78: Beispiel für die manuelle Korrektur der Ergebnisse aus der GPC (**Poly(7c₁-Adipin)**); links unkorrigiert und rechts korrigiert. 104
- Abbildung 79: Allgemeines Syntheschema für die Polykondensationsreaktionen von aminopropylterminiertem PDMS (ca. 2.500 g/mol) mit Dicarbonsäure-Derivaten (-R = -OH oder -Cl). 106
- Abbildung 80: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der Synthesen von **Poly(10)** bis **Poly(15)**. 114
- Abbildung 81: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der CuAAC-Polymerisation von Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylester) amiden **9a₁–f₁** mit **1a** unter Verwendung von Kupfersulfat und Natriumascorbat. 115
- Abbildung 82: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten der CuAAC-Polymerisation von Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargylamid) amiden **9a₂–e₆** mit **1a** unter Verwendung von Kupfer(I)-bromid als Katalysator. 116
- Abbildung 83: Vergleich der anfänglichen Monomerkonzentration mit \bar{P}_w , \bar{P}_n , PDI und Ausbeuten bei der Polykondensationsreaktionen von **7a₁–f₁** mit Dicarbonsäurebischloriden. 117

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 84: Lösungen aus dem ersten Test mit CupriSorb™ in DMSO nach zwei Tagen (links: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; rechts: Cu(I)Br).	120
Abbildung 85: Lösungen aus dem Versuch mit CupriSorb™ und Chitosan im Reaktionsgemisch der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br nach 15 h Reaktionszeit.	121
Abbildung 86: Lösungen aus dem zweiten Versuch mit CupriSorb™ und Chitosan im Reaktionsgemisch der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Cu(I)Br nach 24 h Reaktionszeit.	121
Abbildung 87: Lösungen aus den Filtrationsversuchen mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien am Beispiel der Reaktionslösung der Polymerisation von 1a und 12 mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (oben) bzw. Cu(I)Br (unten).	122
Abbildung 88: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Aminosäure-Propargylestern.	131
Abbildung 89: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Aminosäure-Propargylamiden.	131
Abbildung 90: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von α -Bromsäuren aus Aminosäuren.	132
Abbildung 91: Allgemeines Reaktionsschema der Click-Reaktion der Aminosäure-Propargyl-Derivate.	132
Abbildung 92: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Carbonsäurebis(Aminosäure)amiden aus Dicarbonsäurebischloriden mit DIPEA.	133
Abbildung 93: Allgemeines Reaktionsschema der Synthese von Carbonsäurebis(Aminosäure)amiden aus Dicarbonsäurebischloriden mit Natronlauge.	133

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Polyamiden an einigen ausgewählten Beispielen. {Mark 1999}{Domininghaus 2012}{Simon 2019}{duPont 2020}	12
Tabelle 2: Beispiele für die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Silikonen. {Mark 1999}	22
Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften der von <i>Akashi et al.</i> untersuchten Polyaramid-PDMS-Copolymere (M_n (PDMS-Segment) = 1.680 g/mol). {Kang 2002}	31
Tabelle 4: Übersicht über die Eigenschaften der von <i>Rieger et al.</i> untersuchten amidhaltigen PDMS-Blockcopolymeren. {Bretzler 2014}	46
Tabelle 5: Übersicht über die erhaltenen <i>L</i> -Aminosäure-Propargylester 2a–f .	65
Tabelle 6: Übersicht über die Ausbeuten an <i>C</i> -terminalen <i>L</i> -Aminosäure-Propargylamiden 3a–f .	66
Tabelle 7: Übersicht über die Ausbeuten an α -Bromsäuren 4a–d .	68
Tabelle 8: Übersicht über die Ausbeuten an siloxanhaltigen Click-Produkten 7a₁–7f₂ .	73
Tabelle 9: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(aminosäure)amiden 8a₁–c₂ .	78
Tabelle 10: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden 9a₁–f₁ .	80
Tabelle 11: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebis(propargylaminosäure)amiden 9a₁–f₁ aus den jeweiligen Boc-geschützten Aminosäuren bzw. Dicarbonsäurebischloriden.	83
Tabelle 12: Übersicht über die Ausbeuten an Dicarbonsäurebispropargylamiden 10–16 .	85
Tabelle 13: Vergleich verschiedener Reaktionstemperaturen und -dauern für die CuAAC in DMSO am Beispiel von 13 und 1a .	87
Tabelle 14: Vergleich verschiedener Katalysator-Systeme und Lösungsmittel für die CuAAC-Polymerisation am Beispiel von 12 und 1a (bei RT, über sieben Tage).	91
Tabelle 15: Vergleich von Kupfersulfat (0,03 Äq. CuSO ₄ * 5 H ₂ O; 0,10 Äq. Natriumascorbat) und Kupfer(I)-bromid (1,1 Äq.) als Katalysatoren für die CuAAC-Polymerisation verschiedener Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide mit 1a in DMSO (bei RT über sieben Tage).	93
Tabelle 16: Zusammenfassung der erarbeiteten Standardmethode für die CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebis(Aminosäure-Propargyl)amide 9 mit 1a in DMSO bei Raumtemperatur über sieben Tage.	94
Tabelle 17: Übersicht über die Ergebnisse der CuAAC-Polymerisation der Dicarbonsäurebispropargylamide 10–15 .	95
Tabelle 18: Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Click-Polymerisationen der Dicarbonsäure-bis(Aminosäure-Propargyl)amide 9 mit 1a .	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 19: Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Polykondensationsreaktionen der siloxanhaltigen Click-Produkte mit Dicarbonsäurebischloriden.	103
Tabelle 20: Zusammenfassung aller erhaltenen alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere <i>via</i> Click-Polymerisation (Syntheseroute I) und Polykondensation (Syntheseroute II).	108
Tabelle 21: Vergleich der alternierenden Polyamid-Polysiloxan-Copolymere <i>via</i> Click-Polymerisation (Syntheseroute I) und Polykondensation (Syntheseroute II); fett = im direkten Vergleich bestes Ergebnis.	109
Tabelle 22: Vergleich der Ausbeuten an Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren über die letzten beiden Syntheseschritte.	111
Tabelle 23: Vergleich der Ausbeuten an Polyamid-Polysiloxan-Copolymeren über die kompletten Syntheserouten (Ausbeute 1a = 91 %).	111
Tabelle 24: Vergleich der Ergebnisse für Polyamid-Polysiloxan-Copolymere mit und ohne aminosäurehaltige Bausteine.	113
Tabelle 25: Ergebnisse der GPC-Analyse der Filtrate aus den Filtrationsversuchen mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien am Beispiel der Reaktionslösung von Poly(12) .	123

Literaturverzeichnis

- Ackermann 1989 J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 23, 86–99.
- Agut 2007 W. Agut, D. Taton, S. Lecommandoux, *Macromolecules* **2007**, 40, 5653–5661.
- Al-Masri 2001 M. Al-Masri, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2001**, 38, 1007–1017.
- Amblard 2009 F. Amblard, J. H. Cho, R. F. Schinazi, *Chemical reviews* **2009**, 109, 4207–4220.
- Amin 2011 S. Amin, M. Amin, *Reviews on Advanced Materials Science* **2011**, 29, 15–30.
- Andre 2001 S. Andre, F. Guida-Pietrasanta, A. Rousseau, B. Boutevin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, 2414–2425.
- Angell 2005 Y. Angell, K. Burgess, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 9595–9598.
- Angelo 2005 N. G. Angelo, P. S. Arora, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 17134–17135.
- Ansari 2001 A. Z. Ansari, A. K. Mapp, D. H. Nguyen, P. B. Dervan, M. Ptashne, *Chemistry & Biology* **2001**, 8, 583–592.
- Arvanitoyannis 1995 a) I. Arvanitoyannis, E. Nikolaou, N. Yamamoto, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, 1129–1151;
b) I. Arvanitoyannis, E. Psomiadou, N. Yamamoto, J. M. V. Blanshard, *Polymer* **1995**, 36, 493–503; c) I. Arvanitoyannis, E. Psomiadou, N. Yamamoto, E. Nikolaou, J. M. V. Blanshard, *Polymer* **1995**, 36, 2957–2967.

Literaturverzeichnis

- Ashish 2013 B. Ashish, K. Neeti, K. Himanshu, *Journal of Recent Sciences* **2013**, 2, 58–67.
- Aubert 1997 C. Aubert, C. Huard-Perrio, M.-C. Lasne, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1997**, 2837–2842.
- Baig 2013 R. B. N. Baig, R. S. Varma, *Green Chemistry* **2013**, 15, 1839–1843.
- Barr 1999 M. L. Barr, H. Cai, A. Esposito, J. Freundlich, D. W. King, M. S. Mendolia, B. Moghe, L. J. Petroff, T. Schamper, M. W. Skinner, P. J. Vincenti, C.-M. Wu, Kimmy, K. E. Zimmerman, D. J. Colwell, WO9906473, Colgate-Palmolive Company, Dow Corning Corporation, **1999**.
- Barrass 1957 B. C. Barrass, D. T. Elmore, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1957**, 3134–3139.
- Bechthold 2008 I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31, 647–654.
- Binauld 2008 S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J.-P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Chemical communications* **2008**, 4138–4140.
- Binauld 2010 S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 2470–2476.
- Blackwood 2014 W. Blackwood, K. T. Nguyen, R. C. Thomas, K. E. Zimmerman, WO2014123775, Dow Corning Corporation, USA, **2014**.
- Bock 2006 a) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 2006, 51–68;
b) V. D. Bock, R. Perciaccante, T. P. Jansen, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Organic Letters* **2006**, 8, 919–922.
- Bogachev 2015 N. A. Bogachev, A. O. Gorbunov, A. A. Tikhomirova, O. S. Pushikhina, M. Y. Skripkin, A. B. Nikolskii, *Russian Journal of General Chemistry* **2015**, 85, 2509–2512.

Literaturverzeichnis

- Boulares 2000 A. Boulares, M. Tessier, E. Maréchal, *Polymer* **2000**, *41*, 3561–3580.
- Brahm 2009 M. Brahm, *Polymerchemie kompakt: Grundlagen – Struktur der Makromoleküle; technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme; mit 20 Tabellen*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2009**, S. 3.
- Braun 1907 J. V. Braun, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 1834–1846.
- Breccia 2003 P. Breccia, N. Boggetto, R. Pérez-Fernández, M. Van Gool, M. Takahashi, L. René, P. Prados, B. Badet, M. Reboud-Ravaux, J. de Mendoza, *Journal of Medicinal Chemistry* **2003**, *46*, 5196–5207.
- Bretzler 2014 a) V. Bretzler, M. Grübel, S. Meister, B. Rieger, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 1396–1406;
b) V. Bretzler, *Dissertation*, Technische Universität München, **2014**.
- Brewer 2002 C. M. Brewer, I. Chorvath, M. K. Lee, Y. Lee, D. Li, K. Nakanishi, R. L. Oldinski, L. J. Petroff, R. L. Rabe, D. J. Romenesko, *US6362288*, Dow Corning Corporation, USA, **2002**.
- Brik 2005 A. Brik, J. Alexandratos, Y.-C. Lin, J. H. Elder, A. J. Olson, A. Wlodawer, D. S. Goodsell, C.-H. Wong, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1167–1169.
- Butler 1971 A. J. Butler, K. E. Polmanteer, F. O. Stark, *US3595934*, Dow Corning Corporation, USA, **1971**.
- Cai 2004 H. Cai, M. N. Holerca, A. C. Chen, V. Canady, J. Afflitto, S. L. Fantano, *WO2004037926*, Colgate-Palmolive Company, Dow Corning Corporation, USA, **2004**.
- Cantel 2008 S. Cantel, A. Le Chevalier Isaad, M. Scrima, J. J. Levy, R. D. DiMarchi, P. Rovero, J. A. Halperin, A. M. D’Ursi, A. M. Papini, M. Chorev, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 5663–5674.

Literaturverzeichnis

- Canturk 2011 F. Canturk, B. Karagoz, N. Bicak, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 3536–3542.
- Carl Roth 2019 Preisauskunft auf dem Onlineauftritt der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG: https://www.carlroth.com/de/de/Chemikalien/A-Z-Chemikalien/T/Tris%5B%281-benzyl-1%3Cspan%3EH%3C-span%3E-1%2C2%2C3-triazol-4-yl%29methyl%5Damin-%28TBTA%29/Tris%5B%281-benzyl-1%3Cspan%3EH%3C-span%3E-1%2C2%2C3-triazol-4-yl%29methyl%5Damin-%28TBTA%29/p/0000000d00028ad700040023_de, [Stand: 04.10.2019].
- Carothers 1929 W. H. Carothers, *Journal of the American Chemical Society* **1929**, 51, 2548–2559.
- Carothers 1930 W. H. Carothers, G. J. Berchet, *Journal of the American Chemical Society* **1930**, 52, 5289–5291.
- Carothers 1931 W. H. Carothers, *Chemical Reviews* **1931**, 8, 353–426.
- Carothers 1933 W. H. Carothers, J. W. Hill, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55, 5043–5052.
- Carothers 1938 a) W. H. Carothers, *US2130523*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1938**;
b) W. H. Carothers, *US2130947*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1938**.
- Carothers 1939 a) W. H. Carothers, *US2130948*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1939**;
b) W. H. Carothers, *US2149273*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1939**;
c) W. H. Carothers, *US2157116*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1939**;
d) W. H. Carothers, *US2163584*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1939**;

- e) W. H. Carothers, *US2174619*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1939**.
- Castaldo 1978 L. Castaldo, G. Maglio, R. Palumbo, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1978**, *16*, 643–645.
- Chan 2004 T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Organic Letters* **2004**, *6*, 2853–2855.
- Chang 2010 P. V. Chang, J. A. Prescher, E. M. Sletten, J. M. Baskin, I. A. Miller, N. J. Agard, A. Lo, C. R. Bertozzi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 1821–1826.
- Chassaing 2016 S. Chassaing, V. Bénéteau, P. Pale, *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 923–957.
- Chen 2012 Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, Z. Guan, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 467–472.
- Chetia 2015 M. Chetia, A. A. Ali, D. Bhuyan, L. Saikia, D. Sarma, *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 5902–5907.
- Chorvath 2001 I. Chorvath, G. A. Gornowicz, D. J. Romenesko, J. P. Sage, *US6281286*, Dow Corning Corporation, USA, **2001**.
- Chorvath 2002 I. Chorvath, M. K. Lee, Y. Lee, D. Li, K. Nakanishi, R. L. Oldinski, R. L. Rabe, D. J. Romenesko, J. P. Sage, *US6362287*, Dow Corning Corporation, USA, **2002**.
- Chow 1971 S.-W. Chow, J. S. Byck, *US3562353*, US Health Education & Welfare, USA, **1971**.
- Chow 2019 H. Y. Chow, Y. Zhang, E. Matheson, X. Li, *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 9971–10001.

Literaturverzeichnis

- Clark 1998 T. D. Clark, J. M. Buriak, K. Kobayashi, M. P. Isler, D. E. McRee, M. R. Ghadiri, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 8949–8962.
- Colaneri 2009 M. J. Colaneri, J. Vitali, J. Peisach, *The journal of physical chemistry A* **2009**, *113*, 5700–5709.
- Collman 2004 J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, *20*, 1051–1053.
- Cornier 2012 P. G. Cornier, D. B. Boggián, E. G. Mata, C. M. L. Delpiccolo, *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 632–636.
- Criegee 1975 R. Criegee, *Angewandte Chemie* **1975**, *87*, 765–771.
- Dahrouch 2003 M. Dahrouch, A. Schmidt, L. Leemans, H. Linssen, H. Götz, *Macromolecular Symposia* **2003**, *199*, 147–162.
- Davies 1992 M. B. Davies, *Polyhedron* **1992**, *11*, 285–321.
- Decker 1990 G. T. Decker, C.-L. Lee, G. A. Gornowicz, *EP0377447*, Dow Corning Corporation, **1990**.
- Deguchi 1998 T. Deguchi, Y. Kitaoka, M. Kakezawa, T. Nishida, *Applied and Environmental Microbiology* **1998**, *64*, 1366–1371.
- Deiters 2003 A. Deiters, T. A. Cropp, M. Mukherji, J. W. Chin, J. C. Anderson, P. G. Schultz, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11782–11783.
- Deleens 1975 G. Deleens, P. Foy, C. Jungblut, *DE2523991*, ATO Chimie, Frankreich, **1975**.
- Deleens 1977 a) G. Deleens, P. Foy, E. Maréchal, *European Polymer Journal* **1977**, *13*, 337–342;
b) G. Deleens, P. Foy, E. Maréchal, *European Polymer Journal* **1977**, *13*, 343–351;

- c) G. Deleens, P. Foy, E. Maréchal, *European Polymer Journal* **1977**, *13*, 353–360.
- Deng 1999 Y. Deng, X. Dong Fan, J. Waterhouse, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73*, 1081–1088.
- Deng 2018 W. Deng, Y. Wang, S. Zhang, K. M. Gupta, M. J. Hülsey, H. Asakura, L. Liu, Y. Han, E. M. Karp, G. T. Beckham, P. J. Dyson, J. Jiang, T. Tanaka, Y. Wang, N. Yan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115*, 5093–5098.
- D’Este 2018 M. D’Este, M. Alvarado-Morales, I. Angelidaki, *Biotechnology Advances* **2018**, *36*, 14–25.
- DeYoung 1992 D. J. DeYoung, G. J. Murphy, *US5132392*, Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, USA, **1992**.
- Díaz 2004 D. D. Díaz, 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.
- Dietz 2000 T. Dietz, P. Lersch, *DE19848002*, Th. Goldschmidt AG, Deutschland, **2000**.
- Dijk 2007 M. van Dijk, K. Mustafa, A. C. Dechesne, C. F. van Nostrum, W. E. Hennink, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 327–330.
- Dimitrov-Raytchev 2013 P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 34–38.
- Dimroth 1902 a) O. Dimroth, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1902**, *35*, 1029–1038;
b) O. Dimroth, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1902**, *35*, 4041–4060.

Literaturverzeichnis

- Dimroth 1904 a) O. Dimroth, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1904**, 335, 1–112;
b) O. Dimroth, H. Stahl, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1904**, 338, 143–182.
- Discher 2002 D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, 297, 967–973.
- Dittmeyer 2004 R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 5: Organische Zwischenverbindungen, Polymere*, Wiley, **2004**, S. 1168–1183.
- Domínguez-Rodríguez 2017 P. Domínguez-Rodríguez, J. J. Reina, S. Gil-Caballero, P. M. Nieto, J. L. de Paz, J. Rojo, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 11338–11345.
- Domininghaus 2012 H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- Dorselaer 1996 V. Van Dorselaer, D. Schirlin, P. Marchal, F. Weber, C. Danzin, *Bio-organic Chemistry* **1996**, 24, 178–193.
- Dreyfuss 1973 P. Dreyfuss, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, 11, 201–216.
- duPont 2020 Produktdatenblatt der E.I. du Pont de Nemours and Company, *Kevlar® Aramid Fiber: Technical Guide*, https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/safety/public/documents/Kevlar_Technical_Guide_0319.pdf, [Stand: 09.01.2020].
- El-Sagheer 2010 A. H. El-Sagheer, T. Brown, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 1388–1405.
- Evonik 2019 a) Evonik Resource Efficiency GmbH, *K 2019 – Evonik stellt neue Generation von PEBA vor*, Essen, Deutschland, **2019**. Pressemitteilung im Online-Auftritt der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH: <https://www.vestamid.com/product/vestamid/de/down->

- loads/pressemitteilungen/pages/article.aspx?articleId=118321, [Stand: 02.01.2020];
- b) Evonik Resource Efficiency GmbH, *PEBA-Pulver für 3D-Druck*, Essen, Deutschland, **2019**. Online-Auftritt der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH: <https://www.vestamid.com/product/vestamid/de/pages/article.aspx?articleId=40920>, [Stand: 02.01.2020].
- Evonik 2020 Datenblatt der Evonik Industries AG, *VESTAMID Terra, Lifecycle Assessment of Biobased Polyamides*, Marl, Deutschland, [Stand: 08.01.2020].
- Eugene 2008 D. M. Eugene, S. M. Grayson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5082–5084.
- Fan 1998 X.-D. Fan, Y. Deng, J. Waterhouse, P. Pfromm, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *68*, 305–314.
- Fan 1999 X.-D. Fan, Y. Deng, J. Waterhouse, P. Pfromm, W. W. Carr, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 1563–1570.
- Fan 2014 H. Fan, B. Li, Y. Zhang, *CN103910845*, Zhejiang-Universität, China, **2014**.
- Fechter 2003 E. J. Fechter, P. B. Dervan, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8476–8485.
- Feldmann 2014 M. Feldmann, A. K. Bledzki, *Composites Science and Technology* **2014**, *100*, 113–120.
- Fiovaranti 2007 S. Fioravanti, A. Morreale, L. Pellacani, F. Ramadori, P. A. Tardella, *Synlett* **2007**, *2007*, 2759–2761.
- Firdaus 2013 M. Firdaus, M. A. R. Meier, *Green Chemistry* **2013**, *15*, 370–380.
- Fleischmann 2007 S. Fleischmann, H. Komber, D. Appelhans, B. I. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1050–1060.

Literaturverzeichnis

- Flory 1946 P. J. Flory, *Chemical Reviews* **1946**, 39, 137–197.
- Flory 1953 P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, **1953**.
- Förster 1996 M. Förster, I. Brasack, A.-K. Duhme, H.-F. Nolting, H. Vahrenkamp, *Chemische Berichte* **1996**, 129, 347–353.
- Franke 2005 R. Franke, C. Doll, J. Eichler, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 4479–4482.
- Fujii 2003 N. Fujii, S. Oishi, K. Hiramatsu, T. Araki, S. Ueda, H. Tamamura, A. Otaka, S. Kusano, S. Terakubo, H. Nakashima, J. A. Broach, J. O. Trent, Z.-x. Wang, S. C. Peiper, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, 3251–3253.
- Fukushima 2019 T. Fukushima, M. Yamauchi, *Chemical communications* **2019**, 55, 14721–14724.
- Furuzono 1993 T. Furuzono, E. Yashima, A. Kishida, I. Maruyama, T. Matsumoto, M. Akashi, *Journal of biomaterials science. Polymer edition* **1993**, 5, 89–98.
- Furuzono 1996 a) T. Furuzono, A. Kishida, T. Matsumoto, I. Maruyama, T. Nakamura, M. Akashi, in *Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery Systems* (Eds.: N. Ogata, S. W. Kim, J. Feijen, T. Okano), Springer Japan, Tokyo, **1996**, S. 211–212;
b) T. Furuzono, K. Seki, A. Kishida, T.-A. Ohshige, K. Waki, I. Maruyama, M. Akashi, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 59, 1059–1065;
c) T. Furuzono, A. Kishida, M. Yanagi, T. Matsumoto, T. Kanda, T. Nakamura, T. Aiko, I. Maruyama, M. Akashi, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1996**, 7, 871–880.
- Furuzono 1997 T. Furuzono, K. Senshu, A. Kishida, T. Matsumoto, M. Akashi, *Polymer Journal* **1997**, 29, 201–203.

Literaturverzeichnis

- Fuwa 2014 H. Fuwa, T. Noguchi, M. Kawakami, M. Sasaki, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014**, *24*, 2415–2419.
- Gabriel 1899 S. Gabriel, T. A. Maass, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1899**, *32*, 1266–1272.
- Gädä 2006 T. M. Gädä, W. P. Weber, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4825–4831.
- Gandini 2015 A. Gandini, T. M. Lacerda, *Progress in Polymer Science* **2015**, *48*, 1–39.
- Ganesh 2002 S. Ganesh, R. Jayakumar, *The Journal of Peptide Research* **2002**, *59*, 249–256.
- Gao 2003 G. Gao, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3932–3937.
- Gao 2006 H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4960–4965.
- Gaspar-Galvin 1991 L. D. Gaspar-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich, D. G. Rethwisch, *Journal of Catalysis* **1991**, *128*, 468–478.
- Gaymans 1989 R. J. Gaymans, P. Schwering, J. L. de Haan, *Polymer* **1989**, *30*, 974–977.
- Geiseler 2012 B. Geiseler, L. Fruk, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 735–741.
- Genas 1951 K. A. Genas, *FR989062*, Société Organico, Frankreich, **1951**.
- Genas 1962 M. Genas, *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 535–540.
- Ghadiri 1993 M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324–327.
- Ghadiri 1994 M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *Nature* **1994**, *369*, 301–304.

Literaturverzeichnis

- Gierlich 2006 J. Gierlich, G. A. Burley, P. M. E. Gramlich, D. M. Hammond, T. Carrell, *Organic Letters* **2006**, *8*, 3639–3642.
- Gill 2010 R. Gill, M. Mazhar, M. Siddiq, *Polymer International* **2010**, *59*, 1598–1605.
- Ginnings 1985 P. R. Ginnings, *US4496704*, The Goodyear Tire & Rubber Company, USA, **1985**.
- Goebel 1957 C. G. Goebel, A. C. Brown, H. F. Oehlschlaeger, R. P. Rolfes, *US2813113*, Emery Oleochemicals LLC, USA, **1957**.
- Gonzaga 2009 a) F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook, *Chemical communications* **2009**, 1730–1732;
b) F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9220–9224.
- Goodman 2007 C. M. Goodman, S. Choi, S. Shandler, W. F. DeGrado, *Nature Chemical Biology* **2007**, *3*, 252–262.
- Gordon 1972 a) M. Gordon, W. B. Temple, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *160*, 263–276;
b) M. Gordon, W. B. Temple, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *152*, 277–289.
- Greene 1967 J. L. Greene Jr., E. L. Huffman, R. E. Burks Jr., W. C. Sheehan, I. A. Wolff, *Journal of Polymer Science Part A–1: Polymer Chemistry* **1967**, *5*, 391–394.
- Grübel 2015 M. Grübel, *Dissertation*, Technische Universität München, **2015**.
- GVRI 2019 Grand View Research Inc., *Silicone Market Size, Share & Trends Analysis Report*, San Francisco, USA, **2019**. Online-Auftritt der Firma Grand View Research Inc.: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/silicone-market>, [Stand: 18.12.2019].
- Hahn 1980 J. Hahn, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1980**, *35*, 282.

Literaturverzeichnis

- Halila 2008 S. Halila, M. Manguian, S. Fort, S. Cottaz, T. Hamaide, E. Fleury, H. Driguez, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1282–1290.
- Hall 1958 H. K. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 6404–6409.
- Hapelt 1990 K.-H. Hapelt, E. D. Jong, H. Knipf, DE3908954, ATOCHEM Werke GmbH, Deutschland, **1990**.
- Harbordt 1862 C. Harbordt, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1862**, 123, 287–292.
- Harris 2001 R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 1795–1818.
- Hartgerink 1996 J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 43–50.
- Hashimoto 1994 K. Hashimoto, T. Hamano, M. Okada, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54, 1579–1583.
- Hein 2009 J. E. Hein, J. C. Tripp, L. B. Krasnova, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 8018–8021.
- Hein 2010 J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 1302–1315.
- Helms 2004 B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 15020–15021.
- Henkensmeier 2004 D. Henkensmeier, B. C. Abele, A. Candussio, J. Thiem, *Polymer* **2004**, 45, 7053–7059.
- Hlasta 1994 D. J. Hlasta, J. H. Ackerman, *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59, 6184–6189.

Literaturverzeichnis

- Hoff 2001 H. Hoff, B. Hoffmann, *DE10136286*, EMS-Chemie AG, Schweiz, **2001**.
- Hoffmüller 2008 G. Hoffmüller, H. Lange, K.-H. Sockel, R. Wagner, *DE102007012908*, Momentive Performance Materials GmbH, Deutschland, **2008**.
- Hohberg 2003 T. Hohberg, O. Schäfer, J. Müller, P. Moens, T. Lehotkay, *EP1336683*, Wacker Chemie AG, Deutschland, **2003**.
- Holub 2006 J. M. Holub, H. Jang, K. Kirshenbaum, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, 4, 1497–1502.
- Hopff 1961 V. H. Hopff, A. Krieger, *Die Makromolekulare Chemie* **1961**, 47, 93–113.
- Hoppe 1984 B. Hoppe, J. Martens, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, 18, 73–86.
- Horbach 1980 A. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirauch, *Die Makromolekulare Chemie* **1980**, 181, 111–124.
- Horne 2003 W. S. Horne, C. D. Stout, M. R. Ghadiri, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 9372–9376.
- Horne 2004 W. S. Horne, M. K. Yadav, C. D. Stout, M. R. Ghadiri, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 15366–15367.
- Hoskins 2009 J. N. Hoskins, S. M. Grayson, *Macromolecules* **2009**, 42, 6406–6413.
- Huisgen 1963 a) R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, 2, 565–598;
b) R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, 2, 633–645.
- Hyde 1938 F. J. Hyde, S. Errol, *US2209850A*, Owens Corning Fiberglass Corporation, USA, **1938**.

Literaturverzeichnis

- Ibarboure 2006 E. Ibarboure, J. Rodríguez-Hernández, E. Papon, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4668–4679.
- Imai 1986 Y. Imai, M. Kajiyama, M. Kakimoto, Y. Nishikata, *JPS61293224*, Tokyo Institute of Technology, Japan, **1986**.
- Imai 1987 Y. Imai, M. Kajiyama, M. Kakimoto, *JPS62257933*, Tokyo Institute of Technology, Japan, **1987**.
- Ingale 2011 S. Ingale, P. E. Dawson, *Organic Letters* **2011**, *13*, 2822–2825.
- Jacobson 1950 H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 1600–1606.
- Jagasia 2009 R. Jagasia, J. M. Holub, M. Bollinger, K. Kirshenbaum, M. G. Finn, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 2964–2974.
- Jewett 2010 J. C. Jewett, C. R. Bertozzi, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1272–1279.
- Jones 2000 R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Springer Science & Business Media B.V., Dordrecht, **2000**.
- Kajiyama 1986 M. Kajiyama, Y. Nishikata, M. Kakimoto, Y. Imai, *Polymer Journal* **1986**, *18*, 735–740.
- Kajiyama 1989 M. Kajiyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules* **1989**, *22*, 4143–4147.
- Kajiyama 1990 M. Kajiyama, M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *39*, 1699–1708.
- Kalkhof 2005 S. Kalkhof, C. Ihling, K. Mechtler, A. Sinz, *Analytical Chemistry* **2005**, *77*, 495–503.
- Kalpakli 2007 Y. K. Kalpakli, İ. Koyuncu, *Annali di Chimica* **2007**, *97*, 1291–1302.

Literaturverzeichnis

- Kanagawa 1989 K. Kanagawa, S. Negoro, N. Takada, H. Okada, *Journal of Bacteriology* **1989**, *171*, 3181–3186.
- Kang 2002 E.-C. Kang, M. Akashi, *Polymer Journal* **2002**, *34*, 395–399.
- Kang 2003 E.-C. Kang, T. Kaneko, D. Shiino, M. Akashi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 841–852.
- Kania 1982 C. M. Kania, H. Nabizadeh, D. G. McPhillimy, R. A. Patsiga, *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27*, 139–148.
- Kanno 1986 T. Kanno, K. Burzin, M. Dröscher, DE3545905, Daicel Chemical, Deutschland, **1986**.
- Karim 2008 a) M. A. Karim, Y.-R. Cho, J. S. Park, S. C. Kim, H. J. Kim, J. W. Lee, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, *Chemical communications* **2008**, 1929–1931;
b) M. A. Karim, Y.-R. Cho, J. S. Park, T. I. Ryu, M. J. Lee, M. Song, S.-H. Jin, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1967–1975.
- Kawasaki 2005 N. Kawasaki, A. Nakayama, N. Yamano, S. Takeda, Y. Kawata, N. Yamamoto, S.-i. Aiba, *Polymer* **2005**, *46*, 9987–9993.
- Kinoshita 1975 S. Kinoshita, S. Kageyama, K. Iba, Y. Yamada, H. Okada, *Agricultural and Biological Chemistry* **1975**, *39*, 1219–1223.
- Kipping 1899 F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *Proceedings of the Chemical Society (London)* **1899**, *15*, 174–175.
- Kipping 1901 F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1901**, *79*, 449–459.
- Kipping 1904 F. S. Kipping, *Proceedings of the Chemical Society (London)* **1904**, *20*, 15–16.
- Kipping 1905 F. S. Kipping, A. Hunter, *Proceedings of the Chemical Society (London)* **1905**, *21*, 65–66.

Literaturverzeichnis

- Kipping 1944 F. S. Kipping, J. T. Abrams, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1944**, 81–84.
- Kishida 1994 A. Kishida, T. Furuzono, T.-a. Ohshige, I. Maruyama, T. Matsumoto, H. Itoh, M. Murakami, M. Akashi, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, 220, 89–97.
- Kishida 2000 A. Kishida, T. Kanda, T. Furuzono, I. Maruyama, M. Akashi, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 2198–2205.
- Kislukhin 2013 A. A. Kislukhin, V. P. Hong, K. E. Breitenkamp, M. G. Finn, *Bioconjugate Chemistry* **2013**, 24, 684–689.
- Klapötke 2012 T. M. Klapötke, B. Krumm, A. Nieder, O. Richter, D. Troegel, R. Tacke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, 638, 1075–1079.
- Klein 2015 R. Klein, F. R. Wurm, *Macromolecular rapid communications* **2015**, 36, 1147–1165.
- Klinkmann 1995 H. Klinkmann, J. Vienken, *Nephrology Dialysis Transplantation* **1995**, 10, 39–45.
- Knapick 1985 E. G. Knapick, P. Ander, J. A. Hirsch, *Synthesis* **1985**, 1985, 58–60.
- Kogiso 1998 M. Kogiso, S. Ohnishi, K. Yase, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir* **1998**, 14, 4978–4986.
- Kolb 2001 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 2056–2075.
- Könst 2011 P. M. Könst, M. C. R. Franssen, E. L. Scott, J. P. M. Sanders, *Green Chemistry* **2011**, 13, 1167–1174.
- Kotharagannagari 2012 V. K. Kotharangannagari, A. Sánchez-Ferrer, J. Ruokolainen, R. Mezzenga, *Macromolecules* **2012**, 45, 1982–1990.

- Kricheldorf 1999 a) H. R. Kricheldorf, A. Lorenc, J. Spickermann, M. Maskos, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3861–3870;
b) H. R. Kricheldorf, D. Langanke, J. Spickermann, M. Schmidt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3559–3564.
- Kricheldorf 2000 H. R. Kricheldorf, N. Probst, G. Schwarz, G. Schulz, R.-P. Krüger, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3656–3664.
- Kricheldorf 2002 a) H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, C.-L. Schultz, *Macromolecular rapid communications* **2002**, *23*, 803–808;
b) H. R. Kricheldorf, M. Richter, G. Schwarz, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5449–5453.
- Kricheldorf 2003 a) H. R. Kricheldorf, M. A. Masri, G. Schwarz, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8648–8651;
b) H. R. Kricheldorf, M. Richter, A. Steinmann, G. Schwarz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 646–652;
c) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Macromolecular rapid communications* **2003**, *24*, 359–381.
- Kricheldorf 2007 H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, J. Schellenberg, G. Schwarz, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2007**, *44*, 119–124.
- Kricheldorf 2008 H. R. Kricheldorf, *Macromolecular rapid communications* **2008**, *29*, 1695–1704.
- Kucera 2013 L. R. Kucera, M. R. Brei, R. F. Storey, *Polymer* **2013**, *54*, 3796–3805.
- Kuciel 2012 S. Kuciel, P. Kuzniar, A. Liber-Knec, *Polimery* **2012**, *57*, 627–634.
- Küpfer 2004 a) J. Küpfer, O. Schäfer, EP1489129, Wacker Chemie AG, Deutschland, **2004**;
b) J. Küpfer, O. Schäfer, US2004254325, Wacker Chemie AG, Deutschland, **2004**.

Literaturverzeichnis

- Kwolek 1962 S. L. Kwolek, P. W. Morgan, W. R. Sorenson, *US3063966*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1962**.
- Kwolek 1972 S. L. Kwolek, *US3671542*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1972**.
- Kwolek 1974 S. L. Kwolek, *US3819587*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1974**.
- Kyere-mateng 2008 S. O. Kyeremateng, E. Amado, A. Blume, J. Kressler, *Macromolecular rapid communications* **2008**, *29*, 1140–1146.
- Lal 2011 S. Lal, S. Díez-González, *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 2367–2373.
- Latko 2016 P. Latko, A. Boczkowska, *Flexible and Stretchable Electronic Composites*, **2016**, S. 135–160.
- Laurent 2006 B. A. Laurent, S. M. Grayson, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4238–4239.
- Lechner 2014 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- Lee 1985 B. Lee, *Masterarbeit*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, **1985**.
- Lee 2016 C. G. Lee, M. K. Song, J. C. Ryu, C. Park, J. W. Choi, S. H. Lee, *Chemosphere* **2016**, *153*, 1–9.
- Lee 2017 J.-H. Lee, V. F. Wendisch, *Bioresource technology* **2017**, *245*, 1575–1587.
- Lefebvre 1982 P. M. Lefebvre, R. Jerome, P. Teyssié, *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, *183*, 2453–2457.

Literaturverzeichnis

- Leir 2007 C. M. Leir, K. Benson, R. Hansen, M. Purgett, A. Everaerts, A. Sherman, *US20070148474*, 3M Innovative Properties Company, USA, **2007**.
- Ley 1904 H. Ley, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1904**, *10*, 954–956.
- Ley 1909 H. Ley, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 354–376.
- Li 2005 H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14518–14524.
- Li 2013 H. Li, R. Aneja, I. Chaiken, *Molecules* **2013**, *18*, 9797–9817.
- Lide 2005 D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005* (Ed.: C. Press), <http://www.hbcnpnetbase.com>, Boca Raton, FL, **2005**, S. 7–1.
- Liebert 2006 T. Liebert, C. Hänsch, T. Heinze, *Macromolecular rapid communications* **2006**, *27*, 208–213.
- Lomant 1976 A. J. Lomant, G. Fairbanks, *Journal of Molecular Biology* **1976**, *104*, 243–261.
- Lu 2006 G. Lu, S. Lam, K. Burgess, *Chemical communications* **2006**, 1652–1654.
- Lu 2020 P. Lu, Z.-Y. Zhao, B.-R. Xu, Y.-M. Li, C. Deng, Y.-Z. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *379*, 122278.
- Lummerstorfer 2004 T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 3963–3966.
- Lutz 2005 J.-F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan, *Macromolecular rapid communications* **2005**, *26*, 514–518.

Literaturverzeichnis

- Lutz 2007 J.-F. Lutz, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 1018–1025.
- Luxenhofer 2006 R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2006**, 39, 3509–3516.
- Mac Dermott 2010 P. Mac Dermott, G. Le Gars, *WO2010105952*, L'Oréal, Frankreich, **2010**.
- Mac Dermott 2012 P. Mac Dermott, G. Le Gars, C. Sautel, *WO2012035512*, L'Oréal, Frankreich, **2012**.
- Mädler 2009 S. Mädler, C. Bich, D. Touboul, R. Zenobi, *Journal of Mass Spectrometry* **2009**, 44, 694–706.
- Magat 1955 E. E. Magat, D. R. Strachan, *US2708617*, E.I. du Pont de Nemours and Company, USA, **1955**.
- Malkoch 2005 M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 14942–14949.
- Malkoch 2006 M. Malkoch, R. Vestberg, N. Gupta, L. Mespouille, P. Dubois, A. F. Mason, J. L. Hedrick, Q. Liao, C. W. Frank, K. Kingsbury, C. J. Hawker, *Chemical communications* **2006**, 2774–2776.
- MaM 2017 MarketsandMarkets™ Inc., *Polyamide Market by Application (Engineering Plastics, Fiber), Type (PA 6, PA 66, Bio-based & Specialty Polyamides), and Region (Asia-Pacific, North America, Europe, Middle East & Africa, South America) – Global forecast to 2021*, Northbrook, USA, **2017**. Online-Auftritt der Firma MarketsandMarkets™ Inc.: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/global-nylon-market-930.html>, [Stand: 09.01.2020].
- MaM 2019 MarketsandMarkets™ Inc., *Silicone Market by Type (Elastomers, Fluids, Resins, Gels), End-use Industry (Industrial Process, Building & Construction, Personal Care & Consumer Products, Transportation, Electronics, Medical & Healthcare, Energy), Region – Glo-*

- bal Forecast to 2024*, Northbrook, USA, **2019**. Online-Auftritt der Firma MarketsandMarkets™ Inc.: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/silicone-market-709.html>, [Stand: 05.01.2020].
- Mamidyala 2010 S. K. Mamidyala, M. G. Finn, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1252–1261.
- Mapp 2000 A. K. Mapp, A. Z. Ansari, M. Ptashne, P. B. Dervan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2000**, *97*, 3930–3935.
- Mark 1999 J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press Inc., New York, **1999**.
- Mark 2004 J. E. Mark, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 946–953.
- Mark 2005 J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic polymers*, Oxford University Press Inc., Oxford, **2005**.
- Marsault 2011 E. Marsault, M. L. Peterson, *Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *54*, 1961–2004.
- Matsumoto 1996 T. Matsumoto, Y. Koinuma, K. Waki, A. Kishida, T. Furuzono, I. Maruyama, M. Akashi, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *59*, 1067–1071.
- Matsumoto 1997 T. Matsumoto, T. Uchida, A. Kishida, T. Furuzono, I. Maruyama, M. Akashi, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 1153–1159.
- McKeen 2012 L. W. McKeen, in *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)* (Ed.: L. W. McKeen), William Andrew Publishing, Oxford, **2012**, S. 251–285.
- Mekahlia 2009 S. Mekahlia, B. Bouzid, *Physics Procedia* **2009**, *2*, 1045–1053.
- Mendolia 1999 a) M. S. Mendolia, P. J. Vincenti, Y. Blum, H. P. Chen, H.-J. Wu, *US5874069*, Colgate-Palmolive Company, USA, **1999**;

- b) M. S. Mendolia, P. J. Vincenti, M. L. Barr, A. Esposito, Y. Blum, H.-W. Schmidt, H. P. Chen, G. Riess, H.-J. Wu, *US5919441*, Colgate-Palmolive Company, **1999**.
- Meng 2004 J.-C. Meng, C. Averbuj, W. G. Lewis, G. Siuzdak, M. G. Finn, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1255–1260.
- Mestrelab 2011 Mestrelab Research S.L., MestReNova Version 7.0.1-8414, Santiago de Compostela, **2011**.
- Michael 1893 A. Michael, *Journal für Praktische Chemie* **1893**, *48*, 94–95.
- Mikami 1990 R. Mikami, M. Yoshitake, T. Okawa, *US5082916*, Dow Corning Toray Silicone Company Ltd., USA, **1990**.
- Mitiakoudis 1991 A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules* **1991**, *24*, 830–835.
- Monera 1995 O. D. Monera, T. J. Sereda, N. E. Zhou, C. M. Kay, R. S. Hodges, *Journal of Peptide Science* **1995**, *1*, 319–329.
- Morgan 1959 P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *Journal of Chemical Education* **1959**, *36*, 182.
- Morel 1996 F. Morel, J. M. Lerestif, J. P. Bazureau, J. Hamelin, F. Tonnard, *Heteroatom Chemistry* **1996**, *7*, 187–194.
- Moretto 2001 H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, *Industrial Polymers Handbook* (Ed.: E. Wilks), Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- Mouna 1994 A. M. Mouna, C. Nguyen, I. Rage, J. Xie, G. Née, J. P. Mazaleyrat, M. Wakselman, *Synthetic Communications* **1994**, *24*, 2429–2435.
- Mudraboyina 2014 B. P. Mudraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 1720–1726.
- Mülhaupt 2013 R. Mülhaupt, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 159–174.

Literaturverzeichnis

- Mumcu 1978 S. Mumcu, K. Burzin, R. Feldmann, R. Feinauer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1978**, 74, 49–60.
- Mumcu 1979 S. Mumcu, DE2936977, Hüls Chemische Werke AG, Deutschland, **1979**.
- Müller 1942 R. Müller, DE C57411, Deutschland, **1942**.
- Mutlu 2010 H. Mutlu, M. A. R. Meier, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, 10–30.
- Nakajima 2017 H. Nakajima, P. Dijkstra, K. Loos, *Polymers* **2017**, 9, 523.
- Nakane 1990 T. Nakane, K. Hijikata, Y. Kageyama, K. Takahashi, US4927895, Polyplastics Co. Ltd., USA, **1990**.
- Nandivada 2006 H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angewandte Chemie* **2006**, 118, 3438–3441.
- Neises 1978 B. Neises, W. Steglich, *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 556–557.
- Netzer 1984 A. Netzer, D. E. Hughes, *Water Research* **1984**, 18, 927–933.
- Neuberger 1943 A. Neuberger, F. Sanger, *Biochemical Journal* **1943**, 37, 515–518.
- Neumann 2016 S. Neumann, D. Döhler, D. Ströhl, W. H. Binder, *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 2342–2351.
- Nitzsche 1974 S. Nitzsche, R. Strasser, H. Spork, R. Leser, DE2148669, Wacker Chemie AG, Deutschland, **1974**.
- Niu 2002 W. Niu, K. M. Draths, J. W. Frost, *Biotechnology Progress* **2002**, 18, 201–211.
- Noll 1968 W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones* (Ed.: W. Noll), Academic Press, **1968**.

Literaturverzeichnis

- Noggle 1971 J. H. Noggle, R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York und London, **1971**.
- nova-Institut 2019 Online-Auftritt des nova-Institut für politische und ökologische Innovation GmbH.: <http://bio-based.eu/graphics/#PlasticsProduction5018>, [Stand: 15.02.2020].
- Nowshuddin 2006 S. Nowshuddin, A. R. Reddy, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 5159–5161.
- Odian 2004 G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2004**.
- Ogunniyi 2006 D. S. Ogunniyi, *Bioresource technology* **2006**, *97*, 1086–1091.
- Okamura 2002 A. Okamura, T. Hirai, M. Tanihara, T. Yamaoka, *Polymer* **2002**, *43*, 3549–3554.
- Opsteen 2005 J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Chemical communications* **2005**, 57–59.
- Opsteen 2007 J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2913–2924.
- Ossipov 2006 D. A. Ossipov, J. Hilborn, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1709–1718.
- Ostrozynski 1988 R. L. Ostrozynski, G. H. Greene, J. H. Merrifield, *US4766181*, Union Carbide Corporation, USA, **1988**.
- Otsuki 1991 T. Otsuki, M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, *29*, 611–618.
- Owen 1972 M. J. Owen, J. Thompson, *British Polymer Journal* **1972**, *4*, 297–303.
- Owen 1973 M. Owen, J. Thompson, *US3723566*, Midland Silicones Ltd. USA, **1973**.

Literaturverzeichnis

- Owen 1980 M. J. Owen, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, 19, 97–103.
- Papadopou- 2006 P. Papadopoulos, G. Floudas, I. Schnell, I. Lieberwirth, T. Q. los Nguyen, H. A. Klok, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 618–626.
- Pastor 2007 a) S. Pastor, B. Atis, *EP1834629*, L'Oréal, USA, **2007**;
b) S. Pastor, B. Atis, *US2007212315*, L'Oréal, USA, **2007**.
- Perez-Bal- 2003 F. Perez-Balderas, M. Ortega-Munoz, J. Morales-Sanfrutos, F. deras Hernandez-Mateo, F. G. Calvo-Flores, J. A. Calvo-Asin, J. Isac-Garcia, F. Santoyo-Gonzalez, *Organic Letters* **2003**, 5, 1951–1954.
- Petroff 1999 L. J. Petroff, J. B. Rose, M. W. Skinner, *US5981680*, Dow Corning Corporation, **1999**.
- Pfeiffer 1941 P. Pfeiffer, S. Saure, *Journal für Praktische Chemie* **1941**, 157, 97–124.
- PlasticsEu- 2019 PlasticsEurope Deutschland e.V., *Plastics – the Facts 2019*, Broschüre zur Kunststoff-Messe K 2019 in Düsseldorf: https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf, [Stand: 09.01.2020].
- Policastro 1986 P. P. Policastro, P. K. Hernandez, *Polymer Bulletin* **1986**, 16, 43–45.
- Policastro 1987 a) P. P. Policastro, P. K. Hernandez, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987**, 25, 2819–2826;
b) P. P. Policastro, *US4675372*, General Electric Company, USA, **1987**.
- Polis 1885 A. Polis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1885**, 18, 1540–1544.
- Polis 1886 a) A. Polis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, 19, 1012–1024;

- b) A. Polis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, *19*, 1024–1027.
- Polmanteer 1988 K. E. Polmanteer, *Rubber Chemistry and Technology* **1988**, *61*, 470–502.
- Poojari 2010 Y. Poojari, S. J. Clarson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4616–4622.
- Pouget 2008 E. Pouget, F. Ganachaud, B. Boutevin, *Silicon Based Polymers* (Eds.: F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury), Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, S. 85–98.
- Pouget 2010 E. Pouget, J. Tonnar, P. Lucas, P. Lacroix-Desmazes, F. Ganachaud, B. Boutevin, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1233–1277.
- Poulin-Kerstien 2003 A. T. Poulin-Kerstien, P. B. Dervan, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15811–15821.
- Pressly 2011 E. D. Pressly, R. J. Amir, C. J. Hawker, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 814–819.
- Princen 1984 L. H. Princen, J. A. Rothfus, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, *61*, 281–289.
- Pruitt 2009 L. Pruitt, J. Furmanski, *JOM* **2009**, *61*, 14–20.
- Pu 1999 Z. Pu, J. E. Mark, Z. Li, J. Zhu, *Polymer* **1999**, *40*, 4695–4701.
- Punna 2005 a) S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M. G. Finn, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2215–2220;
b) S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M. G. Finn, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 2255–2260;
c) S. Punna, E. Kaltgrad, M. G. Finn, *Bioconjugate Chemistry* **2005**, *16*, 1536–1541.
- Quémener 2006 D. Quémener, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Chemical communications* **2006**, 5051–5053.

Literaturverzeichnis

- Qin 2007 A. Qin, C. K. W. Jim, W. Lu, J. W. Y. Lam, M. Häussler, Y. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. K. L. Wong, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2308–2317.
- Rabani 2004 G. Rabani, G. M. Rosair, A. Kraft, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 1449–1460.
- Radzik 2020 P. Radzik, A. Leszczyńska, K. Pielichowski, *Polymer Bulletin* **2020**, *77*, 501–528.
- Ramapanicker 2011 R. Ramapanicker, R. Gupta, R. Megha, S. Chandrasekaran, *International Journal of Peptides* **2011**, *2011*, 1–10.
- Rambarran 2012 T. Rambarran, F. Gonzaga, M. A. Brook, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2276–2285.
- Ray 2007 S. Ray, A. K. Das, A. Banerjee, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1633–1639.
- Reaxa 2006 Reaxa, *User Guide – QuadraSil™ Metal Scavengers*, Reaxa Ltd, Hexagon Tower, Manchester, UK, **2006**. Online-Auftritt der Firma Merck KGaA: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_quadrasil_guide.pdf, [Stand: 18.08.2019].
- Riva 2005 R. Riva, S. Schmeits, F. Stoffelbach, C. Jérôme, R. Jérôme, P. Lecomte, *Chemical communications* **2005**, 5334–5336.
- Rochow 1941 E. G. Rochow, *US2380995A*, General Electric Company, USA, **1941**.
- Roice 2004 M. Roice, I. Johannsen, M. Meldal, *QSAR & Combinatorial Science* **2004**, *23*, 662–673.
- Rose 1833 F. Rose, *Annalen der Physik* **1833**, *104*, 132–142.

Literaturverzeichnis

- Rostovtsev 2002 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596–2599.
- Rozkiewicz 2006 D. I. Rozkiewicz, D. Jańczewski, W. Verboom, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 5418–5422.
- Sailaja 2004 G. Sailaja, S. Nowshuddin, M. N. A. Rao, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 9297–9298.
- Saskiawan 2008 I. J. Saskiawan, *Microbiology Indonesia* **2008**, *2*, 119–123.
- Sastri 2010 V. R. Sastri, *Plastics in Medical Devices* (Ed.: V. R. Sastri), William Andrew Publishing, Boston, **2010**, S. 121–173.
- Schaffer 2014 S. Schaffer, J. Gielen, M. Wessel, H.-G. Hennemann, H. Häger, T. Haas, W. Blümke, *EP2746397*, Evonik Industries AG, Deutschland, **2014**.
- Schaffer 2017 S. Schaffer, J. Gielen, M. Wessel, H.-G. Hennemann, H. Häger, T. Haas, W. Blümke, *US9719117*, Evonik Industries AG, Deutschland, **2017**.
- Scheibitz 2013 M. Scheibitz, R. Kaneko, P. Spies, *Kunststoffe* **2016**, *10*, 62–67.
- Scheim 2006 U. Scheim, W. Ziche, *WO2006010486*, U. Scheim, Wacker Chemie AG, W. Ziche, Deutschland, **2006**.
- Schlack 1941 P. Schlack, *US2241321*, IG Farbenindustrie AG Deutschland, **1941**.
- Schlack 1944 P. Schlack, *DE748253*, IG Farbenindustrie AG, Deutschland, **1944**.
- Schmitz 2004 K. Schmitz, U. Schepers, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2472–2475.
- Scholten 1999 H. Scholten, W. Christoph, *DE19747309*, Evonik Degussa GmbH, EOS GmbH Electro Optical Systems, Deutschland, **1999**.

Literaturverzeichnis

- Schmidt 2010 U. Schmidt, P. C. Zehetmaier, B. Rieger, *Macromolecular rapid communications* **2010**, *31*, 545–548.
- Scott 2006 J. W. Scott, D. Parker, D. R. Parrish, *Synthetic Communications* **2006**, *11*, 303–314.
- Scott 2007 E. Scott, F. Peter, J. Sanders, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2007**, *75*, 751–762.
- Sekiguchi 1992 H. Sekiguchi, B. Coutin, *Handbook of Polymer Synthesis: Part A* (Ed.: H. R. Kricheldorf), Marcel Decker Inc., New York, **1992**, S. 807–939.
- Senshu 1997 K. Senshu, T. Furuzono, N. Koshizaki, S. Yamashita, T. Matsumoto, A. Kishida, M. Akashi, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4421–4428.
- Sheehan 1961 J. Sheehan, P. Cruickshank, G. Boshart, *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 2525–2528.
- Sheth 2005 J. P. Sheth, G. L. Wilkes, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers* (Ed.: S. Fakirov), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, S. 283–326.
- Shi 2016 Y. Shi, X. Cao, H. Gao, *Nanoscale* **2016**, *8*, 4864–4881.
- Shibasaki 2018 Y. Shibasaki, T. Mori, A. Fujimori, M. Jikei, H. Sawada, Y. Oishi, *Macromolecules* **2018**, *51*, 9430–9441.
- Shigeru 1965 K. Shigeru, W. Hiroshi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, *38*, 676–677.
- SiliCycle 2016 SiliCycle® Inc., *SiliCycle Guide for Chemical Synthesis & Purification*, Quebec, Canada, **2016**. Online-Auftritt der Firma Chemie Brunshwig AG: https://www.chemie-brunschwig.ch/documents/suppliers-information/pdf/downloads/SI_PharmaceuticalCatalog16.pdf, [Stand: 18.08.2019].

Literaturverzeichnis

- Simon 2019 P. F. W. Simon, A. Fahmi, *Polymere – Chemie und Strukturen : Herstellung, Charakterisierung und Werkstoffe*, John Wiley & Sons Inc., Newark, Deutschland, **2019**.
- Slater 2006 M. Slater, M. Snauko, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Analytical Chemistry* **2006**, 78, 4969–4975.
- Spanagel 1935 E. W. Spanagel, W. H. Carothers, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, 57, 929–934.
- Speers 2003 A. E. Speers, G. C. Adam, B. F. Cravatt, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 4686–4687.
- Spivack 1997 J. L. Spivack, E. R. Pohl, P. Kochs, *Organosilicon Materials* (Ed.: G. Chandra), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**, S. 105–135.
- Spork 1977 H. Spork, R. Strasser, R. Riedle, W. Jacques, J. Waas, *US4032557*, Wacker Chemie AG, Deutschland, **1977**.
- Stanford 1975 J. L. Stanford, R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1975**, 71, 1308–1326.
- Staudinger 1919 H. Staudinger, J. Meyer, *Helvetica Chimica Acta* **1919**, 2, 635–646.
- Stehlíček 1990 J. Stehlíček, Z. Tuzar, K. Kazmierski, J. Šebenda, J. Chojnowski, *European Polymer Journal* **1990**, 26, 509–513.
- Stepto 1972 R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, 152, 263–275.
- Sterner 2019 E. S. Sterner, *Journal of Chemical Education* **2019**, 96, 2003–2008.
- Stricher 2015 A. M. Stricher, R. G. Rinaldi, C. Barrès, F. Ganachaud, L. Chazeau, *RSC Advances* **2015**, 5, 53713–53725.

Literaturverzeichnis

- Struthers 2008 H. Struthers, B. Spingler, T. L. Mindt, R. Schibli, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 6173–6183.
- Such 2006 G. K. Such, J. F. Quinn, A. Quinn, E. Tjipto, F. Caruso, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9318–9319.
- Sun 2006 a) X.-L. Sun, C. L. Stabler, C. S. Cazalis, E. L. Chaikof, *Bioconjugate Chemistry* **2006**, *17*, 52–57;
b) E. Y. Sun, L. Josephson, R. Weissleder, *Molecular Imaging* **2006**, *5*, 122–128.
- Tăbăcaru 2017 A. Tăbăcaru, B. Furdui, I. O. Ghinea, G. Cârâc, R. M. Dinică, *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *455*, 329–349.
- Tagami 1993 T. Tagami, *JPH05148367*, Tomoegawa Paper Co. Ltd, Japan, **1993**.
- Tanasova 2009 M. Tanasova, Q. Yang, C. C. Olmsted, C. Vasileiou, X. Li, M. Anyika, B. Borhan, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 4242–4253.
- Taylor 1982 U. F. Taylor, D. F. Dyckes, J. R. Cox Jr., *International Journal of Peptide and Protein Research* **1982**, *19*, 158–161.
- Tazawa 2018 S. Tazawa, A. Shimojima, T. Maeda, A. Hotta, *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, *135*, 45419.
- Thompson 1971 J. Thompson, M. J. Owen, *DE2120961*, Midland Silicones Limited, Großbritannien, **1971**.
- Tomasic 1987 L. Tomasic, G. P. Lorenzi, *Helvetica Chimica Acta* **1987**, *70*, 1012–1016.
- Tornøe 2002 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3057–3064.
- Tran 2011 D. N. Tran, C. Blaszkiewicz, S. Menuel, A. Roucoux, K. Philippot, F. Hapiot, E. Monflier, *Carbohydrate Research* **2011**, *346*, 210–218.

Literaturverzeichnis

- Tron 2008 G. C. Tron, T. Pirali, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba, A. A. Genazzani, *Medicinal Research Reviews* **2008**, *28*, 278–308.
- Tsarevsky 2005 N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3558–3561.
- Türk 2014 O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen – Werkstoffe – Anwendungen* (Ed.: O. Türk), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2014**, S. 367–398.
- Turner 2007 R. A. Turner, A. G. Oliver, R. S. Lokey, *Organic Letters* **2007**, *9*, 5011–5014.
- Tyagi 1984 D. Tyagi, I. Yílgör, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polymer* **1984**, *25*, 1807–1816.
- Van Camp 2007 W. Van Camp, V. Germonpré, L. Mespouille, P. Dubois, E. J. Goethals, F. E. Du Prez, *Reactive and Functional Polymers* **2007**, *67*, 1168–1180.
- van Der Weij 1980 F. W. van Der Weij, *Die Makromolekulare Chemie* **1980**, *181*, 2541–2548.
- van Hutten 1990 P. F. van Hutten, E. Walch, A. H. M. Veeken, R. J. Gaymans, *Polymer* **1990**, *31*, 524–529.
- van Maarseveen 2005 J. H. van Maarseveen, W. S. Horne, M. R. Ghadiri, *Organic Letters* **2005**, *7*, 4503–4506.
- van Steenis 2005 D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, J. N. H. Reek, *Chemical communications* **2005**, 4333–4335.
- Veith 1991 C. A. Veith, R. E. Cohen, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1991**, *42–43*, 241–258.

Literaturverzeichnis

- Vuckovic 2006 M. V. Vuckovic, V. V. Antic, B. P. Dojcinovic, M. N. Govedarica, J. Djonlagic, *Polymer International* **2006**, 55, 1304–1314.
- Wang 1994 M. S. Wang, J. C. Huang, *Journal of Polymer Engineering*, **1994**, 13, 155–174.
- Wang 2006 X.-Y. Wang, A. Kimyonok, M. Weck, *Chemical communications* **2006**, 3933–3935.
- Ward 1986 W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, J. W. Flock, *Journal of Catalysis* **1986**, 100, 240–249.
- Warrick 1979 E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam, *Rubber Chemistry and Technology* **1979**, 52, 437–525.
- Werpy 2004 T. Werpy, G. Petersen, *Top value added chemicals from biomass: volume I – results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, National Renewable Energy Laboratory & Pacific Northwest National Laboratory, **2004**.
- Weyrauch 2010 J. P. Weyrauch, A. S. K. Hashmi, A. Schuster, T. Hengst, S. Schetter, A. Littmann, M. Rudolph, M. Hamzic, J. Visus, F. Rominger, W. Frey, J. W. Bats, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 956–963.
- Whelan 1981 A. Whelan, K. S. Lee, *Developments in Rubber Technology – 2*, Springer Science+Business Media B.V., Dordrecht, **1981**.
- White 2006 M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 11356–11357.
- Whittaker 2006 M. R. Whittaker, C. N. Urbani, M. J. Monteiro, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 11360–11361.
- Windsch 1967 W. Windsch, M. Welter, *Zeitschrift für Naturforschung* **1967**, 22 a, 1–8.

Literaturverzeichnis

- Winnacker 2016 M. Winnacker, B. Rieger, *Macromolecular rapid communications* **2016**, 37, 1391–1413.
- Winters 2014 M. P. Winters, C. A. Teleha, Z. Sui, *Tetrahedron Letters* **2014**, 55, 2150–2153.
- Wittmann 1988 D. Wittmann, U. Westeppe, O. Schlak, W. Paul, H. Brinkmeyer, EP0269833, Bayer AG, Deutschland, **1988**.
- Worrell 2013 B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, 340, 457–460.
- Wu 2004 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, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 4018–4022.
- Wünsch 1958 E. Wünsch, G. Fries, A. Zwick, *Chemische Berichte* **1958**, 91, 542–547.
- Wyckoff 1966 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Vol. 5*, Interscience, New York, **1966**, 650.
- Xu 2014 H.-D. Xu, Z.-H. Jia, K. Xu, M. Han, S.-N. Jiang, J. Cao, J.-C. Wang, M.-H. Shen, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 9284–9288.
- Yamamoto 1988 N. Yamamoto, H. Mori, A. Nakata, M. Suehiro, US4894427, Mitsubishi Rayon Co. Ltd., USA, **1988**.
- Yan 2019 N. Yan, Y. Wang, *Chem* **2019**, 5, 739–741.
- Ydens 2004 I. Ydens, S. Moins, F. Botteman, P. Degée, P. Dubois, *e-Polymers* **2004**, 4.
- Yilgör 1984 a) I. Yilgör, A. K. Sha'aban, W. P. Steckle, D. Tyagi, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Polymer* **1984**, 25, 1800–1806;
b) D. Tyagi, I. Yilgör, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polymer* **1984**, 25, 1807–1816.

Literaturverzeichnis

- Yilgör 1988 I. Yilgör, J. E. McGrath, *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1988**, S. 1–86.
- Yilgör 2001 E. Yilgör, I. Yilgör, *Polymer* **2001**, 42, 7953–7959.
- Yilgör 2014 E. Yilgör, I. Yilgör, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 1165–1195.
- Yu 1994 Y. C. Yu, W. H. Jo, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54, 585–591.
- Zahn 1963 H. Zahn, W. Pätzold, *Chemische Berichte* **1963**, 96, 2566–2576.
- Zahn 1976 E. Zahn, *Kunststoffe* **1976**, 66, 591–596.
- Zakharova 2018 E. A. Zakharova, O. I. Shmatova, V. G. Nenajdenko, *Russian Chemical Reviews* **2018**, 87, 619–635.
- Zhang 2005 L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 15998–15999.
- Zhang 2013 A. Zhang, L. Yang, Y. Lin, L. Yan, H. Lu, L. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 129, 2435–2442.
- Zhang 2014 Y. Zhang, H. Fan, B.-G. Li, *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 41114.
- Zhang 2018 L. Zhang, K. Xiao, Y. Qiao, X. Li, C. Song, J. Chang, *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, 2018, 6913–6918.
- Zhu 2006 Y. Zhu, Y. Huang, W.-D. Meng, H. Li, F.-L. Qing, *Polymer* **2006**, 47, 6272–6279.

Anhang A

Übersicht über eine Auswahl der Patente zur Herstellung und Verwendung von Polyamid-Polyorganosiloxan-Copolymeren

Aufgrund ihrer vielfältigen über Parameter wie das Polyamid-zu-Polysiloxan-Verhältnis einstellbaren Eigenschaften stellen PA-Polyorganosiloxan-Copolymere eine sehr interessante Materialklasse dar, welche in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden kann. Im Folgenden soll ein Teil der bereits patentierten Materialien, Herstellungsverfahren und Anwendungen aufgelistet werden, um das Potenzial dieser Materialien zu zeigen. Die zusammengestellte Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da noch viele weitere Patente zu diesem Thema veröffentlicht wurden.

<i>Jahr</i>	<i>Patentnr.</i>	<i>Firma</i>	<i>Titel</i>	<i>Referenz</i>
1971	US3562353	Ministerium für Gesundheitspflege und Soziale Dienste der Vereinigten Staaten	Alpha-amino acid polyamide-organosilicon compositions	{Chow 1971}
1971	DE2120961	Midland Silicones Limited	Organosiloxan-Polyamid-Blockmischpolymerisa- te und ein Verfahren zu deren Herstellung	{Thompson 1971}
1973	US3723566	Midland Silicones Limited	Organosiloxane Polyamide Block Copolymers	{Owen 1973}
1986	DE3545905	Daicel Corporation	Polyamide/polysiloxane copolymers	{Kanno 1986}
1986	JPS61293224	Tokyo Institute of Technology	Polysiloxane-polyamide multiblock copolymer and its production	{Imai 1986}
1987	JPS62257933	Tokyo Institute of Technology	Polysiloxane-polyamide block copolymer and production thereof	{Imai 1987}
1988	EP0269833	Bayer AG	Silikonhaltige Polyamidmassen	{Wittmann 1988}
1990	DE3908954	ATOCHEM Werke GmbH (Arkema)	Polyamid-Siloxan-Copolymer	{Hapelt 1990}
1990	EP0377447	Dow Corning Corporation	Polysiloxan-polyamid-Blockcopolymere	{Decker 1990}
1993	JPH05148367	Tomoe-gawa Paper Co. Ltd	Aromatic polyamide-polysiloxane block copoly- mer and its production	{Tagami 1993}
1999	US5874069	Colgate-Palmolive Company	Cosmetic composition containing silicon-modi- fied amides as thickening agents and method of forming same	{Mendolia 1999a}
1999	US5919441	Colgate-Palmolive Company	Cosmetic composition containing thickening agent of siloxane polymer with hydrogen-bon- ding	{Mendolia 1999b}

<i>Jahr</i>	<i>Patentnr.</i>	<i>Firma</i>	<i>Titel</i>	<i>Referenz</i>
1999	WO9906473	Colgate-Palmolive Company	Cosmetics composition containing siloxane-based polyamides as thickening agents	{Barr 1999}
1999	US5981680	Dow Corning Corporation	Method of making Siloxane-based Polyamides	{Petroff 1999}
2000	DE19848002	Th Goldschmidt AG	Polypeptid-Polysiloxan-Copolymere	{Dietz 2000}
2001	US6281286	Dow Corning Corporation	Toughened thermoplastic resins	{Chorvath 2001}
2002	US6362287	Dow Corning Corporation	Thermoplastic silicone elastomers formed from nylon resins	{Chorvath 2002}
2002	US6362288	Dow Corning Corporation	Thermoplastic silicone elastomers from compatibilized polyamide resins	{Brewer 2002}
2004	WO2004037926	Colgate-Palmolive Company Dow Corning Corporation	Siloxane based amide modified nylons	{Cai 2004}
2007	US20070148474	3M Innovative Properties Company	Polydiorganosiloxane polyoxamide copolymers	{Leir 2007}
2007	EP1834629	L'Oréal	Mascara compositions	{Pastor 2007}
2008	DE102007012908	Momentive Performance Materials GmbH	Neue Polyamid-Polysiloxan-Verbindungen	{Hoffmüller 2008}
2010	WO2010105952	L'Oréal	Cosmetic composition combining a silicone polyamide, a silicone resin and at least 51 % dyestuff	{Mac Dermott 2010}
2012	WO2012035512	L'Oréal	Solid cosmetic makeup composition	{Mac Dermott 2012}
2014	WO2014123775	Dow Corning Corporation	Polysiloxan-Polyamide Copolymer, and methods of making and using same	{Blackwood 2014}
2014	CN103910845	Zhejiang-Universität	Synthetic method of polyamide-polysiloxane segmented copolymer	{Fan 2014}

Anhang B

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Projekt “Biobasierte Polymere”

Projekträger: Wissenschaftszentrum Straubing

Gefördert durch das Bayerische Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst

Abschlussbericht zu Arbeitspaket 3 „Herstellung und Reaktionen mittel- und langkettiger Zwischenprodukte für die Polymerindustrie aus biologischer Produktion“ (2016)

Poster „Biogene Polymere und bioinspirierte Materialsynthese“

C. Zollfrank, M. Petzold, M. Haslböck, in *Forum Biopolymere*, Straubing, Deutschland, **2016**.

Polyamide-polysiloxane-copolymers as examples for partially biobased thermoplastic elastomers

M. Haslböck, C. Zollfrank, in *253rd ACS National Meeting & Exposition*, San Francisco, CA, United States, **2017**.

The research of thermoplastic elastomers (TPE) is a very prospective part of polymer chemistry. They combine elastic rubber-like properties with the possibility for standard thermal processing techniques. TPEs are already used e.g. in medical applications (catheters; nylon based TPE) or in the automotive industry (e.g. for glass run and dynamic weatherstripping car profiles; siloxane based TPE). One specific type of TPE are block copolymers consisting of hard segments that can bond across chains and inert soft chains. A very promising combination for this purpose is nonpolar polydimethylsiloxane (PDMS) as the soft segment alternating with polyamides (PA, building hydrogen bonds between the chains). In consideration of sustainability and ecology, we created partially biobased TPEs by using amino acids for the polyamide segments, enabling a large proportion of biobased sections. The amino acids and additionally biobased diamines or dicarboxylic acids were used as precursors to build up alternating polyamide-polysiloxane-block copolymers. Through hydrosilylation, peptide synthesis and click-chemistry techniques, we derived interesting systems for the development of new biobased TPE materials. The advantage of designing a process for TPEs using amino acids is the facile subsequent screening of the impact of different side groups in the hard-segments on the thermal and mechanical properties of the materials. Additional investigations on the effects of different lengths of the PDMS and the PA blocks on the performance of the polymer will enable designing materials adjusted to particular applications, such as 3D-printing or injection molding of parts for the automotive industry, while using already established manufacturing processes.

Weitere am Lehrstuhl für Biogene Polymere (TUMCS) durchgeführte Arbeiten

Berichte, Poster und Präsentationen im Projektverbund BayBiotech – Ressourcenschonende Biotechnologie

TP5 – Biotechnologische Optimierung der biobasierten Polymerherstellung

Finanziert durch das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV)

Zwischenberichte, Poster, Projektpräsentationen und **Abschlussbericht** auf <http://www.baybiotech.de>

Weitere Veröffentlichungen:

Poster J. Simon, M. Haslböck, J. Sperl, C. Zollfrank, V. Sieber, in *Forum Biopolymere*, Straubing, Deutschland, **2016**.

Structures of Mixed-Tacticity Polyhydroxybutyrates

M. Haslböck, M. Klotz, L. Steiner, J. Sperl, V. Sieber, C. Zollfrank, D. Van Opdenbosch, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5001-5010.

In order to provide parameters that can be used to tailor the crystalline and supramolecular structures of pure polyhydroxybutyrate, we synthesized polymers with fractions of *meso* groups in the range 0.5–1. We confirmed the random polymerization of *R* and *S* enantiomers by the catalyst. From X-ray diffractograms, the lattice parameters were determined; they remained constant for the observed range of fractions. We also traced the directional crystallite sizes over tacticity, which change significantly for one unit cell direction. The respective crystalline phase atom fractions were quantified by iteratively fitting amorphous phase diffraction patterns. We found that the crystalline contents of small-crystallite polyhydroxybutyrates have so far been underestimated. X-ray diffraction and transmission electron microscopical observations from polymers with *meso* group fractions of 0.5 are discussed. To facilitate the quantification of crystalline atom fractions, we refined two accessible infrared absorption spectroscopy-based indices. These indices, and the fundamental correlations between chemical and crystallite structuring reported herein, allow to tune structure-dependent properties, e.g., melting point and toughness, of mixed-tacticity polyhydroxybutyrates over wide ranges.

Mechanical and Thermal Properties of Mixed-Tacticity Polyhydroxybutyrates and Their Association with Iso- and Atactic Chain Segment Length Distributions

M. Haslböck, M. Klotz, J. Sperl, V. Sieber, C. Zollfrank, D. Van Opdenbosch, *Macromolecules* **2019**, *52*, 5407-5418.

We investigated the effect of including *S* enantiomers on the mechanical and thermal properties of predominantly (*R*)- β -polyhydroxybutyrate (PHB). From tensile testing, we determined resulting ratios of *meso* to *racemo* diads, for which elastic modulus, strength, and fracture strain combine to provide maximized fracture energies. We found that these coincide with an inversion of the respective elastic moduli of the amorphous and crystalline phases. From thermocalorimetric analyses, we determined the glass-transition temperatures and enthalpic relaxations, the heat capacities of the materials and their constituent phases, the directional crystallization rates and melting points, as well as the melting enthalpies for the α -PHB phase as functions of tacticity. We present a unifying characteristic, accounting for tacticity mismatches, based on the previously determined random polymerization action of the catalyst ethylzinc β -diketiminat and 4-methoxybenzyl alcohol. This characteristic provides a qualitative indication of the transition points in nonlinear correlations encountered between the ratios of *meso* to *racemo* diads and mixed-tacticity polyhydroxybutyrates' fracture energies, amorphous and crystalline phase elastic moduli, melting enthalpies, and lattice vibrational frequencies.

Determining paracrystallinity in mixed-tacticity polyhydroxybutyrates

D. Van Opdenbosch, M. Haslböck, C. Zollfrank, *Journal of Applied Crystallography* **2021**, *54*, 217-227.

Recently, the authors reported on the development of crystallinity in mixed-tacticity polyhydroxybutyrates. Comparable values reported in the literature vary depending on the manner of determination, the discrepancies being partially attributable to scattering from paracrystalline portions of the material. These portions can be qualified by peak profile fitting or quantified by allocation of scattered X-ray intensities. However, the latter requires a good quality of the former, which in turn must additionally account for peak broadening inherent in the measurement setup, and due to limited crystallite sizes and the possible presence of microstrain. Since broadening due to microstrain and paracrystalline order both scale with scattering vector, they are easily confounded. In this work, a method to directionally discern these two influences on the peak shape in a Rietveld refinement is presented.

Allocating intensities to amorphous, bulk and paracrystalline portions with changing tactic disturbance provided internal validations of the obtained directional numbers. In addition, the correlation between obtained thermal factors and Young's moduli, determined in earlier work, is discussed.

Free Volumes and Grüneisen Parameters in Mixed-Tacticity Polyhydroxybutyrates

D. Van Opdenbosch, M. Klotz, M. Haslböck, C. Zollfrank, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2021**, 222, 2100087.

Recently, nonlinear progressions of mechanical and thermal properties of mixed-tacticity polyhydroxybutyrates have been discovered with their fraction of meso diads f_{meso} . Characteristic f_{meso} is traced by a measure $\hat{\lambda}$ of polymer chain segment length disturbance, due to the inclusion of *S* enantiomers in chains consisting otherwise of *R* monomers. In this article, the material compositions' thermal expansion coefficients are reported on as determined by X-ray diffraction and connect the qualitative $\hat{\lambda}$ to their free volume fractions. Further, it is demonstrate that the previously determined Einstein oscillator modes correlate to Grüneisen parameters determined for a range of mixed-tacticity polyhydroxybutyrates.