

**Lichtstabile, bei Bedarf lichtabbaubare Polymere
auf Basis von 9,10-Dialkoxyanthracenen –
Synthese und Anwendung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION

von

Fabian Paul Alexander Becker, M.Sc. Chemie
aus Freiburg im Breisgau

Dekan:	Prof. Dr. Manfred Wilhelm
Referent:	Prof. Dr. Stefan Bräse
Korreferent:	Prof. Dr. Jörg Lahann
Tag der mündlichen Prüfung:	16.10.2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 10. Oktober 2016 bis zum 30. August 2019 am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Lahann und Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse angefertigt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

„Eine Veränderung bewirkt stets eine weitere Veränderung.“

Niccolò Machiavelli (1469 - 1527)

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzzusammenfassung	1
2.	Einleitung.....	3
2.1	Abbaubare Polymere.....	3
2.1.1	Abbau mit Licht.....	4
2.1.2	Lichtabbaubare Polymere – Seitenketten-Abbau	6
2.1.3	Lichtabbaubare Polymere – Hauptketten-Abbau.....	10
2.2	9,10-Dialkoxyanthracene und Singulett-Sauerstoff	14
2.2.1	Eigenschaften und Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.....	14
2.2.2	Anwendung der $^1\text{O}_2$ -Reaktivität von DA	18
2.3	Polymerdesign	23
2.3.1	Stufenwachstumspolymerisation	25
2.3.2	Stufenwachstumspolymerisationen – Molmassen und deren Verteilung ..	27
2.3.3	Stufenwachstumspolymerisationen mit CuAAC und ADMET	29
3.	Ziele der Arbeit	37
4.	Hauptteil I – Synthese lichtstabiler, aber bei Bedarf lichtabbaubarer Polymere ..	39
4.1	Synthese der Monomere	39
4.1.1	Synthese von 9,10-Dialkoxyanthracenen als Monomere für die ADMET-Polymerisation	39
4.1.2	Synthese von 9,10-Dialkoxyanthracenen als Monomere für die CuAAC-Polymerisation	43
4.1.3	Synthese von Diaziden als Monomere für die CuAAC-Polymerisation....	52
4.2	Polymerisationen.....	60
4.2.1	ADMET-Polymerisation.....	60
4.2.2	CuAAC-Polymerisationen.....	62
4.2.3	Bestimmung des Molekulargewichts	65

4.2.4	Weitere CuAAC-Polymerisationen	69
5.	Hauptteil II – Polymerabbau	77
5.1	Polymerabbau in Lösung.....	77
5.1.1	Abbau und Blindtests.....	77
5.1.2	Einfluss von Strukturmodifikationen.....	91
5.1.3	Abbau mit rotem Licht	95
5.1.4	Molekulargewichtsermittlung von 152 über Abbaureaktionen	98
5.2	Anwendung von nur bei Bedarf lichtabbaubaren Polymeren – Verarbeitung und heterogener Abbau.....	100
5.2.1	Elektrohydrodynamisches Co-Jetting von Polymermikrofasern	100
5.2.2	Abbau von bikompartimentellen Mikrofasern	108
5.2.3	Spin Coating und Abbau von Polymerdünnfilmen mittels Fotomaske	111
6.	Zusammenfassung.....	115
6.1	Synthese der Polymere	115
6.2	Abbau und Anwendung der Polymere	118
7.	Ausblick	121
8.	Experimenteller Teil.....	125
8.1	Allgemeines	125
8.2	Synthesevorschriften	129
8.2.1	Synthese der Monomere und deren Vorläufer	129
8.2.2	Polymerisationen	161
8.2.3	Polymerabbau	196
9.	Abkürzungsverzeichnis	221
10.	Literaturverzeichnis.....	229
11.	Anhang.....	235
11.1	XYZ-Koordinaten aus den DFT-Rechnungen	235
11.2	Lebenslauf	241

11.3	Publikationen in Fachzeitschriften	242
11.4	Konferenzen	243
11.5	Fortbildungen	243
11.6	Danksagung.....	244

1. Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren ist die Menge an entstehenden Kunststoffabfällen immer größer geworden,¹ dies hat das Interesse an abbaubaren Polymeren gesteigert.² Besonders im Fokus stehen hierbei lichtabbaubare Polymere. Nachteilig ist, dass diese bisher mit UV-Licht abgebaut werden, was einen Einsatz in Alltagssituationen verhindert.⁸ Die zellschädigende Wirkung von UV-Licht²³ verhindert oftmals auch einen Einsatz lichtabbaubarer Polymere in der Medizintechnik, hier könnten mit sichtbarem Licht abbaubare Polymere neue Behandlungsmöglichkeiten schaffen.¹⁴

Die vorliegende Arbeit besteht im Wesentlichen aus drei Teilen, der Synthese, dem Abbau sowie der Anwendung lichtstabiler und nur bei Bedarf lichtabbaubarer Polymere. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die ein- bis dreistufige Synthese von α,ω -Dienen, Diaziden und Dialkinen vorgestellt. Aus diesen wurden über CuAAC- und ADMET-Polymerisationen lichtstabile, aber bei Bedarf mit grünem Licht abbaubare Polymere mit 9,10-Dialkoxyanthracenen im Polymerrückgrat hergestellt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird in ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt, dass die Polymere nur bei Bedarf lichtabbaubar sind. Für den Abbau wird ein Photosensitizer benötigt, welcher die für die Spaltung notwendige Energie aus Licht auf Sauerstoff transferiert. Der so gebildete Singulett-Sauerstoff addiert unter Bildung des *endo*-Peroxids an das Polymer. Dieses Poly-*endo*-Peroxid wird durch den Photosensitizer letztendlich säurekatalytisch abgebaut. Ebenfalls gezeigt wird die Möglichkeit, die Polymere mit Methylenblau unter Bestrahlung von rotem Licht abzubauen.

Der dritte Teil dieser Arbeit widmet sich der Anwendung der hergestellten Polymere. Über elektrohydrodynamisches Co-Jetting wurden bikompartimentelle Mikrofasern hergestellt. Bei diesen besteht ein Kompartiment aus dem neu entwickelten, abbaubaren Polymer, das andere aus PLGA. Es wird gezeigt, dass nach dem Abbau des synthetisierten Polymers das PLGA-Kompartiment intakt bleibt. Weiterhin konnte an einem über Rotationsbeschichtung hergestellten Polymerdünnfilm gezeigt werden, dass sich die synthetisierten Polymere auch für die Fotolithographie eignen.

2. Einleitung

2.1 Abbaubare Polymere

Bis 2015 wurden etwa 6.3 Milliarden Tonnen Plastikmüll generiert.¹ Abbaubare Polymere sind daher im Interesse der Gesellschaft und mannigfaltiger Gegenstand aktueller Forschung.^{2,3,4} Dieses Interesse folgt im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Anforderungen. Immer größer werdende Mengen an Kunststoffabfällen führen, in Verbindung mit der abnehmenden Bereitschaft, Flächen als Mülldeponien auszuweisen und Müll korrekt zu entsorgen, zu einer zunehmenden Verschmutzung der Meere. 2010 betrug der Mülleintrag in die Weltmeere acht Millionen Tonnen, von insgesamt 275 Millionen Tonnen produziertem Plastikmüll.^{5,6} Außerdem verlangt der gezielte Einsatz in der Medizin die Entwicklung spezifischer Materialien, um Wirkstoffe im Körper dort freizusetzen, wo sie gebraucht werden (engl.: „*drug targeting*“).⁷ Da die meisten lichtabbaubaren Polymere mit UV-Licht abgebaut werden⁸, stehen in der Medizintechnik bisher besonders bioabbaubare Polymere im Fokus.⁹ Es wurde bereits eine Vielzahl verschiedener Abbaumechanismen realisiert, unter anderem Abbau durch Säurekatalyse (z.B. Polyester oder Polyether wie **Polyoxymethylen** [POM, Handelsname Delrin®]¹⁰), Basenkatalyse (z.B. Polyester wie Polymilchsäuren [PLA, engl.: „*polylactic acid*“]¹¹), enzymatischer Abbau (z.B. PLA¹²), Oxidation (z.B. Polysaccharide¹³) und Licht (z.B. durch *ortho*-Nitrobenzylester⁸ in der Hauptkette). Aufgrund der einfachen

¹ R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science Advances* **2017**, 3, e1700782.

² Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, W. Karunasena, *Materials & Design* **2013**, 47, 424-442.

³ T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F. R. Wurm, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 50-62.

⁴ R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutura, E. F. Gulino, M. Morreale, *Polymers* **2019**, 11, 651.

⁵ P. P. Klemchuk, *Polym. Degrad. Stab.* **1990**, 27, 183-202.

⁶ J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science* **2015**, 347, 768.

⁷ Y. Xu, C.-S. Kim, D. M. Saylor, D. Koo, *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **2017**, 105, 1692-1716.

⁸ Q. Yan, D. Han, Y. Zhao, *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 5026-5037.

⁹ G. S. Kwon, D. Y. Furgeson, *Biomedical Polymers*, Woodhead Publishing, **2007**, S. 83-110.

¹⁰ L. V. Ivanova, G. Y. Zaikov, *Polymer Science U.S.S.R.* **1977**, 19, 617-621.

¹¹ L. Xu, K. Crawford, C. B. Gorman, *Macromolecules* **2011**, 44, 4777-4782.

¹² S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, M. Vert, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 67, 85-90.

¹³ K. Uchida, S. Kawakishi, *Agric. Biol. Chem.* **1986**, 50, 2579-2583.

zeitlichen und räumlichen Kontrolle von Licht hat die Forschung zu lichtabbaubaren bzw. überhaupt lichtresponsiven Polymeren derzeit eine hohe Aufmerksamkeit erfahren.⁸ Des Weiteren ist Licht ubiquitär und kostengünstig verfügbar, bei der Verwendung von Tageslicht sogar kostenlos. Dies ist gerade bei industrieller Verwendung ein ökonomisch bedeutsamer Vorteil. Ein für die Medizintechnik bedeutender Aspekt ist, dass Licht mit zunehmender Wellenlänge tiefer in menschliches Gewebe eindringt.¹⁴ Mit sichtbarem Licht abbaubare Polymere könnten also Behandlungsmöglichkeiten ohne invasive Eingriffe schaffen.

2.1.1 Abbau mit Licht

Lichtresponsive Polymere lassen sich in ‚nur lichtresponsive‘ Polymere und ‚lichtabbaubare Polymere‘ untergliedern (Abbildung 1).

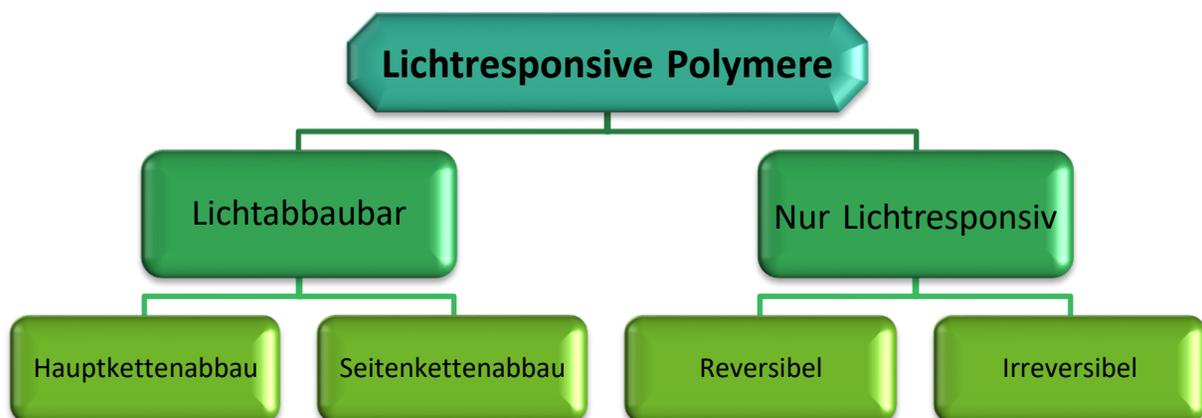


Abbildung 1: Systematik lichtresponsiver Polymere.

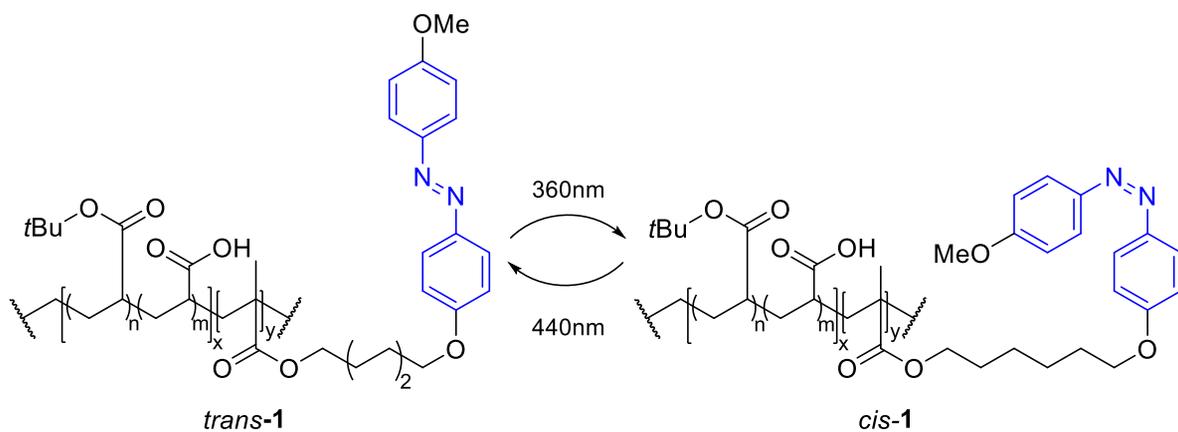
Nur lichtresponsive Polymere verändern ihre Eigenschaften reversibel oder irreversibel, abbaubare Polymere unterteilen sich weiter in haupt- und seitenkettenabbaubare Polymere. Somit sind alle lichtabbaubaren Polymere gleichzeitig auch lichtresponsiv, die Lichtresponsiven sind jedoch nicht zwingend lichtabbaubar.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf lichtabbaubaren Polymeren, dazu folgen in den Kapiteln 2.1.2 (Seite 6) und 2.1.3 (Seite 10) Ausführungen zu weiteren Klassifizierungen und Abbaumechanismen. Rein lichtresponsive Polymere werden

¹⁴ C. Ash, M. Dubec, K. Donne, T. Bashford, *Lasers Med Sci* **2017**, 32, 1909-1918.

deshalb lediglich aus Gründen der Vollständigkeit und nur an zwei ausgewählten Beispielen erklärt.

Das erste ausgewählte Beispiel für reversible Lichtresponsivität ist das in Schema 1 gezeigte Block-*co*-Polymer **1**, es enthält mit den Azobenzolen die am besten untersuchte photoisomerisierbare Gruppe.¹⁵

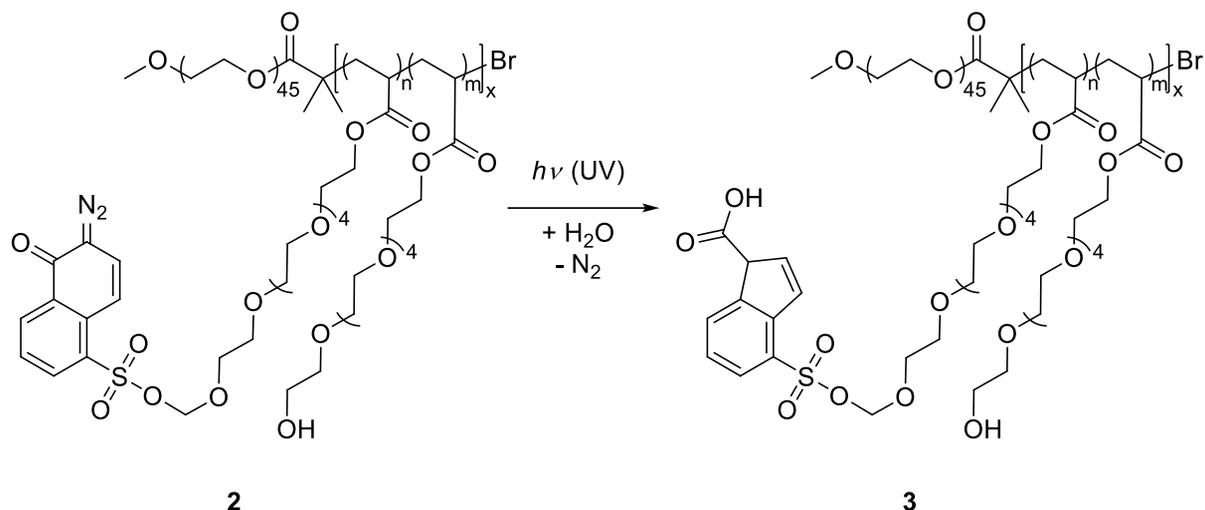


Schema 1: Reversible *cis*-/*trans*-Isomerisierung des lichtresponsiven Block-*co*-Polymers von ZHAO *et al.*¹⁶

Bei Bestrahlung mit UV-Licht isomerisiert das Azobenzol in *trans*-**1** (blau eingefärbt in Schema 1) zur *cis*-Konfiguration, bei Bestrahlung von *cis*-**1** mit sichtbarem Licht isomerisiert dieses zurück zur *trans*-Konfiguration.¹⁶ Bei Polymer **1** wurde die *cis*-/*trans*-Isomerisierung genutzt, um eine reversible Bildung von Mizellen zu steuern.¹⁶ *Cis*-**1** bildet aufgrund des höheren Dipolmoments der Azobenzole im Vergleich zur *trans*-Form Mizellen aus. Diese zerfallen bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht.¹⁶ Ein Beispiel für irreversible Lichtresponsivität stellt **2** dar (Schema 2).

¹⁵ O. Bertrand, J.-F. Gohy, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 52-73.

¹⁶ X. Tong, G. Wang, A. Soldera, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20281-20287.



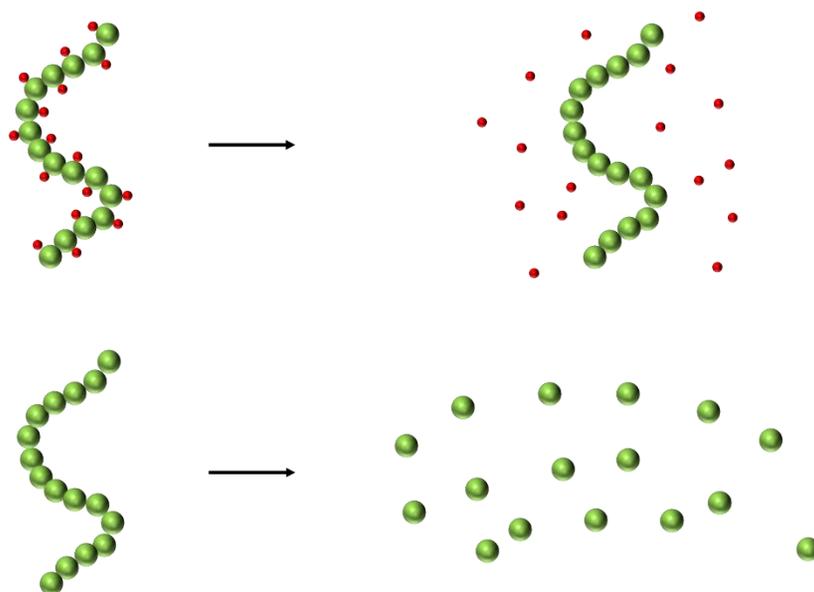
Schema 2: Irreversible WOLFF-Umlagerung des funktionalisierten Copolymers von Ji.¹⁷

In der Seitenkette des Polyacrylsäure-Polyethylenglykol-Copolymers (engl.: „*polyacrylic acid*“ PAA bzw. „*polyethylene glycol*“ PEG) wird durch UV-Licht eine WOLFF-Umlagerung zu **3** ausgelöst.¹⁷ Polymer **2** bildet in wässriger Lösung Mizellen, dies gilt für **3** nicht mehr. Der lichtinduzierte Zerfall wurde verwendet, um durch einen Lichtstimulus die Freisetzung von in den Mizellen verkapselten Wirkstoffen zu steuern.¹⁷

2.1.2 Lichtabbaubare Polymere – Seitenketten-Abbau

Lichtabbaubare Polymere unterteilen sich, wie in Kapitel 2.1.1 angesprochen, in haupt- und seitenkettenabbaubare Polymere. Der wesentliche Unterschied ist hierbei, dass beim Seitenkettenabbau noch ein Polymerrückgrat vorhanden ist (Schema 3 oben), dieses jedoch andere Eigenschaften als der Vorgänger aufweist. Dies kann an einem geringeren Molekulargewicht, neuen funktionellen Gruppen am Polymer oder an beiden kombinierten Effekten liegen. Beim Hauptkettenabbau hingegen wird das komplette Polymer in kurze, monomere Einheiten gespalten (Schema 3 unten). Die entstehenden Monomere müssen dabei nicht den in der Polymerisation verwendeten Monomeren entsprechen, sie können, je nach Reaktion, auch eine andere Struktur besitzen.

¹⁷ C.-J. Chen, G.-Y. Liu, Y.-T. Shi, C.-S. Zhu, S.-P. Pang, X.-S. Liu, J. Ji, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1077-1081.



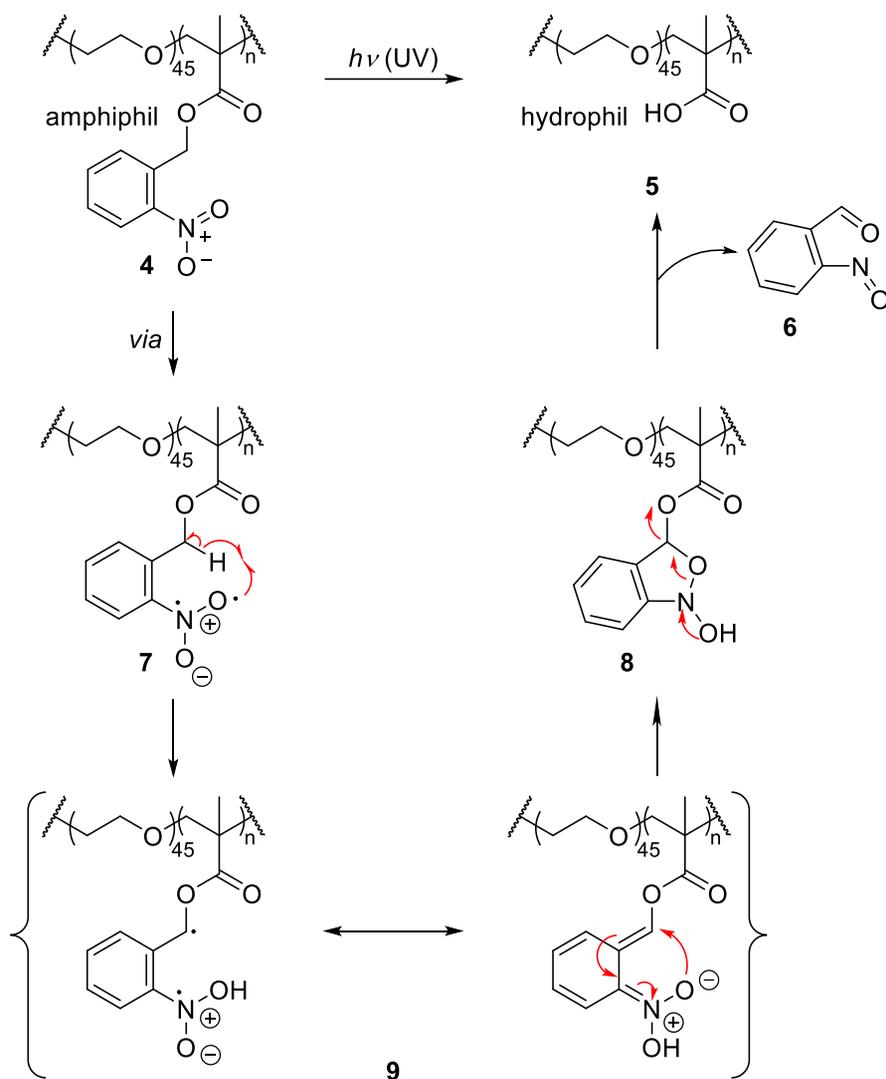
Schema 3: Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen Seitenkettenabbau (oben) und Hauptkettenabbau (unten) bei Polymeren. Im oberen Fall ist noch ein Polymer vorhanden, im unteren Fall sind nur noch monomere Einheiten übrig.

Der Vollständigkeit halber sollen im Folgenden kurz einige funktionelle Gruppen für den Seitenkettenabbau in Polymeren sowie deren photolytische Abbaumechanismen anhand von Beispielen gezeigt werden.

ZHAO *et al.* verwendeten Block-*co*-Polymer **4** aus Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(2-nitrobenzylmethacrylat), für eine gesteuerte Freisetzung von Nilrot als Modellverbindung für pharmazeutische Wirkstoffe. Hierbei nutzten sie die Amphiphilie von **4** um Mizellen mit eingelagertem Nilrot herzustellen, welche bei Bestrahlung UV-Licht zerfallen.¹⁸ Mechanistisch gesehen wird nach THEATO *et al.*¹⁹ zuerst die N-O- π -Bindung durch Bestrahlung mit UV-Licht gespalten (**4** \rightarrow **7**), es folgt eine benzyliche H-Abstraktion (**7** \rightarrow **9**) und eine Umlagerung unter Ringschluss (**9** \rightarrow **8**). Eine Umlagerung von **8** führt unter Abspaltung von *ortho*-Nitrosobenzaldehyd **6** zum hydrophilen Polymer **5**.

¹⁸ J. Jiang, X. Tong, D. Morris, Y. Zhao, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4633-4640.

¹⁹ H. Zhao, E. S. Sterner, E. B. Coughlin, P. Theato, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1723-1736.

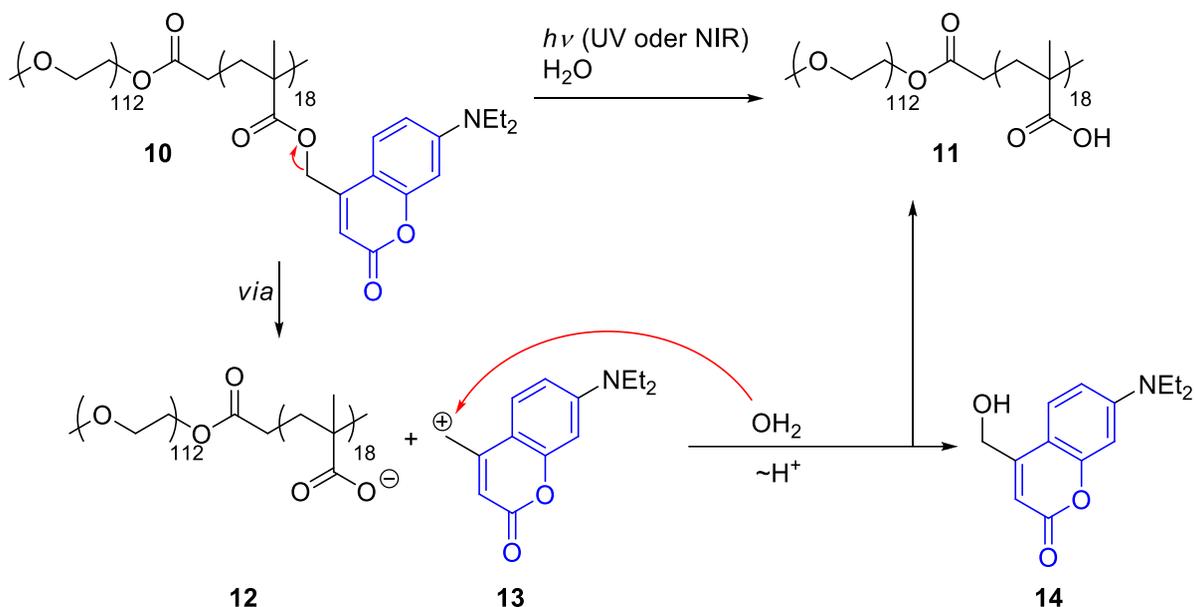


Schema 4: Photolytischer Abbau des *o*-Nitrobenzylester-funktionalisierten Block-*co*-Polymers **4** mittels UV-Strahlung.¹⁸

Neben *ortho*-Nitrobenzylestern finden Cumarin-funktionalisierte Polymere eine große Verbreitung. ZHAO *et al.* haben mit Polymer **10** ein Block-*co*-Polymer aus PEO und Cumarin-funktionalisiertem Polymethacrylsäure (PMMA, engl. „*Poly(methyl methacrylate)*“) publiziert (Schema 5, Cumarin ist für eine bessere Übersicht blau gefärbt).²⁰ Polymer **10** kann sowohl durch UV-Licht (1-Photonen-Absorption) als auch durch Strahlung im nahen Infrarotbereich (NIR, 794 nm, 2-Photonen-Absorption) zur Photolyse gebracht werden. Das Ausgangsmaterial **10** bildet durch seine Amphiphilie Mizellen aus, ähnlich Polymer **4**. Nach der Photolyse ist das Polymer hydrophil und die

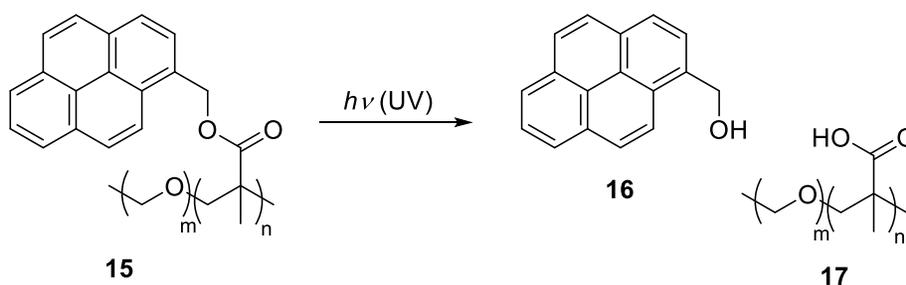
²⁰ J. Babin, M. Pelletier, M. Lepage, J.-F. Allard, D. Morris, Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3329-3332.

Mizellen zerfallen. Durch Freisetzung von in den Mizellen eingelagertem Nitrot als Modellverbindung wurde eine Anwendung als *drug delivery* System gezeigt.²⁰



Schema 5: UV oder NIR-vermittelter Abbau des Block-*co*-Polymers **10** zum PEO-PMMA Block-*co*-Polymer **11**.²⁰ Die Cumarineinheit ist für eine bessere Übersicht blau gefärbt.

Neben *ortho*-Nitrobenzylestern und Cumarinen finden auch Pyrene Anwendung in der photochemischen Veränderung physikalischer Eigenschaften von Polymeren (Schema 6).²¹



Schema 6: Photolytischer Abbau des Pyren-funktionalisierten Block-*co*-Polymers **15** mittels UV-Strahlung.

Das Block-*co*-Polymer **15** spaltet die Pyreneinheit ab, wenn es UV-Licht ausgesetzt wird. Ähnlich wie bei den bisher gezeigten Polymeren erhöht dies die Hydrophilie des dann freigesetzten Polymethylmethacrylat-Teils (PMAA) von **17** und die Mizellen aus dem vormals amphiphilen Polymer zerfallen.²¹

²¹ J. Jiang, X. Tong, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8290-8291.

2.1.3 Lichtabbaubare Polymere – Hauptketten-Abbau

Bei Hauptketten-lichtabbaubaren Polymeren wird bei Lichteinstrahlung das Polymerrückgrat gespalten. Hauptketten-lichtabbaubare Polymere lassen sich weiter unterteilen. Zhao hat hierzu vier Gruppen vorgeschlagen, je nachdem ob es sich um Homo- oder Co-Polymere handelt und ob die lichtspaltbare Gruppe im Zentrum oder in den Wiederholungseinheiten platziert ist.^{8,22} Die von Zhao definierten Gruppen sind eine ausreichende Einteilung für Polymere, falls Licht als einziger Stimulus benötigt wird. Kommen komplexere Mechanismen hinzu, bietet sich die Einteilung in vier anders definierte Kategorien an (Abbildung 2).

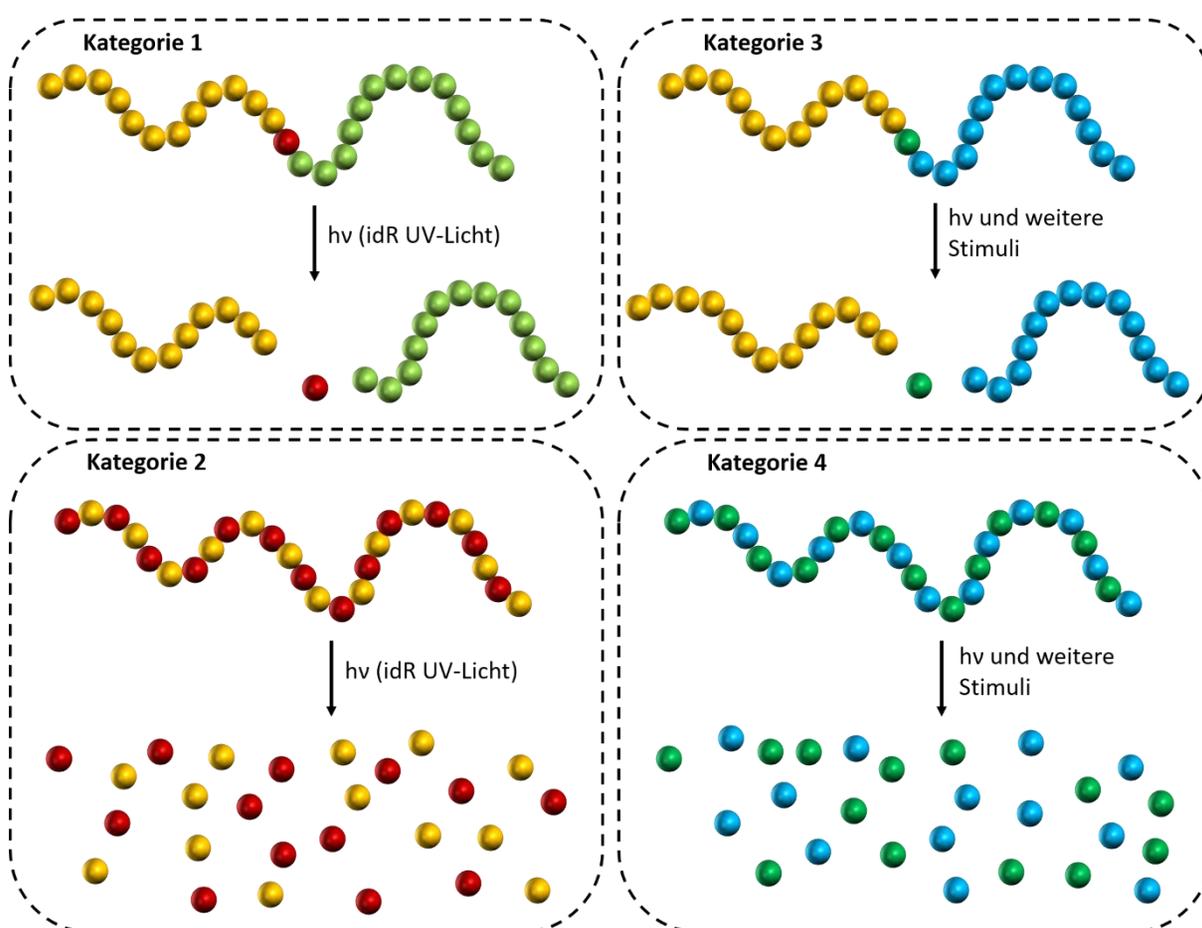


Abbildung 2: Schematische Unterteilung von Hauptketten-lichtabbaubaren Polymeren in vier Gruppen. In Kategorie 1 und 2 ist die photolytisch spaltbare Gruppe rot dargestellt, in Kategorie 3 und 4 ist die spaltbare Gruppe, die neben Licht weitere Stimuli benötigt, dunkelgrün dargestellt.

²² Die konkrete Einteilung nach ZHAO ist: 1. Homopolymer mit lichtspaltbarer Gruppe im Zentrum; 2. Block-*co*-Polymer mit lichtspaltbarer Gruppe im Zentrum; 3. *Co*-Polymer mit lichtspaltbaren Gruppen in einem Monomer; 4. Polymere mit lichtspaltbaren Gruppen in jeder Wiederholungseinheit.

Hierbei umfasst Kategorie 1 Homo- und Block-*co*-Polymere mit einer photolytisch spaltbaren Gruppe im Zentrum. Kategorie 2 summiert Homo- und Copolymere mit einer photolytisch spaltbaren Gruppe in jeder Wiederholungseinheit. Die Kategorien 3 und 4 klassifizieren lichtabbaubare Polymere, deren funktionelle Gruppen weitere Stimuli zur Spaltung benötigen. Werden für die Spaltung getrennt regelbare Stimuli benötigt, ermöglicht dies eine bessere Steuerung des Abbaus. Insbesondere ermöglicht dies eine größere Vielfalt an Wellenlängen. Vor allem die Verwendung von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich ist eine bedeutsame Veränderung zu den Polymeren der Kategorie 1 und 2. Analog zu den Kategorien 1 und 2 unterteilen sich die Kategorien 3 und 4 hierbei in Polymere, bei denen die spaltbare Gruppe im Zentrum eines Homo- oder Block-*co*-Polymers platziert ist (Kategorie 3) und Polymere, bei denen die spaltbare Gruppe in jeder Wiederholungseinheit eines Homo- oder Copolymers platziert ist (Kategorie 4).

Die Kategorien 1 und 2 summieren die vier Gruppen von ZHAO⁸. Bei beiden wird Licht als einziger Stimulus verwendet, in der Regel UV-Licht. Die Arbeit mit den Polymeren wäre stark erschwert, wenn sichtbares Licht für den Polymerabbau verwendet werden würde. Der Ausschluss von UV-Licht hingegen lässt sich zumindest im Labor bewerkstelligen. Für spätere Anwendungen ist dies jedoch stark limitierend, da ein Einsatz, bei welchem Tageslicht auf das Material fällt, nicht möglich ist. Eine *in vivo* Anwendung ist ebenfalls problematisch, da UV-Licht Zellschäden verursacht.²³ Die Kategorien 3 und 4 bieten hier mit ihren komplexeren Abbaumechanismen Lösungen an, da sie sich auch mit sichtbarem Licht umsetzen lassen. Im Folgenden sollen die Kategorien der Vollständigkeit halber kurz anhand von Literaturbeispielen verdeutlicht werden. Wie bei Polymeren, deren Seitenketten photolytisch abgespalten werden können (Kapitel 2.1.2), sind in Kategorie 1 hauptkettenabbaubarer Polymere *ortho*-Nitrobenzylester weit verbreitet (Abbildung 3).

²³ R. Masuma, S. Kashima, M. Kurasaki, T. Okuno, *J. Photochem. Photobiol. B* **2013**, *125*, 202-208.

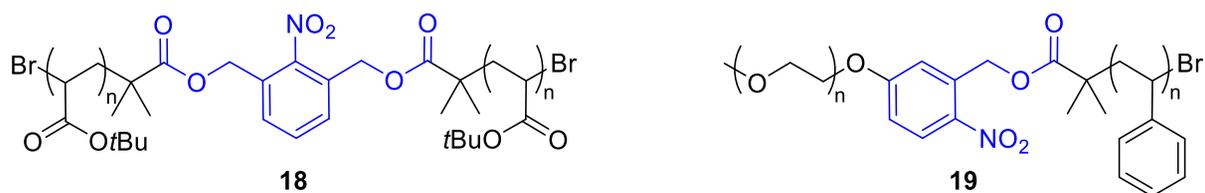


Abbildung 3: Literaturbeispiele für Kategorie 1, lichtabbaubare Homo- (**18**)²⁴ und Block-*co*-Polymere (**19**)²⁵, die lichtspaltbaren *ortho*-Nitrobenzylester-Funktionalitäten sind für eine bessere Übersicht blau markiert.

Wie auch die im vorherigen Kapitel gezeigten Polymere lassen sich **18** und **19** durch Bestrahlung mit UV-Licht spalten.^{24,25} Ebenfalls mit UV-Licht lässt sich der *ortho*-Nitrobenzylester in Polymer **20** spalten (Abbildung 4).²⁵

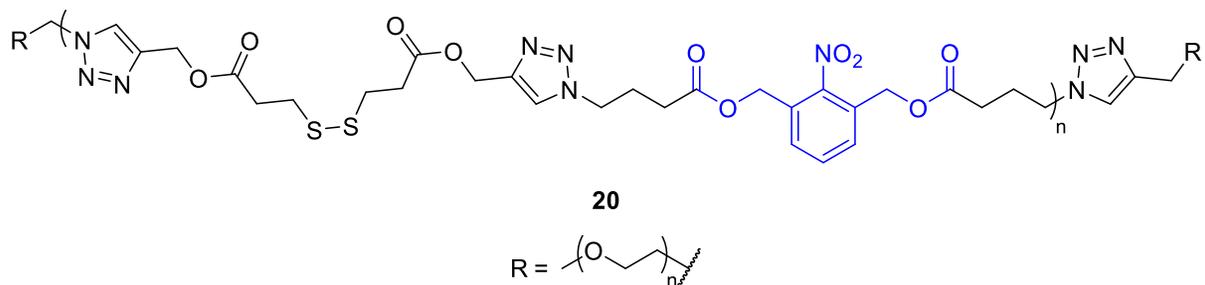


Abbildung 4: Polymer **20** als Literaturbeispiel für Kategorie 2, ein lichtabbaubares Copolymer mit lichtspaltbarem *ortho*-Nitrobenzylester (blau markiert) in jeder Wiederholungseinheit.²⁵

Der große Unterschied zwischen den Kategorien 1 und 2 wird hierbei deutlich sichtbar. Bei Kategorie 1 wird ein Polymer durch Photolyse in zwei kürzere Polymere gespalten, bei Kategorie 2 sind nach der Photolyse keine Polymere mehr vorhanden.

Das einzige Literaturbeispiel für Kategorie 3 ist in Abbildung 5 gezeigt. Die abbaubare Einheit in Block-*co*-Polymer **21** ist ein 9,10-Dialkoxyanthracen (DA, grün eingerahmt). DAs werden durch die Kombination eines Photosensitizers (z.B. Eosin Y, $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$ ²⁶), Sauerstoff und Licht (abgestimmt auf den Photosensitizer, für Eosin Y grünes Licht) abgebaut.

²⁴ J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3589-3598.

²⁵ D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Langmuir* **2012**, *28*, 2327-2331.

²⁶ C.-Z. Sun, T.-P. Sheng, F.-R. Dai, Z.-N. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1144-1148.

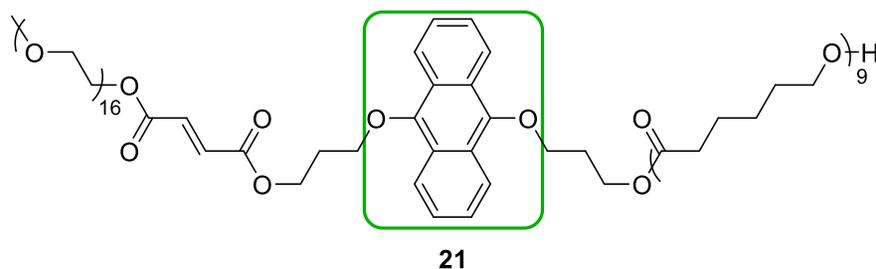


Abbildung 5: Literaturbeispiel für lichtabbaubare Polymere der Kategorie 3, das Block-co-Polymer **21**. Das spaltbare 9,10-Dialkoxyanthracen ist grün umrahmt.

Fehlt einer dieser drei Faktoren, wird Polymer **21** nicht abgebaut.²⁷ Der Abbaumechanismus selbst wird aufgrund seiner Komplexität in einem eigenen Kapitel besprochen (Kapitel 2.2.1, Seite 14).

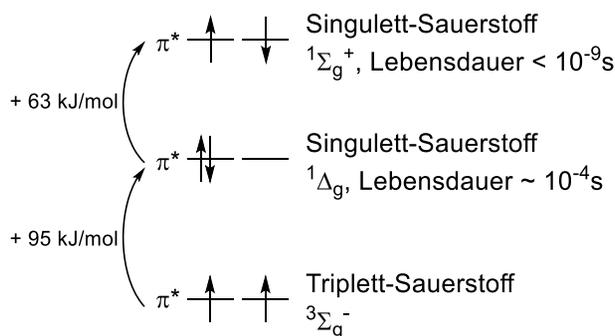
Der große Vorteil gegenüber Polymeren der Kategorien 1 und 2 liegt in den drei Faktoren, die gemeinsam nötig sind. Mit den Polymeren der Kategorie 3 und 4 lassen sich daher lichtstabile Polymere realisieren, die bei Bedarf lichtabbaubar sind. Dies ermöglicht, die Vorteile ‚einfacher‘ lichtabbaubarer Polymere (überall verfügbare und günstige bis kostenlose Energie zum Abbau, einfache zeitliche und räumliche Kontrolle von Licht) zu nutzen und deren Nachteile (keine oder sehr geringe Nutzbarkeit unter Alltagsbedingungen, zellschädliches UV-Licht zum Abbau) in einem hohen Umfang auszuschließen. Für Polymere der Kategorie 4 sind nach bestem Wissen keine Beispiele bekannt.

²⁷ Q. Yan, J. Hu, R. Zhou, Y. Ju, Y. Yin, J. Yuan, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1913-1915.

2.2 9,10-Dialkoxyanthracene und Singulett-Sauerstoff

2.2.1 Eigenschaften und Erzeugung von Singulett-Sauerstoff

Im atmosphärisch vorliegenden, relativ reaktionsträgen, Sauerstoff haben die Elektronen eine Triplet-Konfiguration. Diese Konfiguration kann in eine energiereichere und aggressivere Form überführt werden, den sogenannten Singulett-Sauerstoff (Schema 7).²⁸



Schema 7: Elektronenarrangements in den π^* -Molekülorbitalen von Triplet- bzw. Singulett-Sauerstoff.²⁹ Grafik leicht abgewandelt nach Ref.²⁸

Der Unterschied zwischen Singulett-Sauerstoff und Triplet-Sauerstoff liegt in der Elektronenkonfiguration im π^* -Orbital. Die Elektronen weisen bei Singulett-Sauerstoff einen entgegengesetzten Spin auf, wohingegen sie bei Triplet-Sauerstoff den gleichen Spin haben. Singulett-Sauerstoff kann in zwei energetisch unterschiedlichen Zuständen vorliegen.

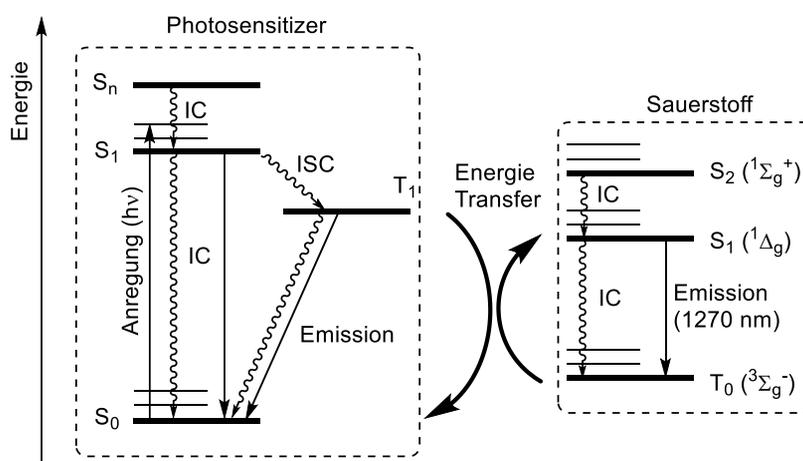
Im energiereicheren Zustand ($158 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ über Triplet-Sauerstoff) besetzen beide Elektronen jeweils ein π^* -Orbital. Im energieärmeren Zustand ($95 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ über Triplet-Sauerstoff) besetzen beide Elektronen als Paar ein π^* -Orbital, das zweite π^* -Orbital ist leer.²⁸ Der energiereichere $1\Sigma_g^+$ -Zustand hat eine sehr kurze Lebenszeit ($< 10^{-9}$ s) und wandelt sich in den langlebigeren $1\Delta_g$ -Zustand mit einer Lebensdauer von ca. 10^{-4} s um.²⁸ Die exakte Lebensdauer hängt allerdings unter anderem vom

²⁸ A. F. Holleman, W. Egon, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. ed., de Gruyter, Berlin, 2007, S. 510-511.

²⁹ Aus Ref. 28: Charakterisierung des Elektronenzustandes zweiatomiger Moleküle: Große griechische Buchstaben ($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$) – Bahndrehimpulsquantenzahl. Zahl oben links – Spinmultiplizität. Rechts oben/unten – Symmetrie der Gesamtwellenfunktion bezüglich Spiegelebene ($-$, $+$) bzw. Inversionszentrum (g , u).

verwendeten Lösungsmittel ab,³⁰ z.B. beträgt die Lebensdauer in CCl_4 $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}$ ³¹, in Methanol nur $9.0 \times 10^{-6} \text{ s}$.³² Dass bei Singulett-Sauerstoff im $^1\Delta_g$ -Zustand sowohl das HOMO als auch das LUMO π^* -Orbitale und energiegleich sind, begründet die außergewöhnliche Reaktivität dieser Spezies.³³

Erzeugen lässt sich Singulett-Sauerstoff sowohl auf chemischem als auch auf photochemischem Weg. Auf chemischem Weg gelingt dies z.B. aus Wasserstoffperoxid und Hypochlorit.³⁴ Bei einer photochemischen Erzeugung wird zunächst ein Photosensitizer (PS) durch eingestrahktes Licht in einen angeregten Singulett-Zustand überführt (Schema 8).³⁵ Dieser wandelt sich durch Spinumkehr des Elektrons in einen Triplett-Zustand. Der Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ist an sich Spin-verboten, dieses Verbot wird aber bei schwereren Elementen durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgeweicht.³⁶



Schema 8: Jablonski-Termschema für die photochemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff. S: Singulett-Zustand, T: Triplett-Zustand, IC: Innere Umwandlung (engl.: *Internal Conversion*), ISC: Interkombination (engl.: *Intersystem Crossing*). Grafik nach Ref. ³⁵

³⁰ F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 663-677.

³¹ A. P. Losev, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 127-129.

³² J. N. Chacon, J. McLearn, R. S. Sinclair, *Photochem. Photobiol.* **1988**, 47, 647-656.

³³ I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 1. ed., Wiley, Chichester, **2010**, S. 284-285.

³⁴ P. Lechtken, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, 8, 11-16.

³⁵ B. Hu, X. Cao, K. Nahan, J. Caruso, H. Tang, P. Zhang, *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2, 7073-7081.

³⁶ H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 7. Auflage. Springer, Berlin **2003**, S. 308-314.

Der Photosensitizer im Triplett-Zustand reagiert mit Sauerstoff im Grundzustand, hierbei erfolgt insgesamt keine Elektronenspinumkehr²⁸:



Gängige Photosensitizer für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff sind Methylenblau ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$, entspricht rotem Licht)³⁷, Eosin ($\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$, entspricht grünem Licht)²⁶, Fluorescein ($\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$, entspricht blauem Licht)³⁷ und Bengalrosa ($\lambda_{\text{max}} = 549 \text{ nm}$, entspricht grünelbem Licht)³⁸. Die Quantenausbeuten für die Interkombination betragen für Methylenblau 52%³⁹, für Eosin 33%³⁹, Fluorescein 3%⁴⁰ und für Bengalrosa 61%³⁹.

Für die Erzeugung in Zellen entwickelten MOKHIR *et al.* einen Nukleinsäure-basierten Photosensitizer mit Porphyrinstruktur.⁴¹ Die angesprochene außergewöhnliche Reaktivität, z.B. [2+2]⁴² und [2+4]-Cycloadditionen⁴³, macht Singulett-Sauerstoff, in Verbindung mit der bequemen Zugänglichkeit, zu einem interessanten Reagenz. Besonders relevant ist im Rahmen dieser Arbeit die Addition von Singulett-Sauerstoff an 9,10-Dialkoxyanthracene⁴⁴ (Schema 9).

³⁷ W. Zhang, L. Zhang, H. Zhao, B. Li, H. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13331-13339.

³⁸ E. M. Arbeloa, C. M. Previtali, S. G. Bertolotti, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 934-942.

³⁹ J. Mattay, A. Giesbeck, *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 6.

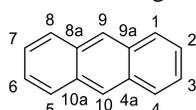
⁴⁰ X.-F. Zhang, I. Zhang, L. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2010**, *86*, 492-498.

⁴¹ D. Arian, E. Cló, K. V. Gothelf, A. Mokhir, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 288-295.

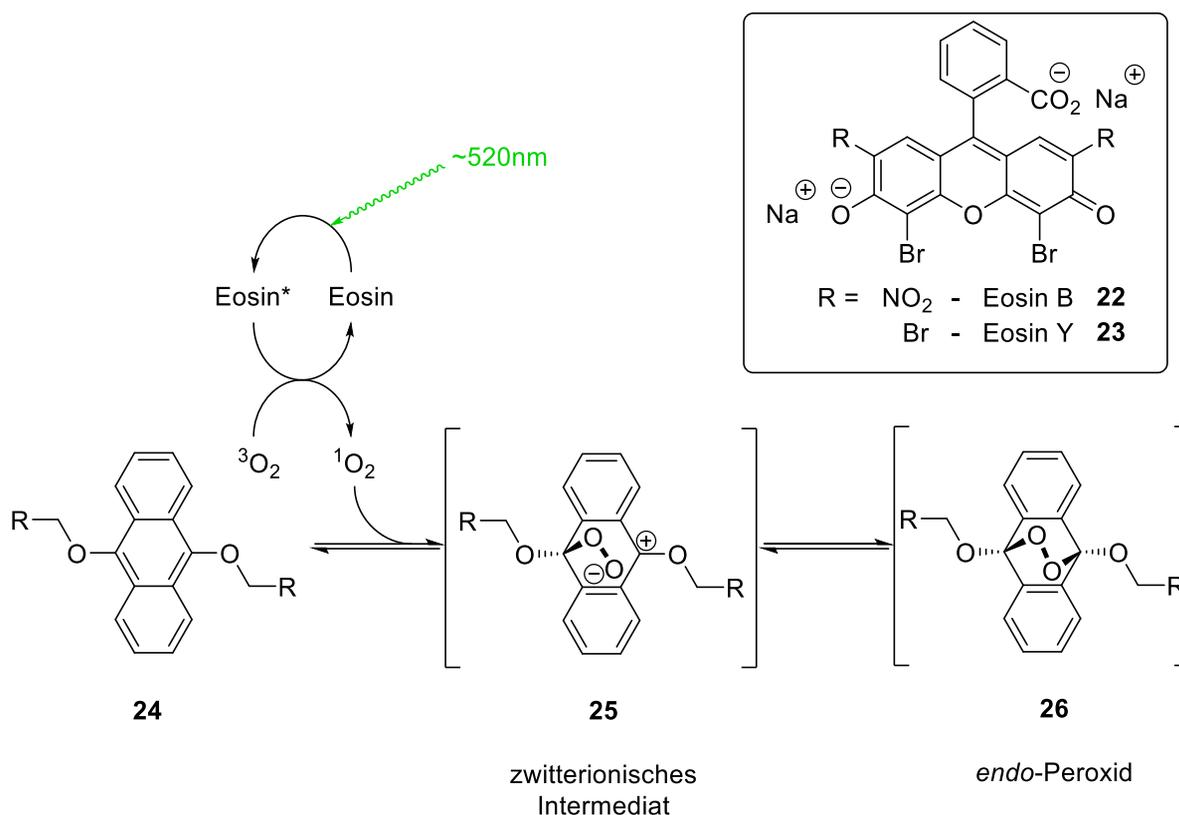
⁴² W. Adam, S. G. Bosio, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8814-8815.

⁴³ T. Montagnon, M. Tofi, G. Vassilikogiannakis, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1001-1011.

⁴⁴ Nummerierung der Kohlenstoffatome in Anthracenen gemäß IUPAC Regel P-25.3.3.1.1:



Quelle: H. A. Favre, W. H. Powell, „*Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names*” **2014**, S. 235, 470.

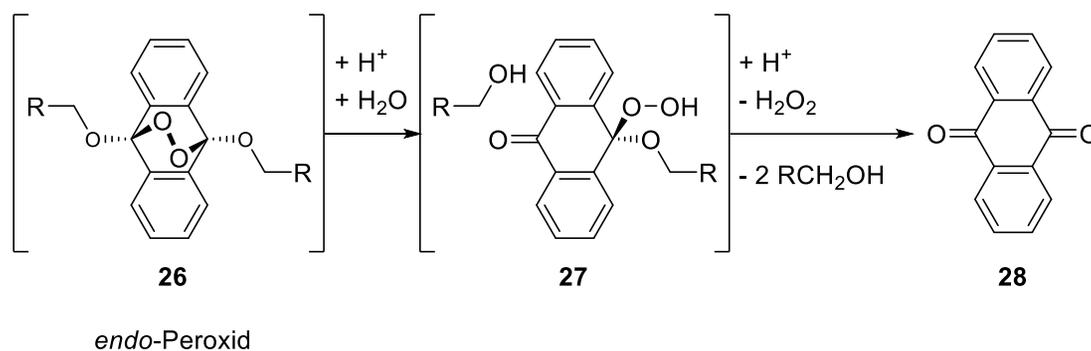


Schema 9: Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 9,10-Dialkoxyanthracen (**24**) – I: Addition zum *endo*-Peroxid (**26**). Neben den im Kasten oben rechts gezeigten Dinatriumsalzen von Eosin Y bzw. Eosin B lassen sich auch die freien Säuren als Photosensitizer verwenden.⁴⁵

Zunächst wird der Photosensitizer, hier Eosin, durch Absorption von Licht, hier grünes Licht, angeregt. Nach der Anregung des Sauerstoffs durch den Photosensitizer addiert der Singulett-Sauerstoff an das DA (**24**) und formt so das zwitterionische Intermediat **25**.⁴⁵ Dieses bildet unter Ringschluss das *endo*-Peroxid **26**.⁴⁵ Die von DAs abgeleiteten *endo*-Peroxide **26** sind, im Gegensatz zu den meisten organischen Peroxiden, nicht nur nicht explosiv, sondern sogar stabil genug, um chromatographisch aufgereinigt zu werden.⁴⁶ Die Addition zum *endo*-Peroxid ist reversibel, das 9,10-Dialkoxyanthracen kann also zurückgewonnen werden.⁴⁶ Die *endo*-Peroxide sind jedoch säurelabil, in Anwesenheit von Säure wird das *endo*-Peroxid protoniert (Schema 10).

⁴⁵ W. Fudickar, T. Linker, *Aust. J. Chem.* **2014**, 67, 320-327.

⁴⁶ M. Bauch, M. Klaper, T. Linker, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, 30, e3607.



Schema 10: Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 9,10-Dialkoxyanthracen (**24**) – II: Zerfall des *endo*-Peroxids (**26**).⁴⁵

Hiernach öffnet sich dies zum Hydroperoxid **27**. Dieses ist metastabil und zerfällt unter Abspaltung der Reste in Form von Alkoholen zu 9,10-Anthrachinon (**28**).⁴⁶

Insgesamt sind also drei Faktoren für den Polymerabbau notwendig: ein Photosensitizer, Licht als Energieträger und Sauerstoff. Sind nur zwei der drei Faktoren gegeben, werden 9,10-Dialkoxyanthracene nicht gespalten.

2.2.2 Anwendung der $^1\text{O}_2$ -Reaktivität von DA

Neben dem in Abbildung 5 (Seite 13) gezeigten Einbau als verbrückende Einheit in einem Block-*co*-Polymer hat die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 9,10-Dialkoxyanthracenen bisher noch wenig Verwendung gefunden. Von GOTHELF *et al.* wurden 9,10-Dialkoxyanthracene als Sensoren für die orts aufgelöste Detektion von Singulett-Sauerstoff verwendet (Abbildung 6).⁴⁷ **29** wurde auf einer DNA-Origami-Oberfläche immobilisiert, biotinyliert und danach über Bindung zu Streptavidin mittels AFM (engl.: „*atomic force microscopy*“) nachgewiesen.⁴⁷ Ist $^1\text{O}_2$ vorhanden, so spaltet dies das DA. Streptavidin ist somit nicht mehr auf der Oberfläche gebunden, was im AFM den Nachweis von $^1\text{O}_2$ ermöglicht.

⁴⁷ S. Helmig, A. Rotaru, D. Arian, L. Kovbasyuk, J. Arnbjerg, P. R. Ogilby, J. Kjems, A. Mokhir, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, *ACS Nano* **2010**, 4, 7475-7480.

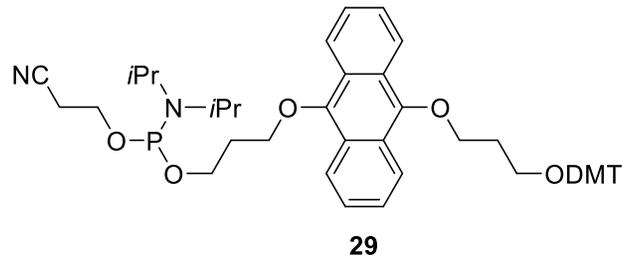
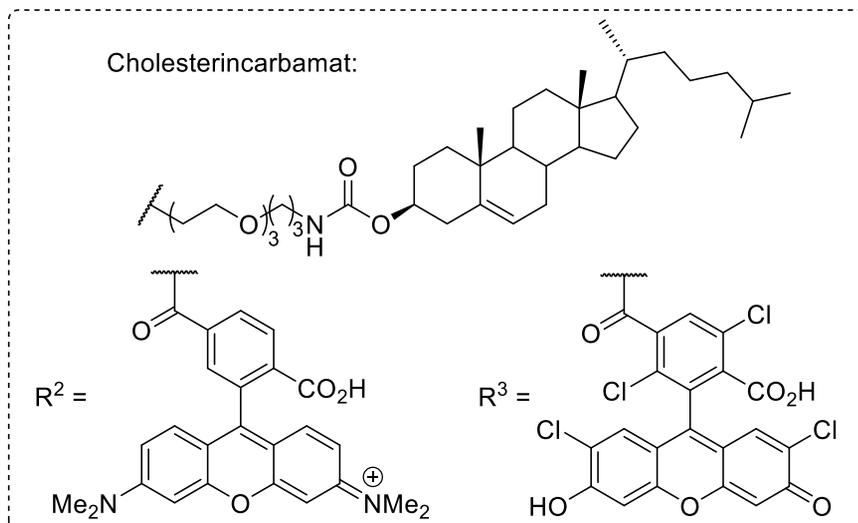
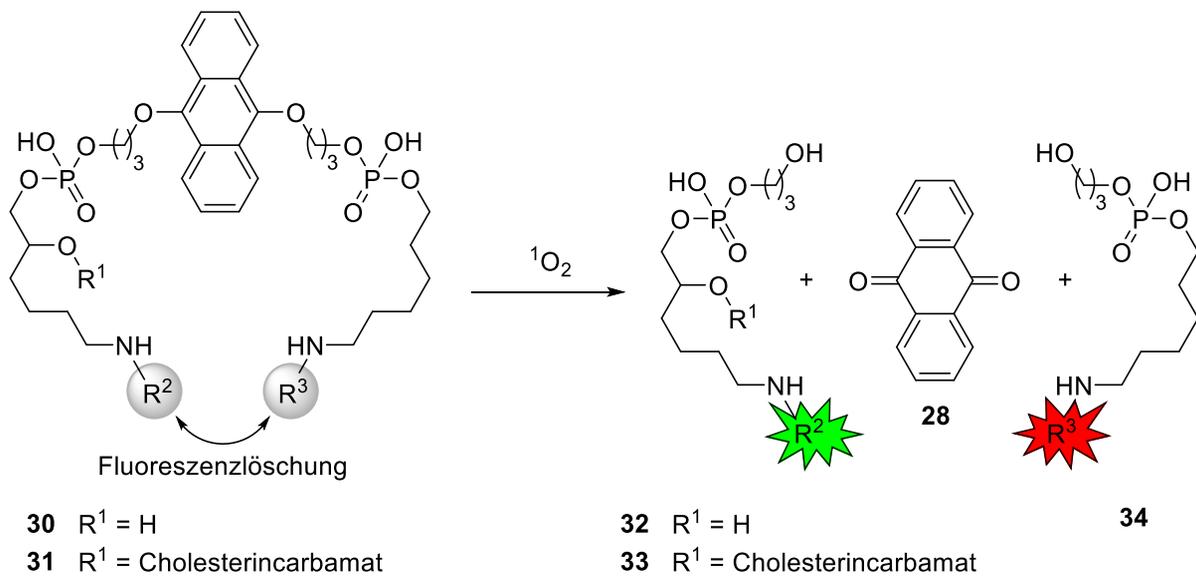


Abbildung 6: Von GOTHELF *et al.* verwendeter Singulett-Sauerstoff Sensor. DMT: Dimethoxytrityl⁴⁷

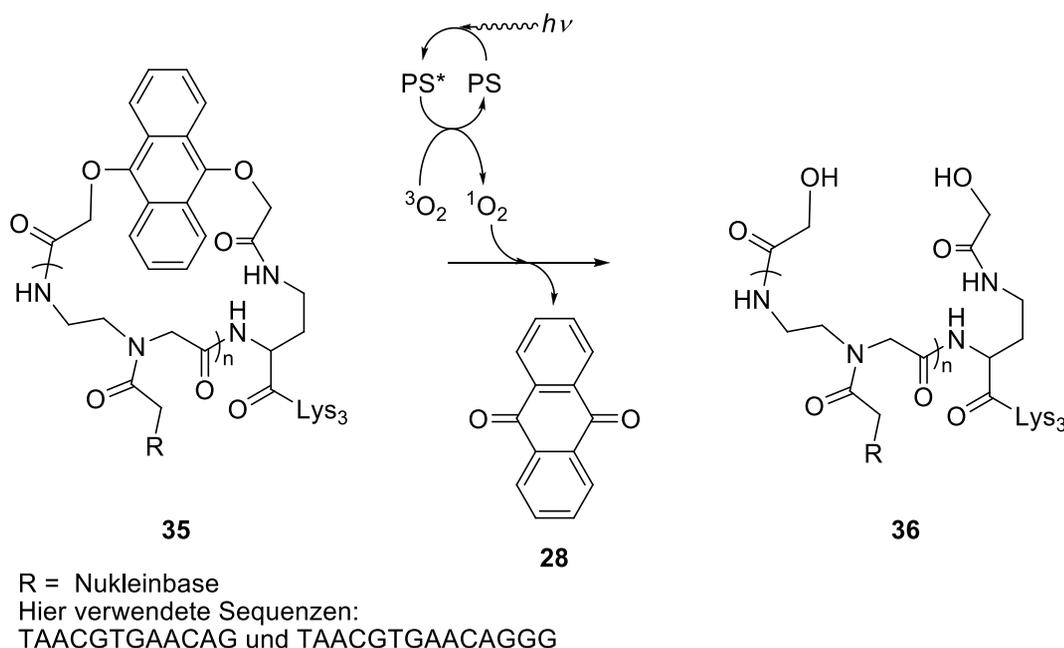
Um Singulett-Sauerstoff optisch auf eine einfache Art nachzuweisen, entwickelten MOKHIR *et al.* ein an zwei Fluoreszenzfarbstoffe gebundenes 9,10-Dialkoxyanthracen (Schema 11).⁴⁸



Schema 11: Von MOKHIR *et al.* entwickelte Fluoreszenzproben für Singulett-Sauerstoff **30** und **32**. In beiden wird die Fluoreszenz durch das 9,10-Dialkoxyanthracen gelöscht, nach Spaltung durch Singulett-Sauerstoff fluoreszieren die von Rhodamin (**32** bzw. **33**, grüner Stern) bzw. Fluorescein (**34**, roter Stern) abgeleiteten Farbstoffe.⁴⁸

Zunächst verwendeten sie **30**, in dem das 9,10-Dialkoxyanthracen über Phosphorester mit zwei Fluoreszenzfarbstoffen (R^2 abgeleitet von N,N,N',N'-Tetramethylrhodamin; R^3 abgeleitet von 4,7,4',7'-Tetrachlorofluorescein) verbunden ist. Das 9,10-Dialkoxyanthracen führt in **30** zur Fluoreszenzlöschung. Wird **30** mit Singulett-Sauerstoff gespalten, fluoreszieren die beiden Farbstoffe und können durch die Emission bei 585 nm (**32**) bzw. 530 nm (**34**) nachgewiesen werden. Da **30** eine unzureichende Membranpermeabilität aufwies, verwendeten sie analog **31**, in welchem eine Seitenkette mit Cholesterin integriert wurde. Dieses ermöglichte den Nachweis von Singulett-Sauerstoff auch in HL-60 Zellen (HL: engl.: *Human Leukemia*, Zelllinie einer Patientin mit akuter promyeloischer Leukämie).⁴⁸

Neben der Verwendung als Sensor für Singulett-Sauerstoff zeigten KÖNIG und MOKHIR eine weitere Verwendung für die Reaktion von 9,10-Dialkoxyanthracenen mit Singulett-Sauerstoff. Sie steuerten mittels 9,10-Dialkoxyanthracenen die Bindung von Peptid-Nukleinsäuresträngen und microRNA (Schema 12).⁴⁹



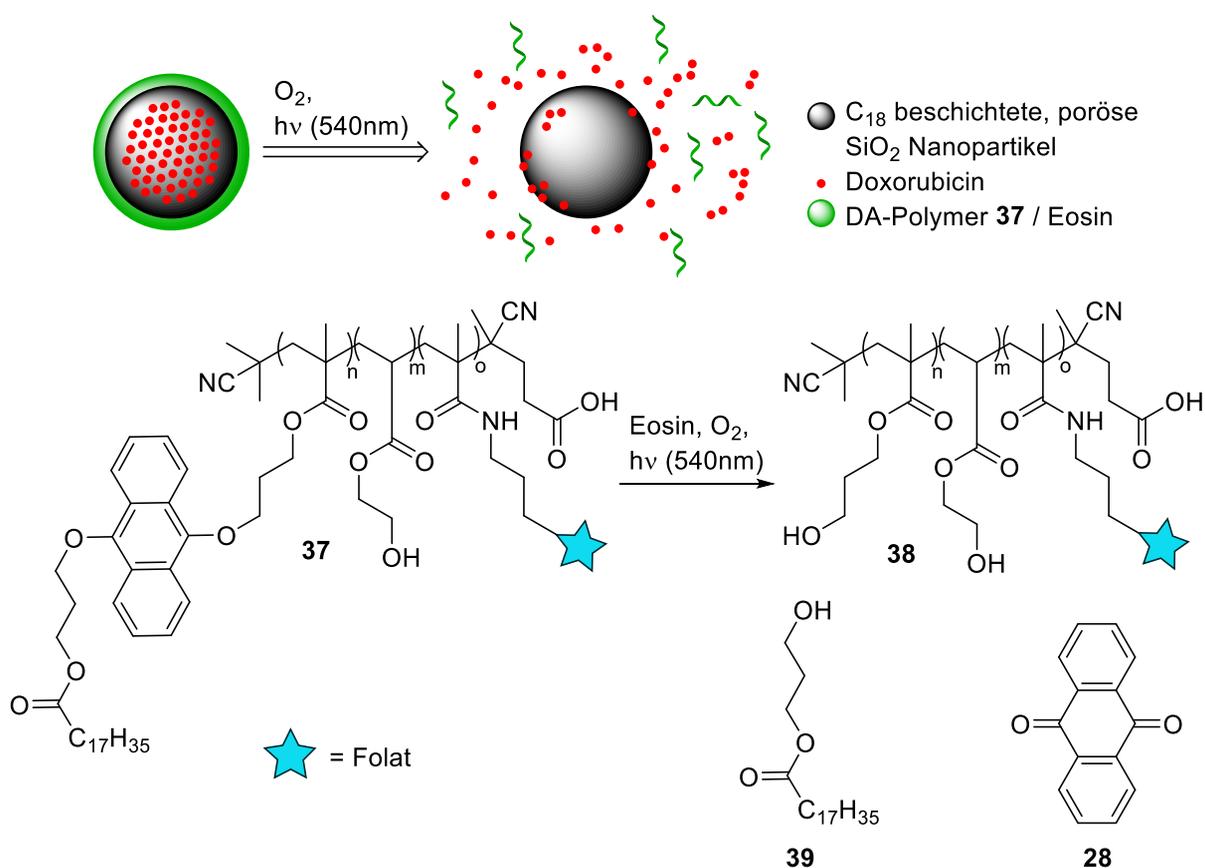
Schema 12: Der cyclisierte Peptid-Nukleinsäurestrang **35** und die Singulett-Sauerstoff vermittelte Freisetzung des linearen Peptid-Nukleinsäurestrangs **36**, welcher zur Bindung an komplementäre microRNA befähigt ist.⁴⁹ A: Adenin, G: Guanin, C: Cytosin, T: Thymin.

⁴⁸ D. Arian, L. Kovbasyuk, A. Mokhir, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3972-3980.

⁴⁹ S. G. König, A. Mokhir, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 6544-6548.

Hierfür cyclisierten sie einen Peptid-Nukleinsäurestrang (**35**) mittels eines 9,10-Dialkoxyanthracens. Dieser Strang bindet nun nicht mehr an microRNA. Mittels Pyropheophorbid-A als Photosensitizer und rotem Licht (635 nm) wurde das DA gespalten und der lineare Peptid-Nukleinsäurestrang **36** freigesetzt, welcher dann wieder an eine komplementäre microRNA-Sequenz band.⁴⁹

Neben dem in Abbildung 5 (Seite 13) gezeigten Polymer wurden nur zwei weitere Beispiele von 9,10-Dialkoxyanthracenen in der Polymerchemie gefunden. Beide wurden von LU *et al.* veröffentlicht. Sie verwendeten das Block-*co*-Polymer **37**, welches DAs in der Seitenkette trägt, um eine kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen zu erreichen (Schema 13).⁵⁰

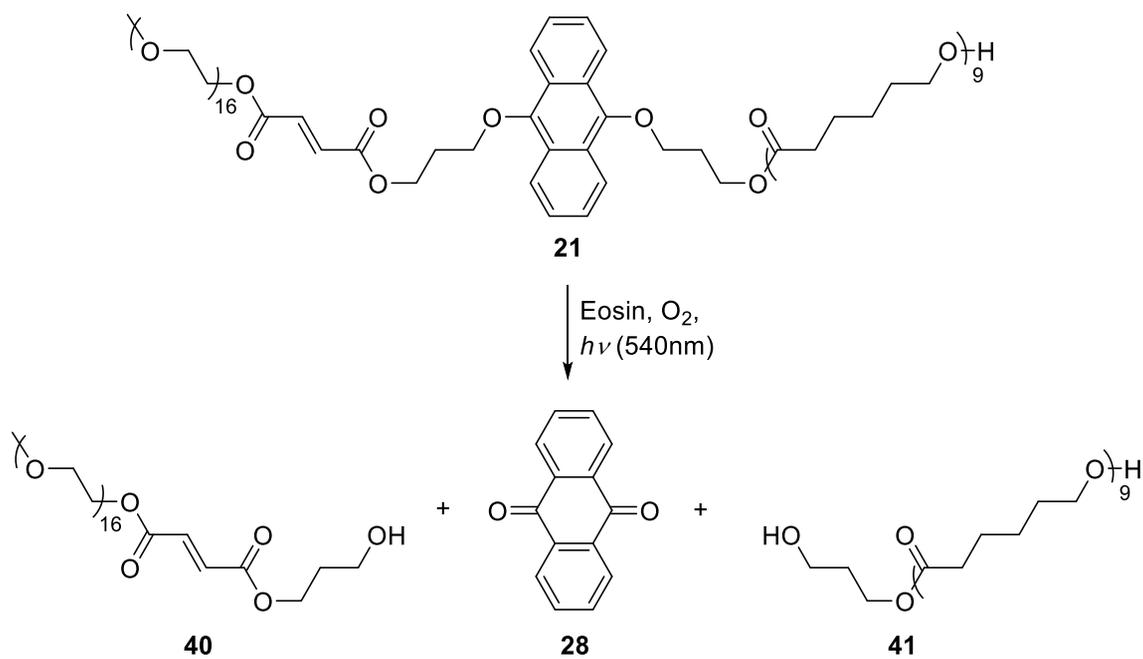


Schema 13: ¹O₂ kontrollierte Freisetzung von Doxorubicin als Modellwirkstoff über einen Abbau des Block-*co*-Polymers **37**. Folat wurde in das Polymer eingebaut, um eine Aufnahme in A459 Krebszellen mit Folatrezeptor zu erreichen.⁵⁰

Um die Freisetzung von Doxorubicin als Modellwirkstoff zu kontrollieren, wurden poröse SiO₂-Nanopartikel zunächst mit einer hydrophoben C₁₈-Beschichtung versehen.

⁵⁰ S. Yang, N. Li, D. Chen, X. Qi, Y. Xu, Y. Xu, Q. Xu, H. Li, J. Lu, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 4628-4636.

In die Partikel wurde dann Doxorubicin eingelagert und die Partikel mit einer Mischung aus dem Block-*co*-Polymer **37** und Eosin ummantelt. Bei der Ummantelung kommt es durch π - π -Stacking zur Übereinanderlagerung von Eosin mit den DA-Einheiten. Bei Bestrahlung mit grünem Licht in Gegenwart von Sauerstoff werden die DA-Einheiten gespalten, ein π - π -Stacking zwischen den Polymerketten ist damit nicht mehr möglich. Dies führt dazu, dass sich die Polymerhülle der SiO₂-Nanopartikel auflöst und Doxorubicin aus diesen heraus diffundieren kann.⁵⁰ In einer späteren Veröffentlichung zeigten LU *et al.*, dass sich der Abbau auch mit Licht im nahen Infrarotbereich (NIR) umsetzen lässt. Hierfür verwendeten sie statt der ursprünglichen SiO₂-Nanopartikel sogenannte *Upconversion*-Nanopartikel, welche Wellenlängen im NIR-Bereich absorbieren und höherenergetische Photonen emittieren. Dies ermöglichte einen Abbau bei einer Wellenlänge von 980 nm.⁵¹ Das einzige gefundene Literaturbeispiel für einen Einbau von 9,10-Dialkoxyanthracenen in das Polymerrückgrat ist das in Abbildung 5 (Seite 13) gezeigte Block-*co*-Polymer **21** von YUAN *et al* (Schema 14).²⁷



Schema 14: Abbau des Block-*co*-Polymers **21**.

Das 9,10-Dialkoxyanthracen wurde hier zum Verbrücken eines Polyethylenglycols und eines Polycaprolactons verwendet. Daher bleiben nach der Spaltung mit grünem Licht, Eosin und Sauerstoff zwei Polymere erhalten. Polymer **21** bildet mit seinem hydrophileren Polyethylenglycol-Teil und seinem hydrophoberen Polycaprolacton-Teil

⁵¹ S. Yang, N. Li, Z. Liu, W. Sha, D. Chen, Q. Xu, J. Lu, *Nanoscale* **2014**, 6, 14903-14910.

in Wasser Mizellen aus. Der lichtinduzierte Zerfall des Polymers wurde von YUAN *et al.* genutzt, um in die Mizellen eingelagerte Wirkstoffe kontrolliert freizusetzen.²⁷

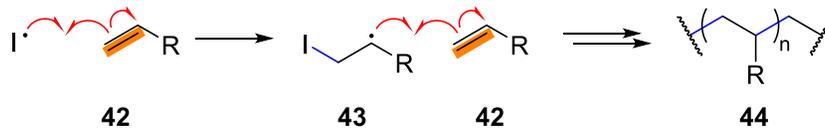
2.3 Polymerdesign

Die in Kapitel 2.2.2 (Seite 18) gezeigten Verwendungen von 9,10-Dialkoxyanthracenen in der Polymerchemie lassen sich danach unterteilen, ob genau ein 9,10-Dialkoxyanthracen (Schema 12, Seite 20 und Schema 14, Seite 22, entspricht Kategorie 3 aus Abbildung 2, Seite 10) oder mehrere 9,10-Dialkoxyanthracene (Schema 13, Seite 21 und das analoge Polymer aus Ref. 51) in ein Molekül eingebaut wurden. Bei den Beispielen mit mehreren 9,10-Dialkoxyanthracenen wurden diese in die Seitenkette eingebaut, um eine Veränderung der Polymereigenschaften zu erreichen. Beim Einbau von nur einem 9,10-Dialkoxyanthracen wurde dieses jeweils entlang der Hauptkette eingebaut, um entweder die Cyclisierung eines Polymers aufzuheben (Schema 12, Seite 20) oder die verbrückende Einheit eines Block-*co*-Polymers zu spalten und somit die Mizellen aufzulösen (Schema 14, Seite 22). Allen Literaturbeispielen ist gemein, dass nach der Abbaureaktion noch Polymere vorhanden sind. Es wurde nach intensiver Literaturrecherche keine Quelle gefunden, in der die besondere Reaktivität von 9,10-Dialkoxyanthracenen genutzt wurde, um vollständig abbaubare Polymere herzustellen. Dies könnte in der Synthese der Polymere begründet liegen. Der größte Teil (nach Marktanteil) aller Polymere wird über Kettenwachstumspolymerisationen (Schema 15) hergestellt,^{52,53} da diese eine gute Kontrolle über die Polymerisation und hohe Molekulargewichte ermöglichen.

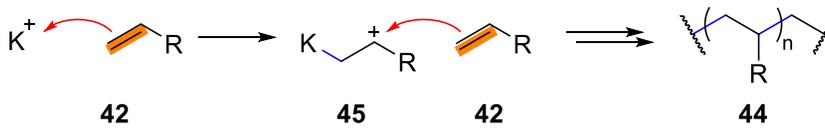
⁵² PlasticsEurope, Plastics – The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data (PlasticsEurope, 2016).

⁵³ PlasticsEurope, World Plastics Production 1950 – 2015 (PlasticsEurope, 2015).

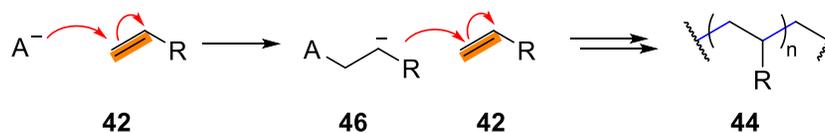
a) Radikalische Polymerisation



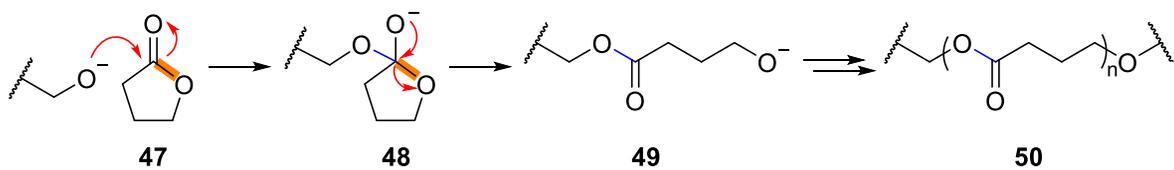
b) Kationische Polymerisation



c) Anionische Polymerisation

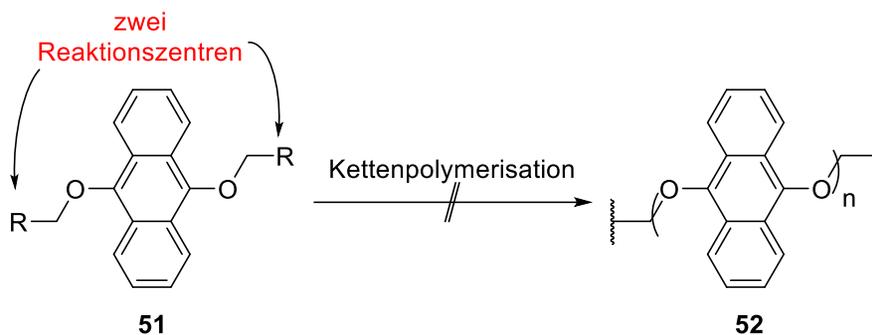


d) Ringöffnende Polymerisation



Schema 15: Übersicht über die grundlegenden Typen von Kettenwachstumsreaktionen. Sich bei der Polymerisation lösende Bindungen sind orange hinterlegt, neu gebildete Bindungen sind blau gezeichnet. I: radikalischer Initiator, K: kationischer Initiator, A: anionischer Initiator.

Bei radikalischen, kationischen und anionischen Polymerisationen löst sich genau eine π -Bindung und an den beiden, vormals durch diese π -Bindung verknüpften, Atomen bildet sich jeweils eine σ -Bindung aus (Schema 15, a – c). Bei der ringöffnenden Polymerisation löst sich in Summe eine σ -Bindung und beide vormals verbundenen Atome bilden jeweils eine neue σ -Bindung aus (Schema 15, d). Für jeden Wachstumsschritt reagiert also die Kette mit einem Monomer an genau einer funktionellen Gruppe. Diese Voraussetzung lässt sich an 9,10-Dialkoxyanthracenen nicht realisieren, da auf beiden Seiten des 9,10-Dialkoxyanthracens eine Reaktion stattfinden müsste (Schema 16).



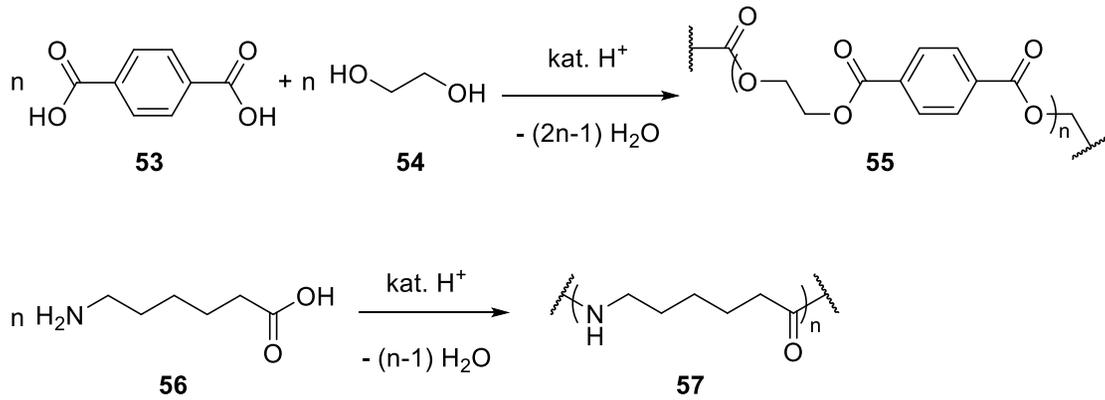
Schema 16: Wünschenswerte, aber leider nicht umsetzbare Kettenwachstumspolymerisationen von 9,10-Dialkoxyanthracenen.

2.3.1 Stufenwachstumspolymerisation

Neben den Kettenwachstumspolymerisationen sind Stufenwachstumspolymerisationen der zweite Haupttyp von Polymerisationen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Monomere jeweils mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen. Stufenwachstumspolymerisationen unterteilen sich in Polyadditionen und Polykondensationen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Reaktionstypen besteht darin, dass bei Polykondensationen ein niedermolekulares Nebenprodukt abgespalten wird, wohingegen bei Polyadditionen alle Atome der Monomere ins Polymer übernommen werden. Technisch relevante Polymere, die in Polykondensationen synthetisiert werden, sind unter anderem Polyethylenterephthalat und Perlon⁵⁴ (Schema 17).⁵⁵

⁵⁴ Perlon lässt sich ebenfalls über eine ringöffnende Polymerisation von Caprolactam gewinnen.

⁵⁵ S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014, S. 195-199.

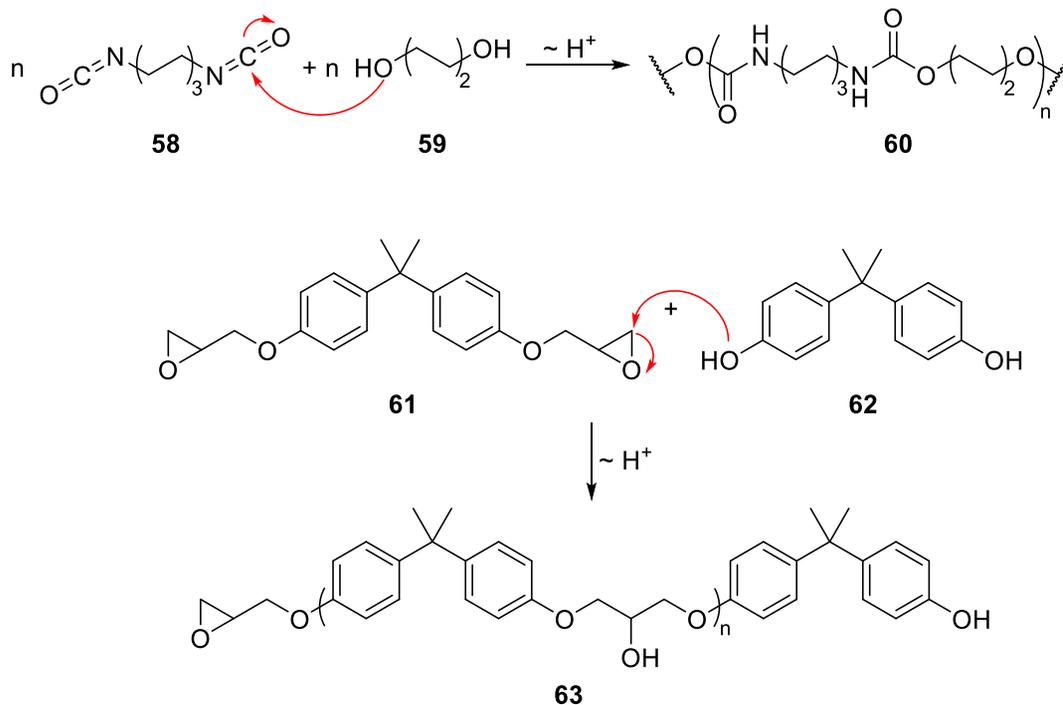


Schema 17: Darstellung von Polyethylterephthalat (55) und Perlon (57) über Polykondensationsreaktionen.

Sowohl bei der Synthese von Polyethylterephthalat (Schema 17 oben) aus Terephthalsäure (53) und Ethylenglykol (54) als auch bei der Synthese von Perlon (Schema 17 unten) aus ϵ -Aminocapronsäure (56) wird bei jedem Wachstumsschritt des Polymers ein Molekül Wasser freigesetzt.

Die technisch wichtigsten Polymerklassen aus Polyadditionen sind Polyurethane (z.B. 60) und Epoxidharze (z.B. 63, Schema 18).⁵⁶ Insbesondere Epoxidharze sind industriell wichtige Materialien, die mit Verstärkungsmitteln wie Aramidfasern in den Festigkeitsbereich legierter Stähle kommen.⁵⁶

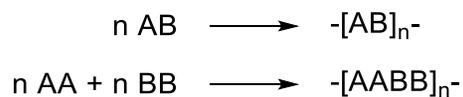
⁵⁶ S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014, S. 203, S. 214.



Schema 18: Reaktionen zur Darstellung von Polyurethanen (oben) und Epoxidharzen (unten).⁵⁶

2.3.2 Stufenwachstumspolymerisationen - Molmassen und deren Verteilung

Da für eine Stufenwachstumspolymerisation Monomere mit zwei funktionellen Gruppen notwendig sind, gibt es zwei Möglichkeiten, diese zu designen (Schema 19).



Schema 19: Allgemeine Darstellung von Stufenwachstumsreaktionen mit einem (oben) und zwei Monomeren (unten).

Wird nur ein Monomer verwendet, muss dieses zwei funktionelle Gruppen A und B tragen, an denen es mit sich selbst reagieren kann. Werden zwei verschiedene Monomere verwendet, so kann ein Monomer zweimal mit der funktionellen Gruppe A und das andere zweimal mit der funktionellen Gruppe B ausgestattet werden. Die Molmasse M für ein Polymer einer Stufenwachstumsreaktion ergibt sich aus dem Polymerisationsgrad

P (entspricht der Anzahl der Monomereinheiten im Polymer) und der Molmasse des Monomers bzw. der Monomere.⁵⁷

$$(1) \quad M = P \times M_{AB} \quad \text{bzw.} \quad (2) \quad M = P \times (M_{AA} + M_{BB})$$

Der Polymerisationsgrad P ergibt sich aus dem Umsatz U der Reaktion zu:

$$(3) \quad P = \frac{1}{1 - U}$$

bzw. bei nicht exakter Stöchiometrie zu:

$$(4) \quad P = \frac{1+r}{1+r-2Ur} \quad \text{mit} \quad r = \frac{n(\text{Unterschusskomponente})}{n(\text{Überschusskomponente})}$$

Wobei n hier der Stoffmenge der Monomere entspricht. Gleichung (4) wird nach WALLACE HUME CAROTHERS als CAROTHERS-Gleichung bezeichnet. Aus ihr folgt, dass erst bei hohen Umsätzen der Polymerisationsgrad und damit das Molekulargewicht signifikant ansteigt (Abbildung 7).

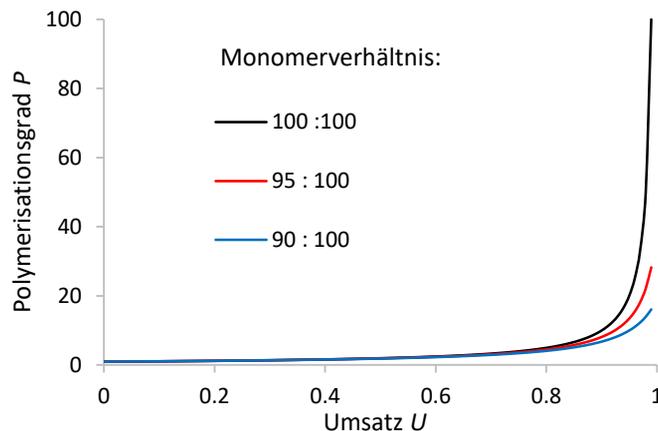


Abbildung 7: Polymerisationsgrad einer Stufenwachstumsreaktion in Abhängigkeit vom Umsatz für verschiedene Monomerverhältnisse.

Die Breite der Molmassenverteilung, die Dispersität \mathfrak{D} , ergibt sich bei einer idealen Stufenwachstumspolymerisation nach Formel (5) zu:⁵⁸

$$(5) \quad \mathfrak{D} = 1 + U = 2$$

⁵⁷ S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014, S. 173, 174.

⁵⁸ Für die ausführliche Herleitung siehe: S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2014, S. 177 - 181.

2.3.3 Stufenwachstumspolymerisationen mit CuAAC und ADMET

Neben den in Schema 17 (Seite 26) und Schema 18 (Seite 27) gezeigten Stufenwachstumspolymerisationen gibt es zwei Reaktionen, die insbesondere für die Polymere dieser Arbeit wichtige sind, nämlich die katalysierten Stufenwachstumspolymerisationen mit der HUISGEN-Reaktion (CuAAC, engl.: „*Cu(I)-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*“), und der Acyclische-Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET-Polymerisation).

HUISGEN-Reaktion

Obwohl die Reaktion von Aziden und Alkinen schon 1983 von ARTHUR MICHAEL⁵⁹ gefunden wurde, wird sie seit den ausführlichen Untersuchungen von ROLF HUISGEN^{60,61} nach ihm benannt. Für die Kupfer-katalysierte HUISGEN-Reaktion werden mehrere Mechanismen diskutiert:

- (1) Ein konzertierter Mechanismus, bei dem jeweils ein Kupferatom katalytisch aktiv ist (Schema 20 oben)⁶²
- (2) Ein schrittweiser Mechanismus, bei dem jeweils ein Kupferatom katalytisch aktiv ist (Schema 20 oben)⁶²
- (3) Ein schrittweiser Mechanismus über ein Dikupferintermediat (Schema 20 unten)⁶³

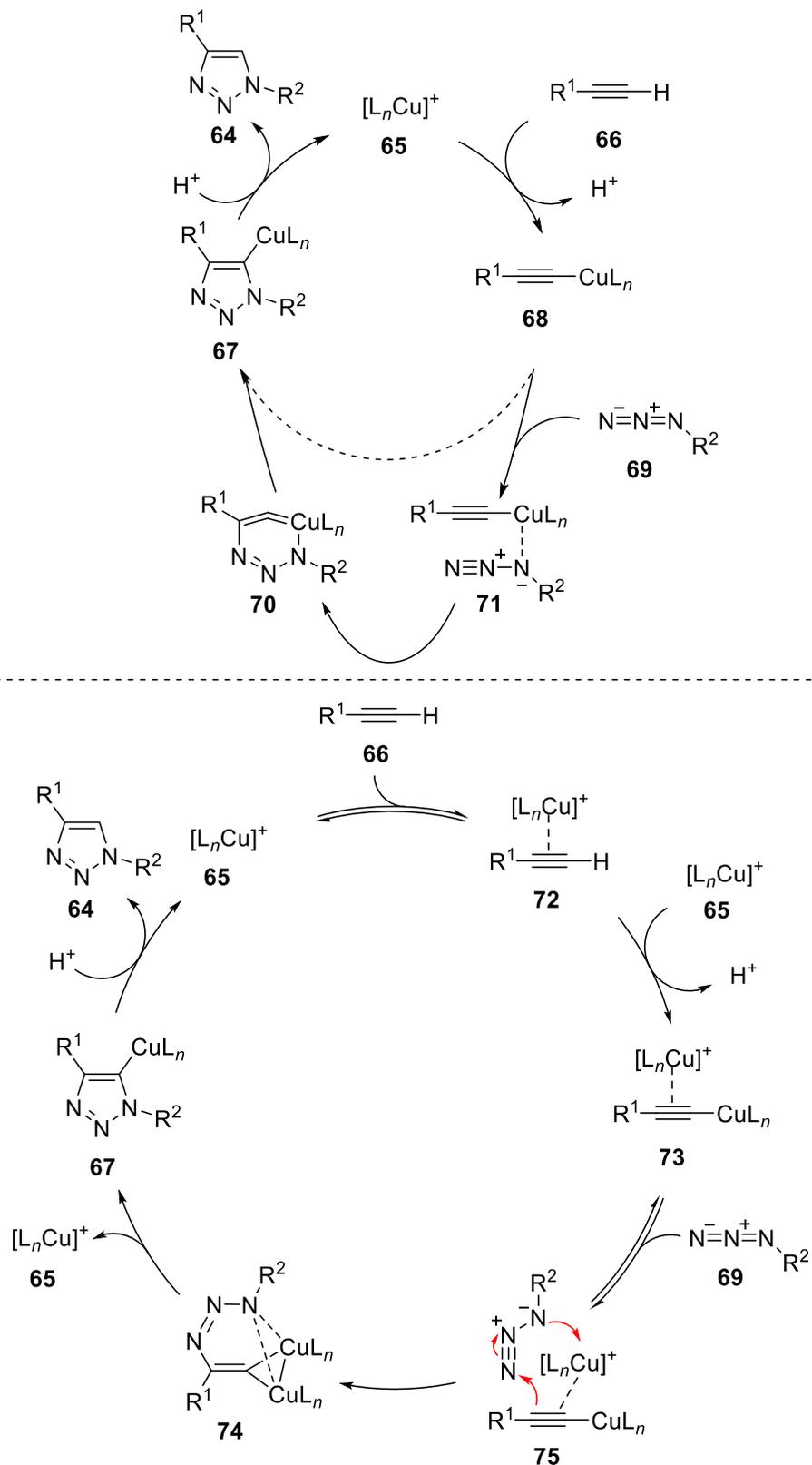
⁵⁹ L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2933-2945.

⁶⁰ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 329-337, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 321-328.

⁶¹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604-637, R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, 2, 565-598.

⁶² V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2708-2711.

⁶³ B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, 340, 457.



Schema 20: Mechanismen der Kupfer(I)-katalysierten HUISGEN-Reaktion: Schrittweise Reaktion nach SHARPLESS und FOKIN (oben, durchgezogene Pfeile) und die konzertierte [2+3]Cycloaddition als alternativer Mechanismus (oben, gestrichelte Pfeile).⁶² Die schrittweise Reaktion über ein Dikupferintermediat nach FOKIN ist unten abgebildet.⁶³

Beide in Schema 20 oben dargestellten Mechanismen beginnen mit der Formierung eines Kupferacetylids **68**. Im konzertierten Mechanismus geht dieses eine 1,3-dipolare Cycloaddition ein, SHARPLESS und FOKIN schlugen nach umfangreichen DFT-Rechnungen jedoch einen schrittweisen Mechanismus über den sechsgliedrigen Metallazyklus **70** vor. Hierbei koordiniert zunächst das Azid mit dem alkylierten Stickstoffatom an das Kupfer des Kupferacetylids, was zu einer Vororientierung im Komplex **71** führt. Im Komplex **71** findet dann der Ringschluss zum sechsgliedrigen Metallazyklus **70** statt. Unter Ringkontraktion wird daraus das fünfgliedrige Triazol **67** gebildet, welches nach Protonierung dem Produkt der HUISGEN-Reaktion, dem 1,4-Triazol **64**, entspricht.

Der letzte veröffentlichte Mechanismus läuft über ein Dikupferintermediat. Es bildet sich zunächst ein π -Komplex (**72**) zwischen Kupfer und Alkin, hieraus wird dann analog zu oben das Kupferacetylid **73** gebildet. Hieran addiert nun das Azid und bildet das Dikupferintermediat **74**. Dieses kontrahiert unter Kupferausschluss zum Triazol **67**. Dieses liefert, wie in den anderen beiden Mechanismen dargestellt, nach Protonierung das eigentliche Reaktionsprodukt, das Triazol **64**.

Da Kupfer(I)salze oftmals oxidationsempfindlich sind, hat es sich durchgesetzt, stattdessen Kupfer(II)salze einzusetzen und diese mit Natriumascorbat *in situ* zu den entsprechenden Kupfer(I)spezies zu reduzieren.⁶² Neben der Kupfer-katalysierten Addition von Aziden und Alkinen zum 1,4-Triazol gibt es eine Ruthenium-katalysierte Variante dieser Reaktion, bei der die 1,5-Triazole ausgebildet werden.⁶⁴ Die CuAAC erfüllt die von SHARPLESS 2001 vorgestellte Definition von Klick-Reaktionen:

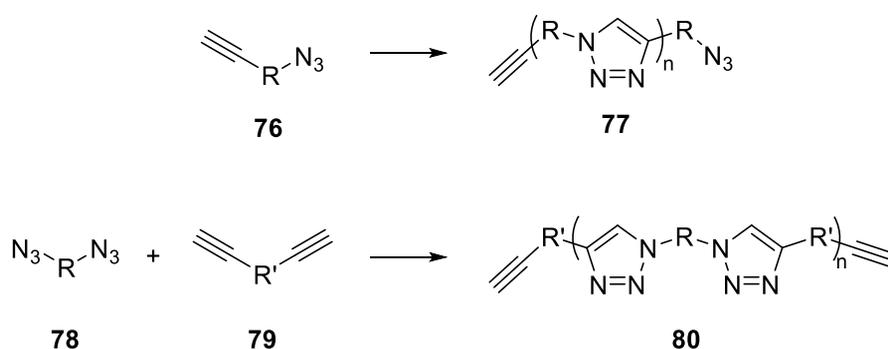
„Das Ziel ist die Entwicklung einer wachsenden Gruppe von leistungsfähigen und selektiven Baueinheiten, die bei Synthesen in kleinem und großem Maßstab mit hoher Zuverlässigkeit verwendbar sind. Diese Herangehensweise haben wir Klick-Chemie genannt und strenge Kriterien definiert, die ein Verfahren erfüllen muss, um in diesem Zusammenhang Anwendung zu finden.“⁶⁵

⁶⁴ L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999.

⁶⁵ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075. Das wörtliche Zitat findet sich in der deutschen Ausgabe der *Angew. Chem.*

Mit ihrer außergewöhnlich breiten Anwendbarkeit und ihrer Bioorthogonalität hat die CuAAC in den letzten Jahren eine große Anzahl von Anwendungen gefunden. Zu nennen sind unter anderem die spezifische Markierung von Biokonjugaten^{66,67,68,69} und die molekulare Elektronik in Biosensoren⁷⁰. Sie lässt im Mikrokontaktdruck-Verfahren (μ CP, engl.: „*micro contact printing*“) eine örtliche Steuerung von Proteinimmobilisierungen zu⁷¹, mit ihr lassen sich Nanomaterialien funktionalisieren und vernetzen^{72,73,74}, Peptide cyclisieren⁷⁵ und Nucleotide mit Fluorophoren konjugieren.⁷⁶ In der Polymerchemie wurden mit der CuAAC Dendrimere aufgebaut.⁷⁷

Werden Monomere mit zwei CuAAC-fähigen funktionellen Gruppen in die Reaktion eingebracht, entstehen Polymere (Schema 21).



Schema 21: CuAAC als Polymerisationsmethode.

Um die CuAAC als Polymerisationsmethode zu verwenden, gibt es zwei Möglichkeiten für das Design der Monomere. Ein Monomer kann sowohl mit einem Azid als auch einem Alkin ausgestattet werden (**76** zu **77**, Schema 21 oben) oder es können zwei

⁶⁶ W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.

⁶⁷ T. L. Ross, M. Honer, P. Y. H. Lam, T. L. Mindt, V. Groehn, R. Schibli, P. A. Schubiger, S. M. Ametamey, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 2462-2470.

⁶⁸ P. M. E. Gramlich, S. Warncke, J. Gierlich, T. Carell, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3491-3493.

⁶⁹ J. K. Lee, Y. S. Chi, I. S. Choi, *Langmuir* **2004**, *20*, 3844-3847.

⁷⁰ X.-L. Sun, C. L. Stabler, C. S. Cazalis, E. L. Chaikof, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 52-57.

⁷¹ H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3360-3363.

⁷² F. Said Hassane, B. Frisch, F. Schuber, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 849-854.

⁷³ M. P. Leal, M. Assali, I. Fernández, N. Khair, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1828-1836.

⁷⁴ M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16892-16899.

⁷⁵ O. Roy, S. Faure, V. Thery, C. Didierjean, C. Taillefumier, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 921-924.

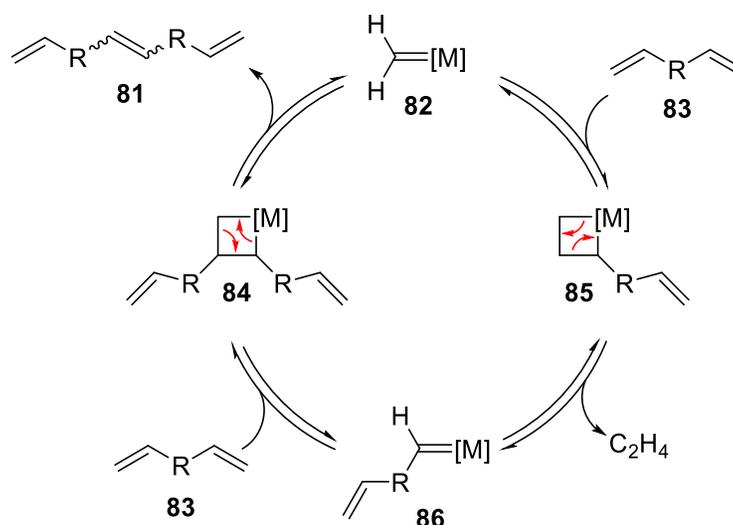
⁷⁶ T. S. Seo, Z. Li, H. Ruparel, J. Ju, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 609-612.

⁷⁷ P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928-3932.

verschiedene Monomere, ein Diazid und ein Dialkin (**78** und **79** zu **80**, Schema 21 unten), miteinander copolymerisiert werden.

ADMET-Polymerisation

Wie die HUISGEN-Reaktion ist auch die der ADMET-Polymerisation zugrundeliegende Metathese schon einige Jahre bekannt. Über sie wurde 1964 zum ersten Mal berichtet.⁷⁸ Als Polymerisationsmethode wurde sie jedoch erst 1991 von WAGENER erfolgreich verwendet.⁷⁹ Bei der Acyclische-Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET-Polymerisation) wird ein α,ω -Dien mit einem Metall-Carbenkomplex zu einem linearen Polymer mit Doppelbindungen in der Polymerkette umgesetzt (Schema 22).



Schema 22: Katalysezyklus der ADMET-Polymerisation. Ausgehend vom eigentlichen Katalysator, dem Metallcarben **82**, zum Polymer **81** (hier der Übersichtlichkeit halber als Dimer gezeichnet).⁸⁰

Die eigentlich katalytisch aktive Spezies bei der ADMET-Polymerisation ist das Metallcarben **82**, das *in situ* aus dem, oft kommerziell erhältlichen, Präkatalysator gebildet wird. Dieses Metallcarben geht eine [2+2]Cycloaddition mit einem terminalen Olefin **83** zum Metallacyclobutan **85** ein. Aus **85** wird durch Cycloreversion stöchiometrisch Ethen freigesetzt und so **86** bildet. Das Metallcarben **86** durchläuft analog die Schritte [2+2]Cycloaddition mit einem terminalen Olefin zum Metallacyclobutan **84** und anschließende Cycloreversion, nur dass bei der letzten Cycloreversion ein Dimer mit zwei terminalen Olefinen freigesetzt wird. Dieses kann

⁷⁸ R. L. Banks, G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development* **1964**, 3, 170-173.

⁷⁹ K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, *Macromolecules* **1991**, 24, 2649-2657.

erneut als α,ω -Dien in die Reaktion eintreten. Nach einer entsprechenden Anzahl an durchlaufenen Katalysezyklen wird somit ein Polymer erhalten. Bei der ADMET-Polymerisation sind im Gegensatz zur HUISGEN-Reaktion alle Schritte reversibel, daher werden nur dann hohe Umsätze und damit hohe Molekulargewichte erreicht, wenn das entstehende Ethen aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.⁸⁰ Dank der Arbeiten insbesondere von GRUBBS *et al.*^{81,82}, SCHROCK *et al.*⁸³ und HOVEYDA *et al.*^{84,85} sind heute einige Katalysatoren mit unterschiedlichen Reaktivitäten nicht nur bekannt, sondern auch kommerziell erhältlich. Diese Katalysatoren basieren hauptsächlich auf Molybdän und Ruthenium. Für die ADMET-Polymerisation werden meistens die Katalysatoren von GRUBBS und SCHROCK benutzt (Abbildung 8), wobei die GRUBBS-Katalysatoren auf Rutheniumbasis weniger reaktiv sind, dafür aber toleranter gegenüber Wasserspuren und Sauerstoff im Reaktionsgemisch.^{86,87}

⁸⁰ H. Li, L. Caire da Silva, M. D. Schulz, G. Rojas, K. B. Wagener, *Polym. Int.* **2017**, *66*, 7-12.

⁸¹ T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.

⁸² G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.

⁸³ J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.

⁸⁴ J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.

⁸⁵ S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.

⁸⁶ M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1936-1945.

⁸⁷ N. F. Sauty, L. C. da Silva, M. D. Schulz, C. S. Few, K. B. Wagener, *Appl. Petrochem. Res.* **2014**, *4*, 225-233.

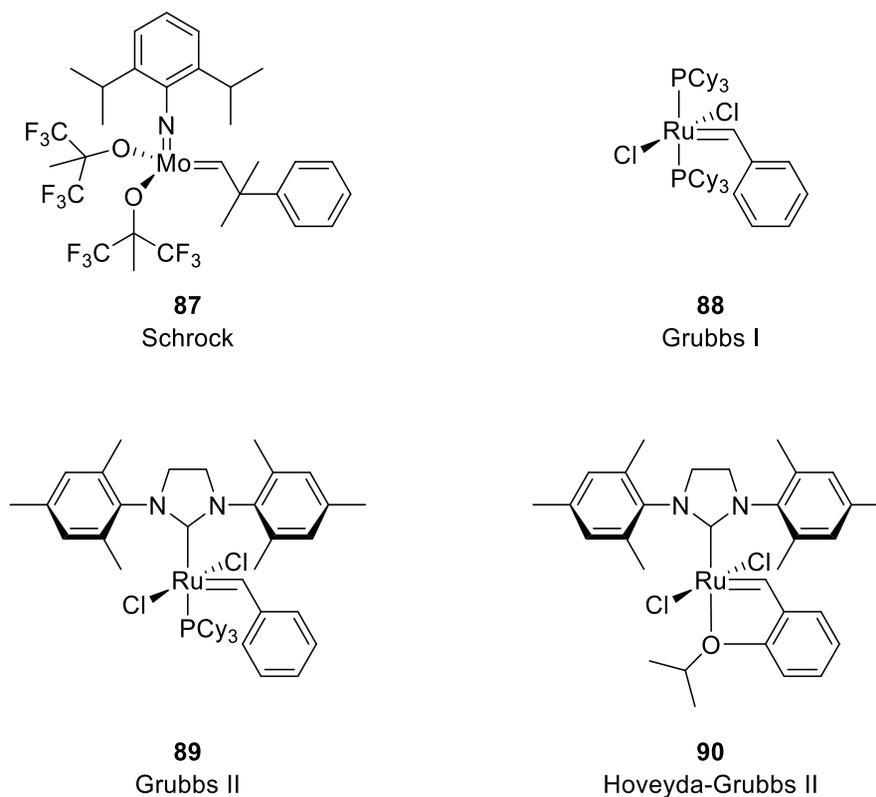


Abbildung 8: Gängige Katalysatoren für die Metathese-Reaktion.

In der Polymerchemie wurde ADMET eingesetzt, um präzise definierte Polymere zu synthetisieren.⁸⁶ Diese Polymere wurden als Modellverbindungen verwendet, um die Bedeutung von Verzweigungen in Polyethylen zu verstehen^{88,89}, sowohl mit in präzisen Abständen⁹⁰ als auch mit statistisch⁹¹ eingebauten Methylgruppen. Ebenfalls wurde der Einfluss der Größe von Substituenten am Polymerrückgrat auf die Schmelztemperatur mit über ADMET hergestellten Polymeren untersucht.⁹² Ineinander verflochtene Polymerketten wurden von GRUBBS und STODDART mittels ADMET hergestellt.⁹³ Auch

⁸⁸ G. Rojas, E. B. Berda, K. B. Wagener, *Polymer* **2008**, *49*, 2985-2995.

⁸⁹ B. Inci, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11872-11875.

⁹⁰ J. A. Smith, K. R. Brzezinska, D. J. Valenti, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3781-3794.

⁹¹ J. C. Sworen, J. A. Smith, K. B. Wagener, L. S. Baugh, S. P. Rucker, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2228-2240.

⁹² B. Inci, I. Lieberwirth, W. Steffen, M. Mezger, R. Graf, K. Landfester, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3367-3376.

⁹³ E. N. Guidry, J. Li, J. F. Stoddart, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8944-8945.

zur Synthese von hyperverzweigten Polymeren^{94,95} und telechelischen Oligomeren^{96,97} wurde ADMET verwendet. Dank der selektiven Alken-Acrylat-Metathese lassen sich über ADMET auch selektiv alternierende Copolymere herstellen.⁹⁸ Ein anderer Weg zu alternierenden Polymeren wurde von GRUBBS *et al.* gezeigt, sie kombinierten dafür die ADMET-Polymerisation mit der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP).⁹⁹

⁹⁴ I. A. Gorodetskaya, A. A. Gorodetsky, E. V. Vinogradova, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2895-2898.

⁹⁵ I. A. Gorodetskaya, T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12672-12673.

⁹⁶ J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602-2606.

⁹⁷ J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2137-2138.

⁹⁸ S. Demel, C. Slugovc, F. Stelzer, K. Fodor-Csorba, G. Galli, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 636-641.

⁹⁹ T.-L. Choi, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3839-3841.

3. Ziele der Arbeit

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Menge an Kunststoffabfällen immens und wächst immer weiter an, gleichzeitig hat die gesellschaftliche Akzeptanz für nicht-abbaubare Kunststoffe, insbesondere in den westlichen Ländern, stark abgenommen.^{5,100} Besonders im Fokus des zunehmenden wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesses stehen hierbei lichtabbaubare Polymere, da Licht leicht verfügbar, gut kontrollierbar und kostengünstig ist.^{2,8} Nachteilig ist bisher, dass lichtabbaubare Polymere mit UV-Licht abgebaut werden.⁸ Dies verhindert einen Einsatz in Alltagssituationen, da Tageslicht den Abbau noch während der Nutzung eines Produkts einleiten würde. Da UV-Licht zellschädigend ist, verhindert dies auch einen Einsatz in vielen Bereichen der Medizintechnik.²³ Hier ist die präzise Kontrolle über den Abbau, wie sie durch die gute Steuerbarkeit von Licht möglich wäre, unerlässlich.

Um die bisherigen Einsatzlimitierungen lichtabbaubarer Polymere zu beseitigen, soll im ersten Teil dieser Arbeit eine Strategie entwickelt werden. Hierfür soll die Absorption von Licht vom Polymer selbst getrennt werden. Durch einen zusätzlichen, extern gesteuerten Faktor soll dann das eigentlich lichtstabile Polymer bei Bedarf mit sichtbarem Licht abgebaut werden können. Im Rahmen dieser Strategie soll eine Auswahl an geeigneten Monomeren synthetisiert werden. Aus diesen sollen die entsprechenden, bei Bedarf lichtabbaubaren Polymere hergestellt werden und deren Abbau untersucht werden. Weiterhin soll der Einfluss der Polymerstruktur auf das Abbauverhalten untersucht werden.

Diese Arbeit soll das drängende Problem der Umweltverschmutzung adressieren, daher wird im zweiten Teil dieser Arbeit die Anwendbarkeit der Polymere im Fokus stehen. Um der Umweltverschmutzung mit bei Bedarf abbaubaren Polymeren etwas entgegen setzen zu können, müssen die Polymere nicht nur bei Bedarf abbaubar sein, sondern sich auch mit verschiedenen Techniken verarbeiten lassen.

Exemplarisch für die vielen Verarbeitungstechniken für Kunststoffe soll der Einsatz in zwei Techniken gezeigt werden. Zum einen sollen mit dem in der Arbeitsgruppe

¹⁰⁰ L. M. Heidbreder, I. Bablok, S. Drews, C. Menzel, *Sci. Total Environ.* **2019**, 668, 1077-1093.

LAHANN entwickelten elektrohydrodynamischen Co-Jetting bikompartimentelle Mikrofasern hergestellt werden (Abbildung 9 oben). An diesen soll untersucht werden, ob die Abbaubarkeit auch nach dem Verarbeitungsprozess gegeben ist und ob sich der Abbau auch heterogen in wässrigem Medium realisieren lässt. Zum anderen sollen über Rotationsbeschichtung Dünnsfilme hergestellt werden (Abbildung 9 unten). An den Dünnsfilmen soll untersucht werden, ob sich die hergestellten Polymere für fotolithographische Anwendungen eignen.

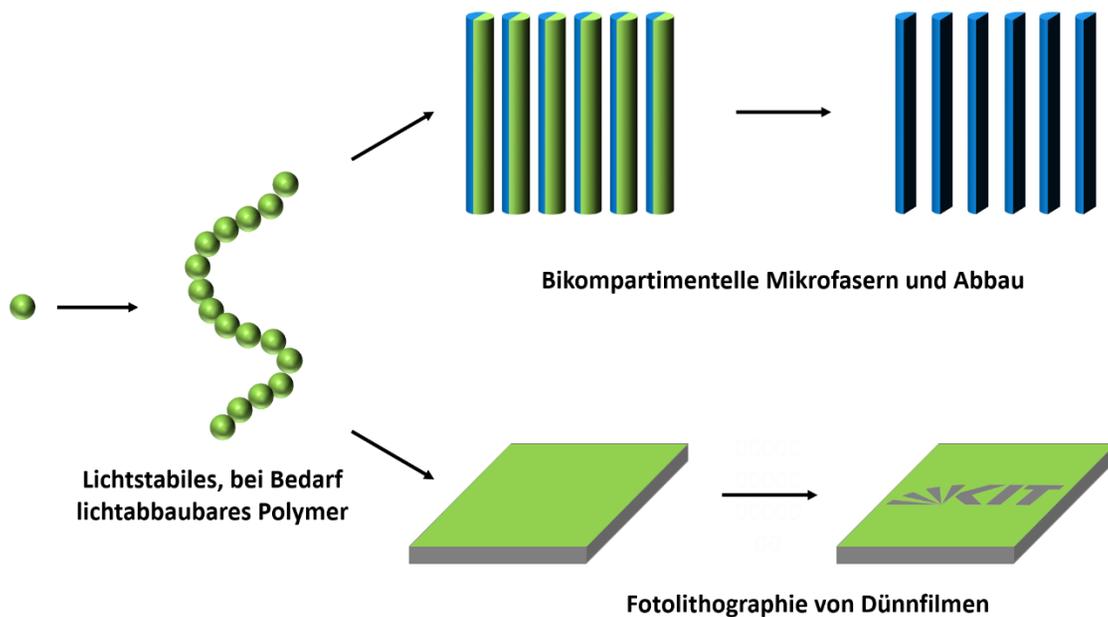


Abbildung 9: Anwendung lichtstabiler, bei Bedarf lichtabbaubarer Polymere.

4. Hauptteil I – Synthese lichtstabiler, aber bei Bedarf lichtabbaubarer Polymere

Diese Arbeit beschreibt die gezielte Entwicklung einer neuen Klasse von lichtstabilen, aber bei Bedarf lichtabbaubaren Polymeren. Hierzu werden zunächst das Design und die skalierbare Synthese der Monomere (Kapitel 4.1) sowie die Polymerisation (Kapitel 4.2, Seite 60) behandelt. Daran anschließend werden NMR-Studien zum Abbau (Kapitel 5.1, Seite 77) und der Einsatz des Polymers im elektrohydrodynamischen Co-Jetting (Kapitel 5.2.1, Seite 100) sowie in der Rotationsbeschichtung (5.2.3, Seite 111) beschrieben.

4.1 Synthese der Monomere

4.1.1 Synthese von 9,10-Dialkoxyanthracenen als Monomere für die ADMET-Polymerisation

Um ein nur bei Bedarf lichtabbaubares Polymer zu synthetisieren, wurde dieses mit 9,10-Dialkoxyanthracenen im Polymerrückgrat ausgestattet. Die Synthese dieser Einheiten steht im Mittelpunkt dieses Kapitels. Die Polymerisation von DAs ist, wie in Kapitel 2.3 (Seite 23) gezeigt, nur mit Stufenwachstumspolymerisationen möglich. Hierfür sind zwei funktionelle Gruppen notwendig, die entweder miteinander reagieren können oder mit einem zweiten Monomer, das zwei komplementäre funktionelle Gruppen trägt (Abbildung 10).

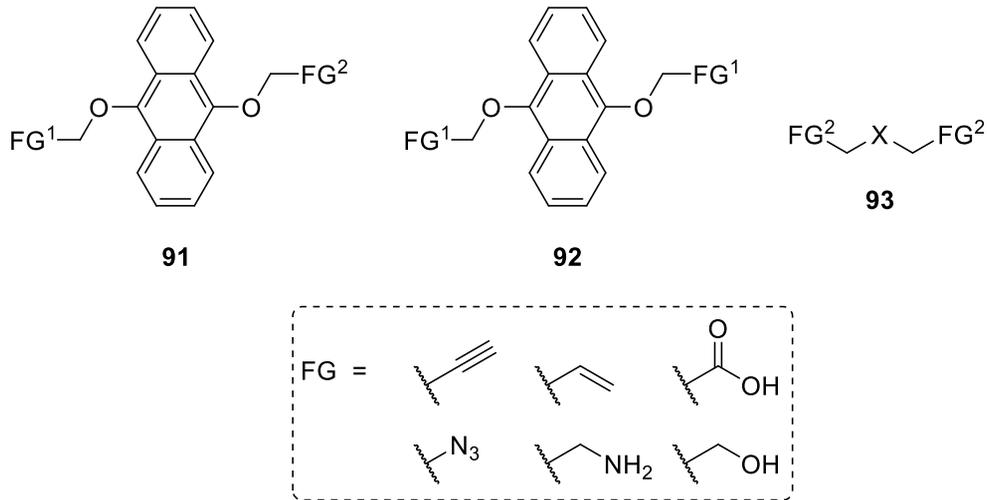
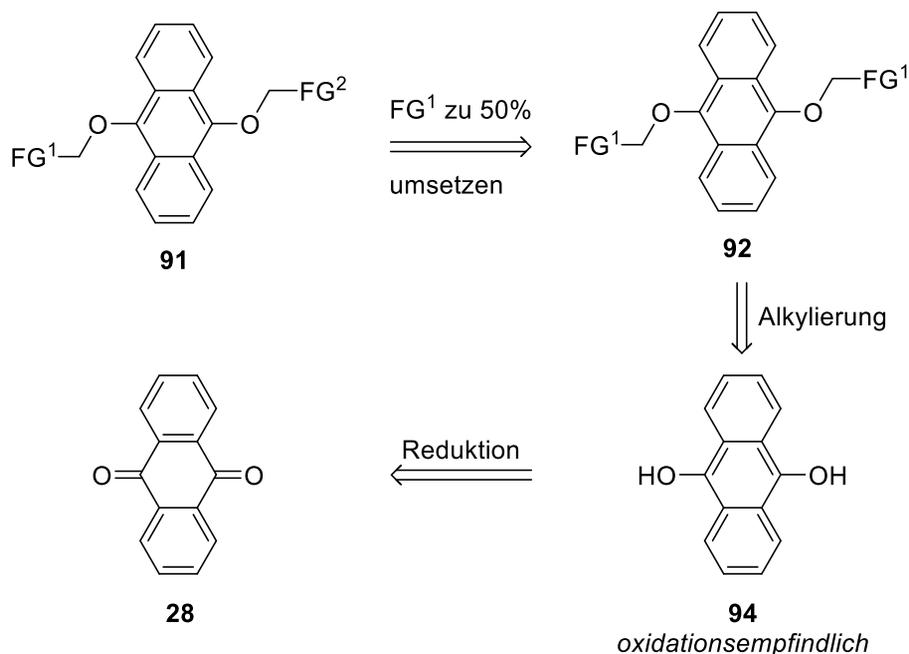


Abbildung 10: Mögliche Substitutionsmuster für ein 9,10-Dialkoxyanthracen als Monomer in einer Stufenwachstumspolymerisation.

Auf den ersten Blick scheint es vorteilhaft, ein 9,10-Dialkoxyanthracen mit zwei komplementären funktionellen Gruppen auszustatten, was der Struktur **91** entspricht, z.B. mit einem Alkin und einem Azid oder mit einer Säurefunktion und einem Alkohol. DA **91** ist jedoch im Gegensatz zu **92** nicht symmetrisch. 9,10-Dialkoxyanthracene lassen sich am einfachsten aus der Reduktion von 9,10-Anthrachinon gewinnen, einem symmetrischen Ausgangsmaterial (Schema 23).



Schema 23: Retrosynthetische Analyse von 9,10-Dialkoxyanthracenen.

Das intermediär entstehende Hydroanthrachinon **94** ist jedoch ausgesprochen oxidationsempfindlich.¹⁰¹ Um den potentiellen Problemen der Oxidationsempfindlichkeit des Hydroanthrachinons **94** zu begegnen, bietet es sich an, selbiges *in situ* direkt zu alkylieren. Wird ein Alkylierungsmittel mit einer weiteren funktionellen Gruppe eingesetzt, erhält man notwendigerweise das symmetrisch substituierte 9,10-Dialkoxyanthracen **92**. Aus diesem würde man in einer 50%igen Umsetzung der funktionellen Gruppe die Heterobifunktionalisierung von **91** erzeugen. Da die funktionellen Gruppen zu weit voneinander entfernt sind, um direkt in Wechselwirkung zu treten, würde eine solche Umsetzung statistisch ablaufen. Hier würde zu 25% **91**, zu 50% **92** und zu 25% ein doppelt unfunktionalisiertes 9,10-Dialkoxyanthracen gebildet. In Anbetracht dieser niedrig zu erwartenden Ausbeute und der Tatsache, dass **92** so oder so ein Teil dieser Synthese ist, ist es attraktiver, das Substitutionsmuster von **92** zu nutzen. In einer Copolymerisation kann **92** mit einem zweiten Monomer mit komplementären funktionellen Gruppen (**93**) umgesetzt werden. Ebenfalls kann eine ADMET-Polymerisation angestrebt werden, bei der FG¹ ein terminales Olefin ist. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit angestrebten Polymerisationen mittels CuAAC und ADMET ergeben sich drei allgemeine Zielstrukturen (Abbildung 11).

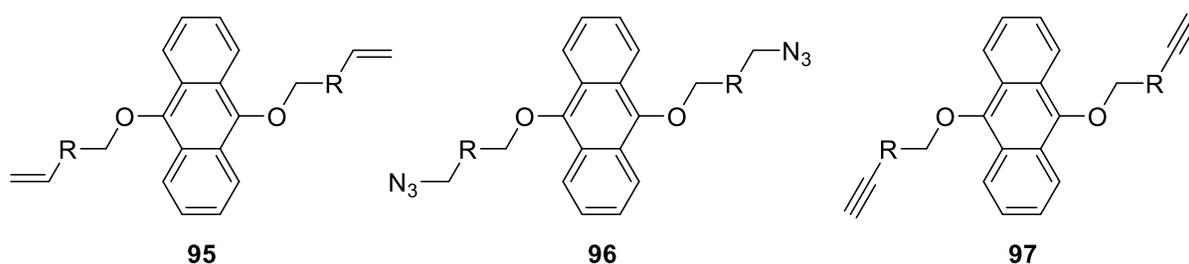
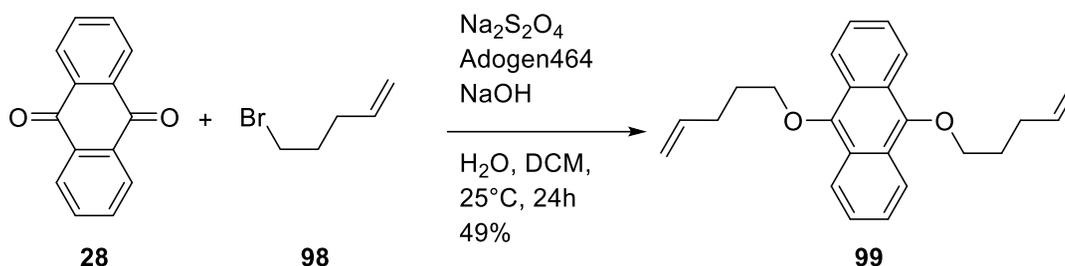


Abbildung 11: Allgemeine Strukturen der in Stufenwachstumspolymerisationen einsetzbaren 9,10-Dialkoxyanthracene.

Der strategische Vorteil des ADMET-fähigen Monomers **95** ist, dass hierbei kein zweites komplementäres Monomer benötigt wird. Die Monomere **96** und **97** benötigen hingegen ein Dialkin bzw. ein Diazid als Reaktionspartner.

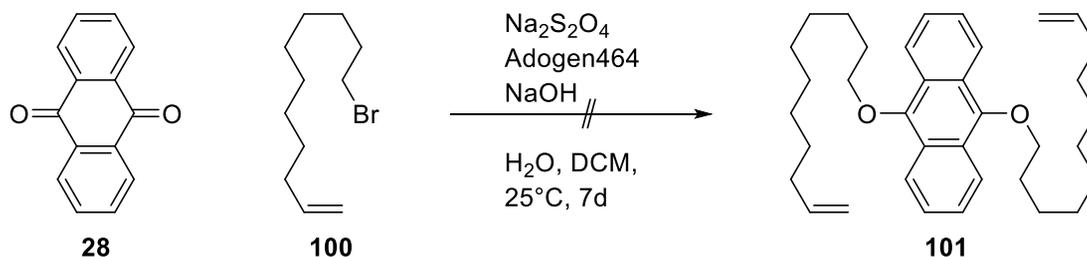
¹⁰¹ Durch die höhere Elektronendichte und den geringeren Verlust an Aromatizität ist Hydroanthrachinon sensibler gegenüber Oxidation als Hydrochinon. Zur Oxidationsempfindlichkeit von Hydrochinonen siehe: F. S. Granger, J. M. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1401-1415.

Für die Synthese eines 9,10-Dialkoxyanthracens mit dem Substitutionsmuster von **95** wurde kommerziell erhältliches 9,10-Anthrachinon (**28**) mit Natriumdithionit in einer zweiphasigen Reaktion in Dichlormethan und Wasser zum entsprechenden Hydroanthrachinon reduziert, ähnlich einer Vorschrift von KÖNIG und MOKHIR.⁴⁹ Das Hydroanthrachinon wurde *in situ* deprotoniert und mit 5-Brom-1-penten (**98**) alkyliert. Das α,ω -Dien **99**, eine bisher nicht bekannte Verbindung, wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in akzeptabler Ausbeute von 49% erhalten. Die Struktur von **99** wurde über ein- und zweidimensionale NMR-Analysen nachgewiesen. Die NMR-Spektren, sowie deren Auswertung, finden sich im experimentellen Teil auf Seite 129.



Schema 24: Einstufige Synthese von **99** als Diolefin-Monomer für die ADMET-Polymerisation.

Da sich die Polymerisation von **99** als problematisch erwies (siehe hierfür Kapitel 4.2.1, Seite 60) wurde versucht, ein Derivat von besserer Löslichkeit herzustellen (Schema 25).



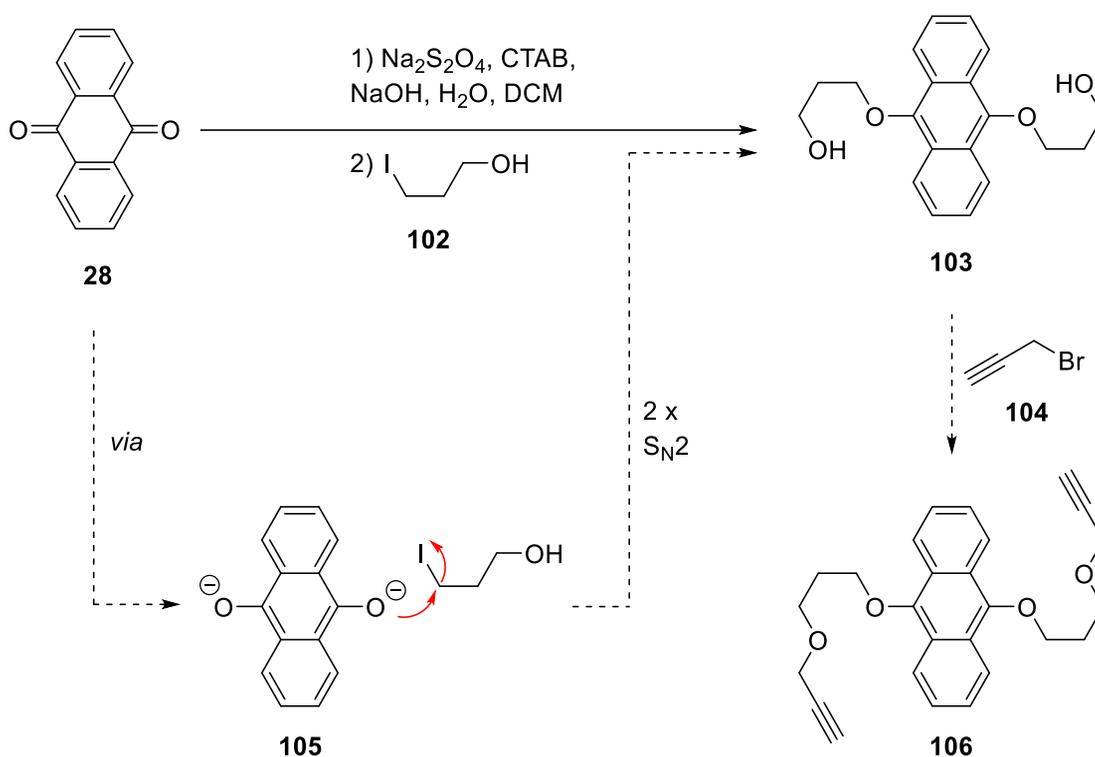
Schema 25: Nicht erfolgreiche Synthese des Diolefin-Monomers **101**.

Um eine bessere Löslichkeit des Polymers zu erreichen wurde statt des Pentenylbromids 12-Brom-1-dodecen eingesetzt. Leider war auch nach sieben Tagen Reaktionszeit dünnschichtchromatographisch kein Produkt nachweisbar. Die Gründe hierfür sind unklar.

4.1.2 Synthese von 9,10-Dialkoxyanthracenen als Monomere für die CuAAC-Polymerisation

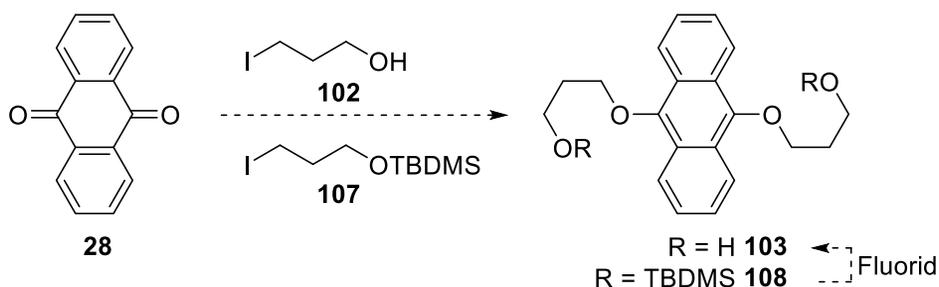
Wie in Kapitel 4.1.1 (Seite 39) gezeigt gibt es zwei Möglichkeiten, das Substitutionsmuster von 9,10-Dialkoxyanthracenen für die CuAAC-Polymerisation zu wählen, **96** und **97** (Siehe Abbildung 11, Seite 41).

Um ein DA mit dem Substitutionsmuster von **97** zugänglich zu machen wurde der Dialkohol **103** als Ausgangsbasis gewählt. Die Synthese von **103** aus **28** ist literaturbekannt (Schema 26), sie gelang in einer zweiphasigen Reaktion mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Phasentransferkatalysator.²⁷



Schema 26: Von YUAN *et al.* publizierte Synthese des Dialkohols **103**²⁷ und gedachte Umsetzung zum Dialkin **106**. CTAB: Cetyltrimethylammoniumbromid.

YUAN *et al.* reduzierten Anthrachinon **28** mit Natriumdithionit, das entstandene Dianion **105** wurde *in situ* mit 3-Iodpropanol **102** in einer doppelten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion alkyliert.²⁷ Der Dialkohol **103** könnte anschließend mit Propargylbromid **104** zum Dialkin **106** umgesetzt werden. Zur Synthese von **103** wurden daher Versuche durchgeführt (Tabelle 1).

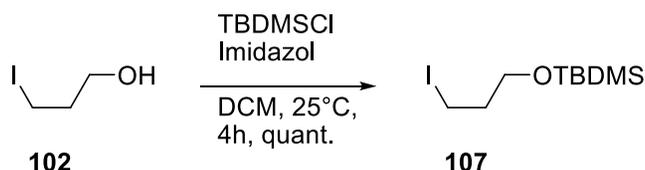
Tabelle 1: Versuche zur Darstellung des Dialkohols **103**.

#	Reagenz (Äquiv.)	Reduktions mittel (Äquiv.)	Phasentransfer katalysator (0.3 Äquiv.)	Äquiv. NaOH	LM	Kommentar/ Beobachtung
1 ²⁷	102 (4.2)	Na ₂ S ₂ O ₄ (2.1)		10.3		Spuren von 103 im ¹ H-NMR sichtbar, über Säulenchromatographie nicht isolierbar
2 ²⁷	102 (1.9)	Na ₂ S ₂ O ₄ (2.2)		22.6		
			Aliquat 336			Zugabe 102 über 5h hinweg. Spuren von 103 im ¹ H-NMR sichtbar, über Säulenchromatographie nicht isolierbar
3	102 (2.0)	Na ₂ S ₂ O ₄ (2.1)		20.0	DCM / H ₂ O 1:1	
4 ¹⁰²	102 (2.3)	Na ₂ S ₂ O ₄ (2.0)	Adogen 464			Spuren von 103 im ¹ H-NMR sichtbar, über Säulenchromatographie nicht isolierbar
5	107 (2.1)		Aliquat 336	19.0		Kein 108 im ¹ H-NMR identifizierbar
6		Mg (2.0)			EtOH / H ₂ O 3:2	
7	102 (2.1)	Zn (1.4)	-			Keine Reduktion von 28
8		Na (2.1)			Et ₂ O	

Unter den von YUAN *et al.* berichteten Bedingungen²⁷, lediglich mit einem anderen quartären Ammoniumsalz als Phasentransferkatalysator (Tabelle 1, Eintrag 1), konnten in der ¹H-NMR-Analyse des Rohprodukts nur Spuren des angestrebten Dialkohols **103** nachgewiesen werden. Eine Verdopplung der Konzentration von 0.05 M auf 0.1 M, mit der Intention die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung zu erhöhen, erbrachte das gleiche Resultat (Eintrag 2). Als Ursache wurde vermutet, dass unter den basischen

¹⁰² M. Diekers, C. Luo, D. M. Guldi, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 979-991.

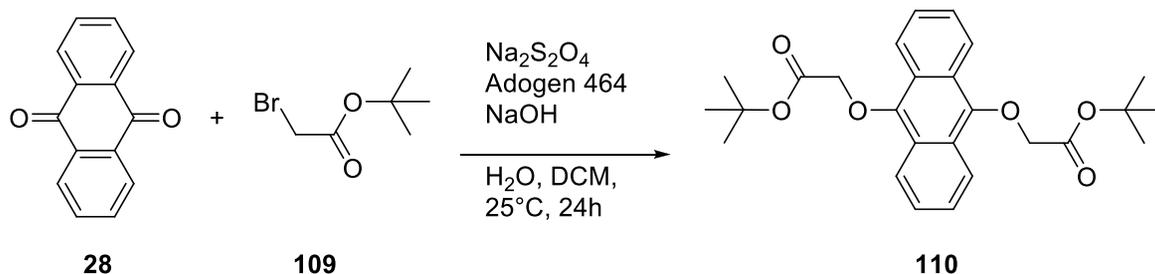
Bedingungen auch **102** deprotoniert wurde und mit einem weiteren Molekül **102** reagierte. Um dies zu verhindern wurde **102** über fünf Stunden hinweg langsam zugetropft (Eintrag 3), beziehungsweise das silylgeschützte Derivat **107** eingesetzt (Eintrag 5). Dieses silylgeschützte 3-Iodpropanol wurde hierfür nach einer Vorschrift von BERG und GROST synthetisiert, was quantitativ gelang (Schema 27).¹⁰³ Auch mit **107** als Alkylierungsmittel wurde **103** nicht erhalten.



Schema 27: Synthese des silylgeschützten 3-Iodpropanolderivats **107** nach einer Vorschrift von BERG und GROST.¹⁰³ TBDMS: *tert*-Butyldimethylsilyl.

Ein Wechsel des Phasentransferkatalysators brachte ebenfalls keinen Erfolg bei der Synthese des Dialkohols **103** (Tabelle 1, Eintrag 4). Bei allen Versuchen mit anderen Reduktionsmitteln wie Magnesium, Zink oder Natrium (Einträge 6, 7 und 8) blieb die charakteristische tiefrote Färbung des intermediär entstehenden Dianions aus, Anthrachinon wurde also nicht reduziert. Da für die geplanten Polymerisationen, die Abbau-Studien und das elektrohydrodynamische Co-Jetting große Mengen des Dialkols **106** benötigt würden, und dies mit den bei der Reduktion erreichten Ergebnissen nicht umsetzbar ist, wurde eine Alternative mit einem besseren Alkylierungsmittel gesucht. Hierfür wurde auf die von KÖNIG und MOKHIR veröffentlichte Reaktion mit *tert*-Butylbromacetat zurückgegriffen (Schema 28).⁴⁹ Der von ihnen synthetisierte Anthracendiester **110** muss dann noch zum entsprechenden Dialkohol reduziert werden.

¹⁰³ C. Grost, T. Berg, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3866-3870.



Schema 28: Von KÖNIG und MOKHIR publizierte Synthese des Anthracendiesters **110**.⁴⁹ Die Ausbeute wurde nur über zwei Stufen angegeben (**110** wurde direkt mit TFA umgesetzt, um die Disäure freizusetzen) und betrug 55%. TFA: Trifluoressigsäure (engl.: „trifluoroacetic acid“).

Die Vorschrift von KÖNIG und MOKHIR lieferte den gewünschten Anthracendiester in annehmbarer Ausbeute von 67% (Tabelle 2, Eintrag 1), jedoch war die Reinigung von **110** aufgrund des Phasentransferkatalysators schwierig und zeitaufwändig. Vermutlich war die schlechte Phasentrennung beim Waschvorgang auch ein Grund für eine nicht bessere Ausbeute.

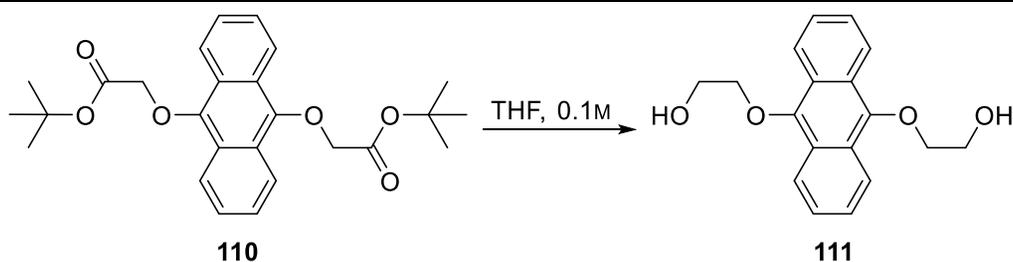
Tabelle 2: Optimierung der Synthese des Anthracendiesters **110**.

#	Äquiv. 109	Äquiv. Adogen	Dauer	Reinigung	Ausbeute	Kommentar
1 ⁴⁹	5.1	0.8	24 h	Mehrfaches Waschen, dann filtern über SiO ₂ , digerieren in Pentan (2×)	67%	Waschen aufgrund des Phasentransferkatalysators sehr zeitaufwändig
2	3.0	0.5			60%	
3					52%	Isolieren des Produkts deutlich besser als bei #1 und #2
4	5.1	0.1	3 d	Mehrfaches Waschen, dann filtern über SiO ₂	83%	
5	5.0				89%	20 g Startmaterial
6	3.0				87%	40 g Startmaterial

Um genügend Material für alle Polymerisationen und Abbauersuch synthetisieren zu können, wurde die Alkylierung optimiert. Eine Verringerung des Phasentransferkatalysators von 0.8 auf 0.5 Äquivalente verringerte die Ausbeute bei

gleicher Reaktionszeit nur wenig, jedoch blieb die Reinigung gleich aufwändig (Tabelle 2, Eintrag 2). Eine Reduktion auf nur 0.1 Äquivalent senkte die Ausbeute sogar auf 52% (Eintrag 3), die Reinigung hingegen war aufgrund besserer Phasentrennung einfacher und erforderte keine zusätzlichen Reinigungsschritte in Pentan. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf drei Tage und ein größerer Überschuss des Alkylierungsmittels ergab eine Ausbeute von 83% (Eintrag 4) bei gleichbleibend einfacher Reinigung. Zuletzt wurden noch zwei Versuche zur Hochskalierung durchgeführt. Mit 20 g Startmaterial wurden sogar 89% Ausbeute erreicht (Eintrag 5), jedoch mit 5 Äquivalenten des relativ teuren Alkylierungsmittels (275€ / 250g). Bei 3 Äquivalenten und 40 g Startmaterial (Eintrag 6) wurde immer noch eine sehr gute Ausbeute von 87% erreicht. Dieses Ergebnis war gut genug, um sich der Reduktion des Esters zuzuwenden (Tabelle 3).

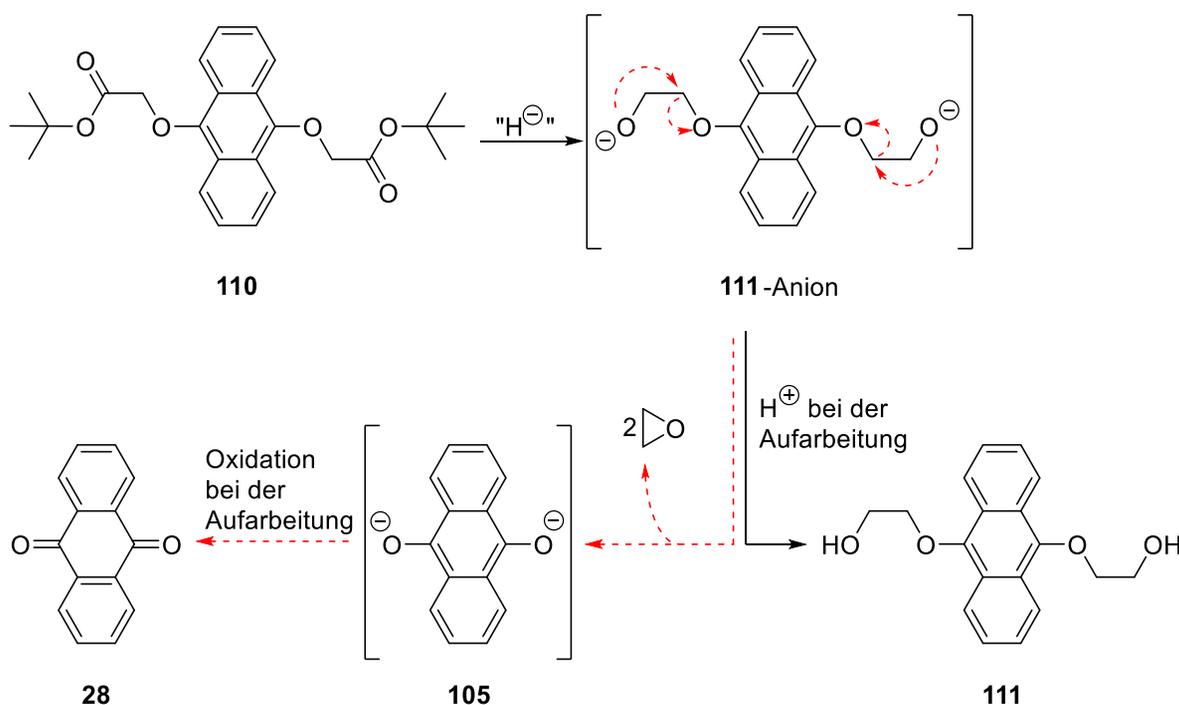
Tabelle 3: Versuche zur Reduktion des Anthracendiesters **110**.



#	Reduktionsmittel (Äquiv.)	Temperatur und Dauer	Ansatzgröße	Ausbeute
1		0°C, 10 min → 25°C, 1.5 h	500 mg	71%
2		0°C, 15 min → 25°C, 2 h	5 g	83%
3	LiAlH ₄ (4.0)	0°C, 30 min → 25°C, 2 h	9 g	63%
4		0°C, 30 min → 25°C, 3 h	11 g	13%
5		0°C, 45 min → 25°C, 2 h	38 g	7%
6		0°C, 30 min → 25°C, 2 h	20 g	26%
7	LiAlH ₄ (2.5)	0°C, 45 min → 25°C, 2 h	42 g	59%
8	NaBH ₄ (2.5)	50°C, 2 h	50 mg	0% ^a
9	LiBH ₄ (2.5)			42% ^a
10		50°C, 24 h	5 g	44%
10	LiBH ₄ (5.0)	25°C, 24 h	30 g	26%

^a Ausbeute im ¹H-NMR des Rohprodukts bestimmt.

Eine Testreaktion unter gängigen Bedingungen für eine Ester-Reduktion lieferte den Anthracendialkohol **111** in 71% Ausbeute (Eintrag 1). Im präparativen Maßstab wurden sogar 83% erreicht (Eintrag 2). Bei der weiteren Hochskalierung der Reaktion fiel die Ausbeute aber auf bis zu 7% (Einträge 3 – 5). Eine Reduktion des LiAlH_4 -Überschusses (Eintrag 6) sowie eine Verlängerung der Kühlung (Eintrag 7) lieferten immerhin eine Ausbeute von 59% im großen Maßstab. Ein Versuch, die Reduktion mit NaBH_4 durchzuführen, blieb aufgrund der niedrigeren Reaktivität von NaBH_4 erfolglos (Eintrag 8). Ein Reagenz, welches von der Reaktivität zwischen NaBH_4 und LiAlH_4 liegt, ist LiBH_4 . Eine Testreaktion lieferte das gewünschte Produkt (Eintrag 9), im präparativen Maßstab wurden 44% (5 g Ansatz, Eintrag 10) beziehungsweise 26% (30 g Ansatz, Eintrag 11) erreicht. Als bester Kompromiss zwischen Ausbeute und Ansatzgröße ergaben sich damit die Bedingungen von Eintrag 7 mit 59% bei einer Ansatzgröße von 42g. Ein Grund für die nicht bessere Ausbeute könnte eine Weiterreaktion eines Zwischenprodukts sein (Schema 29).

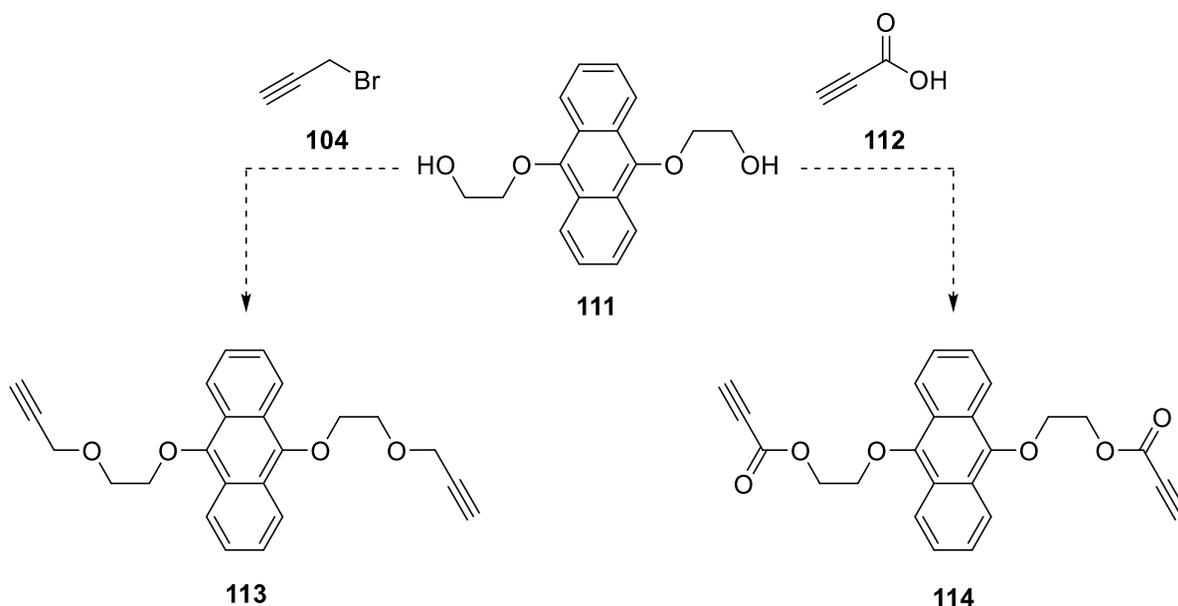


Schema 29: Denkbare Weiterreaktion des intermediären Anions unter Abspaltung von Ethylenoxid, welche letztlich Anthrachinon als Nebenprodukt liefert.

Bei der Reduktion mit Hydrid-übertragenden Reagenzien, wie in den Versuchen aus Tabelle 3, entsteht intermediär ein Anion (**111**-Anion). Dieses sollte bei der Aufarbeitung protoniert werden, um den Anthracendialkohol **111** zu liefern. Dieses Anion hat aber auch die Möglichkeit, wie in Schema 29 mit gestrichelten

Elektronenpfeilen dargestellt, unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Ethylenoxid zu zerfallen. Das entstehende Ethylenoxid kann entweder als Gas entweichen oder von noch vorhandenem Reduktionsmittel unter Ringöffnung zu Ethanol reduziert werden. Das bei Abspaltung von Ethylenoxid entstehende Dianion von Hydroanthrachinon **105** würde bei der Aufarbeitung durch Luftsauerstoff zu Anthrachinon (**28**) oxidiert.

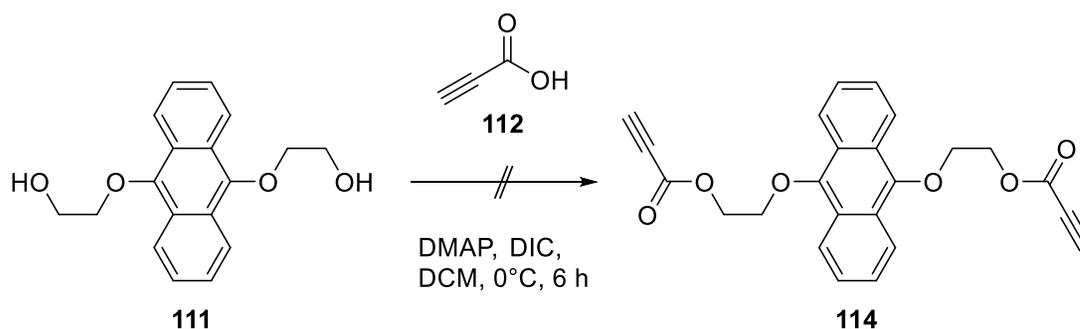
Der Anthracendialkohol **111** musste, um ein in der CuAAC-Polymerisation einsetzbares Monomer zu sein, in ein Dialkin überführt werden. Hierfür sind zwei einfache Strategien denkbar (Schema 30). Zum einen könnte der Anthracendialkohol **111** mit Propargylbromid **104** alkyliert werden [Schema 26 (Seite 43) oder (Schema 30 links)], zum anderen könnte der Dialkinester **114** mit einer doppelten STEGLICH-Veresterung zugänglich gemacht werden (Schema 30 rechts).



Schema 30: Denkbare Synthesen für ein Dialkin-Monomer auf Basis eines 9,10-Dialkoxyanthracens als Monomer für eine CuAAC-Polymerisation über eine doppelte S_N2 -Reaktion (links) oder eine doppelte STEGLICH-Veresterung (rechts).

Der Vorteil der STEGLICH-Veresterung wäre, dass das elektronenarme, estersubstituierte Alkin ohne Kupfer-Katalysator polymerisieren kann.¹⁰⁴ Eine Testreaktion hierzu blieb jedoch erfolglos, das Produkt **114** wurde nicht gebildet (Schema 31).

¹⁰⁴ C. G. S. Lima, A. Ali, S. S. van Berkel, B. Westermann, M. W. Paixão, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10784-10796.



Schema 31: Erfolgreiche Testreaktion für die doppelte STEGLICH-Veresterung des Anthracendialkohols **111**.

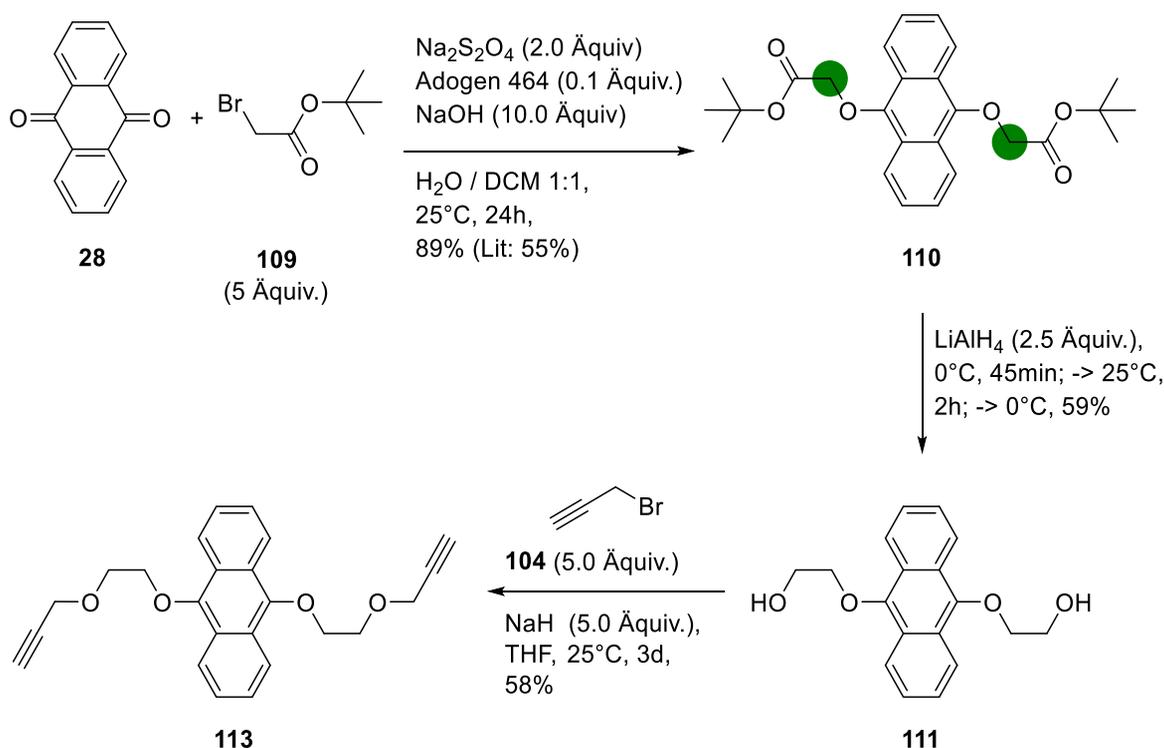
Die STEGLICH-Reaktion wurde zunächst nicht weiter untersucht, da die zeitgleichen Testreaktionen zur doppelten S_N2 -Reaktion erfolgreicher verliefen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Versuche zur doppelten Alkylierung des Anthracendialkohols **111**.

#	Äquiv. 104	Base (Äquiv.)	Lösungsmittel	Umsatz	Ausbeute	Kommentar
1		K_2CO_3	DMF (0.1 M)	0% ^a		
2		(3.0)				
3		$KOtBu$	DMSO (0.1 M)	45% ^a		
4	5.0	NaH (3.0)		37% ^a	n/b	Testreaktion, 50 mg
5		$KOtBu$		57% ^a		
6				71% ^a		
7	4.0	NaH (3.0)			42%	270 mg Startmaterial
8			THF (0.1 M)		58%	Präparativer Maßstab, 2.9 g
9	5.0	NaH (5.0)		n/b	51%	Präparativer Maßstab, 17 g
10		NaH (3.0)			26%	Geänderte Zugabereihenfolge, erst 104 , dann NaH

^a Umsatz im 1H -NMR des Rohprodukts bestimmt.

Für die doppelte Alkylierung von **111** mit Propargylbromid wurden in Testreaktionen zunächst verschiedene Kombinationen von Kaliumcarbonat, Natriumhydrid und Kalium-*tert*-butanolat als Base mit Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid als Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 4, Einträge 1 – 6). Hierbei stellte sich die Verwendung von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (Eintrag 6), mit einem Umsatz von 71%, als am effektivsten heraus. Im präparativen Maßstab wurde bei einem geringeren Überschuss des Alkylierungsmittels nach der säulenchromatographischen Aufreinigung eine Ausbeute von 42% erreicht (Eintrag 7). Eine Hochskalierung der Reaktion brachte 58% (2.9 g Startmaterial, Eintrag 8) beziehungsweise 51% Ausbeute (17 g Startmaterial, Eintrag 9). Eine veränderte Zugabereihenfolge, zuerst das Alkylierungsmittel und danach die Base, erbrachte lediglich eine Ausbeute von 27% (Eintrag 10). Die Bedingungen von Eintrag 8 und 9 aus Tabelle 4 erwiesen sich für eine skalierbare Synthese somit als am besten und die Darstellung des 9,10-Dialkoxyanthracendialkylins **113** (Schema 32) war abgeschlossen.



Schema 32: Synthese des 9,10-Dialkoxyanthracendialkylins **113** für die CuAAC-Polymerisation in drei Stufen aus kommerziell erhältlichem Anthrachinon **28**. Die potentiell über Enolatchemie funktionalisierbaren α -Positionen in **110** sind für eine bessere Übersicht grün hinterlegt.

113 wurde in drei Stufen im Multigrammaßstab mit einer Gesamtausbeute von 30% aus kommerziell erhältlichem 9,10-Anthrachinon (**28**) synthetisiert. Ein strategischer

Vorteil der Syntheseroute über den Anthracendiester **110** ist die Möglichkeit, den Ester in α -Position über Enolatchemie funktionalisieren zu können. Sowohl **111** als auch **113** sind bisher nicht bekannte Moleküle, ihre Struktur wurde über ein- und zweidimensionale NMR-Analysen nachgewiesen. Die NMR-Spektren sowie deren Auswertungen finden sich im experimentellen Teil auf den Seiten 134 und 135.

4.1.3 Synthese von Diaziden als Monomere für die CuAAC-Polymerisation

Mit der skalierbaren Multigramm-Synthese für das 9,10-Dialkoxyanthracendialkin **113** wurden für eine CuAAC-Polymerisation noch Diazid-Monomere benötigt. Für die Synthese organischer Azide gibt es prinzipiell fünf verschiedene Methoden: a) Substitution oder Addition mit N_3^- b) Insertion einer N_2 -Gruppe (Diazotransfer) c) Insertion eines Stickstoffatoms (Diazotierung) d) Spaltung von Triazenen und e) Umlagerungen.¹⁰⁵ Für die Synthese aliphatischer Azide bietet sich besonders die erste Methode an, da viele Quellen für das hoch nucleophile Azid-Ion kommerziell erhältlich sind, allen voran Natriumazid. Als günstige und leicht verfügbare Quelle hat Natriumazid leider auch den Nachteil seiner hohen Toxizität (LD_{50} Ratte oral 27 mg/kg¹⁰⁶, verglichen mit Kaliumcyanid LD_{50} Ratte oral 7.5 – 10 mg/kg¹⁰⁷). In der Synthese von Alkylaziden über S_N2 -Reaktionen werden als gängige Abgangsgruppen Halogenide^{108,109}, Sulfonate^{110,111}, Mesylate^{112,113} und Triflate¹¹⁴ verwendet. Neben der klassischen Variante in DMF bei erhöhten Temperaturen lassen sich auch ionische Flüssigkeiten¹¹⁵, überkritisches CO_2 ¹¹⁶ und Mikrowellenstrahlung¹¹⁷ nutzen.¹⁰⁵ Die so

¹⁰⁵ S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.

¹⁰⁶ Sicherheitsdatenblatt zu NaN_3 von Merck KGaA, abgerufen am 25.06.2019.

¹⁰⁷ Sicherheitsdatenblatt zu KCN von Merck KGaA, abgerufen am 25.06.2019.

¹⁰⁸ G. Righi, C. D'Achille, G. Pescatore, C. Bonini, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6999-7002.

¹⁰⁹ N. Halland, A. Braunton, S. Bachmann, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4790-4791.

¹¹⁰ A. Avenoza, J. H. Busto, F. Corzana, J. I. García, J. M. Peregrina, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4506-4513.

¹¹¹ I. A. Sayyed, A. Sudalai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3111-3116.

¹¹² W. Kurosawa, T. Kan, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8112-8113.

¹¹³ P. S. Baran, A. L. Zografos, D. P. O'Malley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3726-3727.

¹¹⁴ H. Tanaka, A. M. Sawayama, T. J. Wandless, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6864-6865.

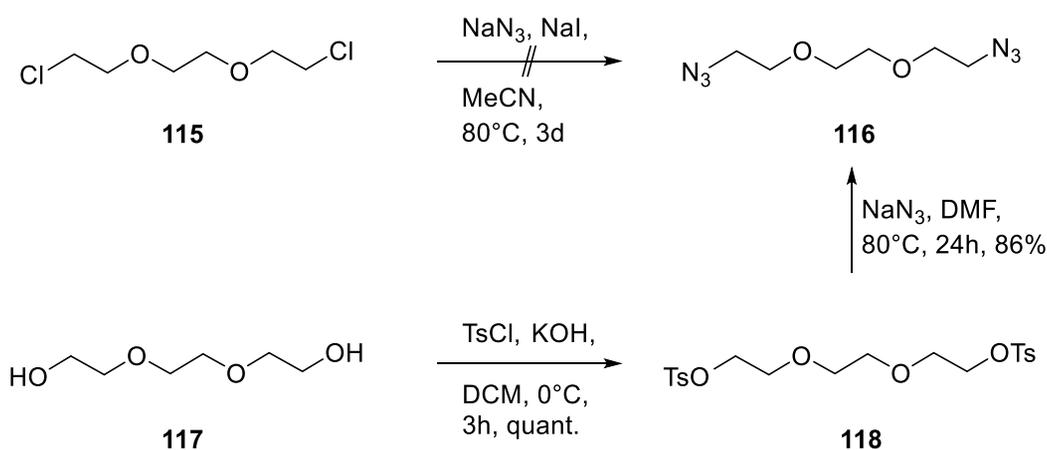
¹¹⁵ C. Chiappe, D. Pieraccini, P. Saullo, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6710-6715.

¹¹⁶ A. Loris, A. Perosa, M. Selva, P. Tundo, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4046-4051.

¹¹⁷ P. N. D. Singh, S. Muthukrishnan, R. S. Murthy, R. F. Klima, S. M. Mandel, M. Hawk, N. Yarbrough, A. D. Gudmundsdóttir, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9169-9171.

gewonnen organischen Azide können unter Umständen explosiv sein. Als Regel hat sich etabliert, dass sie handhabbar sind, wenn nicht mehr Stickstoff- als Kohlenstoffatome im Molekül sind und wenn $(nC + nO)/nN \geq 3$ (n = Anzahl der Atome) gilt.¹⁰⁵ Dennoch wurden Verbindungen wie Hexakis(azidomethyl)benzol¹¹⁸, Triazidotrinitrobenzol¹¹⁹, Azidotetrazol¹²⁰ oder Diazidomethan¹²¹ synthetisiert, welche deutlich mehr Stickstoffatome, als nach obiger Formel empfehlenswert, enthalten. Um Probleme mit explosiven Reagenzien auszuschließen, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine ganz niedermolekularen Diazide mit weniger als sechs C oder O Atomen synthetisiert. Für die kürzesten synthetisierten Diazide wurde vorab eine Literaturrecherche¹²² durchgeführt, ob von diesen explosives Verhalten beobachtet wurde. Als Vorsichtsmaßnahme wurden dennoch alle Diazide für das Aufkonzentrieren in kleine Chargen zu maximal 500 mg Produkt aufgetrennt.

Als erste Zielstruktur wurde das Diazid **116** gewählt. Die einstufige Umsetzung von 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan (**115**) mit Natriumazid unter Iodid-Katalyse schlug fehl, es wurde lediglich **115** zurück gewonnen (Schema 33).



Schema 33: Synthese von 1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan (**116**), zweistufig aus Triethylenglykol **117** und die nicht gelungene Synthese aus 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan (**115**).

¹¹⁸ J. V. Gavette, A. L. Sargent, W. E. Allen, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3582-3584.

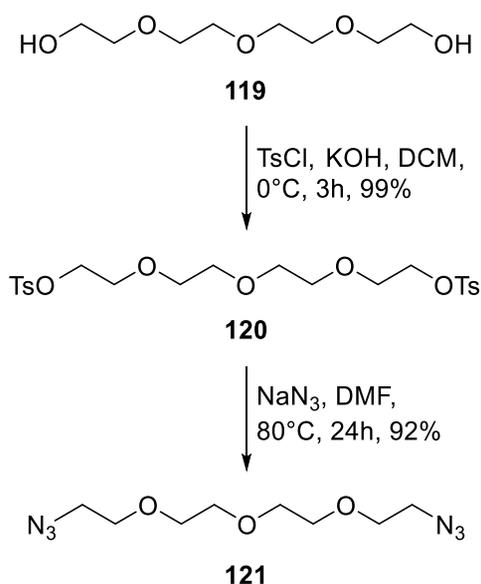
¹¹⁹ D. Adam, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, G. Holl, M. Kaiser, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 7-11.

¹²⁰ A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, 28, 165-173.

¹²¹ A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2304-2306.

¹²² Suche in den Datenbanken Beilstein, Gmelin und Patent Chemistry mittels Reaxys.

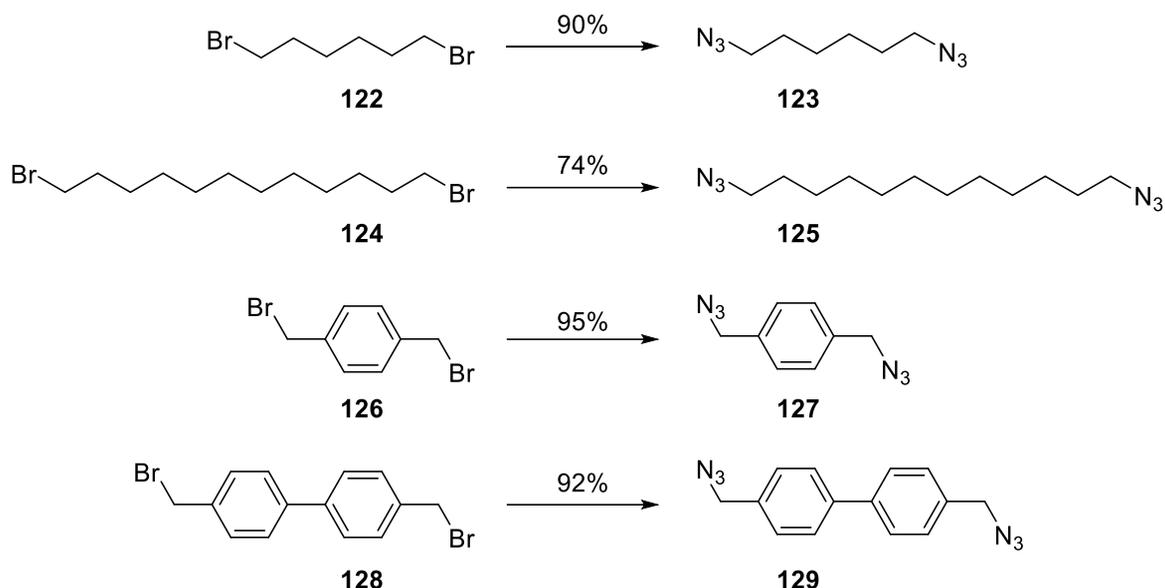
Aufgrund der nicht erfolgreichen einstufigen Synthese wurde 1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan **116** zweistufig synthetisiert. Nach einer Vorschrift von JENNESKENS *et al.* wurden hierfür zunächst die Alkohole von Triethylenglykol **117** mit Tosylchlorid zu den entsprechenden Tosylaten umgesetzt.¹²³ Diese Umsetzung verlief quantitativ. Das Bistosylat **118** wurde anschließend in einer doppelten S_N2-Reaktion mit 86% Ausbeute zum gewünschten 1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan **116** umgesetzt. Mit der gleichen Strategie wurde aus Tetraethylenglykol **119** das Diazid **121** synthetisiert (Schema 34), wobei eine noch bessere Gesamtausbeute von 91% erreicht wurde.



Schema 34: Zweistufige Synthese des von Tetraethylenglykol (**119**) abgeleiteten Diazids (**121**).

Neben den Oligoethylenglykoldiaziden **116** und **121** wurden zusätzlich noch aliphatische und aromatische Diazide synthetisiert (Schema 35).

¹²³ E. M. D. Keegstra, J. W. Zwikker, M. R. Roest, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6678-6680.



Schema 35: Synthetisierte aliphatische (**123** und **125**) und aromatische (**127** und **129**) Diazide. Bedingungen: NaN_3 (5 Äquiv.), DMF/ H_2O (9:1), 80°C , 24h.

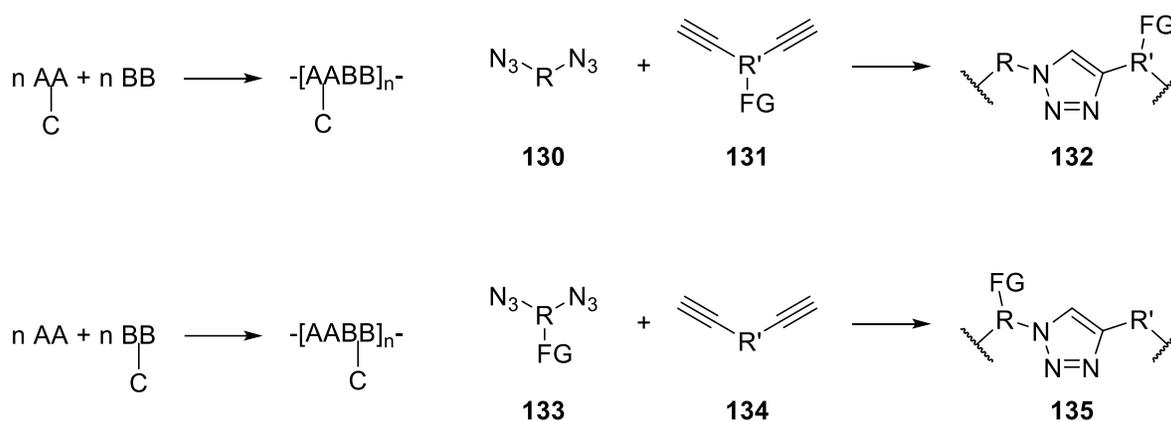
Für die Synthese der aliphatischen und aromatischen Diazide wurde auf ein Protokoll von HU *et al.* zurück gegriffen.¹²⁴ Hierbei wurde statt reinem DMF ein 9:1 Gemisch aus Wasser und DMF als Lösungsmittel verwendet, um die Löslichkeit von Natriumazid zu erhöhen. Die Umsetzungen der Dibromide zu den Diaziden verliefen so gut, dass keine Säulenchromatographie zur Reinigung notwendig war. Bei den aliphatischen Dibromiden (Schema 35 oben) wurden 90% (**123**) beziehungsweise 74% (**125**) Ausbeute erreicht. Vermutlich liegt dies in der längeren unpolaren aliphatischen Kette von **124** beziehungsweise **125** und der damit einhergehenden schlechteren Solvataion begründet. Die beiden aromatischen Dibromide **126** und **128** (Schema 35 unten) lieferten die dazugehörigen Diazide in 95% (**127**) beziehungsweise 92% (**129**) Ausbeute.

Auch wenn sich mit den sechs verschiedenen Diaziden aus drei Strukturklassen (Oligoethylenglykole, Aliphaten und Aromaten) schon eine gewisse Polymervielfalt darstellen lässt, bliebe die Möglichkeit der Postmodifikation der Polymere als eine Grundanforderung an Biomaterialien außen vor.¹²⁵ Als Biomaterialien werden Materialien bezeichnet, die mit biologischen Systemen auf biologische, chemische oder

¹²⁴ K. Zhang, Y. Bai, C. Feng, G. Ning, H. Ni, W. Yu, K. Zhao, B. Wang, P. Hu, *New J. Chem.* **2018**, 42, 272-280.

¹²⁵ S. Lv, Y. Wu, J. Dang, Z. Tang, Z. Song, S. Ma, X. Wang, X. Chen, J. Cheng, L. Yin, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1872-1877.

physikalische Weise wechselwirken.¹²⁶ Hierbei kann unter anderem eine kovalente Bindung von biologisch aktiven Substanzen beziehungsweise Wirkstoffvorläufern oder eine Bindung von Proteinen an den Kunststoff erstrebenswert sein.^{127,128} Beidem ist gemein, dass entlang des Polymers noch freie funktionelle Gruppen vorhanden sein müssen, die eine gezielte Modifikation erlauben. Es sind also Monomere mit drei funktionellen Gruppen notwendig. Entweder können AAC-Monomere mit BB-Monomeren oder AA-Monomere mit BBC-Monomeren polymerisiert werden (Schema 36).



Schema 36: Mögliche Strategien im Monomerdesign für CuAAC-Polymerisationen (links) und sich daraus ergebende Schlussfolgerungen für das Monomerdesign (rechts).

Bei beiden Strategien ist ein trifunktionelles Monomer notwendig. Aus synthetischer Perspektive ist eine Modifikation des Anthracendialkyls **113** weniger attraktiv als die Modifikation des Diazids. Hierfür kann auf eine breitere Basis an kommerziell erhältlichen Startmaterialien zurückgegriffen werden. Dies ermöglicht, ein Ausgangsmaterial mit einer passenden A₂B-Funktionalität zu wählen und die funktionellen Gruppen in die gewünschten Azide beziehungsweise orthogonalen funktionellen Gruppen umzuwandeln. Als Startmaterialien für die Synthese eines A₂B-Monomers wurden Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**136**) und 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (**137**) gewählt (Abbildung 12).

¹²⁶ B. D. Ratner, S. J. Bryant, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, 6, 41-75.

¹²⁷ J. Khandare, T. Minko, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 359-397.

¹²⁸ T. A. Wright, R. C. Page, D. Konkolewicz, *Polym. Chem.* **2019**, 10, 434-454.

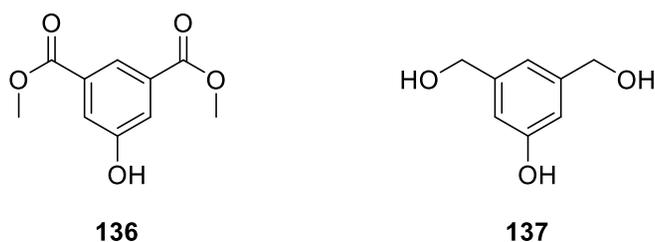
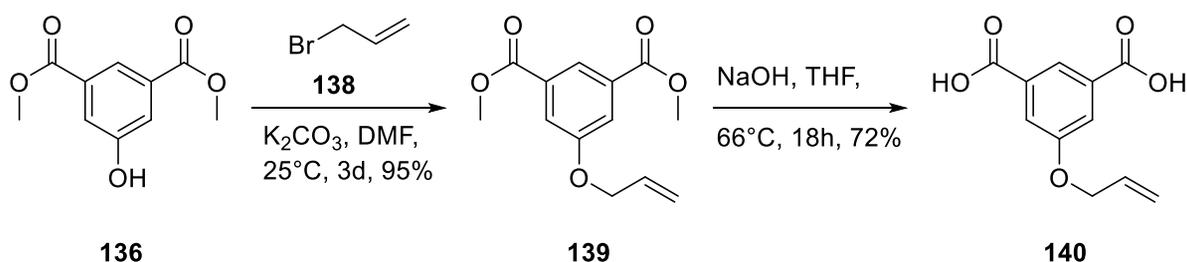


Abbildung 12: Monomere mit A₂B-Funktionalität als Vorläufer für CuAAC-Monomere.

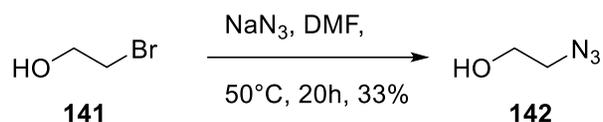
Bei Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**136**) müssen beide Ester zu Aziden umgesetzt werden, an der phenolischen Hydroxygruppe kann über eine WILLIAMSON-Ethersynthese eine andere, zur CuAAC-Reaktion orthogonale funktionelle Gruppe angebracht werden. Bei 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (**137**) ist die Differenzierung der Reaktivität über den Unterschied von phenolischer zu benzyli-scher Hydroxygruppe gegeben. Als funktionelle Gruppe für die Postmodifikation bietet sich natürlich zunächst die Hydroxygruppe von **136** selbst an, im Hinblick auf Biokonjugationen sind auch Allylgruppen attraktiv, da sie bereitwillig Thiol-En-Reaktionen eingehen. In Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**136**) wurde dafür eine Allylgruppe über eine WILLIAMSON-Ethersynthese eingeführt (Schema 37).



Schema 37: Synthese von 5-Allyloxyisophthalat (**140**) als Zwischenprodukt der Synthese eines A₂B-Monomers.

Mit Allylbromid **138** als reaktivem Alkylierungsmittel gelang die WILLIAMSON-Ethersynthese in 95% Ausbeute. Anschließend wurden die Ester unter basischen Bedingungen hydrolysiert, was 5-Allyloxyisophthalsäure (**140**) lieferte. Für die weitere Synthese wurde Azidoethanol benötigt, dieser wurde nach einer Vorschrift von SHAHNAS synthetisiert.¹²⁹

¹²⁹ A. Shahnas, Dissertation, „Bioorthogonale Ligationsreaktionen an Grenzflächen“, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017, S. 127.



Schema 38: Synthese von Azidoethanol **142**.

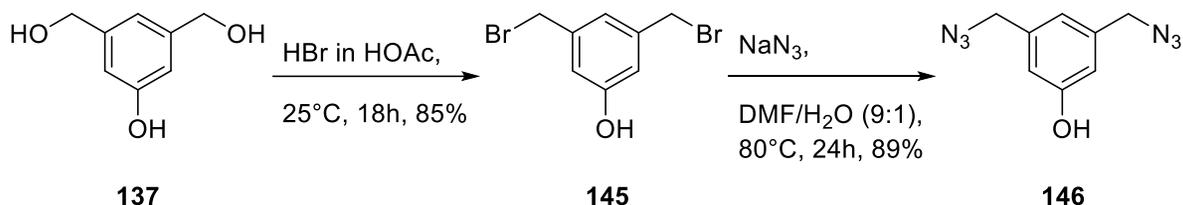
Nun sollten Azidoethanol (**142**) und 5-Allyloxyisophthalsäure (**140**) verestert werden, um ein polymerisationsfähiges A₂B-Monomer zu erhalten. Hierfür bieten sich zwei Reaktionen an, zum einen eine STEGLICH-Veresterung mit Carbodiimiden, zum anderen die Umsetzung zum Säurechlorid mit anschließender SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion.

Tabelle 5: Versuche zur Veresterung von 5-Allyloxyisophthalat (**140**)

#	Reaktion	Bedingungen	Ergebnis
1	A	142 (4.0 Äquiv.), EDC (2.2 Äquiv.), DMAP (0.3 Äquiv.), DCM, 0°C, 20min → 25°C, 12h.	Komplexes Produktgemisch
2		SOCl ₂ (12.0 Äquiv.), kat. DMF, Reflux, 4h	
3	B	SOCl ₂ (12.0 Äquiv.), DMF, Reflux, 4h	
4		SOCl ₂ (Lösungsmittel), Reflux, 4h	Startmaterial, stark verunreinigt
5		Oxalylchlorid (2.5 Äquiv.), Toluol, Reflux, 4h	

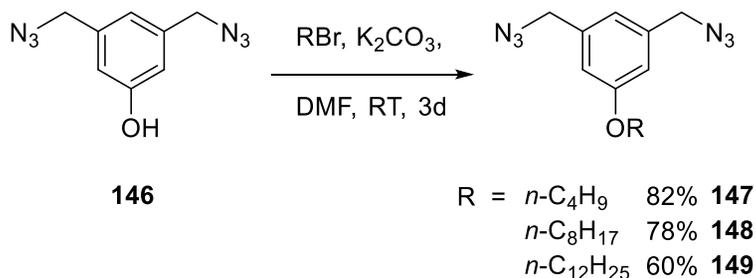
Die angestrebte STEGLICH-Veresterung von **140** erbrachte statt des angestrebten Diazids **144** lediglich ein komplexes Produktgemisch, in dem keine Bestandteile identifiziert werden konnten (Tabelle 5, Eintrag 1). Mehrere Versuche zur Darstellung des Säurechlorids verliefen ebenfalls erfolglos, ob mit Thionylchlorid in DMF (Eintrag 2), mit katalytischen Mengen DMF (Eintrag 3) oder mit Thionylchlorid als Lösungsmittel (Eintrag 4). Der Versuch, Thionylchlorid durch Oxalylchlorid zu ersetzen, blieb ebenfalls erfolglos (Eintrag 5). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sowohl der bei der STEGLICH-Reaktion gebildete O-Acylisoharnstoff (nicht dargestellt) als auch das Carbonsäurechlorid **143** in der Lage sind, **140** zu alkylieren. Aufgrund dieser nicht

zufriedenstellenden Ergebnisse wurde die Synthese aus dem alternativen Ausgangsmaterial 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (**137**) untersucht (Schema 39).



Schema 39: Synthese des A₂B-Monomers **146**.

Benzyliche Bromide hatten sich als gute Ausgangsmaterialien für die Synthese von organischen Aziden erwiesen (siehe Schema 35, Seite 55). Um **137** in ein Monomer für die CuAAC-Polymerisation zu überführen, wurden daher in einem ersten Schritt die Benzylalkohole nach einer Vorschrift von FELDER-FLESCH *et al.*¹³⁰ bromiert. Dies gelang in 85% Ausbeute. Die benzylichen Azidfunktionen wurden anschließend unter den gleichen Bedingungen wie an den bifunktionellen Monomeren (siehe Schema 35, Seite 55) eingeführt. Hierbei wurde 3,5-Bis(azidomethyl)phenol (**146**) in 89% Ausbeute erhalten. Um eine weitere Vielfalt an Polymeren synthetisieren zu können, wurde **146** an der freien Hydroxygruppe funktionalisiert (Schema 40).



Schema 40: Exemplarische Derivatisierung des A₂B-Monomers **146** mittels WILLIAMSON-Ethersynthesen.

Exemplarisch für alle Funktionalisierungsmöglichkeiten von Phenolen wurden drei Alkylreste über WILLIAMSON-Ethersynthesen eingeführt, Butyl, Octyl und Dodecyl. Hierbei wurden nach säulenchromatographischer Reinigung akzeptable (Dodecylierung, 60%) bis gute (Butylierung 82% und Octylierung 78%) Ausbeuten erzielt.

¹³⁰ A. Garofalo, A. Parat, C. Bordeianu, C. Ghobril, M. Kueny-Stotz, A. Walter, J. Jouhannaud, S. Begin-Colin, D. Felder-Flesch, *New J. Chem.* **2014**, 38, 5226-5239.

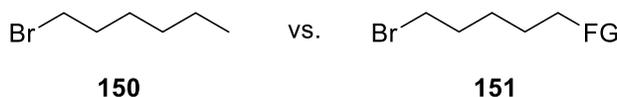


Abbildung 13: Beispielhafte Alkylierungsreagenzien für weitere Modifikationsmöglichkeiten.

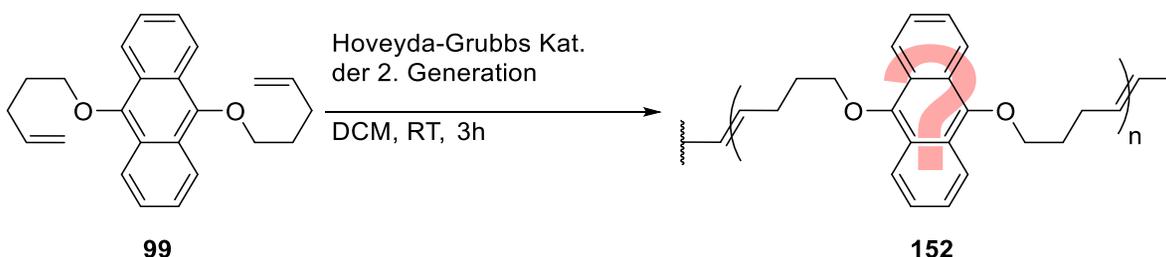
Wird bei dieser Veretherung kein einfaches Alkylhalogenid wie **150** eingesetzt, sondern ein bifunktionelles wie z.B. **151**, so lassen sich einfach weitere Möglichkeiten für Postmodifikationen mittels Klick-Chemie generieren.

4.2 Polymerisationen

Nach der Synthese eines Monomers für die ADMET-Polymerisation (Kapitel 4.1.1, Seite 39) sowie eines Dialkins (Kapitel 4.1.2, Seite 43) und zehn Diazidmonomeren (Kapitel 4.1.3, Seite 52) war das nächste Ziel die Polymerisation eben jener Substrate.

4.2.1 ADMET-Polymerisation

Das α,ω -Dien **99** (siehe Kapitel 4.1.1, Seite 39) wurde in eine ADMET-Polymerisation eingebracht (Schema 41).



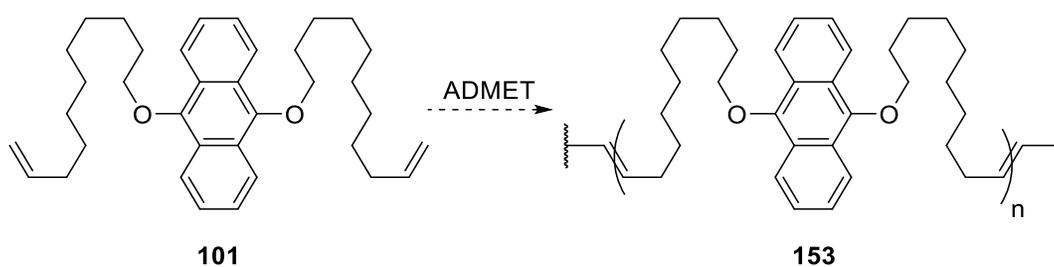
Schema 41: ADMET-Polymerisation von **99**.

Die ADMET-Polymerisation von **99** erfolgte mit dem HOVEYDA-GRUBBS Katalysator der zweiten Generation. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur in Dichlormethan fiel aus der Lösung ein gelblicher Feststoff aus. Dieser Feststoff ist wahrscheinlich Polymer **152**, jedoch wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem der ausgefallene Feststoff löslich war. Eine Übersicht aller getesteten Lösungsmittel findet sich in Tabelle 6. Eine Strukturanalyse *via* ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie war aufgrund der Unlöslichkeit nicht möglich, ein NMR-Gerät für Festkörper-NMR stand nicht zur Verfügung.

Tabelle 6: Untersuchte Lösungsmittel zur Lösung des Produkts der ADMET-Polymerisation von **99**.

Kategorie	Lösungsmittel
Aliphaten	Pentan, Hexan, Heptan
Alkohole	Ethanol, Isopropanol, Hexafluorisopropanol, Methanol
Aromatisch	Benzol, Toluol
Carbonyl- und Carboxyl	Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Ethylacetat
Chloriert	Chloroform, Dichlormethan
Ether	Diethylether, Tetrahydrofuran
Weitere	Dimethylsulfoxid, Wasser

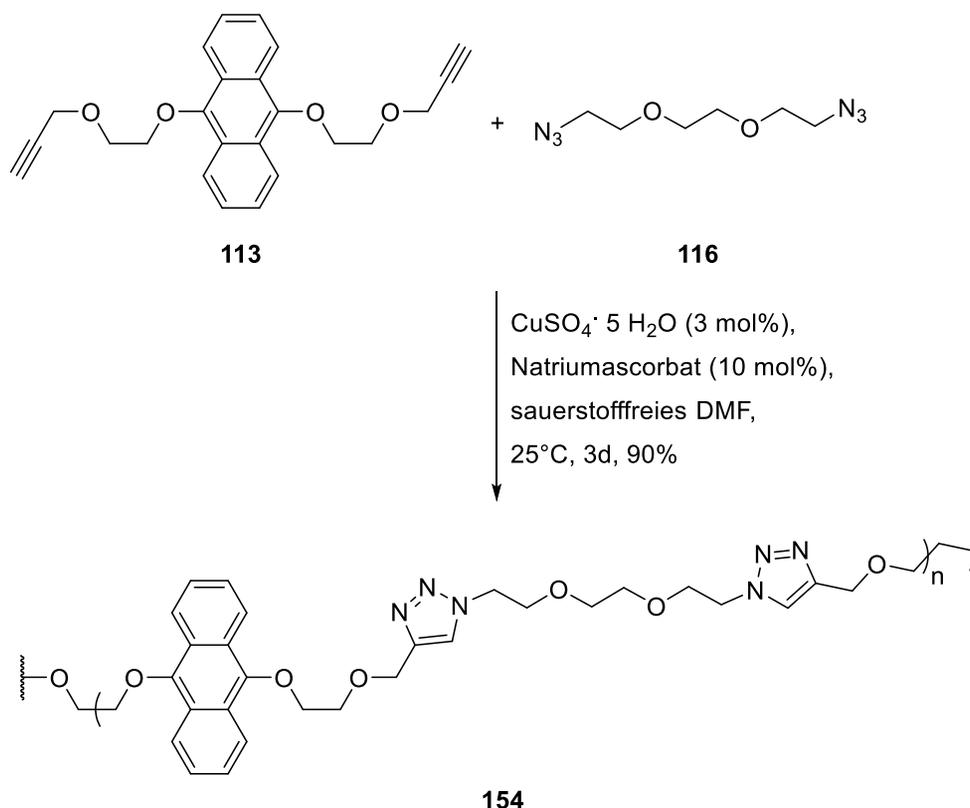
Der Feststoff konnte aber in DMSO suspendiert werden und den Abbaubedingungen ausgesetzt werden. Hierdurch konnten Rückschlüsse auf die Struktur und Kettenlänge gezogen werden. Eine Diskussion dieser Ergebnisse findet sich in Kapitel 5.1.4, Seite 98, im Rahmen der Abbaubersuche. Da die Synthese des zweiten Monomers für ADMET-Polymerisationen nicht erfolgreich war, konnte keine zweite Polymerisation durchgeführt werden (Schema 42).

**Schema 42:** Aufgrund der erfolglosen Syntheseversuche von **101** nicht durchführbare Polymerisation.

Aufgrund dieser nicht zufriedenstellenden Ergebnisse wurden ADMET-Polymerisationen nicht weiterverfolgt und stattdessen die CuAAC-Polymerisation untersucht.

4.2.2 CuAAC-Polymerisationen

Zur Synthese von nur bei Bedarf lichtabbaubaren Polymeren wurden das 9,10-Dialkoxyanthracendialkin **113** (siehe Kapitel 4.1.2, Seite 43) und die synthetisierten Diazide (siehe Kapitel 4.1.3, Seite 52) miteinander polymerisiert. Als Testsystem für eine Polymerisation wurde das erste synthetisierte Diazid **116** ausgewählt (Schema 43).



Schema 43: CuAAC-Polymerisation des 9,10-Dialkoxyanthracendialkins **113** mit dem von Triethylglykol abgeleiteten Diazid **116**.

Als Lösungsmittel wurde DMF gewählt, das sowohl das anorganische Kupfersulfat als auch die organischen Monomere löst. Eine Literaturrecherche zu CuAAC-Polymerisationen in DMF lieferte dazu Bedingungen von GAO *et al.*¹³¹ Als Kupferquelle wurde Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat verwendet, welches *in situ* durch Ascorbinsäure zu Kupfer(I) reduziert wurde. Um eine Reoxidation zu Kupfer(II) zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel vor der Zugabe von Natriumascorbat entgast. Nach drei Tagen wurde die Reaktionslösung mit Chloroform verdünnt und DMF, Kupfersulfat sowie Ascorbat mit

¹³¹ X. Cao, Y. Shi, W. Gan, H. Naguib, X. Wang, R. W. Graff, H. Gao, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5342-5349.

Wasser ausgewaschen. Um bei der Polymerisation gebildetes Anthrachinon zu entfernen, wurde der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene braune Feststoff im Ultraschallbad mit Aceton behandelt. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangsmaterialien wurde die CuAAC-Reaktion nachgewiesen (Abbildung 14).

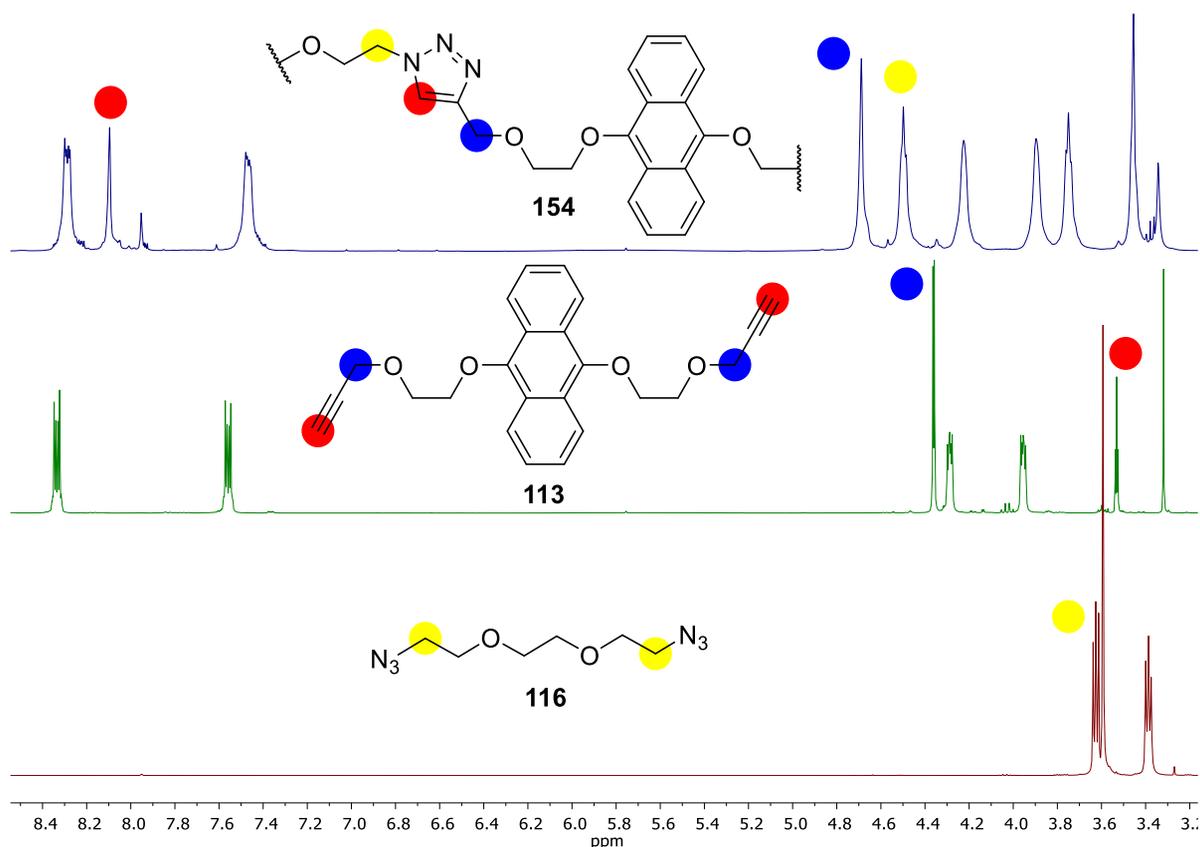


Abbildung 14: ^1H -NMR Vergleich (400 MHz, DMSO-d_6) des Polymerisationsprodukts **154** (oben) mit den Edukten für die Polymerisation **113** (Mitte) und **116** (unten). Signale, an denen die Polymerisation verifiziert werden kann, sind in den Edukten und Produkten jeweils in der gleichen Farbe hinterlegt.

Deutliche Verschiebungsunterschiede im ^1H -NMR sind dort zu erwarten, wo im Laufe der Reaktion deutliche Strukturänderungen stattfinden. Bei einer CuAAC-Reaktion werden aus den α -Protonen der Azide (gelb hinterlegt in Abbildung 14) und Alkine (blau hinterlegt in Abbildung 14) die α -Protonen des Triazols. Die größte Verschiebungsdifferenz ist bei den terminalen Alkinprotonen (rot hinterlegt in Abbildung 14) zu erwarten, diese werden zu aromatischen Triazolprotonen.

Tabelle 7: Verschiebungsdifferenzen der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ bei der CuAAC-Polymerisation von **113** und **116**

Beobachtete Protonen	Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6)	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
α -H des Azids (grün in Abbildung 14)	3.63	4.23
α -H des Alkins (blau in Abbildung 14)	4.36	4.69
Terminales H des Alkins (rot in Abbildung 14)	3.53	8.10

Für alle direkt am oder direkt neben dem Reaktionszentrum liegenden Protonen wurden, wie erwartet, signifikante Verschiebungsdifferenzen festgestellt. Ebenso sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale polymertypisch verbreitert. Für die Strukturverifizierung von **154** wurde neben ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie auch zweidimensionale NMR-Spektroskopie eingesetzt, es wurden COSY- ($^3J\text{-H,H-Korrelation}$), edHSQC- ($^1J\text{-C,H-Korrelation}$) sowie HMBC-Spektren ($^2\text{-}^4J\text{-C,H-Korrelation}$) aufgenommen (Abbildung 15).

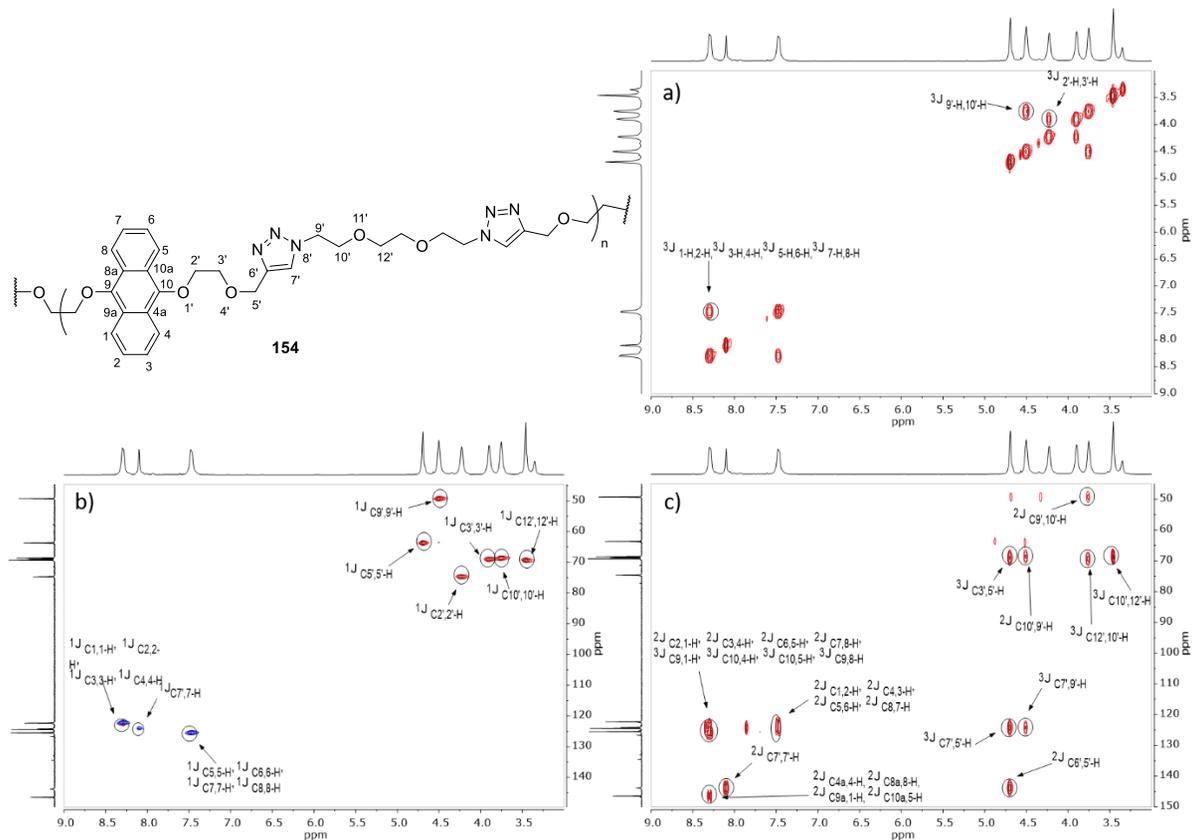


Abbildung 15: Zweidimensionale NMR-Spektren von Polymer **154** in DMSO- d_6 : a) COSY (400 MHz / 400 MHz), b) edHSQC (400 MHz / 101 MHz), c) HMBC (400 MHz / 101 MHz). Alle Kopplungen sind nach dem Schema $^nJ_{A,B}$ beschriftet, wobei n die Anzahl der Bindungen angibt, die die Kopplungspartner A und B voneinander entfernt sind.

Alle aus der Struktur von **154** zu erwartenden Kopplungen finden sich in den zweidimensionalen Spektren. Die für die Strukturanalyse besonders relevante Kopplung von C-7' mit 9'-H ist bei 124.3 \leftrightarrow 4.50 ppm klar zu sehen. Die Kopplung von C-9' mit 7'-H (49.3 \leftrightarrow 8.1 ppm) ist hingegen schwach ausgeprägt und nur sichtbar, wenn die Intensität der Signale so weit erhöht wird, dass viel Rauschen im Spektrum zu sehen ist.

4.2.3 Bestimmung des Molekulargewichts

Zur Bestimmung der Kettenlänge wurde Polymer **154** mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) in Hexafluorisopropanol (HFIP) untersucht und mit einem PMMA-Standard verglichen (Abbildung 16).

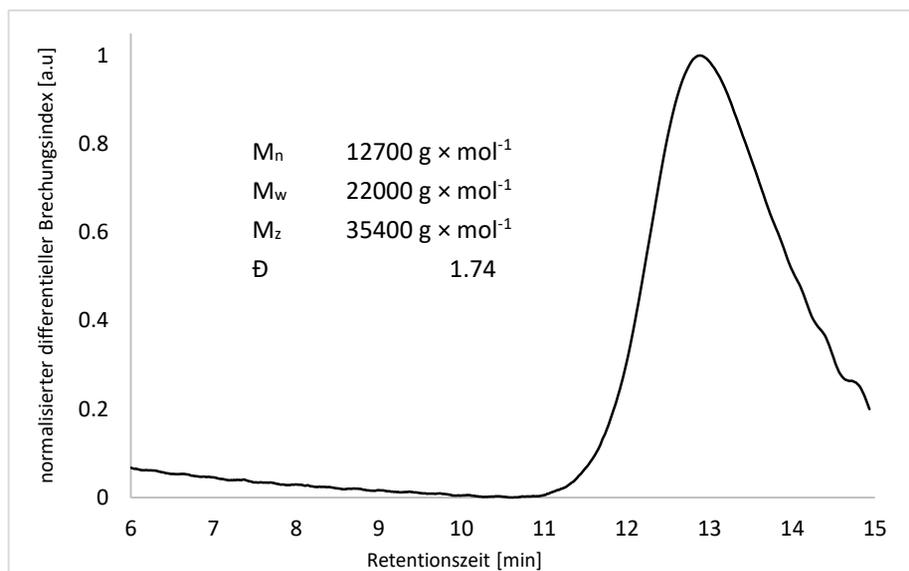


Abbildung 16: GPC-Elutionskurve von Polymer **154** in HFIP. M_n , M_w , M_z und \bar{D} wurden aus Vergleich mit einem PMMA-Standard ermittelt. Die Werte bei Retentionszeiten größer 15 min wurden aufgrund der in der Methode gewählten Parameter nicht erfasst.

Aus dem Vergleich mit PMMA ergab sich das Zahlenmittel M_n des Polymers **154** zu $12700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, was 22 AB-Einheiten im Polymer entspricht. Gemäß der CAROTHERS-Gleichung (Formel (4), Seite 28) entspricht ein Polymerisationsgrad von 22 einem Umsatz von knapp über 95%. Das Massenmittel der Molmasse M_w ergab sich zu $22000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, das Zentrifugenmittel M_z zu $35400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$. Die Dispersität \bar{D} ist mit 1.74 etwas niedriger als der erwartete theoretische Wert von 2.0, vermutlich wurden besonders kurz-kettige Fragmente bei der Aufreinigung abgetrennt. Da die GPC eine relative Methode ist und PMMA strukturell wenig mit **154** gemeinsam hat, wurde eine zweite Möglichkeit gesucht, das Molekulargewicht von **154** zu bestimmen.

Versuche, die Molmasse über MALDI-TOF (engl.: „*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight*“) Massenspektrometrie zu bestimmen, waren nicht erfolgreich. Trotz eines ausführlichen Screenings mit den Matrizen α -Cyano-4-hydroxymethylsäure (CHCA), 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), Dithranol (DT), *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonitril (DCTB), und 2',4',6'-Trihydroxyacetophenon (THAP) sowie jeweils den Additiven Kaliumiodid, Trifluoressigsäure und Kaliumtrifluoacetat wurden keine zum Polymer **154** passenden Fragmente und überhaupt keine Fragmente im fraglichen Massenbereich beobachtet. Versuche, das Molekulargewicht von **154** mittels ESI oder APCI zu bestimmen, wurden

bei AGILENT TECHNOLOGIES in Waldbronn, Deutschland, durch Dr. ANDREAS MIELCAREK durchgeführt und blieben leider ebenfalls ohne Ergebnis.

Daher wurde eine Endgruppenanalyse im $^1\text{H-NMR}$ durchgeführt, um die aus der GPC gewonnenen Daten überprüfen zu können (Abbildung 17), hierfür wurden die Spektren basislinienkorrigiert.¹³²

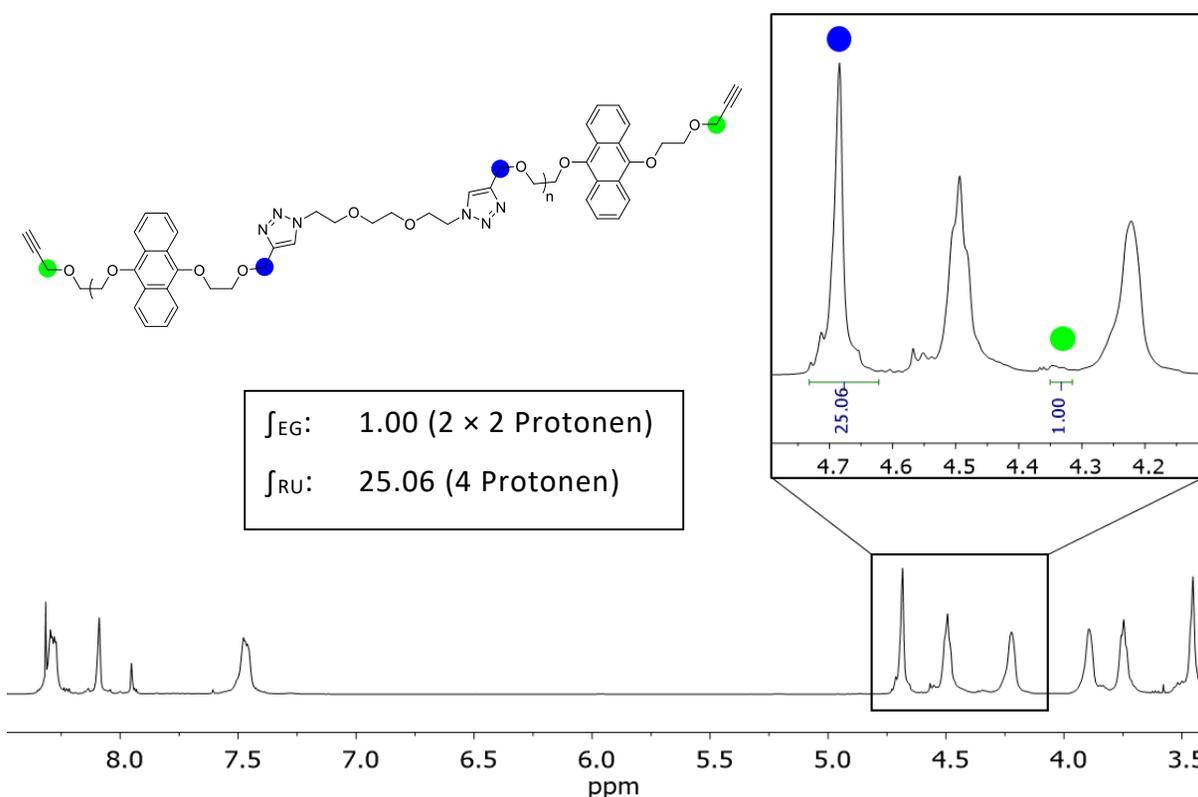


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse (400 MHz, DMSO-d_6). EG: Endgruppe, RU: Wiederholungseinheit (engl.: „*repeating unit*“).

Aus dem Verhältnis der Integrale der α -Protonen der Alkine (bei 4.32 ppm, grün hinterlegt in Abbildung 17), der Endgruppen sowie den dazu analogen α -Protonen der Triazole (bei 4.67 ppm, blau hinterlegt in Abbildung 17) jeder Wiederholungseinheit lässt sich der Polymerisationsgrad P nach Formel (6) berechnen.

¹³² Bernstein Polynomial Fit dritter Ordnung mit MestReNova, Version 12.0.0-20080.

$$(6) \quad P = \frac{\int_{RU} / \text{Protonen RU}}{\int_{EG} / \text{Protonen EG}} = 25.06$$

Selbst bei minimaler Abweichung von einem exakten 1:1 Verhältnis der Monomere, wie es selbst bei präzisiertem Einwiegen unvermeidlich ist, sollten die Polymerketten beidseitig mit dem gleichen Monomer terminiert sein. In diesem Fall sind nur die Alkine bzw. deren α -Protonen bei 4.32 ppm als endständige Gruppen identifizierbar. Somit wird das Signal der Endgruppen durch vier Protonen verursacht. Das in Abbildung 17 integrierte Signal der Wiederholungseinheit wird ebenfalls durch vier Protonen verursacht, es ergeben sich hier also 25 Wiederholungseinheiten als Kettenlänge.

$$(7) \quad M_n = P \times (MW_{M1} + MW_{M2}) + MW_{M1} = 14800 \frac{g}{mol}$$

Unter Einbeziehung der Molekulargewichte der beiden Monomere (MW_{M1} und MW_{M2}) in der Wiederholungseinheit ergibt sich nach Formel (7) das Zahlenmittel der Molmasse M_n zu $14800 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$. Unterschiede in den mittels GPC und NMR-Endgruppenanalyse bestimmten Molekulargewichten werden immer beobachtet.¹³³ Um die Differenzen für das Polymer **154** besser einschätzen zu können, wurde noch eine zweite Charge mit kürzerer Reaktionszeit mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ untersucht (Tabelle 8).

Tabelle 8: Über GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse bestimmte Molekulargewichte für Polymer **154** in $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$.

	M_n ($^1\text{H-NMR}$)	M_n (GPC)	M_w (GPC)	M_z (GPC)	\bar{D}
Charge 1	14800	12700	22000	35400	1.74
Charge 2 (Abbruch nach 1d)	7500	6500	14100	24500	2.15

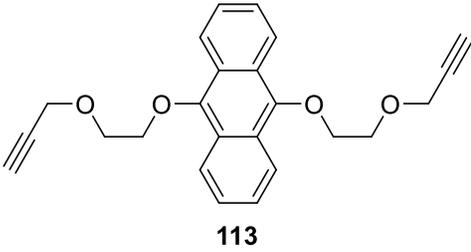
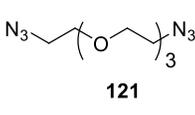
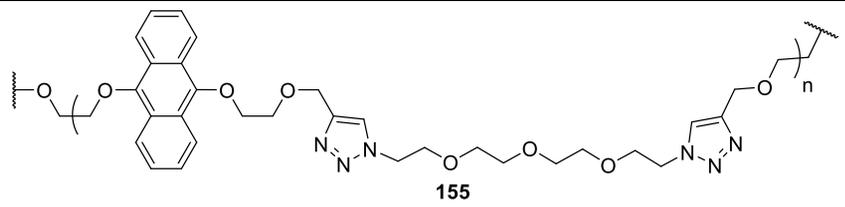
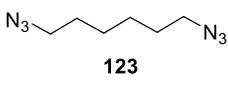
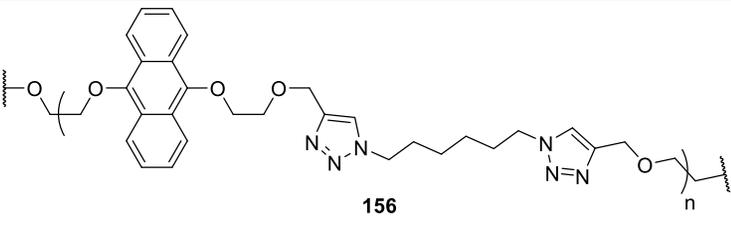
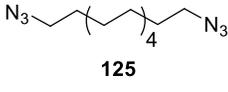
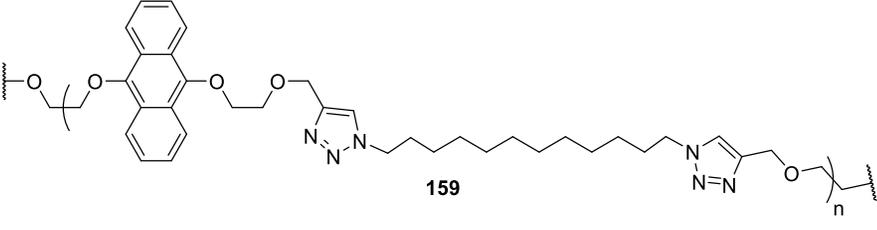
Die Zahlenmittel M_n der Molekulargewichte fallen in der NMR-Endgruppenanalyse 17% bzw. 15% höher aus als in der GPC. Bei den großen strukturellen Unterschieden zwischen PMMA als Standard und **154** mit Anthracen-, Triazol- und PEG-Einheiten sowie unter Berücksichtigung, dass die GPC eine relative Methode ist, sind 15% bzw. 17% eine vollkommen akzeptable Abweichung.

¹³³ J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1098-1104.

4.2.4 Weitere CuAAC-Polymerisationen

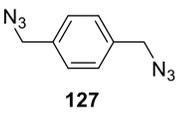
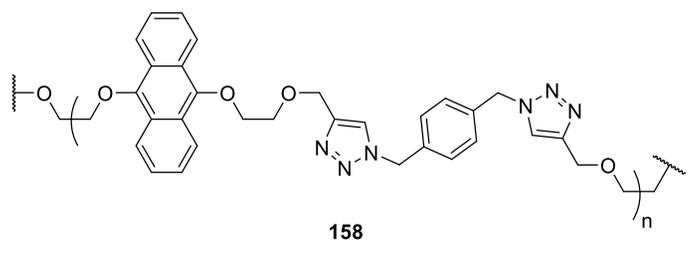
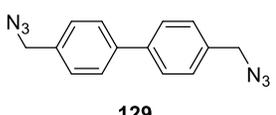
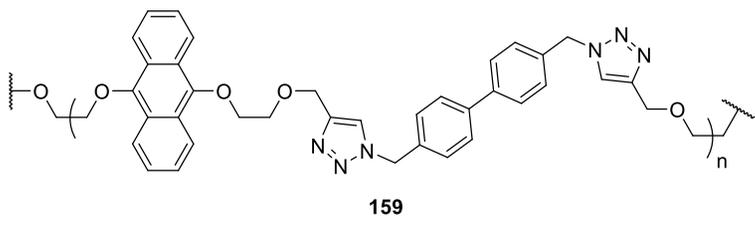
Nach der Polymerisation von **113** mit **116** wurde **113** mit dem ebenfalls Oligoethylenglykol-basierten **121** und den aliphatischen Diaziden **123** und **125** umgesetzt (Tabelle 9).

Tabelle 9: CuAAC-Polymerisationen des 9,10-Dialkoxyanthracendialkyls **113** mit dem von Triethylenglykol abgeleiteten Diazid **121** und den beiden aliphatischen Diaziden **123** und **125**.

#	N_3-R-N_3	Polymer
	 113	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (3 mol%), Natriumascorbat (10 mol%) sauerstofffreies DMF 25°C
1	 121	 155 Reaktionszeit 4d, Ausbeute 92%, ^1H-NMR : M_n 11800 $g \times mol^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n 11700 $g \times mol^{-1}$, M_w 23300 $g \times mol^{-1}$, M_z : 37700 $g \times mol^{-1}$, \mathcal{D} : 1.99
2	 123	 156 Reaktionszeit 3d, Ausbeute 62%, ^1H-NMR : M_n 9000 $g \times mol^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n 6400 $g \times mol^{-1}$, M_w 14500 $g \times mol^{-1}$, M_z 25600 $g \times mol^{-1}$, \mathcal{D} : 2.27
3	 125	 159 Reaktionszeit 24h, Ausbeute 95%, ^1H-NMR : M_n 7700 $g \times mol^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n 6600 $g \times mol^{-1}$, M_w 16900 $g \times mol^{-1}$, M_z 31200 $g \times mol^{-1}$, \mathcal{D} : 2.56

Aus allen Reaktionen konnte das erwartete Polymer erhalten werden. Außer bei **156** (Eintrag 2) wurden Ausbeuten von mehr als 90% nach der Aufreinigung erreicht. Sowohl **155**, **156** als auch **157** konnten über ein- und zweidimensionale NMR sowie GPC charakterisiert werden. Die Polymerisationen von **113** mit den rigideren, aromatischen Diaziden **127** und **129**, verliefen weniger erfolgreich (Tabelle 10).

Tabelle 10: CuAAC-Polymerisationen des 9,10-Dialkoxyanthracendialkyls **113** mit den beiden aromatischen Diaziden **127** und **129**.

#	N_3-R-N_3	Polymer
		$ \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \text{ (3 mol\%),} \\ \text{Natriumascorbat (10 mol\%)} \\ \hline \text{sauerstofffreies DMF} \\ 25^\circ\text{C} \end{array} $
1	 127	 158
		Reaktionszeit 3d, Ausbeute 85% $^1\text{H-NMR}$: n/b ^a , GPC_{HFIP} : M_n 4000 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w 8300 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 14900 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, \mathcal{D} : 2.01
2	 129	 159
		Reaktionszeit 3d, Ausbeute n/b ^b $^1\text{H-NMR}$: 15100 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n , M_w , M_z , \mathcal{D} : n/b ^b

^a Endgruppen konnten aufgrund von Signalüberlagerung im $^1\text{H-NMR}$ nicht integriert werden.

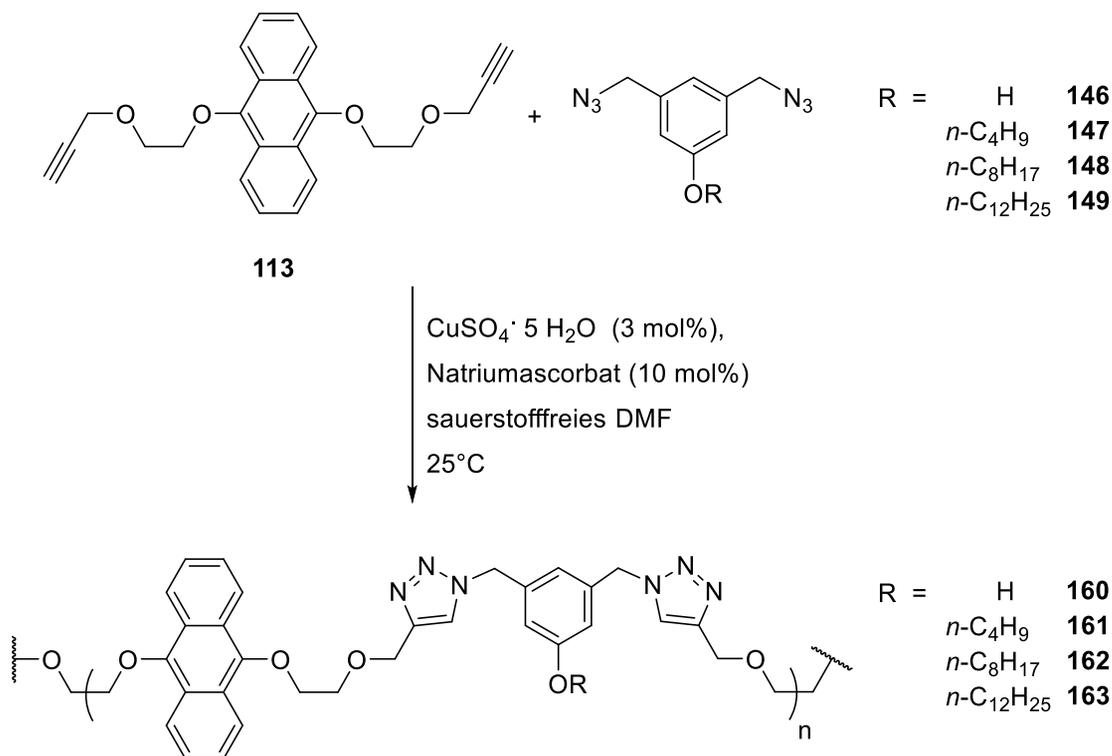
^b Konnte aufgrund von zu vielen Verunreinigungen nicht bestimmt werden.

Die Polymerisation mit dem von *para*-Xylol abgeleiteten Diazid **127** lieferte, wie erwartet, das Polymer **158** in guter Ausbeute, wenngleich auch mit sehr geringem Molekulargewicht (Tabelle 10, Eintrag 1). Aufgrund von Signalüberlagerungen konnten im ¹H-NMR keine Signale der Endgruppen integriert werden, um hierüber auf das Molekulargewicht zurückzurechnen. Bei der Umsetzung von **113** mit dem Biphenyldiazid **129** wurde ein Feststoff erhalten. Dessen Signale im ¹H-NMR passen zu Polymer **159**. Jedoch enthält das Reaktionsprodukt, neben unbekanntem Verunreinigungen, viel Anthrachinon (**28**). Warum gerade bei der Umsetzung von **113** mit **129** so viel Anthrachinon gebildet wird ist unklar. Bei allen anderen Polymeren wurde entstandenes Anthrachinon durch Waschen des Feststoffs mit Aceton im Ultraschallbad entfernt. Polymer **159** ist jedoch teilweise löslich in Aceton. Der Anteil an Anthrachinon wurde durch drei Waschzyklen mit Aceton unter Ultraschallbehandlung nicht reduziert. Aufgrund der Verunreinigungen konnten keine verwertbaren GPC-Ergebnisse gewonnen werden.

Alle bis hier vorgestellten Polymere haben eine wachsartige Konsistenz gemeinsam. Werden die Reaktionszeiten verlängert, gelieren die Reaktionslösungen, vermutlich aufgrund der höheren Molmassen. Das für die Aufreinigung notwendige Verdünnen der Reaktionslösung mit Chloroform ist dann nicht mehr möglich. Wird das Gel als solches in Chloroform gerührt, werden die Gelstücke zwar mechanisch durch den Rührfisch zerteilt, sind aber auch nach zwei Tagen Rühren noch eindeutig als Gelstücke identifizierbar und können mit einer Pinzette aus dem Kolben genommen werden. Um DMF, Ascorbinsäure und Kupfer zu entfernen, wurden die mit Chloroform verdünnten Reaktionslösungen der hier vorgestellten Polymere mit Wasser gewaschen. Dies ist bei den gelierten Materialien nicht mehr möglich.

Wie in Kapitel 4.1.3 (Seite 52) diskutiert, ist die Möglichkeit zur Postmodifikation eine Grundanforderung an Biomaterialien. Hierfür werden entlang des Polymers freie funktionelle Gruppen benötigt, die für Klick-Chemie geeignet sind (siehe auch Schema 36, Seite 56). Um diesen Anforderungen Rechnung zu tragen, wurde das entsprechende A₂B-Monomer **146** synthetisiert, welches zusätzlich zu den zwei Aziden noch eine phenolische Hydroxygruppe für besagte Postfunktionalisierungen trägt (Schema 39, Seite 59). Exemplarisch für weitere Reaktionen wurde **146** mit verschiedenen Alkylbromiden alkyliert und lieferte die Monomere **147** – **149** (Schema 40, Seite 59). Diese vier Monomere wurden ebenfalls mit dem 9,10-Dialkoxyanthracendialkin **113**

polymerisiert. Bei allen vier Polymerisationen wurden die jeweils angestrebten Polymere, **160**, **161**, **162** und **163**, gebildet (Schema 44 und Tabelle 11).



Schema 44: Polymerisation von **113** mit den A₂B-Typ-Monomeren **146** – **149**.

Als problematisch stellte sich die Aufarbeitung der Rohprodukte heraus. Zur Entfernung von DMF, Kupfer und Ascorbat wurden die bisher vorgestellten Polymere in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöst und die Reagenzien sowie Verunreinigungen mit Wasser ausgewaschen. Für die Polymere **154** – **159** wurde Chloroform verwendet, für die Polymere **160** – **163** konnte kein Lösungsmittel gefunden werden. Sowohl eine Zugabe von Chloroform zur Reaktionslösung als auch das Zutropfen der Reaktionslösung in Chloroform führte zum Ausfallen eines gelartigen Feststoffs. Die Gele wurden in Wasser suspendiert, um die Verunreinigungen in die wässrige Phase zu ziehen, aber auch nach drei Zyklen konnte im ¹H-NMR keine signifikante Verbesserung der Reinheit festgestellt werden. Auch nach zwei Wochen im Hochvakuum waren die Polymere noch stark mit DMF verunreinigt. Da die Produkte für eine präparative Aufarbeitung nicht ausreichend löslich waren, wurden wenige Milligramm der Gele als Analytikproben gesondert behandelt. Die DMF-Verunreinigungen wurden über eine Schleppestillation reduziert, um eine aussagekräftige ¹H-NMR-Analyse durchführen zu können. Um DMF als hochsiedendes

Lösungsmittel unter milden Bedingungen entfernen zu können, wurden die Gele in DMSO- d_6 gelöst. Diese Proben wurden dann für zwei Tage bei Raumtemperatur und 10^{-3} mbar destilliert, was zu einer signifikanten, wenn auch nicht vollständigen Reduktion der DMF-Verunreinigungen führte. Für eine Analytik mittels GPC wurden wenige Tropfen der NMR-Proben möglichst großflächig in kleinen Schraubdeckelgläsern verteilt und eine Woche unter Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 11: Polymerisation von **113** mit den A₂B-Typ-Monomeren **146** – **149**.

#	R (Nr)	¹ H-NMR		GPC _{HFIP}		
		M _n [g × mol ⁻¹]	M _n [g × mol ⁻¹]	M _w [g × mol ⁻¹]	M _z [g × mol ⁻¹]	Đ:
1	H (160)	10500	8400	16900	29000	1.99
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (161)	12200	14300	29100	51300	2.04
3	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ (162)	13600	1180	26100	46100	2.21
4	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ (163)	n/b ^a	12694	24800	42000	1.95

^a Endgruppen konnten aufgrund von Signalüberlagerung im ¹H-NMR nicht integriert werden.

Wie bei den vorherigen Polymeren ist das über ¹H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmte Molekulargewicht höher als das über GPC bestimmte Molekulargewicht. Lediglich **161** fällt hier aus der Reihe.

Bei der Gel-Permeations-Chromatographie beruht die Trennung auf dem hydrodynamischen Volumen. Das hydrodynamische Volumen des Analyten wird mit dem hydrodynamischen Radius eines bekannten Standards, hier PMMA, verglichen. Eine mögliche Erklärung, weshalb die mittels GPC bestimmten Werte für M_n systematisch kleiner sind als die mittels ¹H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmten, ist dementsprechend, dass die Polymere in Lösung ein kleineres Volumen einnehmen. Eine mögliche Ursache könnte π - π -Stacking der Aromaten sein (Abbildung 18).

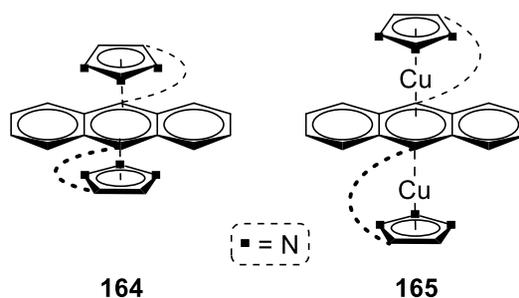


Abbildung 18: Mögliche strukturelle Erklärung für ein kleineres hydrodynamisches Volumen. Der Übersichtlichkeit halber sind die verbrückenden Ketten nur als gestrichelte Linien dargestellt und die Stickstoffatome nicht als solche gekennzeichnet.

Die Triazole sind gezwungenermaßen nahe an den Anthracenen. Es ist denkbar, dass sich die Triazole über die Anthracene legen und eine Art Sandwich-Struktur ausbilden, entweder durch π - π -Stacking begünstigt direkt übereinander wie in Struktur **164** oder mit aus der Reaktion verbliebenen Kupferionen dazwischen wie in Struktur **165**. Eine Kombination beider Motive, also eine teilweise Inkorporation von Kupfer, ist entsprechend auch denkbar. Ebenfalls denkbar ist ein π - π -Stacking der Anthracene. Selbiges wurde für kleine Moleküle in deren Kristallstrukturen nachgewiesen.¹³⁴ Diese Erklärungen werden durch zwei Beobachtungen gestützt.

① Fallen die Polymere beim Entfernen des Lösungsmittels als dünner Film auf dem Boden eines Gläschens an und wird dieser dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, so zieht sich der Film zusammen. Aus dem vormaligen Film wird eine Art Tropfen. Es muss also intra- oder intermolekulare Kräfte geben, die eine dichtere, kompaktere Anordnung der Polymerketten energetisch günstiger machen.

② Die Auflösungsrate für die Polymere ist, bezogen auf das ermittelte Molekulargewicht, sehr gering. Es müssen also intra- oder intermolekulare Kräfte zwischen bzw. innerhalb der Polymerketten überwunden werden. Die GPC-Proben wurden mit einer Konzentration von 1 mg/mL in HFIP angesetzt. Hierbei wurde die Auflösedauer regelmäßig visuell geprüft, bis keine mit bloßem Auge sichtbaren Fragmente mehr vorhanden waren. Erst dann wurden die Proben für die Messung filtriert. Bei Polymer **154** betrug die Auflösedauer für Charge 1 ($^1\text{H-NMR}$: M_n 14800 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n 12700 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$) zwei Tage, für Charge 2 ($^1\text{H-NMR}$: M_n 7500 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC_{HFIP} : M_n 6500 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$) nur 30 Minuten. PAA mit einem

¹³⁴ J.-Y. Liu, Q. Wang, L.-J. Zhang, B. Yuan, Y.-Y. Xu, X. Zhang, C.-Y. Zhao, D. Wang, Y. Yuan, Y. Wang, B. Ding, X.-J. Zhao, M. M. Yue, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5972-5985.

Molekulargewicht von $15000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ zum Vergleich löst sich unter identischen Bedingungen in weniger als einer Minute auf.

5. Hauptteil II – Polymerabbau

5.1 Polymerabbau in Lösung

Wie in Kapitel 2.2.1 (Seite 14) beschrieben, lässt sich Singulett-Sauerstoff photochemisch mit einem Photosensitizer und Licht der passenden Wellenlänge erzeugen. Dieser reagiert dann, wie in Schema 9 (Seite 17) und Schema 10 (Seite 18) dargestellt, mit 9,10-Dialkoxyanthracenen. Dabei werden die DA letztendlich gespalten. Um ein nur bei Bedarf lichtabbaubares Polymer zu synthetisieren, muss dieses 9,10-Dialkoxyanthracene im Polymerrückgrat haben. Die Synthese dieser Polymere wurde im Kapitel 4.2 (Seite 60) beschrieben. Dieses Kapitel widmet sich den Untersuchungen zum Abbau der Polymere unter dem Aspekt, ein lichtstabiles Polymer zu erhalten, welches nur bei Bedarf durch Licht abgebaut wird.

5.1.1 Abbau und Blindtests

Bei allen in der Literatur veröffentlichten Beispielen wurde der Abbau von 9,10-Dialkoxyanthracenen in wässrigen Medien durchgeführt, es finden sich jedoch Verweise auf Testreaktionen in den NMR-Lösungsmitteln CDCl_3 und DMSO-d_6 .^{27,47,48,49,50,51} Da sich NMR-Spektroskopie als gute Technik zur Untersuchung der Polymere gezeigt hatte, wurde diese als primäre Methode zur Untersuchung des Abbaus verwendet. Um eine präzise Integration zu ermöglichen, wurden die Standardparameter der $^1\text{H-NMR}$ -Pulssequenz modifiziert. Da die Probenkonzentration gering ist, wurde die Scananzahl von 16 auf 64 erhöht, was das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor 2 verbessert. Um den Reaktionsverlauf quantitativ nachvollziehen zu können, wurden die Signale der einzelnen Spezies integriert und ins Verhältnis gesetzt. Für eine verlässliche Integration müssen die Kerne zwischen den einzelnen Pulsen vollständig relaxiert sein. Daher wurde die Interpulsverzögerung D_1 von einer Sekunde auf fünf Sekunden erhöht. An den Spektren wurde vor der Integration eine Basislinienkorrektur mittels eines Bernstein Polynomial Fits dritter Ordnung mit MestReNova, Version 12.0.0-20080, durchgeführt.

Als Photosensitizer (PS) für die Erzeugung von $^1\text{O}_2$ wurden das Dinatriumsalz von Eosin Y **23**, die freie Säure von Eosin Y **166** sowie Methyleneblau **167** (Abbildung 19) ausgewählt. All diese sind kommerziell erhältlich. Beide Eosin Y-Varianten haben ihr Absorptionsmaximum im Bereich von grünem Licht, das Absorptionsmaximum von Methyleneblau liegt im Bereich von rotem Licht.

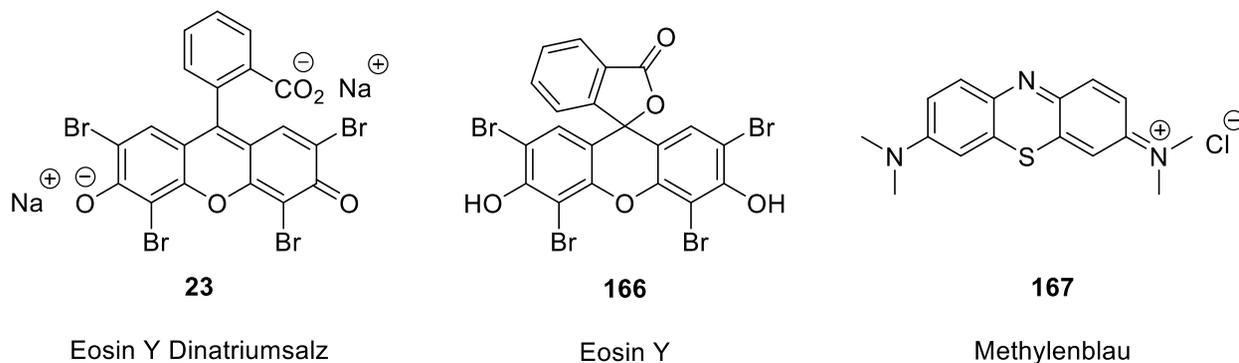
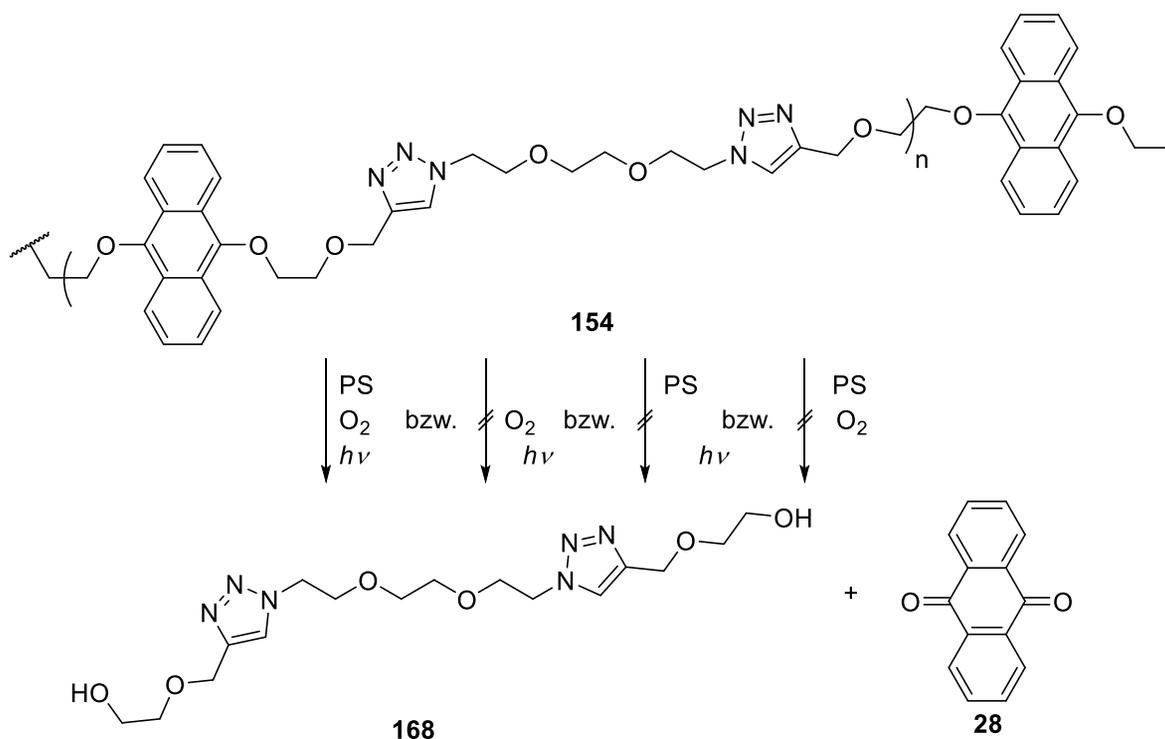


Abbildung 19: Für die Erzeugung von $^1\text{O}_2$ ausgewählte Photosensitizer.

Als Lichtquelle wurden handelsübliche LEDs (grün: Abstrahlwinkel 15° , Lichtstrom 130 Lumen bei 1 Watt Leistungsaufnahme; rot: Abstrahlwinkel 10° , Lichtstrom 87 Lumen bei 3 Watt Leistungsaufnahme) verwendet. Als Sauerstoffquelle wurde Luft verwendet, die mit einer Aquariumpumpe über eine Edelstahlkanüle durch die Lösung geleitet wurde. Für die grundlegenden Untersuchungen zum Abbau wurde Polymer **154** als Testsubstrat ausgewählt (Schema 45).



Schema 45: Angestrebte Reaktion (erster Pfeil) bei allen drei für den Abbau notwendigen Faktoren und Nicht-Reaktion bei Abwesenheit von zwei der drei Faktoren (zweiter bis vierter Pfeil von links).

Bei Verwendung des Dinatriumsalzes von Eosin Y (**23**) in deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel wurde im ¹H-NMR die Abnahme der Signale der Anthracenprotonen ($\delta = 8.30$ und 7.48 ppm) beobachtet (Abbildung 20).

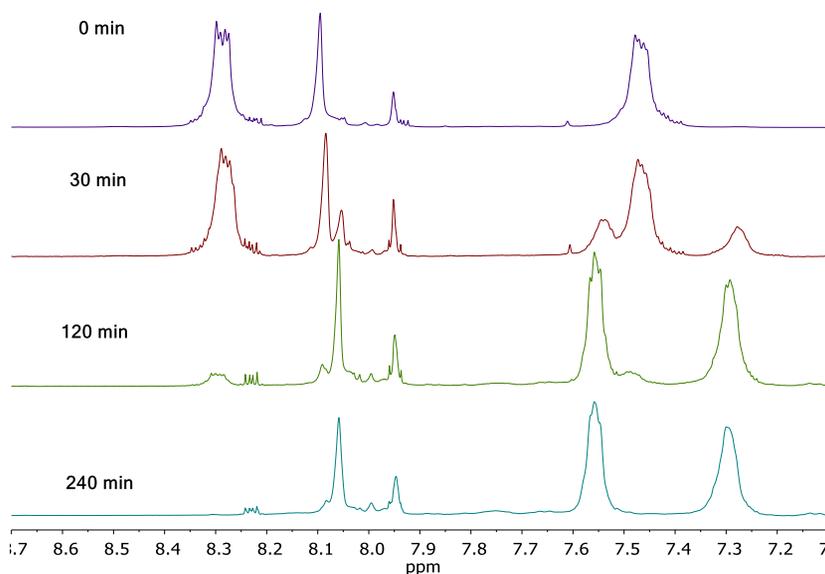
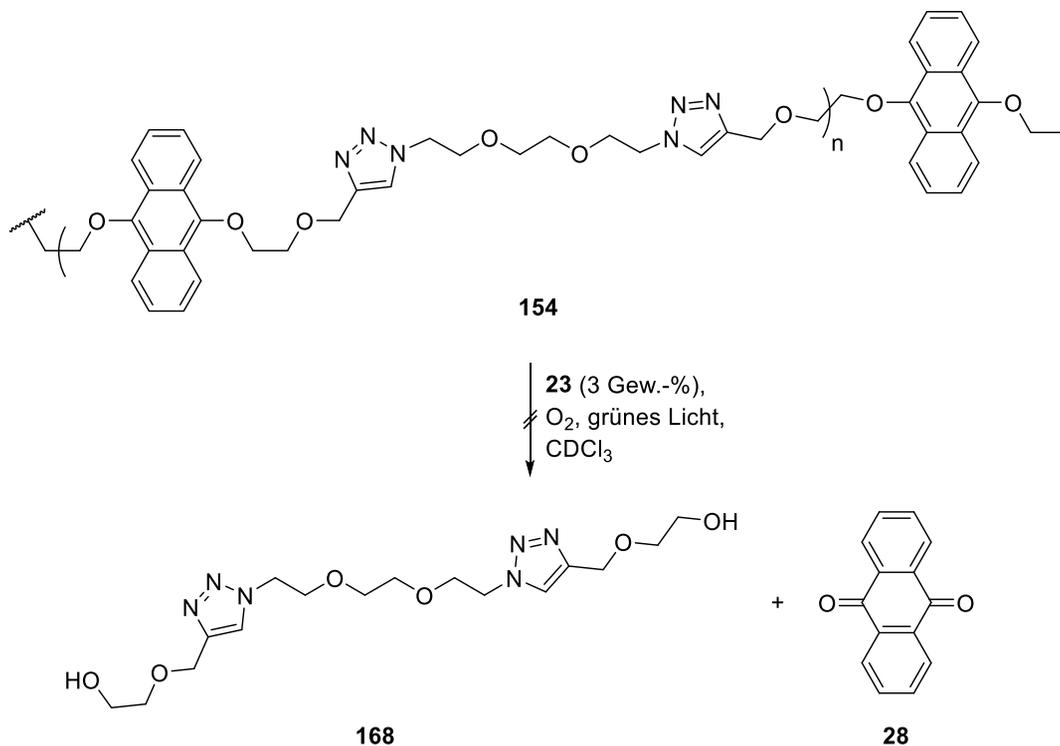


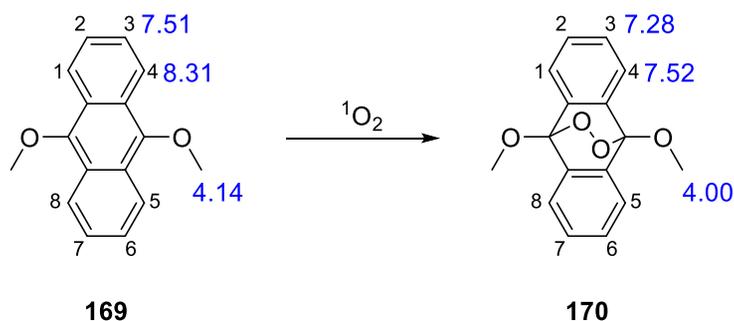
Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Reaktionsverlaufs von **154** mit **23** als Photosensitizer (5 Gew.-%) unter Bestrahlung mit grünem Licht und kontinuierlicher Durchströmung der Reaktionslösung mit Luft. Abgebildet ist aufgrund der Übersichtlichkeit nur der für die Identifikation der Spezies verwendete aromatische Bereich des Spektrums.

Die erwartete Zunahme der entsprechenden Signale von Anthrachinon (**28**) bei 8.23 und 7.94 ppm konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden, der Polymerabbau (Schema 46) fand also nicht statt.



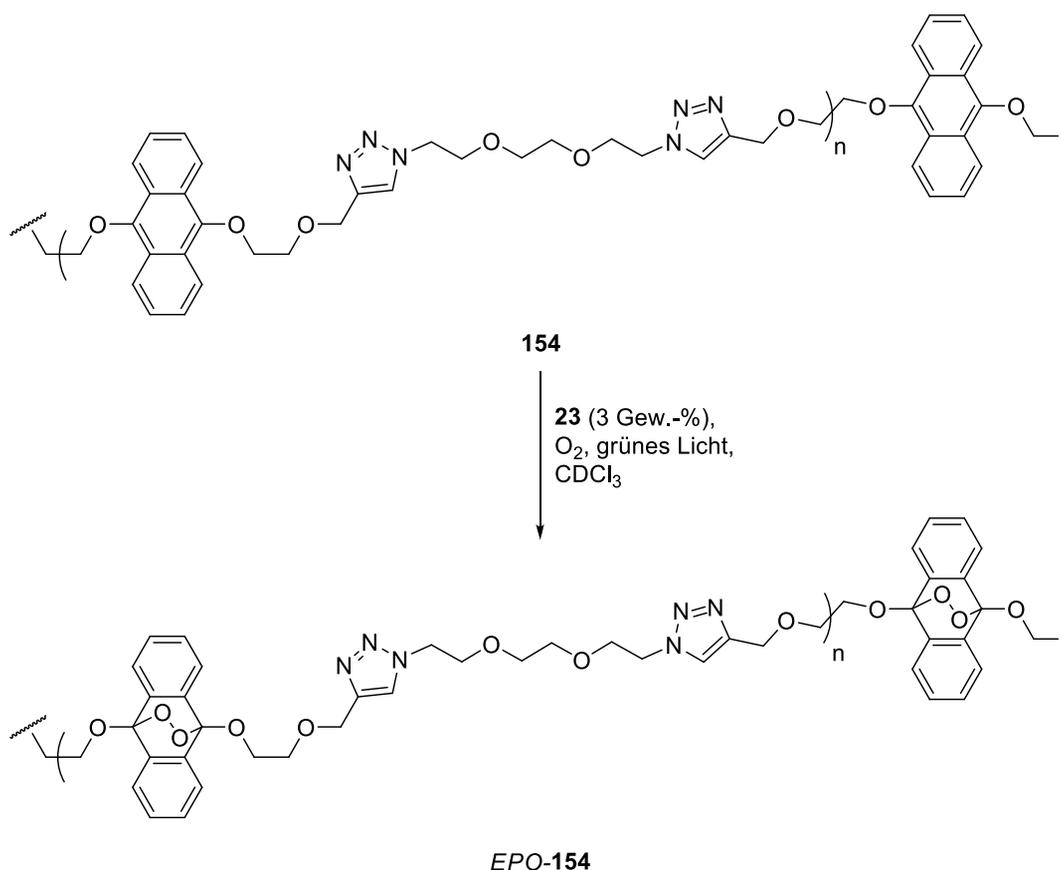
Schema 46: Untersuchung der Reaktion von Polymer **154** mit Singulett-Sauerstoff, erzeugt mit grünem Licht und dem Dinatriumsalz von Eosin Y (**23**) als Photosensitizer.

Eine Erklärung für diese Signale liefert der Vergleich mit dem stabilen, literaturbekannten Reaktionsprodukt von 9,10-Dimethoxyanthracen **169**, dem entsprechenden *endo*-Peroxid **170** (Schema 47).



Schema 47: Vergleich der ¹H-NMR-Verschiebungen (600 MHz, CDCl₃) für 9,10-Dimethoxyanthracen **169** und das korrespondierende *endo*-Peroxid **170** in blauer Schrift.⁴⁶ Die Nummerierung der relevanten Atome nach IUPAC⁴⁴ ist in schwarzer Schrift gegeben.

LINKER *et al.* beobachteten Verschiebungsdifferenzen von 0.23 ppm (2-H, 3-H, 6-H und 7-H) und 0.79 ppm (1-H, 4-H, 5-H und 8-H).⁴⁶ Diese decken sich mit den hier beobachteten Differenzen von 0.18 ppm (7.47 ppm \rightarrow 7.29 ppm für 2-H, 3-H, 6-H und 7-H) und 0.73 ppm (8.29 ppm \rightarrow 7.56 ppm für 1-H, 4-H, 5-H und 8-H). Bei der Verwendung des Dinatriumsalzes von Eosin Y (**23**) in Chloroform wurde also lediglich das *endo*-Peroxid von **154**, *EPO-154* gebildet (Schema 48).



Schema 48: Bildung von *EPO-154* aus **154**.

Die Oxidation zum *endo*-Peroxid ist zwar ein notwendiger Schritt in der bedarfsgesteuerten Abbaubarkeit, aber da das Polymerrückgrat noch intakt ist, kann das Polymer nicht als abgebaut angesehen werden. Daher wurden weitere Versuche in deuteriertem DMSO durchgeführt und der Reaktionsverlauf wieder ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 21).

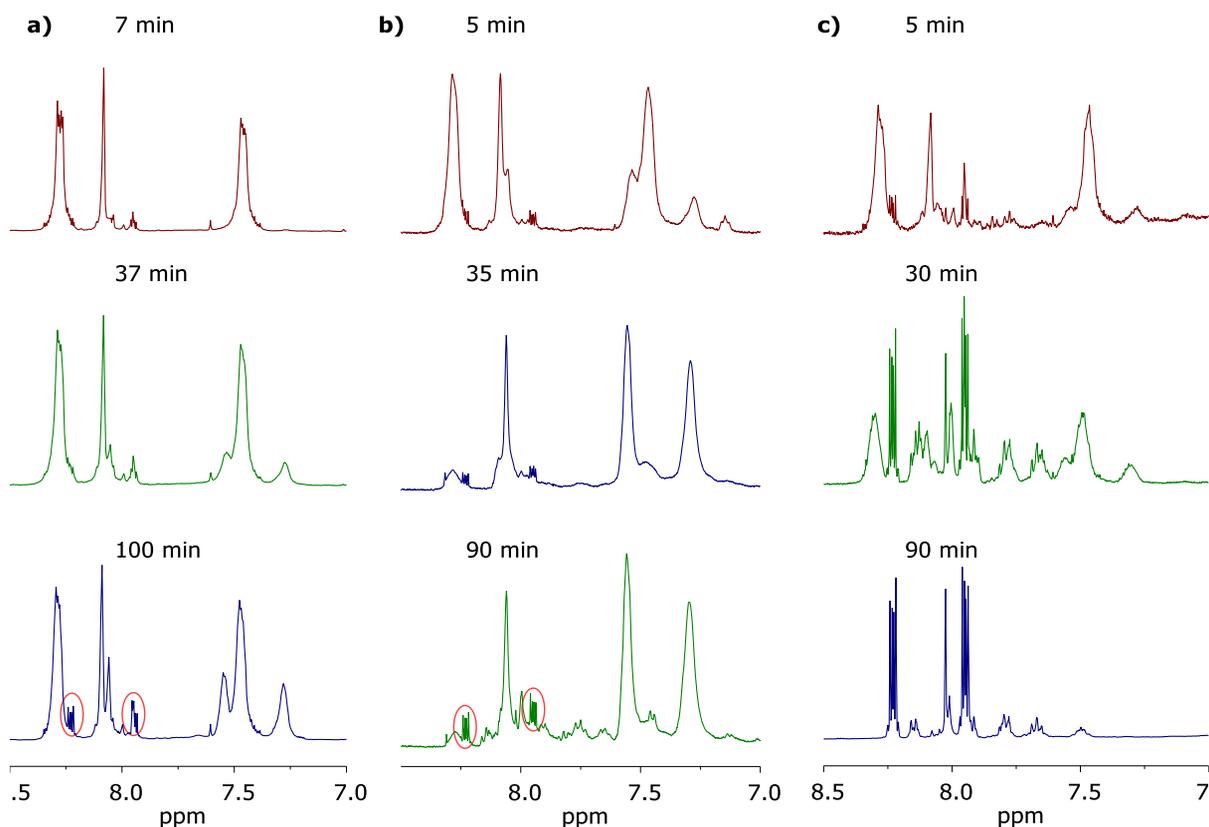
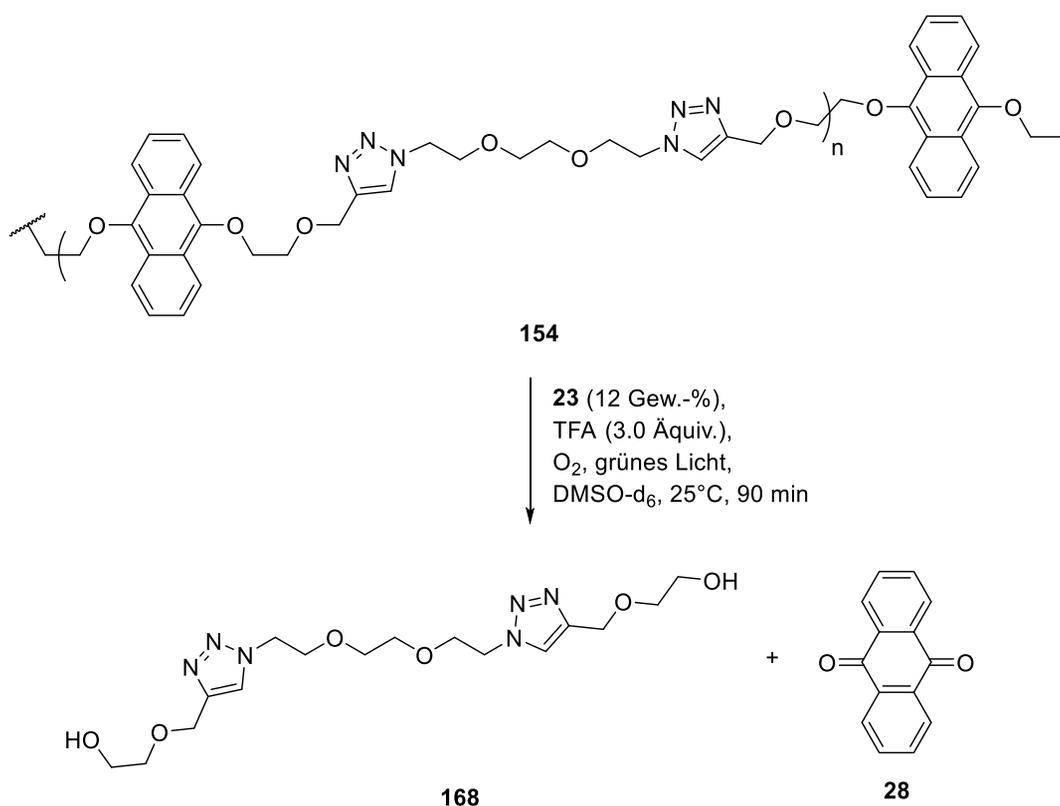


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMSO- d_6 , 400 MHz, 64 Scans, $D1 = 5$ s) des Abbaus von Polymer **154** zu ausgewählten Zeitpunkten. Abgebildet ist aufgrund der Übersichtlichkeit nur der für die Identifikation der Spezies verwendete aromatische Bereich des Spektrums. Die Signale von Anthrachinon sind in a) und b) rot markiert. Bedingungen: durchgehende Bestrahlung mit grünem Licht und Durchleitung von Luft durch die Reaktionslösung. a) 5 Gew.-% **23** b) 12 Gew.-% **23** c) 14 Gew.-% **23** und 3.0 Äquiv. Trifluoressigsäure.

Bei der Verwendung von DMSO- d_6 statt CDCl_3 als Lösungsmittel war die Oxidation zum *endo*-Peroxid langsamer (Abbildung 21a). In CDCl_3 war nach 120 min Polymer **154** vollständig zu *EPO-154* oxidiert (vgl. Abbildung 20, Seite 79), in DMSO- d_6 sind nach 100 Minuten nur 27% des Polymers oxidiert. Bei 8.23 ppm und 7.94 ppm sind nach 100 Minuten Signale von Anthracen zu sehen (rot eingekreist in Abbildung 21a), diese waren in CDCl_3 nicht sichtbar. Werden statt 5 Gew.-% **23** 12 Gew.-% verwendet, ist bereits nach 35 Minuten ein Großteil von **154** oxidiert (Abbildung 21b). Nach 90 Minuten ist kaum noch **154** vorhanden, der Großteil ist zu *EPO-154* oxidiert. Auch hier ist eine Zunahme der Signale von Anthrachinon deutlich sichtbar. Ein deutlich anderes Bild ergibt sich bei der Verwendung von **23** in Kombination mit Trifluoressigsäure (Abbildung 21c). Um den Grad des Abbaus zu bestimmen, wurden die Signale von **154** (7.47 ppm und 8.29 ppm), *EPO-154* (7.29 ppm und 7.56 ppm) und **28** (8.23 ppm und 7.94 ppm) integriert und nach Formel (8) ins Verhältnis gesetzt.

$$(8) \quad \text{Abbau} = \frac{\int_{28}}{\int_{154} + \int_{EPO-154} + \int_{28}}$$

Unter den stark sauren Bedingungen von Abbildung 21c ist *EPO-154* nach 30 Minuten zwar klar zu erkennen, jedoch eine Mindermengenkomponekte. Hingegen sind bereits 28% von **154** zu Anthrachinon abgebaut. Nach 90 Minuten ist Polymer **154** unter diesen Bedingungen vollständig abgebaut. Hiermit ist die Abbaubarkeit, wie in Schema 49 dargestellt, nachgewiesen. Die Struktur des Abbauprodukts **168** wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen (siehe experimenteller Teil ab Seite 199).



Schema 49: Erster erfolgreicher Abbau von **154**.

Bei Verwendung von 12 Gew.-% **23** (Abbildung 21b) wurde **154** innerhalb von 90 Minuten vollständig zum *endo*-Peroxid umgesetzt. Diese Oxidation kann vielfältige Implikationen für eine weitere Verwendung des Polymers haben. Zum einen ist die Oxidation von 9,10-Dialkoxyanthracenen zu den korrespondierenden *endo*-Peroxiden prinzipiell reversibel⁴⁶, zum anderen sind die Peroxide säurelabil. Relevant ist im Rahmen dieser Arbeit besonders die Frage, was mit *EPO-154* geschieht, wenn die Reaktion nicht wie in Abbildung 21b dargestellt nach 90 Minuten abgebrochen, sondern

weiter geführt wird. Um diese Frage zu beantworten, wurde Polymer **154** den gleichen Bedingungen entsprechend länger ausgesetzt und der Verlauf ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 22).

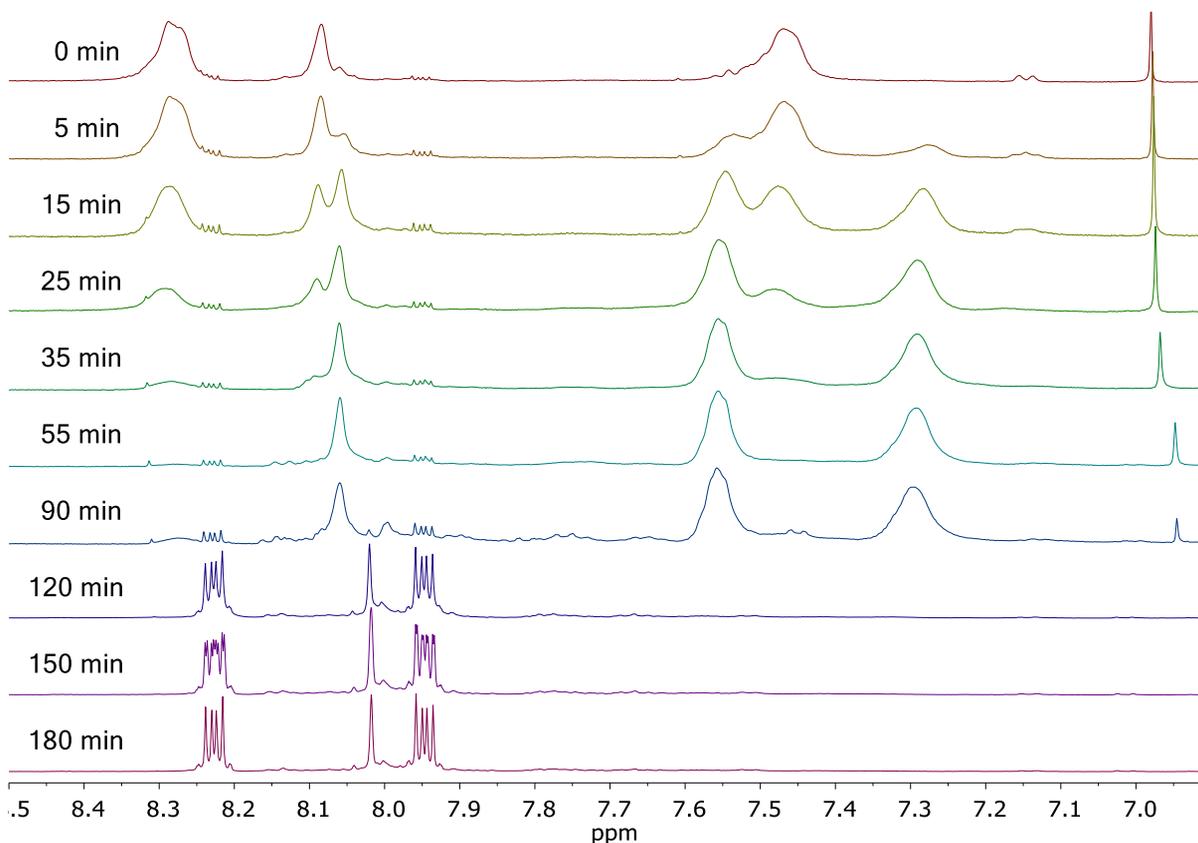


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektren (DMSO- d_6 , 400 MHz, 64 Scans, $D1 = 5$ s) des Reaktionsverlaufs von Polymer **154** mit 12 Gew.-% **23** unter durchgehender Bestrahlung mit grünem Licht und Durchleitung von Luft. Abgebildet ist aufgrund der Übersichtlichkeit nur der für die Integration verwendete aromatische Bereich des Spektrums.

Die Oxidation von **154** (Signale 7.47 ppm und 8.29 ppm) zu *EPO-154* (7.29 ppm und 7.56 ppm) ist nach 35 Minuten nahezu vollständig. Zu den Messzeitpunkten bei 55 und 90 Minuten ist kaum eine Änderung festzustellen, lediglich das Signal von Eosin bei 6.98 ppm verschiebt sich leicht auf 6.95 ppm und wird schwächer. Nach 120 Minuten ist dieses Signal nicht mehr sichtbar und *EPO-154* ist vollständig zu Anthrachinon (**28**, Signale bei 8.23 ppm und 7.94 ppm) umgesetzt. Werden die Signale von **154**, *EPO-154* und **28** für alle Zeitpunkte integriert und nach Formel (8) ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich folgender Verlauf für den Grad des Abbaus (Abbildung 23).

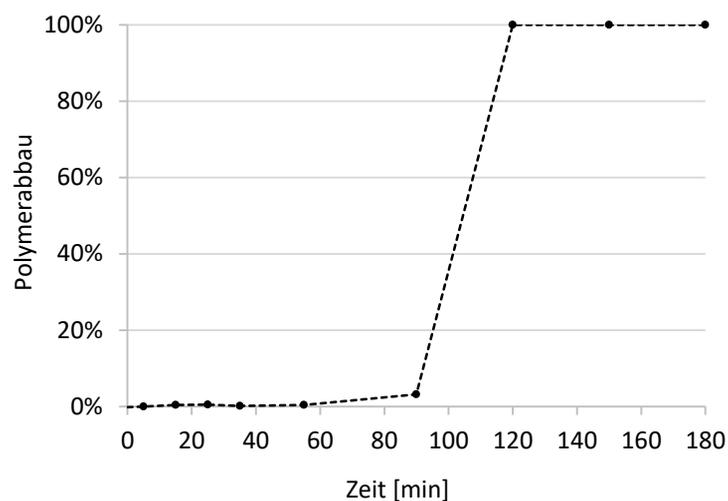
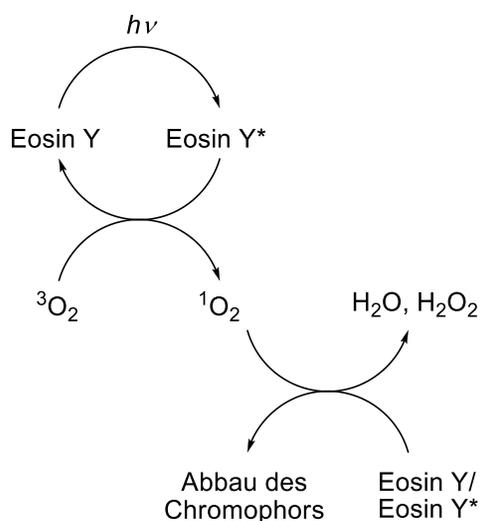


Abbildung 23: Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des verzögerten Abbaus von Polymer **154** mit 12 Gew.-% **23** als Photosensitizer.

Von 0 bis 55 Minuten wird das Polymerrückgrat überhaupt nicht gespalten. Bei 90 Minuten Reaktionsdauer sind nur 3% gespalten, die restlichen 97% werden zwischen 90 und 120 Minuten Reaktionszeit gespalten. Dies korreliert mit der Intensität des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von Eosin Y bei 6.98 ppm. Erst wenn dieses Signal nicht mehr sichtbar ist, wird auch das Polymer abgebaut. Der zugrundeliegende Prozess ist die Autooxidation von Eosin Y (Schema 50).¹³⁵



Schema 50: Autooxidation von Eosin Y.¹³⁵

¹³⁵ A. Alvarez-Martin, S. Trashin, M. Cuykx, A. Covaci, K. De Wael, K. Janssens, *Dyes Pigm.* **2017**, *145*, 376-384.

Ist Polymer **154** noch nicht oxidiert, so ist die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit **154** die dominierende Reaktion. Wird die Reaktionslösung weiter mit grünem Licht bestrahlt und weiter Sauerstoff zugeführt, wenn **154** vollständig zu *EPO-154* umgesetzt ist, so reagiert der dann generierte $^1\text{O}_2$ mit Eosin selbst. Beim Abbau von Eosin Y werden saure Nebenprodukte wie z.B. HBr gebildet, welche dann das Polymer spalten.¹³⁵

Die Untersuchungen mit dem Dinatriumsalz von Eosin Y (**23**) brachten mit dem erfolgreichen Abbau (Abbildung 21, Seite 82, und Schema 49, Seite 83) sowie mit dem verzögerten Abbau (Abbildung 22, Seite 84) zwar positive, aber noch nicht ausreichend zufriedenstellende Ergebnisse. Daher wurde als Photosensitizer die Säureform von Eosin Y (**166**) untersucht (Abbildung 24).

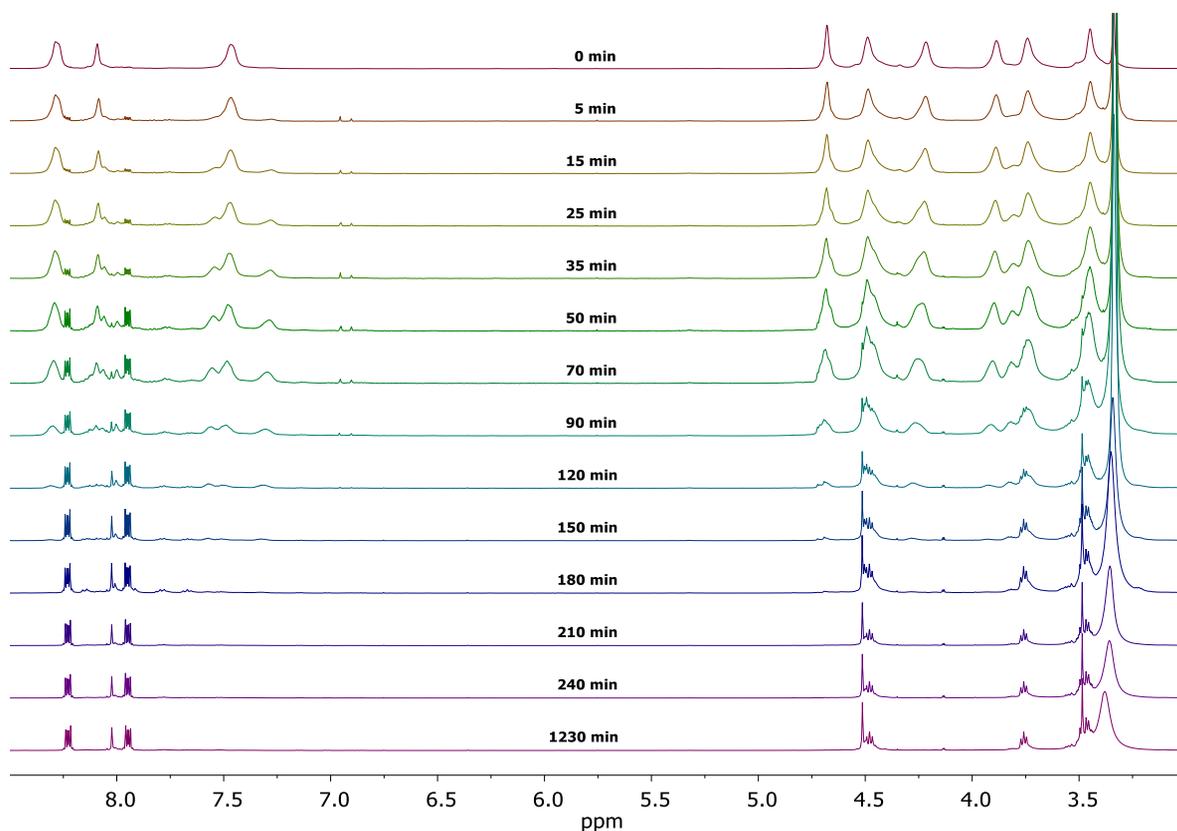


Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektren (DMSO- d_6 , 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Abbaus von Polymer **154**. Bedingungen: 3 Gew.-% **166**, grünes Licht, Durchleiten von Luft. Da DMSO- d_6 stark hygroskopisch ist, ist bei 3.32 ppm ein deutliches Signal von Wasser zu sehen.

Unter Berücksichtigung späterer Anwendungen wurde der Katalysator von 12 auf 3 Gew.-% reduziert. Bereits nach 5 Minuten ist die Oxidation von **154** zu *EPO-154* erkennbar, ab 25 Minuten ist eine Zunahme der Signalintensität für Anthrachinon zu

erkennen, das Polymerrückgrat wird also gespalten. Aus Formel (8) ergibt sich für jedes Spektrum der Grad des Polymerabbaus (Abbildung 25).

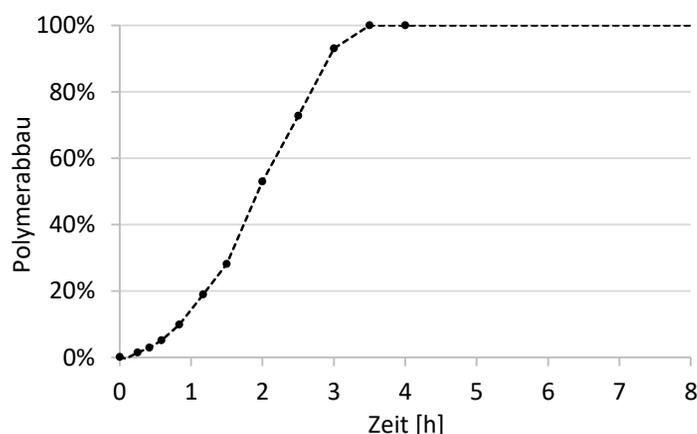


Abbildung 25: Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Polymerabbaus von **154** mit 3 Gew.-% **166** als Photosensitizer.

Zu Anfang des Polymerabbaus gibt es eine kurze Anlaufphase. Dies liegt an der kurzen Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ (siehe auch Kapitel 2.2.1, Seite 14). Nur wenn $^1\text{O}_2$ nahe am 9,10-Dialkoxyanthracen erzeugt wird, ist die Lebensdauer ausreichend für eine Addition. Diese notwendige räumliche Nähe ist gegeben, wenn Eosin Y mit den Anthracenen π - π -Stacks gebildet hat. Als nichtkovalente Wechselwirkung ist die Aktivierungsenergie für die Bildung der π - π -Stacks sehr gering. Die Bildung ist also schnell und damit auch schnell abgeschlossen. Nach der Anlaufphase ist der Polymerabbau im Rahmen der Messungenauigkeit linear. Nach 180 Minuten sind 93% abgebaut, nach 210 Minuten ist der Abbau vollständig. Auffällig ist, dass alle drei Spezies (**154**, *EPO-154* und **28**) gleichzeitig vorhanden sind, zum Zeitpunkt 90 Minuten z.B. sind noch 38% **154** vorhanden, 31% sind zu *EPO-154* oxidiert und 31% sind bereits zu **28** und **168** abgebaut. Die Spaltung des *endo*-Peroxids läuft also mit ähnlicher Geschwindigkeitskonstante ab wie die Bildung desselben. Für eine kinetische Auswertung bedeutet dies, dass sich die Spaltung nicht als Reaktion zweiter oder pseudozweiter Ordnung auswerten lässt, aus Abbildung 25 lässt sich also keine Geschwindigkeitskonstante ableiten.

Mit einer Katalysatorladung von 3 Gew.-% und einem vollständigen Abbau in 3.5 Stunden waren gute Abbaubedingungen gefunden. Die Frage, ob **154** bei Abwesenheit von Licht, Sauerstoff oder Photosensitizer stabil ist, war allerdings noch nicht beantwortet. Daher wurden Blindtests des Abbaus durchgeführt, bei dem jeweils ein Faktor eliminiert wurde. Bei der Reaktion unter Lichtausschluss und ansonsten identischen Bedingungen war auch nach 24 Stunden kein Abbau des Polymers nachweisbar (Abbildung 26).

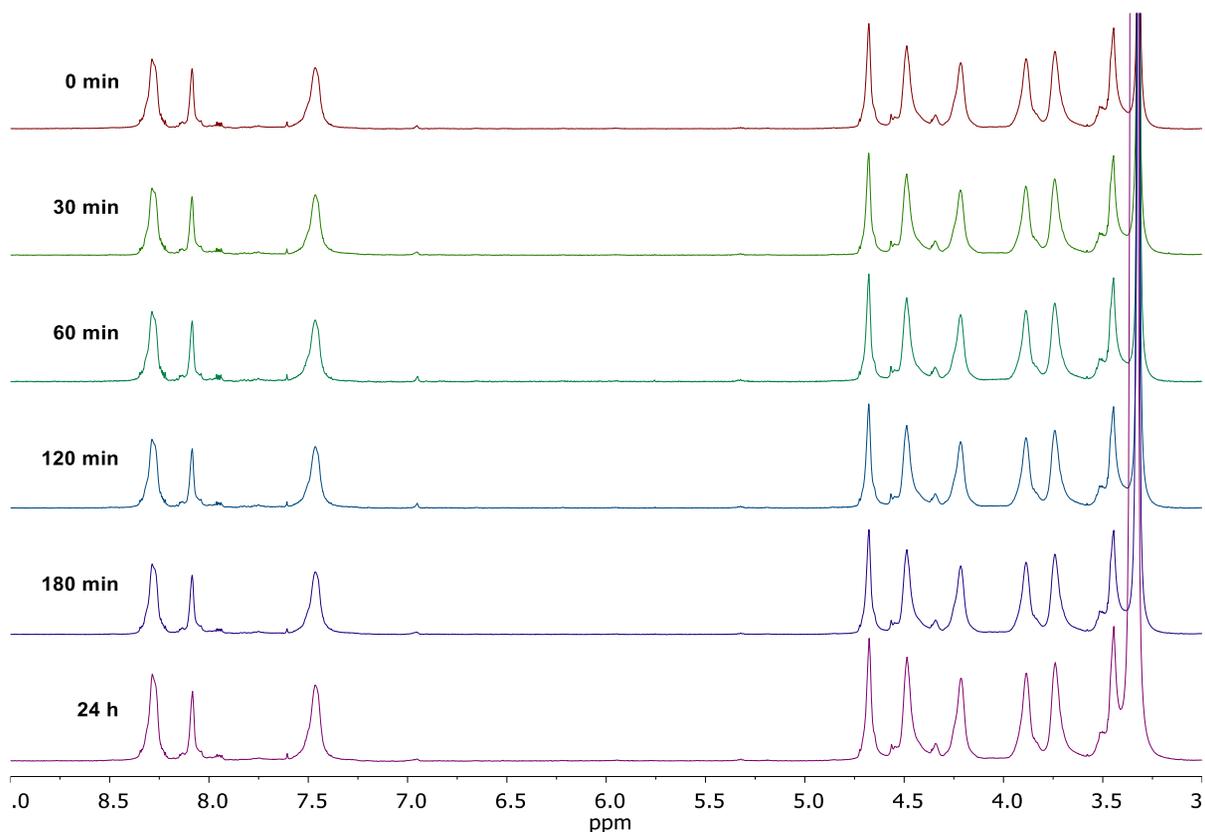


Abbildung 26: Blindtest unter Lichtausschluss – ¹H-NMR-Spektren (DMSO-d₆, 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Reaktionsverlaufs von Polymer **154** mit 3 Gew.-% **166** und unter Durchleiten von Luft. Da DMSO-d₆ stark hygroskopisch ist, ist bei 3.32 ppm ein deutliches Signal von Wasser zu sehen.

Es zeigt sich, wie erwartet, das gleiche Bild unter Sauerstoffausschluss (Abbildung 27).

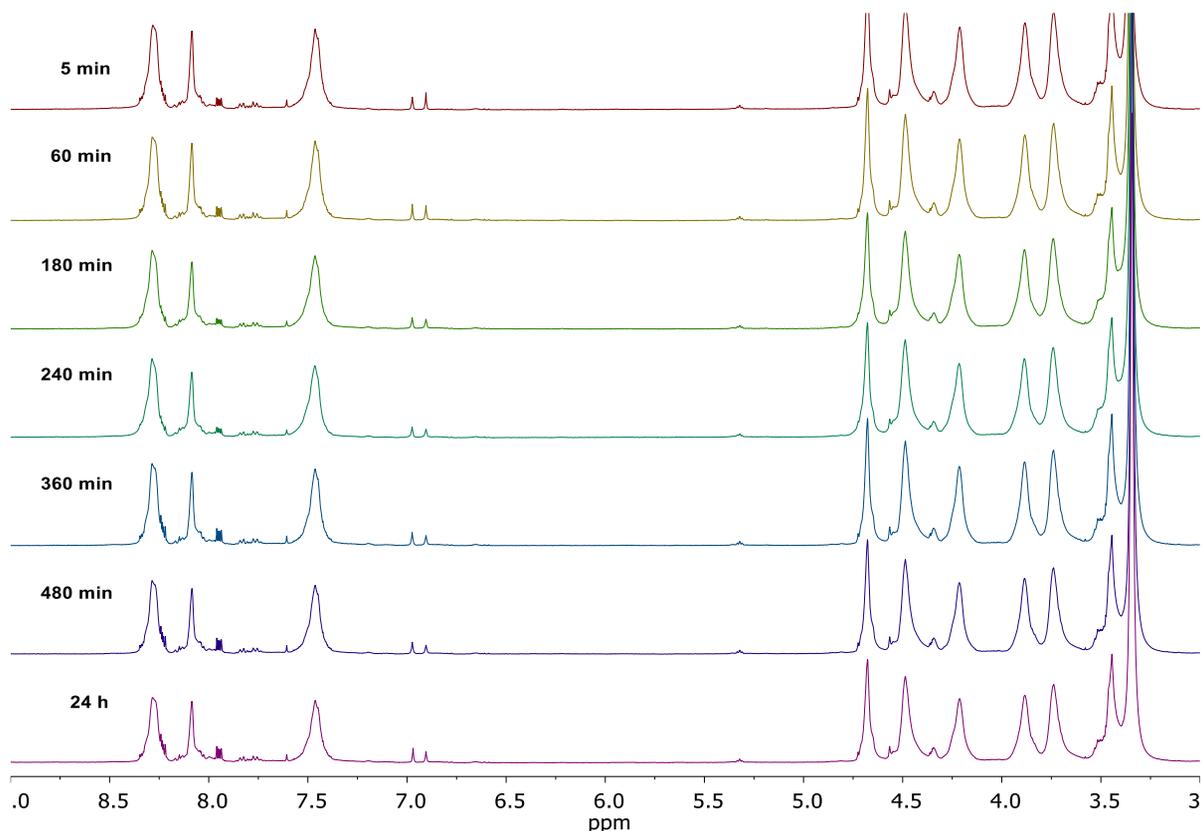


Abbildung 27: Blindtest ohne Sauerstoff – ¹H-NMR-Spektren (DMSO-d₆, 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Reaktionsverlaufs von Polymer **154** mit 3 Gew.-% **166** und unter Bestrahlung mit grünem Licht. Da DMSO-d₆ stark hygroskopisch ist, ist bei 3.32 ppm ein deutliches Signal von Wasser zu sehen.

In dieser Probe waren zu Beginn Spuren von Anthrachinon zu sehen, diese nehmen bis 24 Stunden marginal zu. Nach einem Tag ist 1% des Polymers abgebaut. Der Blindtest unter Sauerstoffausschluss wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, welches mit einer handelsüblichen Kappe verschlossen sowie mit Parafilm abgedichtet wurde. Hier ist im Laufe des Experiments wahrscheinlich Sauerstoff durch das Septum diffundiert und dann entsprechend in die Reaktion eingetreten. Darüber hinaus ist keine Reaktion feststellbar.

Ein anderes Bild zeigt sich beim Blindtest ohne Photosensitizer (Abbildung 28).

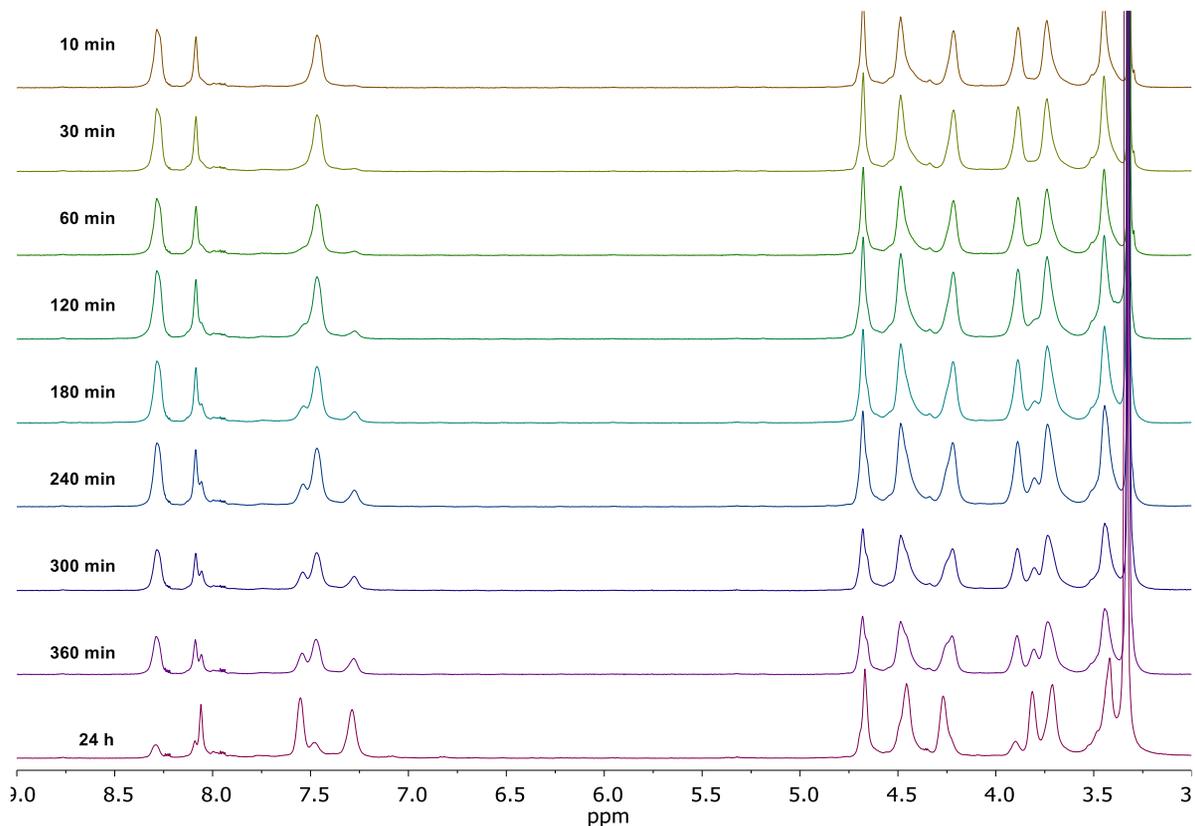


Abbildung 28: Blindtest ohne Photosensitizer – ¹H-NMR-Spektren (DMSO-d₆, 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Reaktionsverlaufs von Polymer **154** unter Bestrahlung mit grünem Licht und Durchleiten von Luft durch die Reaktionslösung. Da DMSO-d₆ stark hygroskopisch ist, ist bei 3.32 ppm ein deutliches Signal von Wasser zu sehen.

Auch nach 24 Stunden unter Bestrahlung mit Licht in Gegenwart von Sauerstoff ist kein Anthrachinon sichtbar. An den Signalen bei 7.29 ppm und 7.56 ppm ist jedoch die Umwandlung in *EPO-154* erkennbar, das Polymerrückgrat bleibt aber wie angestrebt intakt.

Aus Formel (8) ergibt sich für jede NMR-Messung der Grad des Polymerabbaus. Die ermittelten Werte für den Abbau sowie die Blindtests sind in Abbildung 29 gegen die Reaktionszeit aufgetragen (die ermittelten Integrale und Berechnungen finden sich im experimentellen Teil ab Seite 196).

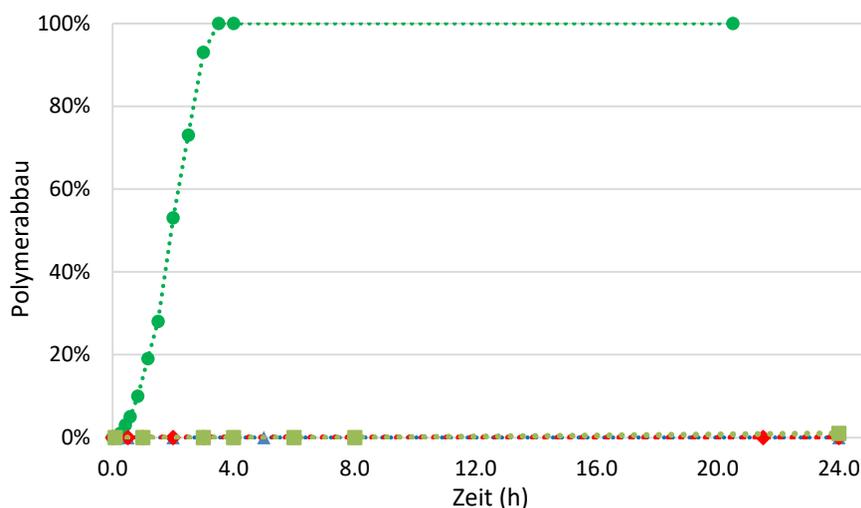


Abbildung 29: Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Polymerabbaus und der Blindtests von **154**.

- Grünes Licht, Sauerstoff, 3 Gew.-% **166**
- ▲ Grünes Licht, Sauerstoff
- ◆ Sauerstoff, 3 Gew.-% **166**
- Grünes Licht, 3 Gew.-% **166**

Polymer **154** wird nur bei der Kombination aller drei Faktoren abgebaut (● in Abbildung 29). Fehlt Eosin (▲ in Abbildung 29), Licht (◆ in Abbildung 29) oder Sauerstoff (■ in Abbildung 29) bleibt das Polymerrückgrat intakt.

Damit ist nachgewiesen, dass **154** ein nur bei Bedarf lichtabbaubares Polymer ist.

5.1.2 Einfluss von Strukturmodifikationen

Bisher wurden geeignete Abbaubedingungen gefunden und anhand von Polymer **154** als Beispiel bewiesen, dass Polymere, welche 9,10-Dialkoxyanthracene entlang des Polymerrückgrats tragen, lichtstabil, aber bei Bedarf lichtabbaubar sind. Um zu beurteilen, welchen Einfluss Strukturmodifikationen im Polymerrückgrat auf den Abbau haben, wurden die anderen synthetisierten Polymere, **155**, **156**, **157**, **158** und **159**, ebenfalls abgebaut und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 30 gegen die Zeit aufgetragen.

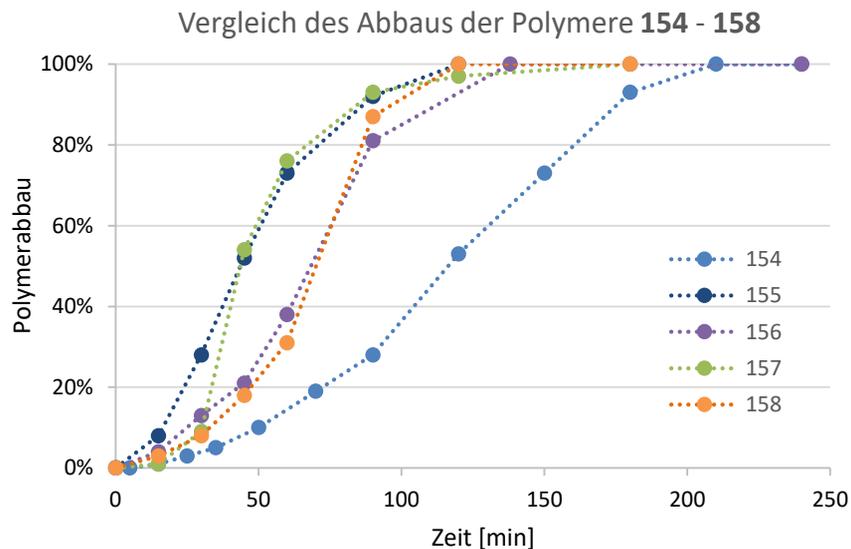


Abbildung 30: Ermittelte Werte für den Abbau der synthetisierten Polymere.

Bei allen Polymeren verlief der Abbau erfolgreich. Die Kurven für die Polymere **155** und **157** verlaufen sehr ähnlich, die Polymere sind nach 120 Minuten vollständig beziehungsweise zu 97% abgebaut, sie sind damit die Polymere, bei denen der Abbau am schnellsten abläuft. Ebenfalls nahezu gleich verlaufen die Kurven für die Polymere **156** und **158**. Bei diesen ist der Abbau anfangs etwas langsamer, nach 60 Minuten sind hier 38 bzw. 31% abgebaut, bei **155** und **157** sind zu diesem Zeitpunkt 73 bzw. 76% abgebaut. Nach 120 (**158**) beziehungsweise 138 Minuten (**156**) sind auch diese beiden Polymere abgebaut. Bei der Differenz von 18 Minuten ist allerdings der abweichende Messzeitpunkt bei **156** zu berücksichtigen. Am längsten dauert der Abbau für Polymer **154**, dieses ist erst nach 210 Minuten vollständig abgebaut. Auffällig ist, dass der Abbau zu ähnlichen Zeitpunkten abgeschlossen ist, sich davor aber teilweise stark unterscheidet. So sind **155** und **158** beide nach 120 Minuten vollständig abgebaut, zum Zeitpunkt 60 Minuten allerdings zu 31% (**158**) bzw. 73% (**155**).

Die Polymere unterscheiden sich in den Strukturen zwischen den zwei Triazolen jeder Wiederholungseinheit sowie in den Molekulargewichten. Die Geschwindigkeit der Abbaureaktion sollte mit der Zugänglichkeit der 9,10-Dialkoxyanthracene zusammenhängen. Je leichter Eosin in die Nähe kommt, desto effizienter und damit schneller ist die Spaltung. Die Zugänglichkeit der 9,10-Dialkoxyanthracene hängt stärker von der Struktur ab als von der Länge der Kette.

Um den Einfluss der Strukturmodifikationen zu verstehen, wurden für jedes Polymer Modellstrukturen definiert (Abbildung 31).

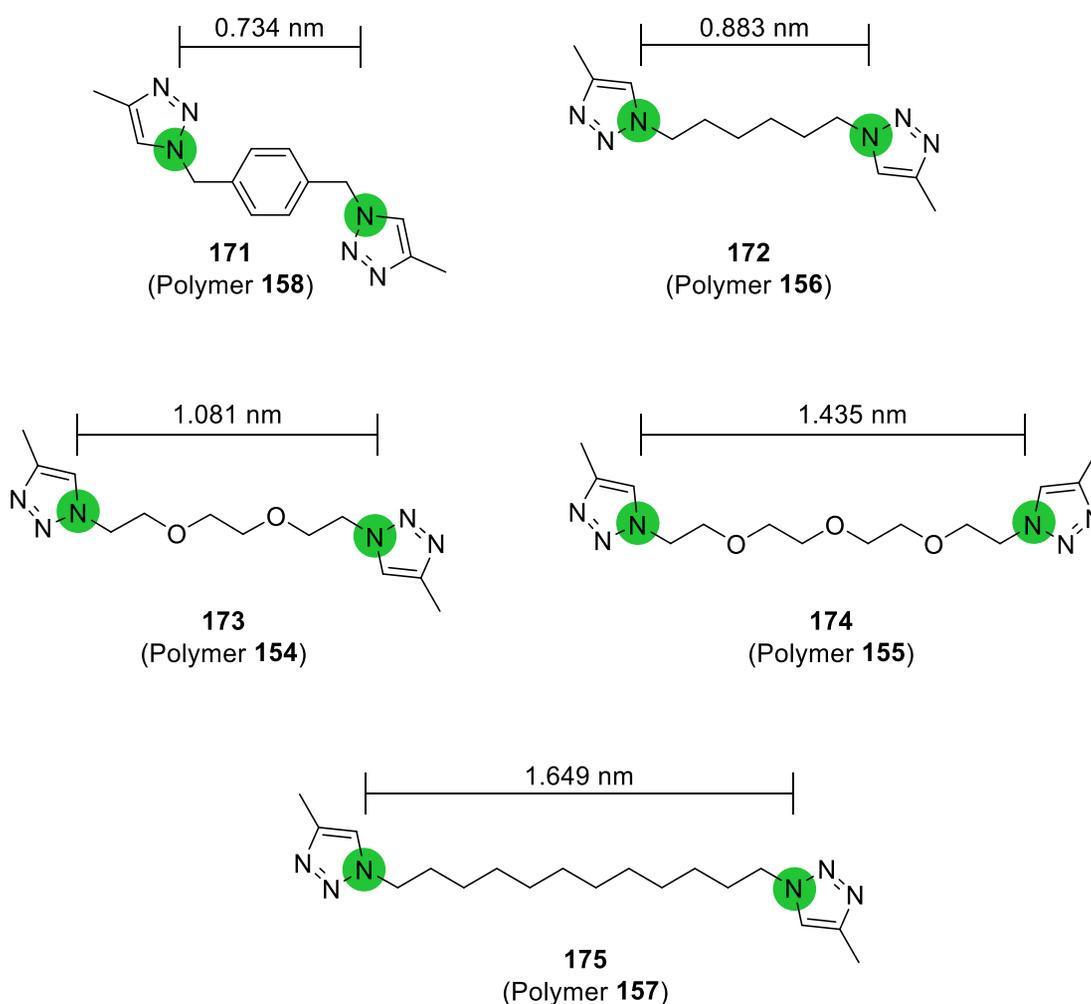


Abbildung 31: Modellstrukturen zur Berechnung des Abstandes der Triazole in den Wiederholungseinheiten der Polymere. Die Abstände wurde zwischen den in jeder Struktur grün hinterlegten Stickstoffatomen bestimmt.

Für diese Modellstrukturen wurden mit ORCA^{136,137} Strukturoptimierungen durchgeführt, zunächst mit kleinem Basissatz (B3LYP/Def2-SVP¹³⁸). Für die so voroptimierten Strukturen wurde dann mit einem größeren Basissatz

¹³⁶ Version 4.0.0, ein *ab initio*, Dichtefunktional- und semiempirisches Programmpaket, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a.d. Ruhr, 2012.

¹³⁷ F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73-78.

¹³⁸ a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571-2577. b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829-5835.

(B3LYP/Def2-TZVP¹³⁹) eine Strukturoptimierung durchgeführt.¹⁴⁰ In den optimierten Strukturen wurde die Distanz zwischen den Triazolen ermittelt. Hierfür wurde der lineare Abstand zwischen den sich am nächsten liegenden Stickstoffatomen (grün hinterlegt in Abbildung 31) gemessen. In Tabelle 12 findet sich der Vergleich der ermittelten Werte mit den Abbaugeschwindigkeiten und dem Molekulargewicht.

Tabelle 12: Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten der Polymere mit dem Molekulargewicht und dem Abstand der Triazole im Polymer, sortiert nach aufsteigender Abbaugeschwindigkeit zum Zeitpunkt $t = 60$ min.

#	Polymer	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ermittelt via GPC)	Modellstruktur	Abstand (nm)	Abbau nach 60 min (%)	Abbau vollständig nach (min)
1	154	12700	173	1.081	14 ^a	210
2	158	4000	171	0.734	31	120
3	156	6400	172	0.883	38	138 ^b
4	155	11700	174	1.435	73	120
5	157	6600	175	1.649	76	120 ^c

^a Bestimmt durch den Mittelwert aus den Messpunkten bei 50 min (10%) und 70 min (18%).

^b Messpunkt um 18 min verschoben. Ob der Abbau nicht auch nach 120 min beendet ist, lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht sagen.

^c Ermittelte Abbau bei 120 min ist 97%, der nächste Messpunkt bei 180 min (100%) würde aber ein falsches Bild vermitteln.

Die benötigte Zeit für den vollständigen Abbau ist bei allen Polymeren recht ähnlich, allerdings unterscheidet sich die Geschwindigkeit des Polymerabbaus davor recht stark. Die Einträge in Tabelle 12 sind entsprechend dem Abbau zum Zeitpunkt 60 Minuten geordnet. Der Trend des Abbaus bei 60 Minuten fällt mit den ermittelten Abständen innerhalb der Modellstrukturen zusammen, lediglich Polymer **154** passt nicht in dieses Bild. Polymer **154** hat jedoch ein höheres Molekulargewicht als die anderen verwendeten Polymere. Dass bei kürzeren Diazidmonomeren der Abbau am Anfang

¹³⁹ a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571-2577. b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.

¹⁴⁰ Die XYZ-Koordinaten der hieraus erhaltenen Geometrien sind im Anhang in Kapitel 11.1, Seite 235, aufgeführt.

langsamer ist und die Abbaugeschwindigkeit mit zunehmendem Abbau zunimmt (vgl. Abbildung 30, Seite 92) lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- (1) Der Hauptfaktor für die Abbaugeschwindigkeit ist die Zugänglichkeit der 9,10-Dialkoxyanthracene in der Polymerkette. Je besser diese durch längere Diazidmonomere ist, desto schneller ist der Abbau.
- (2) Ein niedriges Molekulargewicht beschleunigt den Abbau, da es bei der gleichen Masse an Polymer mehr Polymerketten und somit mehr 9,10-Dialkoxyanthracene am Kettenende gibt, welche besser zugänglich sind.
- (3) Effekt (1) ist größer als Effekt (2).

Einschränkend muss gesagt werden, dass die Datenbasis für diese Schlussfolgerungen klein ist. Um sicher zu sein, sind hier noch weitere Experimente notwendig.

5.1.3 Abbau mit rotem Licht

Wie am Anfang von Kapitel 5.1.1, Seite 77, beschrieben, soll auch der Abbau der nur bei Bedarf lichtabbaubaren Polymere mit rotem Licht untersucht werden. Hierfür wurden die Bedingungen analog zum Abbau mit grünem Licht gewählt, lediglich die Lichtquelle und der Photosensitizer wurden ausgetauscht. Als Lichtquelle wurde eine rote LED mit einem Abstrahlwinkel 10° , Lichtstrom 87 Lumen bei 3 Watt Leistungsaufnahme verwendet (zum Vergleich die Werte der grünen LED: 15° , 130 Lumen bei 1 Watt), als Photosensitizer Methylenblau (**167**) statt Eosin Y (**166**). Als Polymer wurde wieder **154** als Testsubstrat verwendet und der Abbau $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (Abbildung 32).

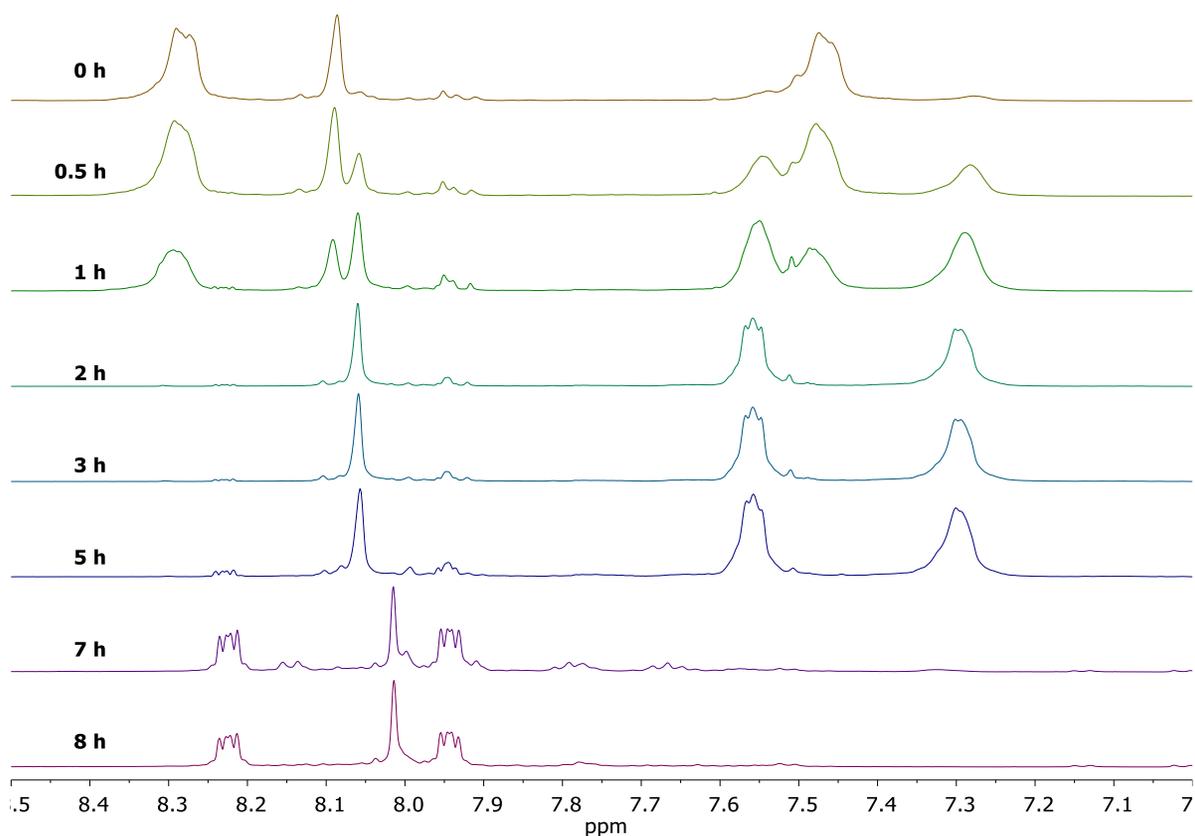


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektren (DMSO-d₆, 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Abbaus von Polymer **154**. Bedingungen: 3 Gew.-% **167**, rotes Licht, Durchleiten von Luft. Abgebildet ist aufgrund der Übersichtlichkeit nur der für die Integration verwendete aromatische Bereich des Spektrums.

Beim Abbau mit Metylenblau als Photosensitizer und rotem Licht wird zunächst alles **154** zu *EPO-154* umgesetzt. *EPO-154* wird anschließend zu **168** und **28** abgebaut. Insgesamt ist der Abbau langsamer verglichen mit Eosin Y bei Bestrahlung mit grünem Licht (Abbildung 33).

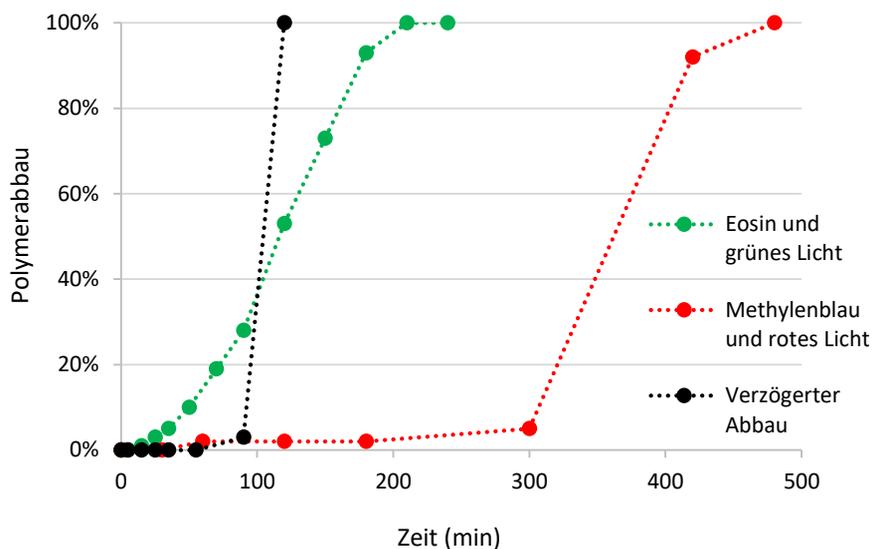
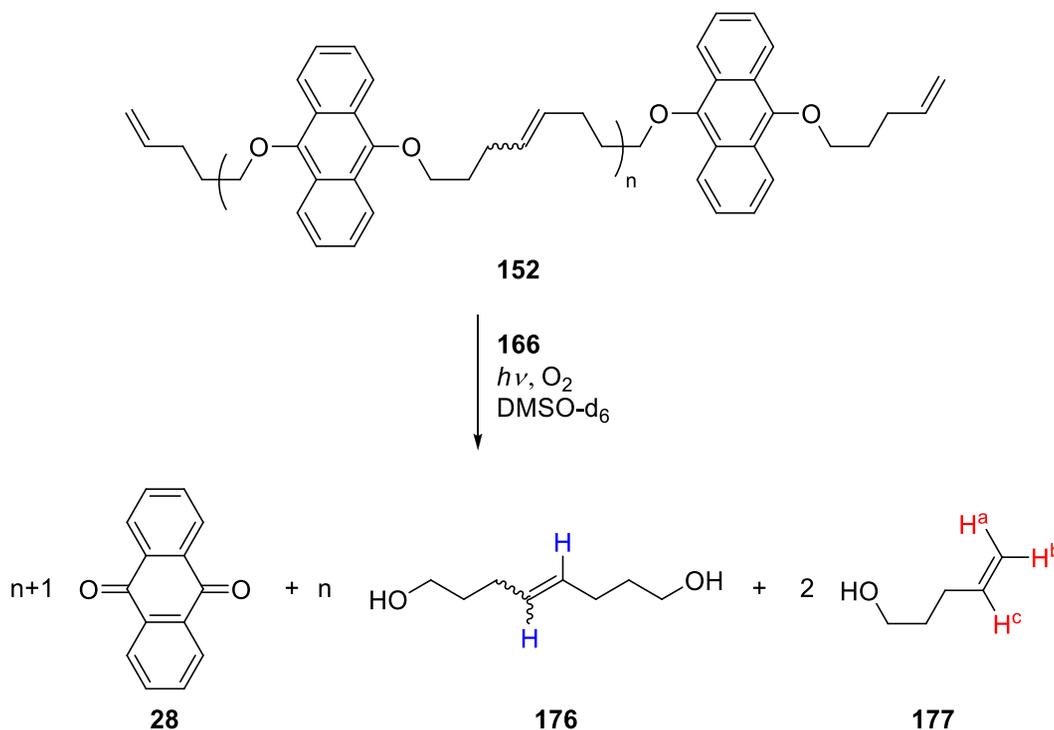


Abbildung 33: Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Polymerabbaus von **154** mit 3 Gew.-% **167** als Photosensitizer. Der verzögerte Abbau mit 12 Gew.-% **23** und der Abbau mit 3 Gew.-% **166** sind zum Vergleich abgebildet.

Beim Abbau mit grünem Licht und Eosin Y beginnt der Abbau sofort und ist nach 210 Minuten abgeschlossen, verglichen mit 480 Minuten bei Methylenblau und rotem Licht. Die langsamere Spaltung mit rotem Licht lässt sich auf den geringen Lichtstrom (87 verglichen mit 130 Lumen) zurückführen. Der Verlauf des Abbaus ähnelt dem verzögerten Abbau von **154** mit dem Dinatriumsalz von Eosin Y (**23**) als Photosensitizer (vgl. Abbildung 22, Seite 84, und Abbildung 23, Seite 85). Beim Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten muss man berücksichtigen, dass für den verzögerten Abbau mit **23** 12 Gew.-% statt wie beim Abbau mit rotem Licht nur 3 Gew.-% Katalysator verwendet wurden. Gemeinsam haben beide Verläufe eine Art S-Form mit einer Anlaufzeit, in der das Polymer nicht gespalten wird, gefolgt von einer schnellen Spaltung.

5.1.4 Molekulargewichtsermittlung von 152 über Abbaureaktionen

Wie in Kapitel 4.2.1, Seite 60, beschrieben, wurde bei der ADMET-Polymerisation ein unlöslicher Feststoff erhalten, welcher mutmaßlich die Struktur **152** besitzt. Eine Strukturanalyse oder Molekulargewichtsermittlung konnte aufgrund der Unlöslichkeit mit Standardmethoden nicht durchgeführt werden. Mit den über den Polymerabbau gewonnenen Ergebnissen bietet sich die Möglichkeit, **152** abzubauen und, vorausgesetzt die Struktur trifft zu, über die Abbauprodukte zu bestätigen. Hierfür wurde der aus der Polymerisation gewonnene Feststoff in deuteriertem DMSO suspendiert und den Abbaubedingungen ausgesetzt (Schema 51). Um einen vollständigen Abbau zu gewährleisten, wurde für den Abbau eine Reaktionszeit von sechs Tagen gewählt.



Schema 51: Abbau von **152** zur Berechnung des Molekulargewichts. Die für die Zuordnung und Integration verwendeten Protonen sind farbig gekennzeichnet.

Wie dargestellt bilden sich beim Abbau einer einzelnen Polymerkette für jede Wiederholungseinheit ein Äquivalent Diol **176** sowie aus den Endgruppen zwei Äquivalente des Alkohols **177**. Diese sind im Gegensatz zu **152** in DMSO- d_6 löslich und ihre olefinischen Protonen (in Schema 51 farbig markiert) lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig über ihre Kopplungsmuster identifizieren (Abbildung 34).

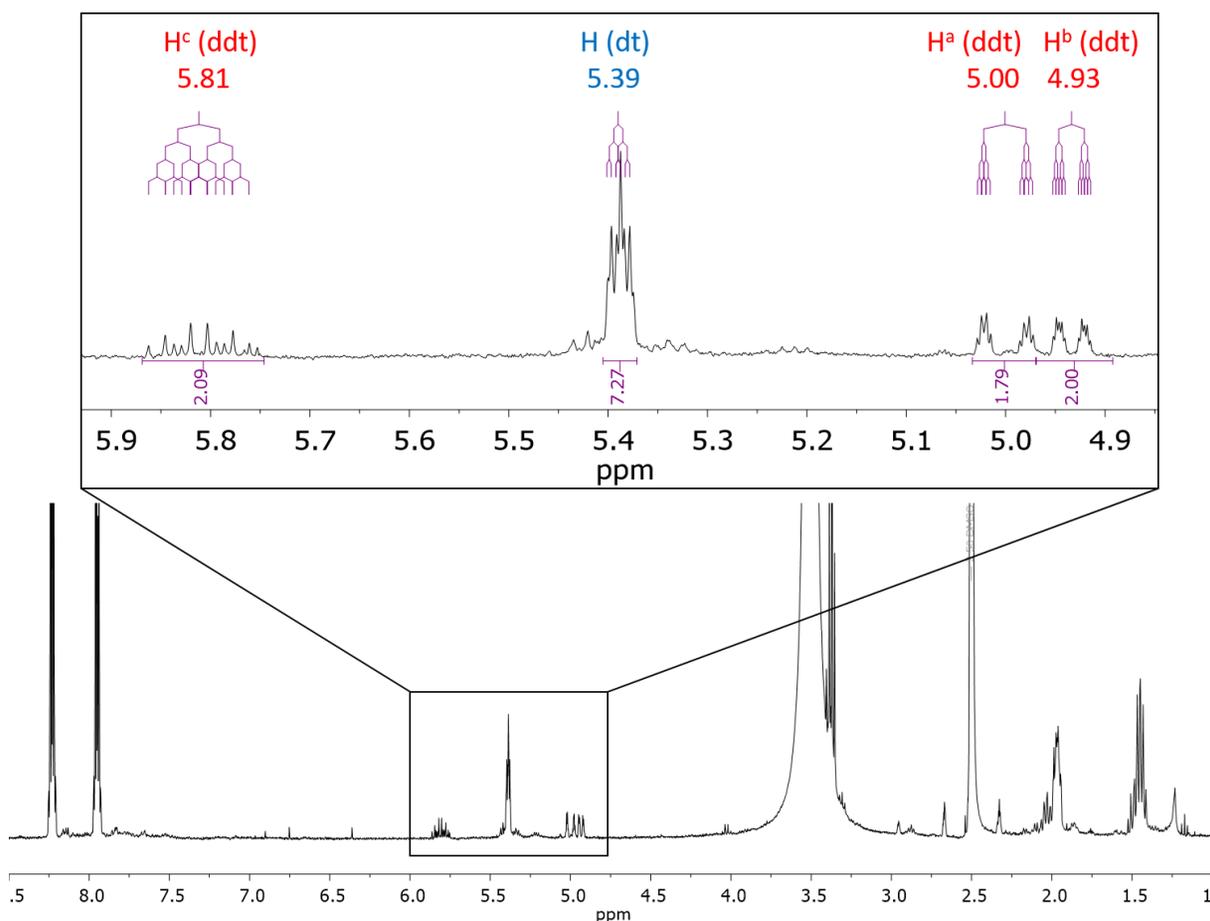


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 400 MHz, 64 Scans, D1 = 5 s) des Abbaus von **152** nach sechs Tagen. Der vergrößerte Ausschnitt wurde für die Berechnung des Molekulargewichts verwendet. Die Zuordnung der Protonen bezieht sich auf die Strukturen **176** und **177** (siehe Schema 51).

Aus dem Verhältnis der Integrale der Signale von **176** und **177** lässt sich das Verhältnis der beiden ablesen und hiermit der Polymerisationsgrad P . Dieser ergibt sich nach Formel (6) zu $P = 3.64$ (zu Formel (6) siehe Seite 68). Für die Berechnung des Molekulargewichts muss die für die CuAAC-Polymerisationen verwendete Formel (7) aufgrund des anderen Bildungsmechanismus angepasst werden. Da bei der ADMET-Polymerisation Ethen entweicht, entspricht das Gewicht der Wiederholungseinheit nicht der des Monomers. Zu den Wiederholungseinheiten addiert sich noch einmal die Masse des Monomers an den Enden der Kette. Hiermit ergibt sich für das Molekulargewicht M_n Formel (9) und für **152** ergibt sich M_n zu $1510 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$. **152** ist mit einem Polymerisationsgrad von 3.6 eher ein kurzes Oligomer als ein Polymer.

$$(9) \quad M_n = P \times MW_{RU} + MW_M = 1510 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Im Hinblick auf die zuvor formulierten Ziele ist unabdingbar, dass der Abbau sich auch heterogen statt nur in Lösung durchführen lässt. Es ist daher ein wichtiges, positives Ergebnis, dass der Abbau auch wie hier in Suspension funktioniert.

5.2 Anwendung von nur bei Bedarf lichtabbaubaren Polymeren – Verarbeitung und heterogener Abbau

5.2.1 Elektrohydrodynamisches Co-Jetting von Polymermikrofasern

In diesem Kapitel soll das Anwendungspotential der bei Bedarf lichtabbaubaren Polymere evaluiert werden. Hierfür wurden zuerst bikompartimentelle Mikrofasern hergestellt und an diesen dann heterogen der Abbau eines Kompartiments durchgeführt. Die Fertigung der Mikrofasern sowie die Konfokalmikroskopie wurde von MARVIN KLAIBER (Institut für funktionelle Grenzflächen, IFG) durchgeführt, hier sind nur die notwendigen Experimente zum Verständnis der Faserentwicklung dargestellt.

Elektrohydrodynamisches (EHD) Co-Jetting

EHD Co-Jetting ist ein von LAHANN *et al.* entwickelter Prozess, um anisotrope Partikel und Fasern im Mikro- und Nanometerbereich zu fertigen.^{141,142} Standardtechnologien konzentrieren sich hauptsächlich darauf, die Partikelgröße und -form zu beeinflussen. EHD Co-Jetting erlaubt zusätzlich, die Materialverteilung innerhalb der Fasern und Partikel zu kontrollieren.¹⁴³ Dies ermöglicht, gewünschte chemische und physikalische Eigenschaften in getrennten Kompartimenten in einer Faser zu kombinieren.¹⁴³ Hierbei ist EHD Co-Jetting eine ökonomische, skalierbare und robuste Technik.

¹⁴¹ K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759-763.

¹⁴² J. Lahann, *Small* **2011**, *7*, 1149-1156.

¹⁴³ S. Rahmani, S. Saha, H. Durmaz, A. Donini, A. C. Misra, J. Yoon, J. Lahann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2364-2370.

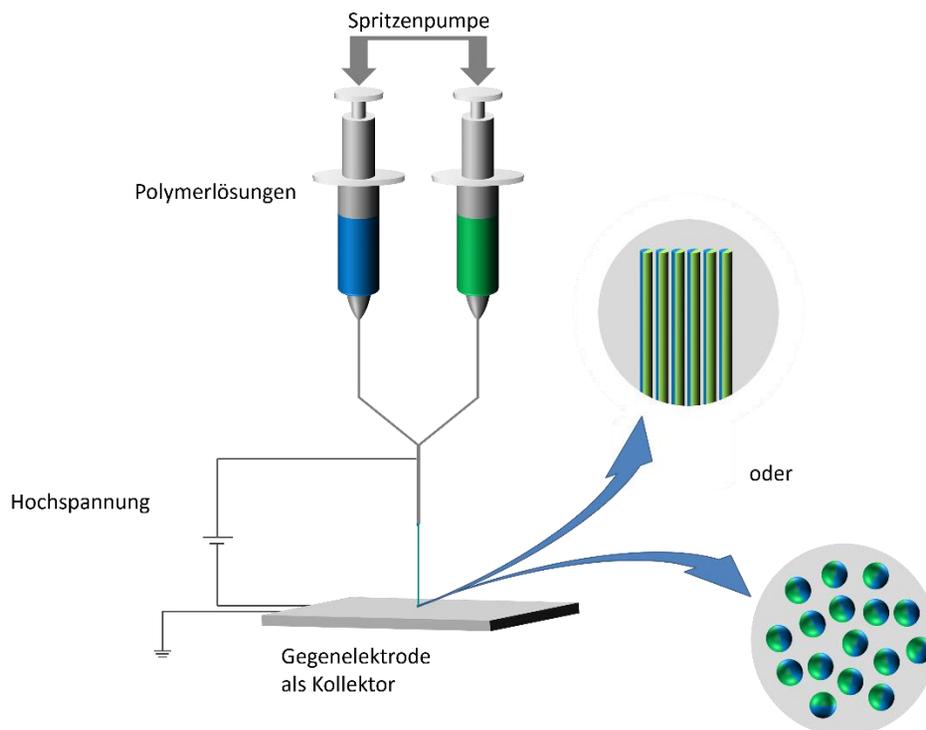


Abbildung 35: Schematische Darstellung des EHD Co-Jettings.

Beim EHD Co-Jetting werden zwei Polymerlösungen durch parallele Kanülen gepumpt. Durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes zwischen den Kanülen und einer Kollektorelektrode wird das Fluid aus den Kanülen heraus beschleunigt und gestreckt. Hierbei werden Geschwindigkeiten von bis zu 250 m/s erreicht.¹⁴⁴ Beim Strecken erhöht sich die Oberfläche um Größenordnungen, wodurch das Lösungsmittel unmittelbar verdunstet. Je nach gewählten Parametern entstehen so mikro- bis nanometergroße Partikel.¹⁴¹ Bei geeigneten Flussraten sind die Strömungen in den Polymerlösungen laminar und es werden Januspartikel bzw. -fasern gebildet. Durch Verwendung von drei, vier oder fünf Polymerlösungen bzw. Kanülen lassen sich entsprechend viele Kompartimente in den Produkten erzeugen.¹⁴⁵ Durch kontrollierte Variation von Lösungskonzentration, Flussraten, elektrischem Feld, Viskosität und Leitfähigkeit lassen sich eine große Anzahl an Partikelformen, -größen und Oberflächenbeschaffenheiten realisieren.¹⁴⁵ Ist der Prozess entsprechend eingestellt, lässt sich ein durchgehender Jet erzeugen, der eine kontinuierliche, anisotrope Polymerfaser liefert.

¹⁴⁴ L. M. Bellan, H. G. Craighead, J. P. Hinstroza, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 094308.

¹⁴⁵ J. Yoon, K. J. Lee, J. Lahann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8502-8510.

Anwendungen für die mittels EHD Co-Jetting hergestellten, multikompartimentellen Partikel und Fasern erstrecken sich unter anderem auf *drug delivery*¹⁴⁶ und Theranostik¹⁴⁷, Gewebezüchtung¹⁴⁸, stimuliresponsive Materialien¹⁴⁹, Bioassays¹⁴¹ und Sensorik¹⁵⁰. Zum Beispiel wurde die räumlich kontrollierte Zelladhäsion, bei der sich Zellen nur an ein Kompartiment einer Faser anlagern, auf mittels EHD Co-Jetting hergestellten Fasern gezeigt.¹⁴⁸ Diese Technologie könnte besonders in der Forschung zu Gewebezüchtung und 3D-Zellkulturen weitreichende Auswirkungen haben. Formverändernde Partikel, welche auf physiologische Signale reagieren, wurden als Transportvehikel für genetisches Material entwickelt.¹⁵¹ Zusätzlich lassen sich in diese Partikel andere bioaktive Substanzen, Therapeutika oder Kontrastmittel für bildgebende Techniken einbringen.¹⁴⁶ Dies ermöglicht unabhängig voneinander die kontrollierte Freisetzung mehrerer Wirkstoffe aus nur einem Partikel. Bei multikompartimentellen Mikrozyklindern mit entsprechend designten Kompartimenten lassen sich mit einem gezielten Stimulus reversibel oder irreversibel kontrollierte Formänderungen wie z.B. Biegungen oder Schwellungen auslösen.^{152,153}

¹⁴⁶ S. Rahmani, T.-H. Park, A. F. Dishman, J. Lahann, J. *Controlled Release*, **2013**, 172, 239-245.

¹⁴⁷ J. L. Perry, K. P. Herlihy, M. E. Napier, J. M. DeSimone, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 990-998.

¹⁴⁸ J. Yoon, T. W. Eyster, A. C. Misra, J. Lahann, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 4509-4515.

¹⁴⁹ T.-H. Park, T. W. Eyster, J. M. Lumley, S. Hwang, K. J. Lee, A. Misra, S. Rahmani, J. Lahann, *Small* **2013**, 9, 3051-3057.

¹⁵⁰ M. S. Kwon, J. H. Jordahl, A. W. Phillips, K. Chung, S. Lee, J. Gierschner, J. Lahann, J. Kim, *Chemical Science* **2016**, 7, 2359-2363.

¹⁵¹ A. C. Misra, S. Bhaskar, N. Clay, J. Lahann, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3850-3856.

¹⁵² K. J. Lee, J. Yoon, S. Rahmani, S. Hwang, S. Bhaskar, S. Mitragotri, J. Lahann, *PNAS*, **2012**, 109, 16057-16062.

¹⁵³ S. Saha, D. Copic, S. Bhaskar, N. Clay, A. Donini, A. J. Hart, J. Lahann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 660-665.

Konfokalmikroskopie

Bei der Konfokalmikroskopie wird nicht wie bei der konventionellen Lichtmikroskopie das gesamte Präparat beleuchtet, sondern immer nur ein kleiner Punkt. Im Strahlengang des aufgenommenen Lichts filtert eine Lochblende das Licht aus der fokussierten Ebene (rot in Abbildung 36), Licht aus anderen Ebenen wird herausgefiltert (blau in Abbildung 36).

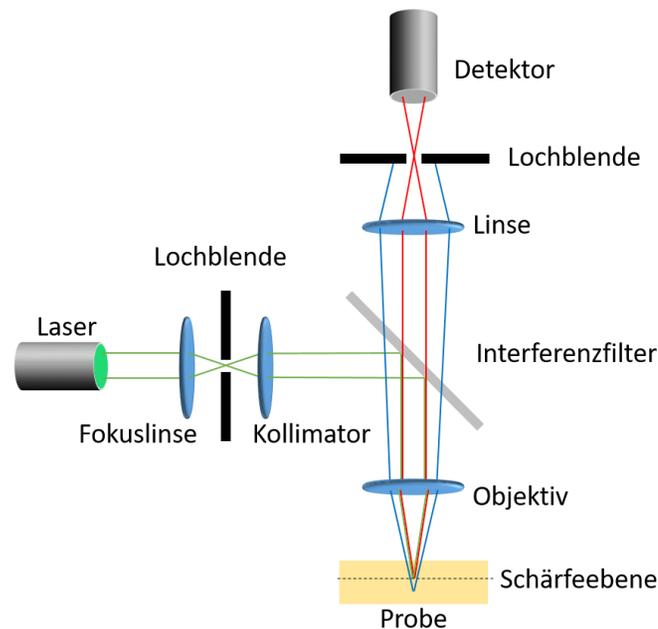


Abbildung 36: Schematische Darstellung eines Konfokalmikroskops. Grün: einfallender Strahlengang; Rot: ausgehender Strahlengang von der Probe innerhalb der Fokusebene; Blau: Strahlengang von der Probe außerhalb der Fokusebene. Darstellung adaptiert von Ref.¹⁵⁴

Durch Rastern über das gesamte Präparat wird das Gesamtbild erstellt. Es gibt unterschiedliche Bauformen von Konfokalmikroskopen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM, engl.: “*confocal laser scanning microscopy*“) verwendet, bei dem ein Laserstrahl die Probe anregt und nur die Fluoreszenz detektiert wird. Fluoreszieren Teile der Probe in unterschiedlichen Farben, so wird das Gesamtbild aus Einzelbildern der detektierten Emissionen zusammengesetzt.

Um von mittels EHD Co-Jetting hergestellten Fasern CLSM-Bilder aufnehmen zu können, müssen die Fasern auf Objektträgern aus Glas platziert sein. Lassen sich die

¹⁵⁴ S. Mahmood, K. Mandal Uttam, B. Chatterjee, M. Taher, in *Nanotechnol Rev*, **2017**, 6, 355-372.

Fasern gut von der verwendeten Elektrode ablösen ist dies die einfachste Variante. Funktioniert dies nicht, kann ein Objektträger auf die Elektrode gelegt werden und hierauf gejetted werden. Da Glas ein Isolator ist wird der Jet naturgemäß instabiler und es kann leichter zu Phänomenen wie Tropfenbildung oder Sprühen kommen.

Um die Lichtabbaubarkeit der Polymere zu beurteilen, wurde die Herstellung bikompartimenteller Fasern angestrebt. So kann gezielt ein Kompartiment abgebaut werden und gleichzeitig der Einfluss der Abbaubedingungen auf ein anderes Polymer beurteilt werden. Für das Jetting wurden verschiedene Chargen **154** verwendet, deren Molekulargewichte sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die Chargen 1 und 2 wurden auf eine Gegenelektrode aus Edelstahl gejetted, auf der Gegenelektrode wurde ein Objektträger aus Glas platziert.

Tabelle 13: Molekulargewicht der für das EHD Co-Jetting verwendeten Chargen **154**.

Charge	M_n (GPC in HFIP)
1	$13000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$
2	$6100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$
3	$6500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$

Für das zweite Kompartiment wurde PLGA (M_w 50000 bis $75000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$) verwendet, hierfür waren schon Prozessparameter bekannt. Um beide Kompartimente mittels CLSM sichtbar zu machen, wurde das PLGA-Kompartiment mit Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenvinyl)-*alt*-(1,3-phenylenevinyl)] (PTDPV) eingefärbt. PTDPV wird bei 448 nm angeregt und emittiert bei 518 nm.¹⁵⁵ Da Anthracene fluoreszieren, wurde für das abbaubare Kompartiment aus **154** kein Farbstoff benötigt. Die Anthracene wurden bei 405 nm angeregt und ihre Emission bei 425 nm detektiert. Das EHD Co-Jetting mit **154**-Charge 1 erwies sich als schwierig (Tabelle 14).

¹⁵⁵ Datenblatt zu PTDPV von Merck KGaA, abgerufen am 30.07.2019.

Tabelle 14: EHD Co-Jetting mit **154**-Charge 1. Alle Flussraten sind 70 $\mu\text{l/h}$.

#	154-Charge 1		PLGA		Beobachtung
	LM (v:v)	Konzentration (Gew.-%)	LM (v:v)	Konzentration (Gew.-%)	
1	CHCl ₃	8	-	-	Sprühen
2		10			
3		15			
4	CHCl ₃ /DMF (97:3)	20	CHCl ₃ /DMF (90:10)	40	Bikompartimentelle Fasern, geringe Anzahl pro Probe

Insbesondere die Auflösungszeit von 12 Tagen in Chloroform/DMF (97:3 v:v) war hinderlich. Bei Konzentrationen von 8 bis 15 Gew.-% der Lösung mit **154** wurden keine Fasern, sondern ein Sprühen von Tropfen beobachtet (Tabelle 14, Einträge 1 bis 3). Bei 20 Gew.-% wurden durch Co-Jetting Fasern erzeugt (Abbildung 37).

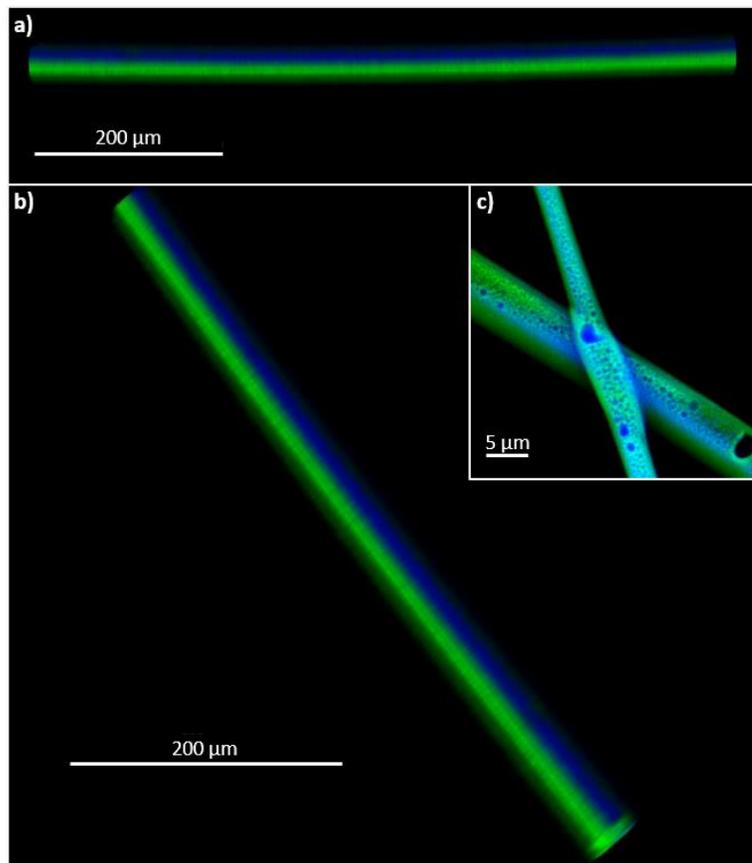


Abbildung 37: Mittels EHD Co-Jetting hergestellte Fasern aus **154** (blaues Kompartiment) und PLGA (grünes Kompartiment). a), b): Übersichtsbilder einzelner Fasern, c) Vergrößerung der Schnittstelle zweier Fasern.

Die erhaltene Faserdichte war gering, so dass im Bildausschnitt einer CLSM-Aufnahme nur einige wenige Fasern zu sehen sind. Bei dem Versuch, höhere Faserdichten zu erreichen, wurde der Jet instabil und es kam im Bereich der isolierenden Objektträger zum Sprühen der Lösung. Die Fasern aus **154** und PLGA weisen über große Teile zwei klar getrennte Kompartimente auf (Abbildung 37a und b).

Das EHD Co-Jetting mit **154**-Charge 2 mit sehr viel geringerem Molekulargewicht erwies sich ebenfalls als schwierig (Tabelle 15).

Tabelle 15: EHD Co-Jetting mit **154**-Charge 2.

#	154-Charge 2		PLGA		Beobachtung
	LM (v:v)	Konzentration / Flussrate	LM (v:v)	Konzentration / Flussrate	
1	CHCl ₃ /DMF (97:3)	35 Gew.-%, 70 µl/h		-	Sprühen
2		50 Gew.-%, 40 µl/h			
3		70 Gew.-%, 150 µl/h			
4		80 Gew.-%, 100 µl/h			

Bei Charge 2 war die Auflösungszeit mit wenigen Minuten deutlich besser. Allerdings konnten mit den erstellten Lösungen im Bereich von 35 bis 80 Gew.-% keine bikompartimentellen Fasern produziert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte das geringe Molekulargewicht sein. Bei der Verwendung von **154**-Charge 3 wurde das Setup verändert. Statt einer Edelstahlplatte wurde eine rotierende, zylindrische Gegenelektrode aus Aluminium verwendet und die Fasern anschließend auf Objektträger transferiert.

Tabelle 16: EHD Co-Jetting mit **154**-Charge 3. Alle Flussraten sind 70 $\mu\text{l/h}$.

#	154-Charge 3		PLGA		Beobachtung
	LM (v:v)	Konzentration / Flussrate	LM (v:v)	Konzentration / Flussrate	
1	CHCl ₃ /DMF (97:3)	70 Gew.-%, 40 $\mu\text{l/h}$	CHCl ₃ /DMF (90:10)	35 Gew.-%, 80 $\mu\text{l/h}$	Tropfenbildung unterbricht ansonsten kontinuierlichen Jet
2		50 Gew.-%, 25 $\mu\text{l/h}$		30 Gew.-%, 25 $\mu\text{l/h}$	

Charge 3 mit etwas höherem Molekulargewicht als Charge 2 ließ sich besser verarbeiten, auch die Auflösungszeit war mit 30 Minuten für eine 70%ige Lösung gut vertretbar. Das Optimum an Verarbeitbarkeit wurde bei 50 Gew.-% in Chloroform:DMF 97:3 (v:v) erreicht (Tabelle 16, Eintrag 2). Bei höheren Konzentrationen kam es zu Tropfenbildung an der Nadelspitze und dadurch zur Unterbrechung des Jets (Tabelle 16, Eintrag 1).

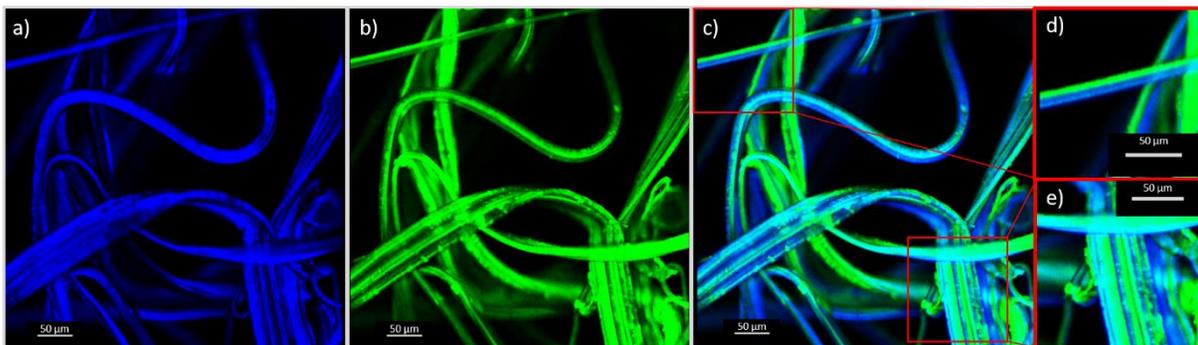


Abbildung 38: CLSM-Aufnahme bikompartimenteller Fasern aus **154** und PLGA. a) blauer Kanal, **154**, b) grüner Kanal, PLGA mit PTDPV c) Gesamtbild aus der Kombination beider Kanäle d) und e) Vergrößerungen ausgewählter Ausschnitte von c).

Die Fasern aus einer 50 Gew.-% **154** Lösung und einer 30 Gew.-% PLGA Lösung, jeweils in Chloroform:DMF 97:3 (v:v), haben zwei klar getrennte Kompartimente. Hierbei bilden sie teilweise Faserbündel. Ob diese Faserbündel schon beim EHD Co-Jetting oder erst beim Transfer von der Elektrode auf die Objektträger entstehen, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht schlussfolgern. Die Bikompartimentalität ist aber sowohl bei den einzelnen Fasern (Abbildung 38d) als auch bei den Faserbündeln (Abbildung 38e) klar zu erkennen .

5.2.2 Abbau von bikompartimentellen Mikrofasern

Ebenso wichtig wie die Herstellung der bikompartimentellen Fasern aus **154** und PLGA ist die Frage, ob sich die Fasern auch abbauen lassen. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen können die Fasern erst in einem beliebigen Lösungsmittel gelöst und dann abgebaut werden. Dies entspricht der Herangehensweise von Kapitel 5.1 (Seite 77) und ist daher an dieser Stelle weniger interessant. Wesentlich relevanter für alle Anwendungen ist die Frage, ob sich die Fasern auch in wässrigem Medium abbauen lassen. In wässrigem Medium bleiben die Fasern intakt, der Abbau erfolgt also heterogen an der Grenzfläche. Hieraus folgt, dass der Abbau deutlich langsamer ablaufen wird, da nur ein geringer Teil der 9,10-Dialkoxyanthracene in Kontakt mit Eosin und Singulett-Sauerstoff kommen kann.

Die in Kapitel 5.1 verwendeten 3 Gew.-% sind zwar für den Labormaßstab gut handhabbar, unter Berücksichtigung von späteren Anwendungen ist aber eine möglichst geringe Eosin-Konzentration erstrebenswert. Um den Abbau zu untersuchen, wurden die Fasern auf den Glasobjektträgern in einer wässrigen Lösung von **166** (0.06 M) der Bestrahlung mit einer grünen LED ausgesetzt (Abbildung 39).

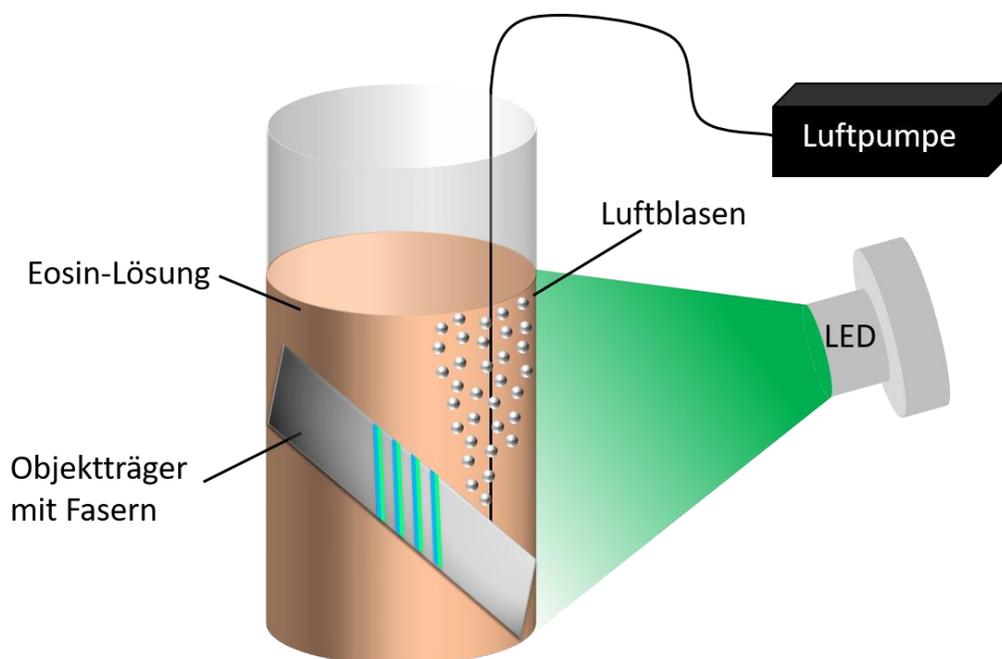


Abbildung 39: Versuchsanordnung für den Abbau von Mikrofasern auf Objektträgern.

Die Lösung wurde dabei kontinuierlich mit Luft durchströmt, um eine maximale Sauerstoffsättigung zu gewährleisten. Nach dem Abbau wurde der Objektträger mit Wasser und Ethanol gespült, in beidem ist **154** nicht löslich, und die Probe erneut im CLSM untersucht (Abbildung 40).

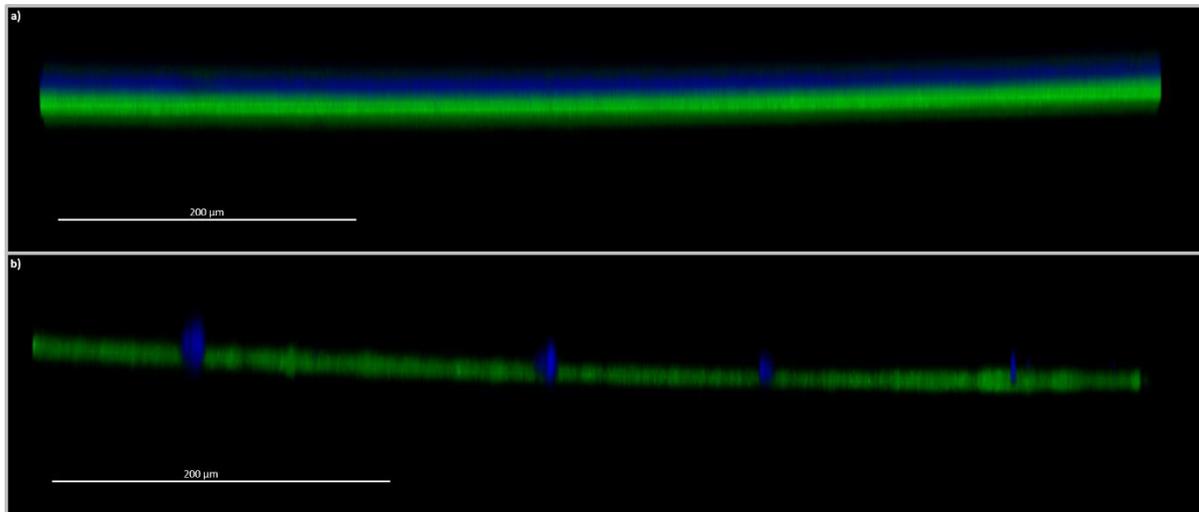


Abbildung 40: Abbau von bikompartimentellen **154**/PLGA Fasern. Das grüne Kompartiment besteht aus PLGA mit PTDPV, das blaue Kompartiment aus **154**-Charge 1 a) Faser vor dem Abbau b) Gleiche Faser nach 4.5 h Abbau.

Der Abbau der Fasern verlief erfolgreich. Nach 4.5 h in der wässrigen Eosin-Lösung war das **154**-Kompartiment abgebaut. Kleine, blaue, tropfenähnliche Fragmente sind noch in der CLSM-Aufnahme sichtbar. Dies sind wahrscheinlich noch Restfragmente von **154**. Am PLGA-Kompartiment fällt auf, dass es prinzipiell intakt ist. Allerdings ist die Oberfläche rauer als vorher, vermutlich durch das mehrstündige Schütteln in wässriger Lösung.

Nach dem erfolgreichen Abbau der Fasern aus dem hochmolekularen **154** von Charge 1 ($M_n = 13000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$) wurde auch der Abbau der Fasern aus dem niedermolekularen **154** von Charge 3 ($M_n = 6500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$) untersucht.

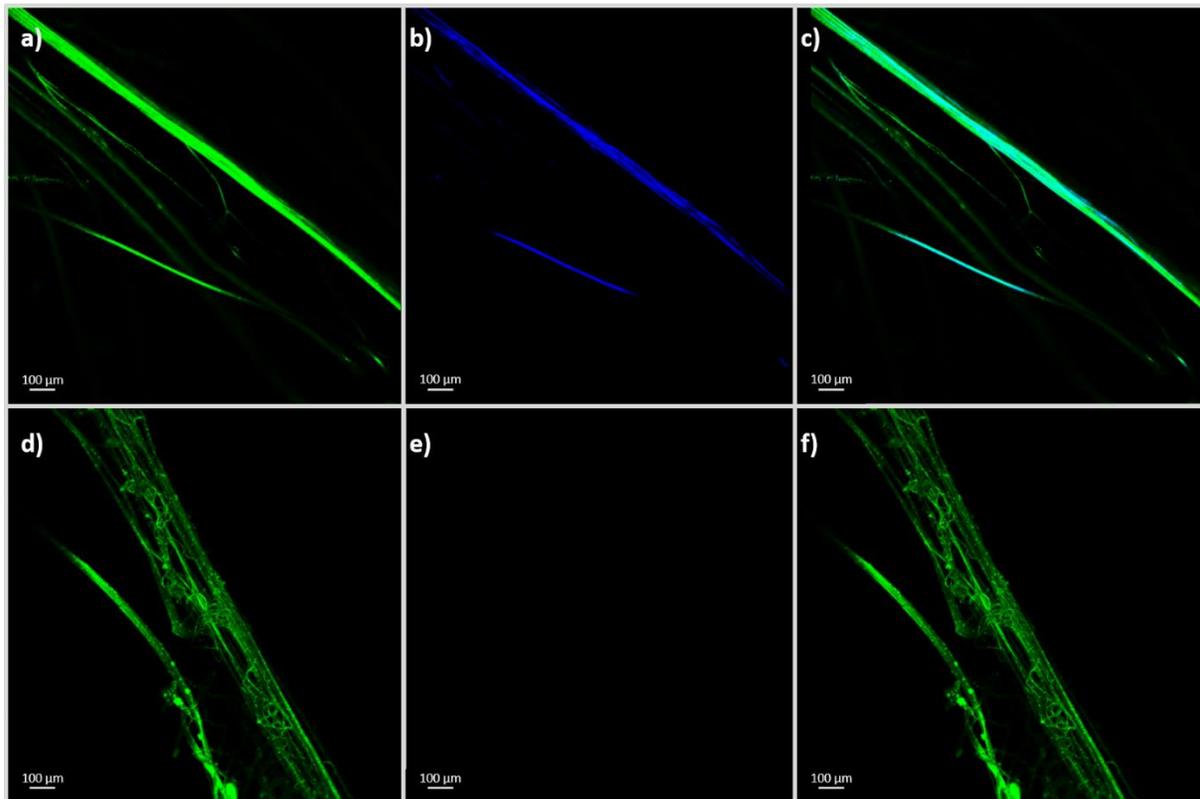


Abbildung 41: Abbau von bikompartimentellen **154**/PLGA Fasern. Das grüne Kompartiment besteht aus PLGA mit PTDPV, das blaue Kompartiment aus **154**-Charge 3 a) Grüner Kanal vor dem Abbau, b) Blauer Kanal vor dem Abbau, c) Gesamtbild vor dem Abbau, d) Grüner Kanal nach 4.5 h Abbau, e) Blauer Kanal nach 4.5 h Abbau, f) Gesamtbild nach 4.5 h Abbau.

In diesen Fasern liegt die Grenze der Kompartimente nicht rechtwinklig, sondern parallel zu Bildebene. Dies führt im Gesamtbild (Abbildung 41c) dazu, dass die Fasern grünblau erscheinen. In den Einzelbildern des grünen (Abbildung 41a) bzw. blauen Kanals (Abbildung 41b) ist aber klar zu erkennen, dass es sich um getrennte Kompartimente handelt. Nach dem Abbau ist kein Signal im blauen Kanal zu sehen (Abbildung 41e). Was auffällt, ist die stärkere Deformierung der PLGA-Fasern, verglichen mit dem Abbau von **154**-Charge 1 (Abbildung 40). Die Deformierung an sich ist wenig überraschend, da mit dem abgebauten **154** ein großer Teil des Fasermaterials fehlt und somit die mechanische Stabilität nachlässt.

5.2.3 Spin Coating und Abbau von Polymerdünnfilmen mittels Fotomaske

Als weitere Anwendung der bei Bedarf lichtabbaubaren Polymere wurde die Fotolithographie von mittels Rotationsbeschichtung (engl.: „*spin coating*“) hergestellten Dünnfilmen untersucht. Beim *spin coating* wird die zu beschichtende Probe auf einem Drehteller fixiert. Auf die Probe wird die Polymerlösung aufgebracht. Über Variation von Beschleunigung, Geschwindigkeit und Dauer der Rotation lässt sich ein gleichmäßiger Polymerfilm auf der Probenoberfläche erreichen. Überschüssiges Material wird hierbei von der Probe geschleudert. Das Lösungsmittel verdampft teilweise beim *spin coating* selbst, teilweise werden die Proben danach noch durch Vakuum oder Erwärmen vollständig getrocknet.

Als Substrate für das *spin coating* wurden quadratische Silizium-Wafer der Größe 1×1 cm verwendet. Nach den erfolgreichen Versuchen zum EHD Co-Jetting wurde auch hierfür Polymer **154**-Charge 3 ($M_n = 6500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$) verwendet und unter verschiedenen Bedingungen getestet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Versuche zur Herstellung von **154**-Dünnfilmen mittels *spin coating*. Als Lösungsmittel wurde CHCl_3/DMF (97:3, v:v) verwendet.

#	V (μl)	Geschwindigkeit (rpm)	Dauer (s)	Konzentration (Gew.-%)	Beobachtung ^a
1	100	10000			Kein durchgängiger Film
2	50	3000	60	20	Ungleichmäßiger Film
3					
4		10000			Kein durchgängiger Film
5					
6	75	7500		30	Ungleichmäßiger Film
			15		
7		6000			Gleichmäßiger Film, Verwendet für Abbau

^a Die Beurteilung erfolgte nach visueller Prüfung mit bloßem Auge.

Vermutlich bedingt durch das niedrige Molekulargewicht und die niedrigen Viskositäten wurde nur bei sehr kurzer Beschichtungsdauer (Tabelle 17, Eintrag 7) ein dünner, gleichmäßiger Film erreicht. Der beschichtete Wafer wurde anschließend über Nacht im Vakuum getrocknet.

Für den Abbau wurde der Wafer in der Halterung unter der Fotomaske fixiert. Die gesamte Halterung wurde mittig in einem 20 mL Schraubdeckelgläschen mit Eosin-Lösung (0.06 M) fixiert, so dass durch die Blasen eine Kreisströmung um die Halterung erzeugt wurde (Abbildung 42).

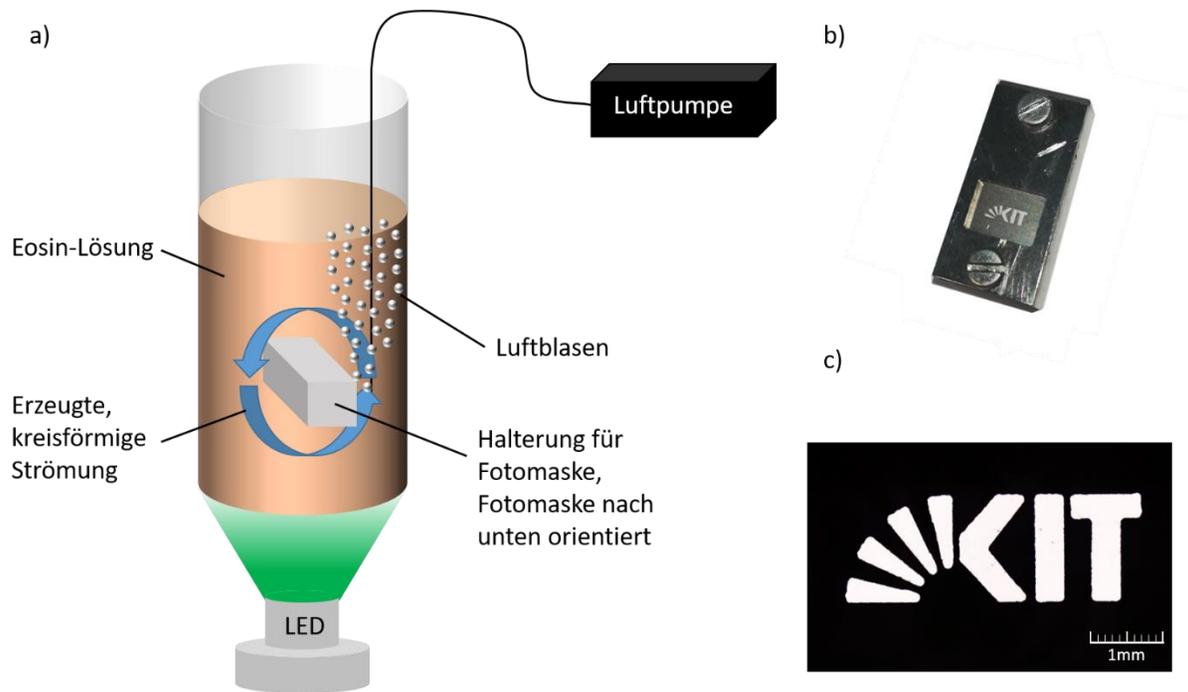


Abbildung 42: a) Versuchsanordnung für den Abbau von Dünnschichten mittels Fotomaske. Die Fixierung der Fotomaske ist aus Übersichtsgründen nicht abgebildet, fixiert wurde sie mit einem dünnen Schaumstoffring. b) Fotomaske eingespannt in der dazugehörigen Halterung. Für einen höheren Kontrast am KIT-Logo ist statt eines Siliziumwafers ein weißes Papier eingespannt c) Vergrößerung der eigentlichen Fotomaske.

Um eine gleichmäßige Beleuchtung der Fotomaske zu gewährleisten, wurde diese kopfüber platziert und durch den ebenen Boden des Gläschens angestrahlt. Analog zum Abbau der Fasern wurde die Probe für 4.5 h den Abbaubedingungen ausgesetzt. Danach wurde der Wafer aus der Fotomaske entnommen, abgespült und getrocknet. Zur Beurteilung des Abbaus wurde die Probe mittels Rasterelektronenmikroskop (engl.: „*scanning electron microscope*“) untersucht, die Aufnahmen wurden von MARVIN KLAIBER erstellt (Abbildung 43).

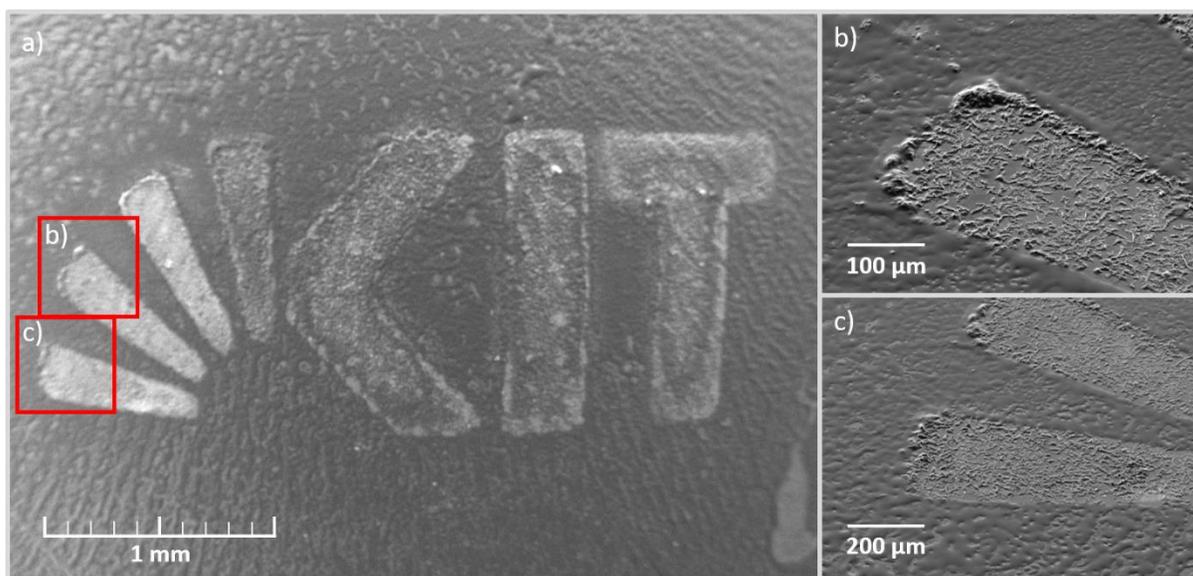


Abbildung 43: SEM-Aufnahmen eines Dünnsfilms aus **154** nach dem Abbau mit einer Fotomaske. a) Übersicht, aufgenommen im 90° Winkel b), c) Vergrößerungen der in a) rot gekennzeichneten Bereiche, aufgenommen im 45° Winkel. Die rauen Strukturen in b) und c) sind vermutlich Anthrachinon- und/oder Eosin-Rückstände.

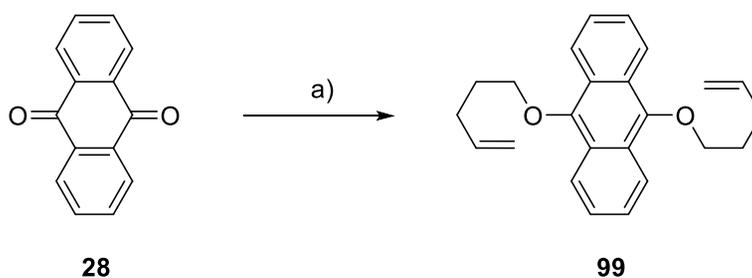
Der erfolgreiche Abbau ist im SEM klar ersichtlich, die Fotomaske ist detailgetreu nachgebildet. Die unterschiedliche Dicke zwischen intaktem Film und abgebauter Fläche ist in den im 45° Winkel aufgenommenen Vergrößerungen (Abbildung 43b und c) zu erkennen. Dass der Unterschied gering ist, bedeutet eine insgesamt geringe Filmdicke. In den abgebauten Bereichen sind raue Strukturen zu erkennen, dies kann Anthrachinon (**28**) sein, welches in Wasser nicht löslich ist und daher auf dem Siliziumwafer haftet. Ebenfalls möglich ist die Adhäsion von Eosin Y (**166**) an den Wafer, sowie natürlich eine Mischung der beiden Moleküle. Bei der Betrachtung des intakten Films fällt eine Unebenheit auf, die auf das schon am Ende von Kapitel 4.2.4 (Seite 69) beschriebene Zusammenziehen des Polymers zurückzuführen ist.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue, lichtstabile, aber bei Bedarf lichtabbaubare Polymere zu entwickeln, um den Anwendungseinschränkungen bisher bekannter, lichtabbaubarer Polymere zu begegnen.

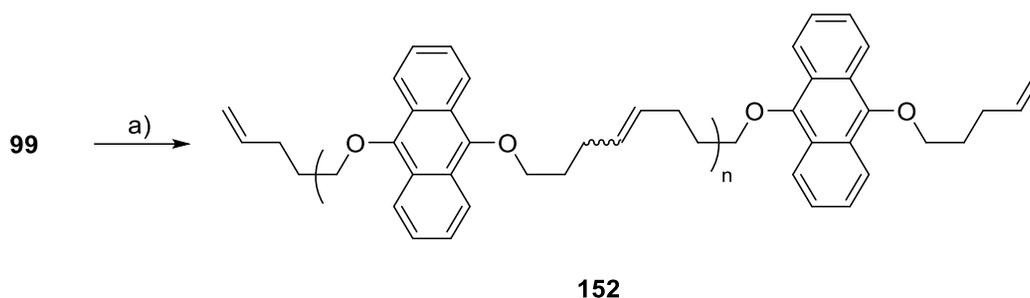
6.1 Synthese der Polymere

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese neuer Monomere für CuAAC- und ADMET-Polymerisation zu bei Bedarf lichtabbaubaren Polymeren vorgestellt. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 9,10-Anthrachinon (**28**) wurde einstufig das bisher nicht literaturbekannte, ADMET-fähige α,ω -Dien **99** hergestellt (Kapitel 4.1.1, Seite 39).



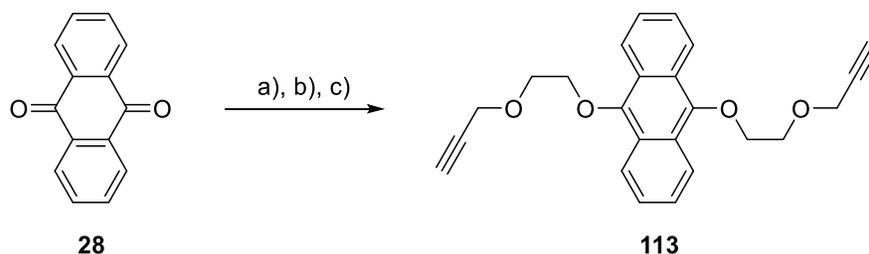
Schema 52: Synthese des ADMET-Monomers **99**. a) 5-Brompent-1-en (**98**, 5.1 Äquiv.), Na₂S₂O₄ (2.0 Äquiv.), Adogen 464 (0.1 Äquiv.), NaOH (10.2 Äquiv.), H₂O/DCM (1:1, v:v, 0.1 M), 25°C, 24 h; 49%.

Das α,ω -Dien **99** wurde anschließend erfolgreich in eine ADMET-Polymerisation eingebracht, wobei Polymer **152** als unlöslicher Feststoff erhalten wurde (Kapitel 4.2.1, Seite 60).



Schema 53: ADMET-Polymerisation des α,ω -Diens **99**. a) HOVEYDA-GRUBBS II Katalysator (**90**, 2 mol%), DCM (1.5 M), 25°C, 5 h.

Weiterhin wurden Monomere für die CuAAC-Polymerisation synthetisiert. Ebenfalls ausgehend von 9,10-Anthracinon (**28**) wurde das bisher ebenfalls nicht literaturbekannte Dialkin **113** in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 30% synthetisiert (Kapitel 4.1.2, Seite 43).



Schema 54: Synthese des Dialkins für die CuAAC-Polymerisation, **113**: a) *tert*-Butylbromacetat (**109**, 5.0 Äquiv) Na₂S₂O₄ (2.0 Äquiv) Adogen 464 (0.1 Äquiv.) NaOH (10.0 Äquiv.) H₂O/DCM (1:1, v:v, 0.1 M), 25°C, 24 h; 89% b) LiAlH₄ (2.5 Äquiv.), 0°C, 45 min; → 25°C, 2 h; → 0°C; 59% c) Propargylbromid (**104**, 5.0 Äquiv.) NaH (5.0 Äquiv.), THF, 25°C, 3 d; 58%.

Als komplementäre Monomere zum Dialkin **113** wurden zehn Diazide synthetisiert (Kapitel 4.1.3, Seite 52). Ausgehend von den kommerziell erhältlichen Dibromiden wurden die aromatischen und aliphatischen Diazide einstufig synthetisiert. Die einstufigen Synthesen von **123**, **125**, **127** und **129** gelangen in Ausbeuten von 74 bis 95%. Die zweistufigen Synthesen der von Oligoethylenglykolen abgeleiteten Diazide **116** und **121** sowie des aromatischen A₂B-Diazids **146** verliefen mit Gesamtausbeuten von 76 bis 91%. Die Diversifizierungen von **146** ergaben in dreistufigen Synthesen die Diazide **147**, **148** und **149** in Gesamtausbeuten von 45 bis 62%. Die vier letztgenannten sind neue Verbindungen und bisher nicht literaturbekannt.

Alle Diazide wurden mit dem Dialkin **113** in CuAAC-Polymerisationen umgesetzt. Sämtliche Polymerisationen verliefen erfolgreich, es wurden zehn neuartige Polymere mit 9,10-Dialkoxyanthracenen im Polymerrückgrat erhalten. Allen synthetisierten Polymeren haben die allgemeine Struktur **178** gemeinsam (Seite 4.2.2, Seite 62).

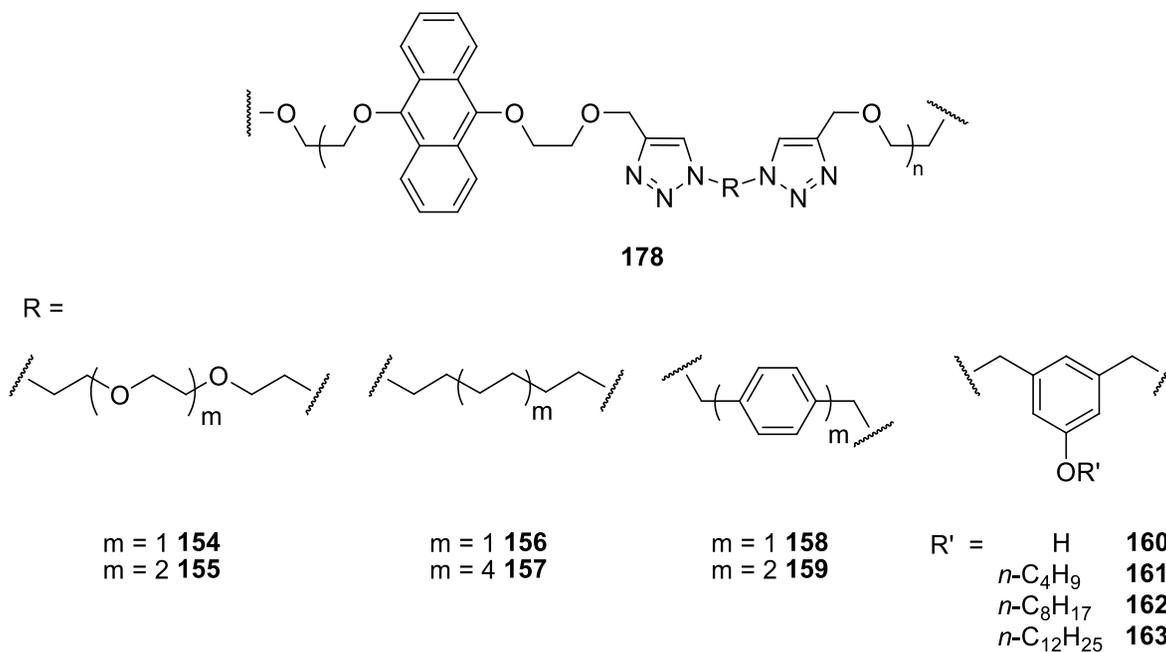
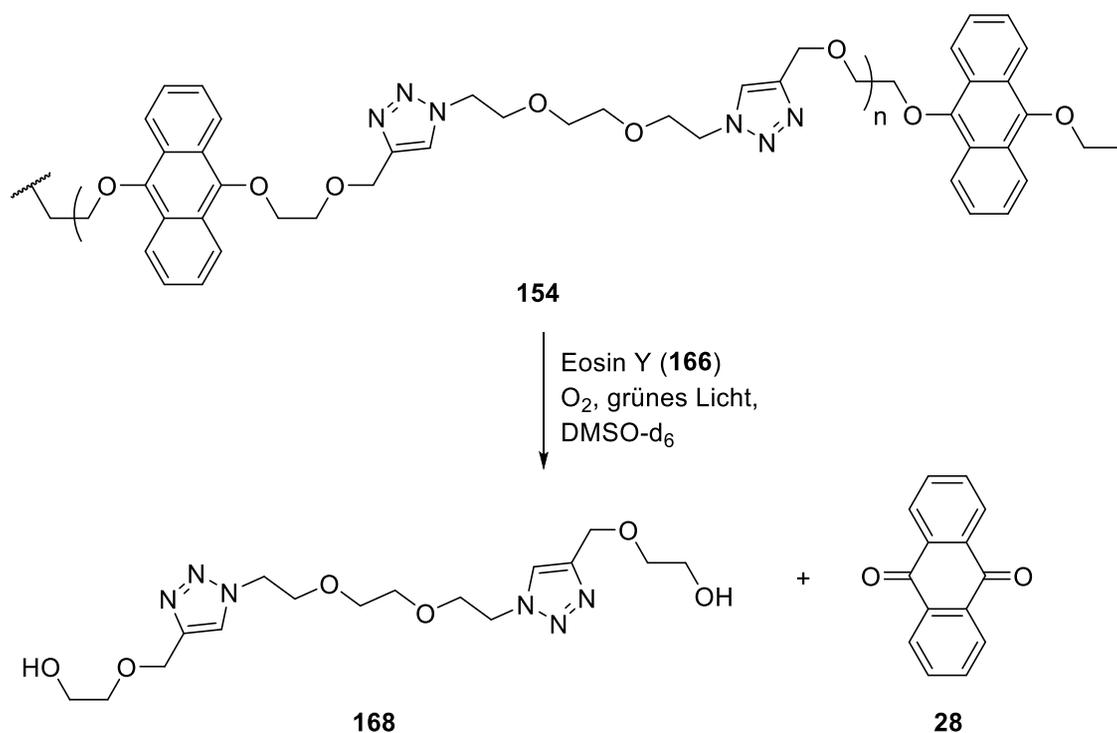


Abbildung 44: Allgemeine Struktur der mittels CuAAC synthetisierten Polymere. R entspricht der Struktur des jeweils verwendeten Diazids abzüglich der Azidfunktionen.

Alle Polymere mit Ausnahme von **159** wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht. Für alle Polymere mit Ausnahme von **159** wurden mittels GPC in HFIP die Molekulargewichte sowie die Molekulargewichtsverteilung bestimmt.

6.2 Abbau und Anwendung der Polymere

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde am Beispiel von **154** untersucht, ob die synthetisierten Polymere lichtstabil und dennoch bei Bedarf lichtabbaubar sind (Kapitel 5.1, Seite 77). Weiterhin wurde die Anwendbarkeit von **154** im EHD Co-Jetting (Kapitel 5.2.1, Seite 100) und in der Rotationsbeschichtung (Kapitel 5.2.3, Seite 111) gezeigt.



Schema 55: Abbau von Polymer **154**.

In ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass Polymer **154** nur bei der Kombination der drei Faktoren Sauerstoff, grünem Licht und Eosin Y (**166**) als Photosensitizer abgebaut wird (Kapitel 5.1, Seite 77). Fällt einer dieser drei Faktoren weg, wird das Polymerrückgrat nicht gespalten, die Polymere auf Basis von 9,10-Dialkoxyanthracenen sind also nur bei Bedarf lichtabbaubar und ansonsten lichtstabil. Sie sind somit die ersten Vertreter einer neuen Klasse von Hauptkettenlichtabbaubaren Polymeren, bei denen die Absorption von Licht für die Spaltung vom Polymer selbst getrennt ist. Weiterhin konnte ein verzögerter Abbau bei der Verwendung des Eosin Y Dinatriumsalzes **23** erreicht werden. Ebenfalls gezeigt wurde die Möglichkeit, die Polymere statt mit grünem Licht und Eosin Y mit Methylenblau **167** und rotem Licht abzubauen (Kapitel 5.1.3, Seite 95). Über den Abbau konnte auch der Polymerisationsgrad des ADMET-Polymers **152** bestimmt werden, dies war

aufgrund der Unlöslichkeit nicht mit herkömmlichen Methoden wie NMR oder GPC möglich.

Durch Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten der verschiedenen Polymere wurde gezeigt, dass diese sowohl vom Abstand der 9,10-Dialkoxyanthracene als auch vom Molekulargewicht abhängt. Größere Abstände beschleunigen die Reaktion, höhere Molekulargewichte verlangsamen sie. Im Rahmen der hier untersuchten Polymere war der Effekt des Abstands größer als der des Molekulargewichts.

Über EHD Co-Jetting wurden bikompartimentelle Mikrofasern aus **154** und PLGA hergestellt. An diesen ließ sich das Kompartiment aus **154** gezielt abbauen, das PLGA Kompartiment blieb großteils intakt (Kapitel 5.2.2, Seite 108).

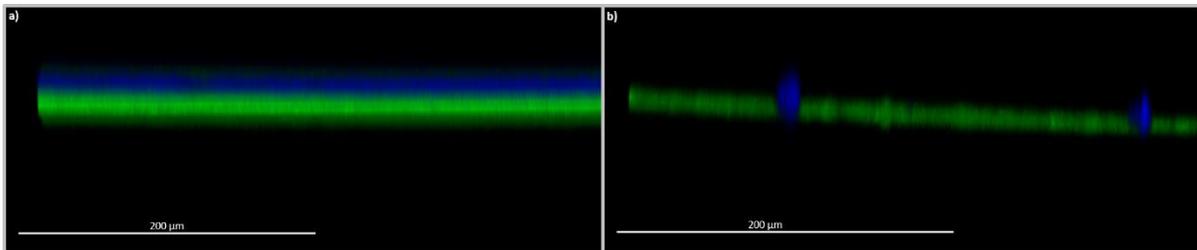


Abbildung 45: **154**/PLGA Fasern. Grünes Kompartiment: PLGA mit PTDPV, blaues Kompartiment: **154** a) Faser vor dem Abbau b) Gleiche Faser nach 4.5 h Abbau.

Weiterhin konnte beispielhaft an einem mittels *spin coating* hergestellten Film aus **154** gezeigt werden, dass sich diese Filme auch für die Fotolithographie eignen (Kapitel 5.2.3, Seite 111).

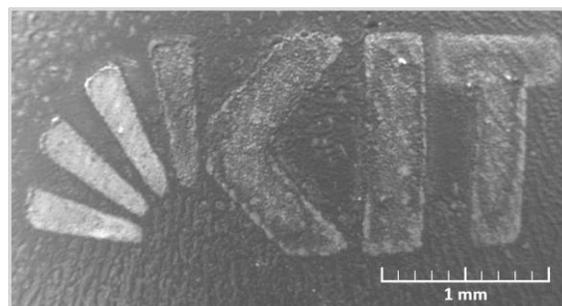


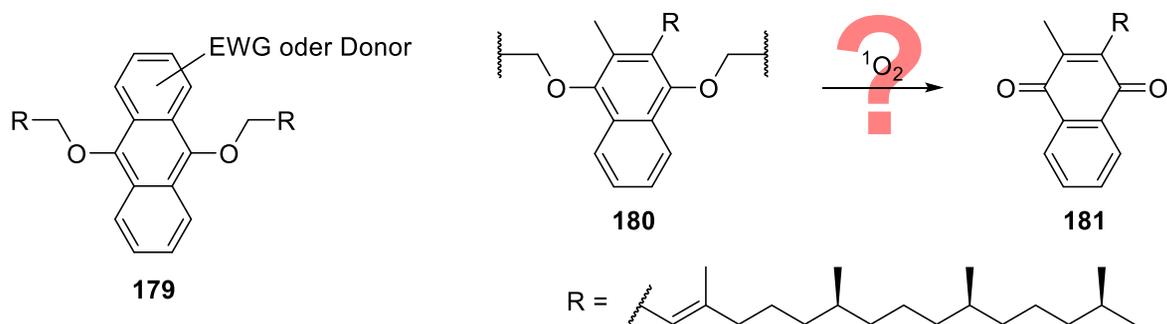
Abbildung 46: SEM-Aufnahme eines mittels Fotomaske abgebauten Dünnfilms aus **154**.

7. Ausblick

Mit der erfolgreichen Entwicklung lichtstabiler, aber bei Bedarf lichtabbaubarer Polymere öffnen sich auch weitere, interessante Fragen. Naheliegend sind die gezielte Feineinstellung von Löslichkeit und Abbaugeschwindigkeit für die Anwendung im EHD Co-Jetting und *spin coating*.

Strukturmodifikationen an DA

Die Abbaugeschwindigkeit sollte sich nicht nur über die Länge der Diazide, sondern auch über die Elektronendichte des 9,10-Dialkoxyanthracens regulieren lassen (Schema 56). Dies könnte sich mit dem Anbringen von elektronenziehenden Gruppen (EWG, engl.: „*electron withdrawing group*“) oder Donoren am Anthracenkern realisieren lassen. Ebenfalls interessant ist die Perspektive, statt eines 9,10-Dialkoxyanthracens ein 1,4-Dialkoxy-naphthalin zu verwenden. Bei geeignetem Substitutionsmuster würde statt Anthrachinon bei der Spaltung Vitamin K₂ (**181**) entstehen. Für Vitamin K₂ wurden in klinischen Studien verschiedene positive Effekte bei der Behandlung insbesondere von Leberzellkarzinomen, Myelodysplastischem Syndrom und Akuter Myeloischer Leukämie nachgewiesen.¹⁵⁶

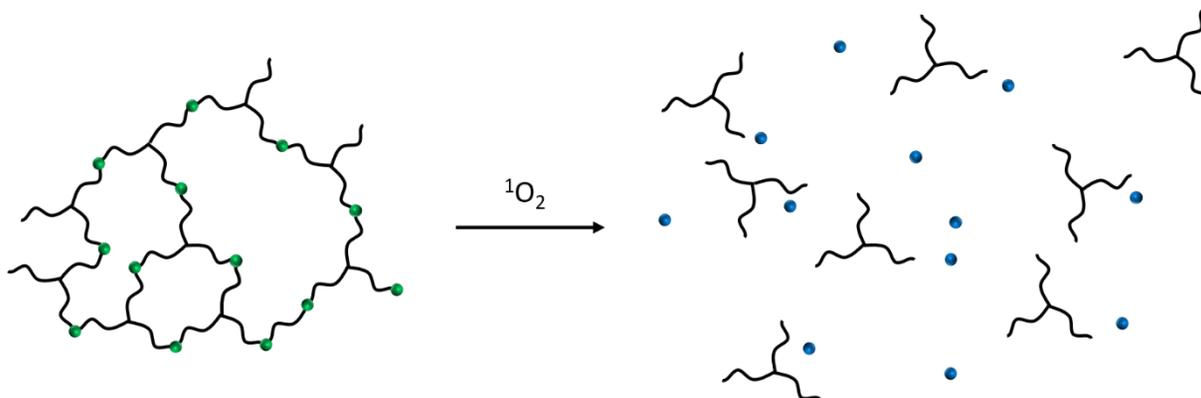


Schema 56: Modifikationen am 9,10-Dialkoxyanthracen. Links: Modifikation der Elektronendichte über elektronenziehende oder -schiebende Gruppen. Rechts: Denkbare Abbau von einem 1,4-Dialkoxy-naphthalin **180** zu Vitamin K₂ **181**.

Da der Polymerabbau auch heterogen, z.B. in Suspension, abläuft wäre es auf der anderen Seite interessant, die Diazide zu verändern. Neben weiteren Längen oder

¹⁵⁶ F. Xv, J. Chen, L. Duan, S. Li, *Oncol Lett* **2018**, *15*, 8926-8934.

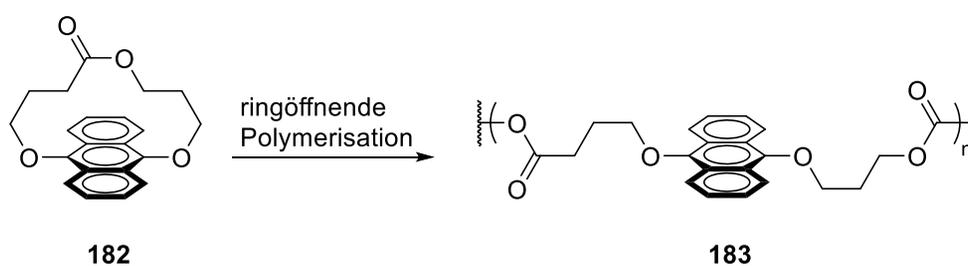
Strukturelementen könnten auch Tri- oder Tetraazide eingesetzt werden. Dies würde statt linearer Polymerketten Polymernetzwerke und mithin lichtabbaubare Duroplasten liefern (Schema 57).



Schema 57: Beispielhafte Darstellung abbaubarer Duroplasten auf Basis von 9,10-Dialkoxyanthracenen und Diaziden.

Bei der Polymerisation sowohl mit Di- als auch mit Triaziden würde ein dreidimensionales Netzwerk entstehen, bei dem sich durch das Verhältnis zwischen Di- und Triaziden die Porengröße einstellen ließe.

Langfristig kann die Beschränkung auf Stufenwachstumspolymerisationen für bei Bedarf lichtabbaubare Polymere problematisch sein, da hohe Molekulargewichte schwieriger zu erreichen sind. Eine mögliche, wenngleich auch aufwändige Lösung, wäre die ringöffnende Polymerisation analog zu Polycaprolacton (Schema 58).

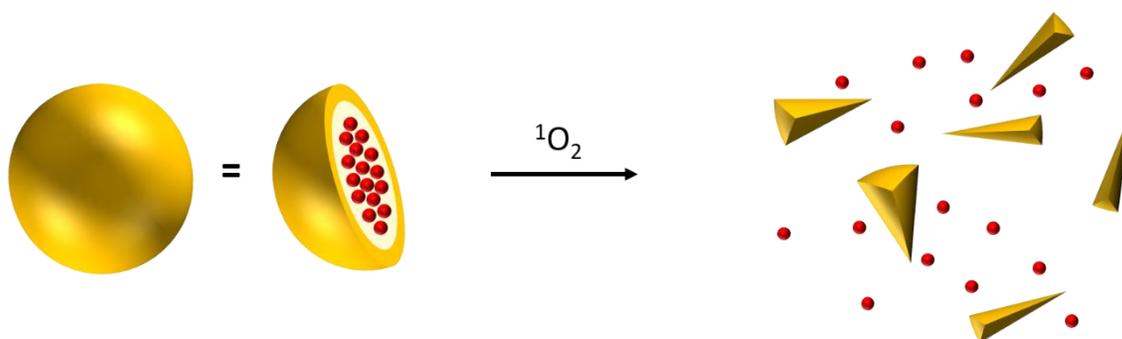


Schema 58: Ringöffnende Polymerisation eines 9,10-Dialkoxyanthracenmakrozyklus **182**.

Hierfür müsste das 9,10-Dialkoxyanthracen in einen Makrozyklus wie z.B. **182** überführt werden. Makrozyklen sind in ihrer Herstellung oftmals aufwändig, da die Synthesen unter Pseudo-Hochverdünnungsbedingungen durchgeführt werden. Ebenfalls ist die Triebkraft der Polymerisation fraglich, da keine Ringspannungseffekte wie bei Polycaprolacton zu erwarten sind. Als Kettenwachstumspolymerisation würde die hier

gezeigte anionische, ringöffnende Polymerisation aber eine präzisere Kontrolle über die Kettenlänge und Dispersität des Polymers ermöglichen.

Bei den denkbaren Anwendungen ist die vermutlich interessanteste das EHD Co-Jetting von sogenannten *core shell*-Partikeln für *drug delivery*-Systeme. Hierbei sind die zwei Kompartimente nicht parallel zueinander angeordnet wie in den vorgestellten Mikrofasern, sondern ein Kompartiment umschließt das andere. Diese Systeme bieten sich als Behandlungsmöglichkeit für manche Krebsarten an.



Schema 59: *drug delivery* mit *core shell* Partikeln.

Bei einigen Krebsarten finden sich in den Krebszellen sowie in deren direkter Umgebung erhöhte Werte reaktiver Sauerstoffspezies, unter anderem auch Singulett-Sauerstoff.¹⁵⁷ Für HL-60 Zellen wurde dies durch einen 9,10-Dialkoxyanthracen-basierten $^1\text{O}_2$ -Sensor nachgewiesen,⁴⁸ die Konzentration von $^1\text{O}_2$ ist also hoch genug, um auf Basis von den hier vorgestellten Polymeren *drug delivery*-Systeme zu entwickeln. Hierfür würde ein *core shell*-Partikel außen aus abbaubarem Polymer bestehen, im Inneren wäre der Wirkstoff eingelagert. Beim Abbau zerfällt die Hülle und der Wirkstoff wird freigesetzt. Da die Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies an und in Krebszellen am höchsten ist, würden die Wirkstoffe automatisch genau dort freigesetzt, wo der größte Bedarf ist. Zusätzlich ist durch den Verbrauch von Singulett-Sauerstoff eine antioxidative Wirkung des Polymers zu erwarten.

Ein zweiter Weg, um Wirkstoffe gezielt freizusetzen, kann der kovalente Einbau in das Polymerrückgrat sein. Bei dessen Spaltung würde der Wirkstoff freigesetzt, analog zum

¹⁵⁷ G.-Y. Liou, P. Storz, *Free Radical Res.* **2010**, *44*, 479-496.

Verabreichen von *Prodrugs*, welche dann im Körper zum eigentlichen Wirkstoff metabolisiert werden.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Arbeitstechnik: Zur Durchführung von Reaktionen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden die verwendeten Glasgeräte unter Hochvakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt, mit Argon befüllt und mit einem Gummiseptum verschlossen. Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre nach der üblichen SCHLENK-Technik durchgeführt. Die Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von Kunststoffspritzen und V2A-Stahlkanülen überführt. Feststoffe wurden, wenn nicht anders angegeben, pulverisiert eingesetzt. Umsetzungen ohne Temperaturangabe wurden bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Bei erhöhten Reaktionstemperaturen war der Reaktionskolben über einen Rückflusskühler mit dem Argonrechen verbunden. Bei Verwendung von Vial-Technik wurden die Glasvials der Firma LLG in den Größen 4 und 20 mL mit Schraubdeckeln verwendet. Falls Schutzgastechnik erforderlich war, wurden die Vials mit einem PTFE-Septum verschlossen und über eine Kanüle evakuiert.

Azide: Organische Azide können unter Umständen explosiv sein. Als Regel hat sich etabliert, dass sie handhabbar sind, wenn nicht mehr Stickstoff- als Kohlenstoffatome im Molekül sind und wenn $(nC + nO)/nN \geq 3$ (n = Anzahl der Atome) gilt.¹⁰⁵ Für alle hier vorgestellten Synthesen von Diaziden gilt: Die Lösungen wurden nach der Reinigung nur in kleinen Chargen von maximal 500 mg Diazid aufkonzentriert und die Produkte bei -20°C dunkel und unter Argon gelagert.

Lösungsmittel und Reagenzien: Alle Reagenzien wurden käuflich von den Firmen VWR, ALFA AESAR, ACROS, ABCR und MERCK erworben. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reagenzien wie erhalten verwendet.

Alle Lösungsmittel wurden käuflich von den Firmen VWR, ALFA AESAR, ACROS, ABCR und MERCK erworben und wie erhalten verwendet.

Reaktionskontrolle: Die Reaktionskontrolle erfolgte dünnschichtchromatographisch (DC). Für die analytische DC wurden DC-Aluminiumfolien der Firma MERCK mit Fluoreszenzindikator verwendet (Kieselgel 60, F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm). Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung unter UV-Licht bei $\lambda = 254$ nm mit Hilfe

einer UV-Lampe der Firma MERCK. Zur Detektion UV-inaktiver Substanzen wurden folgende Anfärbereagenzien verwendet:

SEEBACH-Reagenz: Lösung von 1.0 g Cer(IV)-sulfat-Tetrahydrat und 2.5 g Molybdätophosphorsäure in einer Mischung aus 94 mL Wasser und 6 mL konz. H₂SO₄.

Kaliumpermanganat-Reagenz: Lösung von 1.0 g Kaliumpermanganat und 5.0 g Natriumcarbonat in 250 mL Wasser.

Die Chromatogramme wurden zunächst unter der UV-Lampe auf Fluoreszenzauslöschung untersucht, dann in die jeweiligen Lösungen eingetaucht und durch Erhitzen mit einem Heißluftgebläse entwickelt.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER Avance 400 Spektrometer aufgenommen. Alle Experimente, ¹H (400 MHz), ¹³C (101 MHz), DQF-COSY ("H,H-COSY"), edHSQC ("C,H-COSY") und HMBC, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Chemischen Verschiebungen δ wurden in *parts per million* (ppm) angegeben, wobei als Referenz die ¹H- und ¹³C-Signale der jeweiligen NMR-Lösungsmittel dienen [CDCl₃: 7.26 ppm (¹H) und 77.10 ppm (¹³C); DMSO-*d*₆: 2.50 ppm (¹H) und 39.52 ppm (¹³C)]. ¹H-NMR-Spektren sind wie folgt angegeben: Chemische Verschiebung (δ in ppm), Multiplizität (s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet; q: Quartett, m: Multiplett, mc: symmetrisches Multiplett; br s.: breites Singulett), Kopplungskonstante(n) (Hz), Integral und spezifische Zuordnung. ¹³C-NMR-Spektren sind als Verschiebung und spezifische Zuordnung angegeben. Die Zuordnungen der Signale im NMR zu den Atomen wurden durch eine Kombination von 1D- und 2D-Techniken [DQF-COSY ("H,H-COSY"), edHSQC ("C,H-COSY"), HMBC] getroffen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die voreingestellten Pulssequenzen verwendet. Für Spektren zur kinetischen Analyse der Polymerabbauten wurde die ¹H-NMR-Sequenz modifiziert. Es wurden 64 Einzelmessungen bei 298 K mit einer Interpulsverzögerung von D1 = 5 s durchgeführt. An den Spektren wurde eine Basislinienkorrektur mittels eines Bernstein Polynomial Fits dritter Ordnung mit MestReNova, Version 12.0.0-20080, durchgeführt.

Massenspektrometrie: Die Proben wurden entweder mittels ESI-MS (Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie), EI-MS (Elektronenstoß-Ionisationsmassenspektrometrie) oder FAB-MS („*Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy*“) gemessen. EI- und FAB-Massenspektren wurden auf dem Gerät FINNIGAN MAT 95 aufgenommen. ESI-Massenspektren wurden auf dem Gerät THERMO FISHER Q Exactive Plus Orbitrap aufgenommen. MALDI-TOF-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma AB SCIEX, 4800 Proteomics Analyzer, gemessen. Als Matrizen wurden α -Cyano-4-hydroxymizinsäure (CHCA), 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), Dithranol (DT), *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) und 2',4',6'-Trihydroxyacetophenon (THAP) sowie jeweils die Additive Kaliumiodid, Trifluoressigsäure und Kaliumtrifluoracetat verwendet. Alle Massenspektren sind als m/z angegeben.

ATR-IR-Spektren wurden an einem BRUKER ALPHA FT-IR Spektrometer aufgenommen und sind in cm^{-1} angegeben.

UV/Vis-Spektren wurden an einem AGILENT Cary 100 Spektrometer aufgenommen.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC): Molekulargewichte und Dispersitäten wurden von JULIAN WINDBIEL am Institut für Organische Chemie (IOC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) an einem TOSOH EcoSEC HLC-8320 SEC System mit HFIP (mit 0.1 Gew.-% KO_2CCF_3) als Lösungsmittel bestimmt. Die Flussrate war 0.40 mL/min bei 30 °C. Die Analyse wurde mit einem Dreisäulensystem durchgeführt: PSS PFG Micro Vorsäule (3.0×0.46 cm, 10,000 Å), PSS PFG Micro (25.0×0.46 cm, 1000 Å) und PSS PFG Micro (25.0×0.46 cm, 100 Å). Das System wurde mit linearen PMMA Standards (POLYMER STANDARDS SERVICE, M_n 102 – 981000 Da) kalibriert. Die Proben wurden mit einer Konzentration von 1 Gew.-% hergestellt und vor der Analyse durch einen PTFE-Spritzenfilter (Porengröße 0.2 μm) gefiltert.

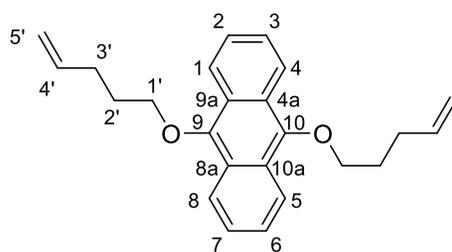
Konfokalmikroskopie: Die konfokalmikroskopischen Aufnahmen wurden von MARVIN KLAIBER am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) an den Geräten TCS SPE und TCS SP5 der Firma LEICA MICROSYSTEMS aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie: Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden von MARVIN KLAIBER am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) an einem TESCAN Vega III aufgenommen.

8.2 Synthesevorschriften

8.2.1 Synthese der Monomere und deren Vorläufer

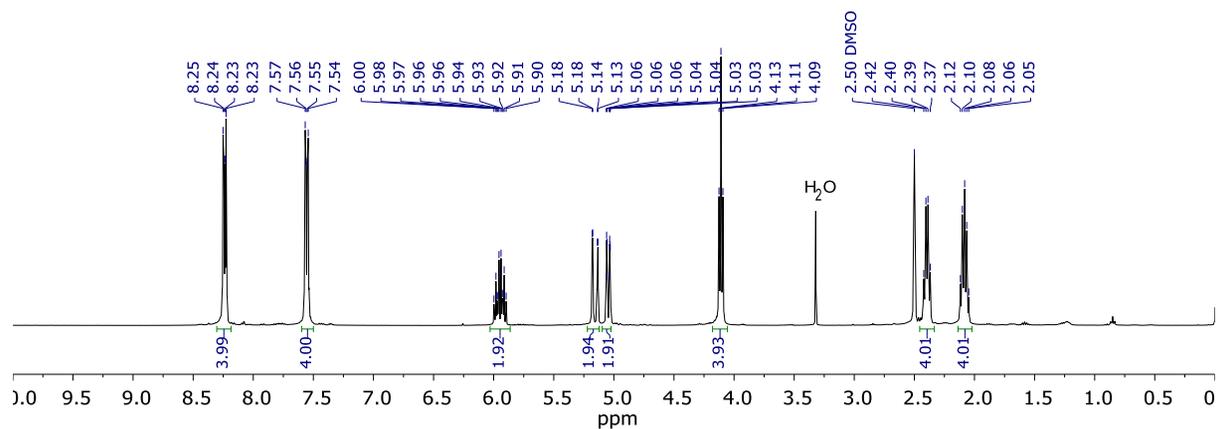
99 - 9,10-Bis(pent-4-en-1-yloxy)anthracen



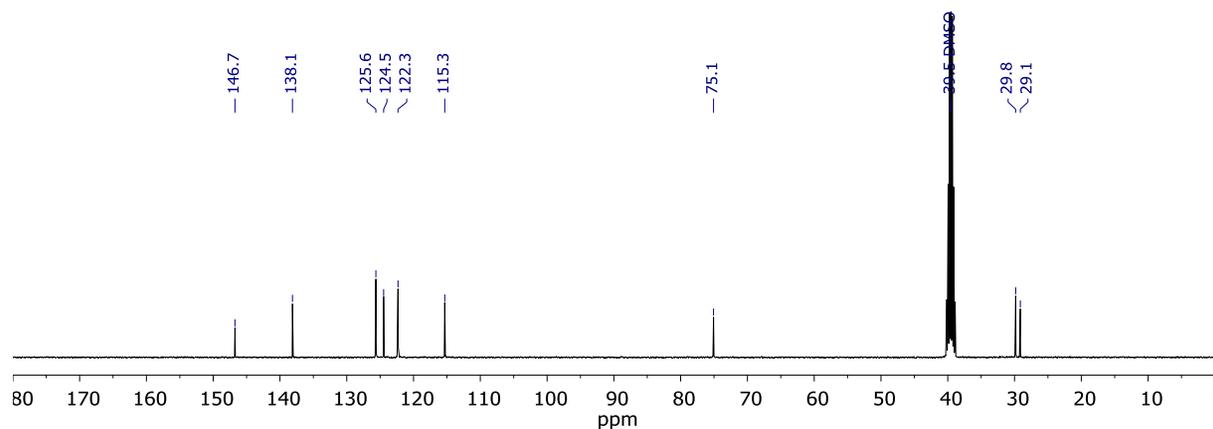
Zu 9,10-Anthrachinon (509 mg, 2.44 mmol, 1.0 Äquiv.) in einer entgasten Mischung aus Dichlormethan und Wasser (1:1 v:v, 25 mL) wurden Adogen 464 (0.13 mL, 116 mg, 0.280 mmol, 0.1 Äquiv.) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1.02 g, 4.97 mmol, 2.0 Äquiv.) hinzugegeben. Nach 10 min wurde NaOH (1.01 g, 25.0 mmol, 10.2 Äquiv.) zugegeben, die Lösung verfärbte sich tiefrot. Nach weiteren 10 min wurde 5-Brom-1-penten (1.55 mL, 1.94 g, 12.5 mmol, 5.1 Äquiv.) über 30 min hinweg zugetropft und die Lösung für 5 Tage gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL), 1M Na_2CO_3 (100 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde über Kieselgel (DCM/EE 6:1, v:v) filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (2 mL) digeriert. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff (411 mg, 1.19 mmol, 49%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.24 (dd, J = 6.7, 3.2 Hz, 4 H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 7.56 (dd, J = 6.8, 3.2 Hz, 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 5.95 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 2 H, 2 × 4'-H), 5.16 (ddt*, J = 17.2, 1.7 Hz, 2 H, 2 × 5'-H_{cis}), 5.08 – 5.02 (m, 2 H, 2 × 5'-H_{trans}), 4.11 (t, J = 6.5, 4 H, 2 × 1'-H₂), 2.39 (dt, J = 7.4, 6.5 Hz, 4 H, 2 × 3'-H₂), 2.08 (tt, J = 7.4, 6.3 Hz, 4 H, 2 × 2'-H₂) ppm.

* Nicht alle Kopplungen aufgelöst

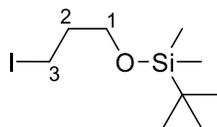


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 146.7 (C-9, C-10), 138.1 ($2 \times \text{C-4}'$), 125.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.4 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 122.3 (C-1, C-4, C-5, C-8), 115.3 ($2 \times \text{C-5}'$), 75.0 ($2 \times \text{C-1}'$), 29.8 ($2 \times \text{C-3}'$), 29.1 ($2 \times \text{C-2}'$) ppm.



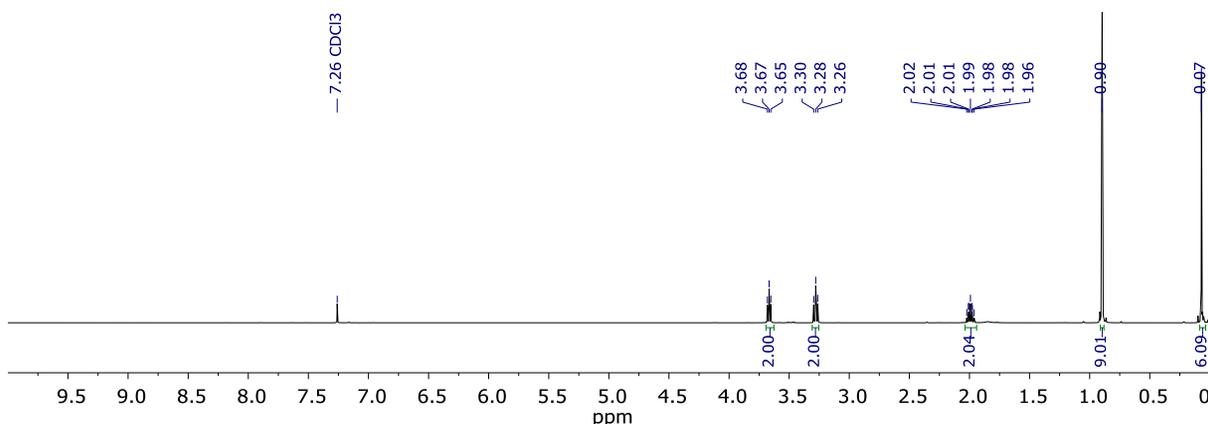
HRMS (APCI): m/z = 347.1996 [$\text{M} + \text{H}^+$]; entspricht der Summenformel ($\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}^+$) = $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2$ (m/z = 347.2011).

IR (ATR): ν = 2942.7, 2862.8, 1636.8, 1451.4, 1345.9, 1172.2, 1059.1, 987.9, 907.4, 763.6, 679.4, 555.0, 427.7 cm^{-1} .

107 - *tert*-Butyl(3-iodopropoxy)dimethylsilan

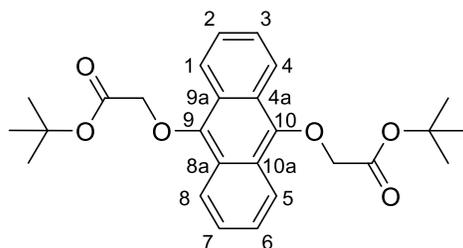
Tert-Butyl(3-iodopropoxy)dimethylsilan **107** wurde nach einer Vorschrift von BERG und GRÖST synthetisiert.¹⁵⁸ Zu 3-Iodpropan-1-ol (500 μl , 970 mg, 5.11 mmol, 1.0 Äquiv.), Imidazol (1.12 g, 16.0 mmol, 3.1 Äquiv.) in Dichlormethan (8 mL) wurde *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (1.04 g, 6.75 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Dichlormethan (50 mL) verdünnt und die organische Phase mit Wasser (3 \times 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 50:1 v:v) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl (1.53 g, 5.10 mmol, quant.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.67 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, 1- H_2), 3.28 (t, J = 6.7 Hz, 2 H, 3- H_2), 1.99 (tt, J = 6.7, 5.8 Hz, 2 H, 2- H_2), 0.9 (s, 9 H, $-\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.



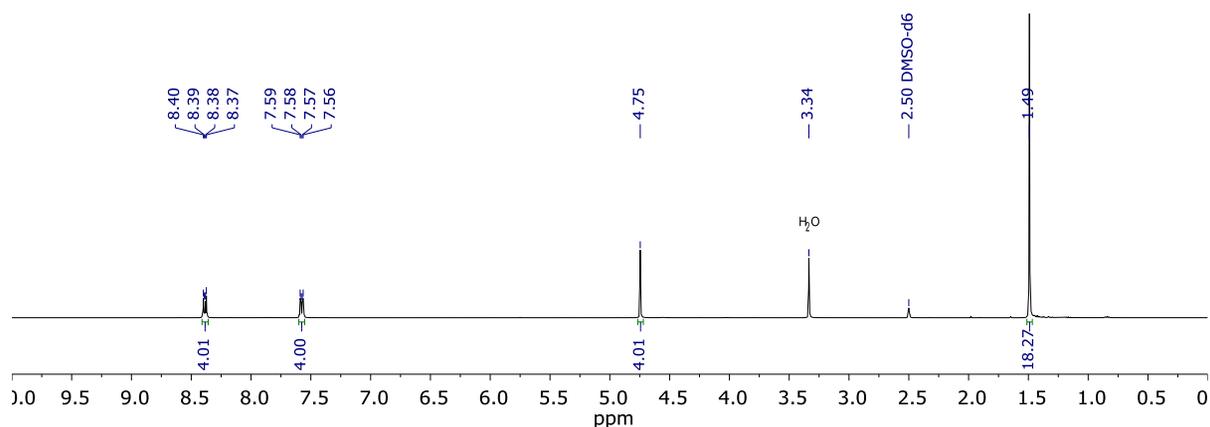
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁵⁸

¹⁵⁸ C. Gröst, T. Berg, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3866-3870.

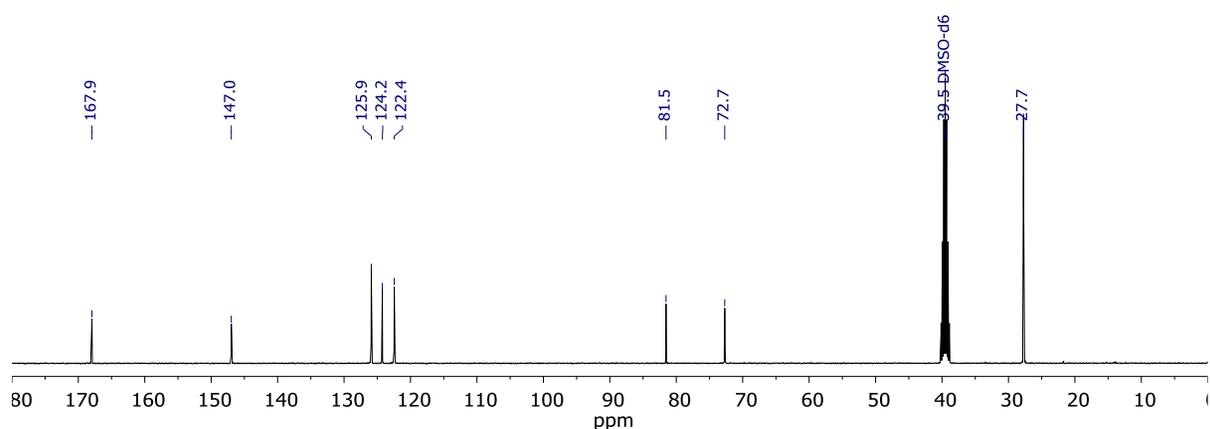
110 - Di-*tert*-butyl 2,2'-(anthracen-9,10-diylbis(oxy))diacetat

Di-*tert*-butyl-2,2'-(anthracen-9,10-diylbis(oxy))diacetat **110** wurde nach einer abgeänderten Vorschrift von KÖNIG synthetisiert.⁴⁹ Zu 9,10-Anthrachinon (10.0 g, 48.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in einer entgasten Mischung aus Dichlormethan und Wasser (1:1 v:v, 500 mL) wurden Adogen 464 (2.3 mL, 2.07 g, 4.96 mmol, 0.1 Äquiv.) und Na₂S₂O₄ (19.9 g, 97.2 mmol, 2.0 Äquiv.) hinzugegeben. Nach 10 min wurde NaOH (19.8 g, 491 mmol, 10.2 Äquiv.) zugegeben, die Lösung verfärbte sich tiefrot. Nach weiteren 10 min wurde *tert*-Butylbromacetat (37 mL, 49.2 g, 244.7 mmol, 5.0 Äquiv.) über 30 min hinweg zugetropft und die Lösung für 3 Tage gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL), 1M Na₂CO₃ (100 mL), ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde über Kieselgel (DCM/EE 6:1, v:v) filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (2 × 30 mL) digeriert. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff (17.4 g, 39.7 mmol, 83%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.39 (dd, *J* = 6.7, 3.2 Hz, 4 H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 7.58 (dd, *J* = 6.8, 3.2 Hz, 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.75 (s, 4H, 2 × OCH₂CO₂*t*Bu), 1.49 (s, 18H, 2 × OCH₂CO₂*t*Bu) ppm.



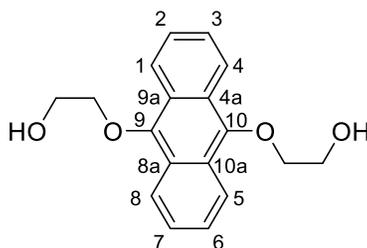
¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ = 167.9 (2 × OCH₂CO₂C(CH₃)₃), 147.0 (C-9, C-10), 125.9 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.2 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 81.5 (2 × OCH₂CO₂C(CH₃)₃), 72.7 (2 × OCH₂CO₂C(CH₃)₃), 27.7 (2 × OCH₂CO₂C(CH₃)₃) ppm.



IR (ATR): ν = 2976.1, 2924.9, 1741.9, 1437.4, 1391.7, 1358.3, 1232.1, 1152.0, 1088.8, 1022.0, 776.8, 749.5, 670.7, 604.4, 435.9 cm⁻¹.

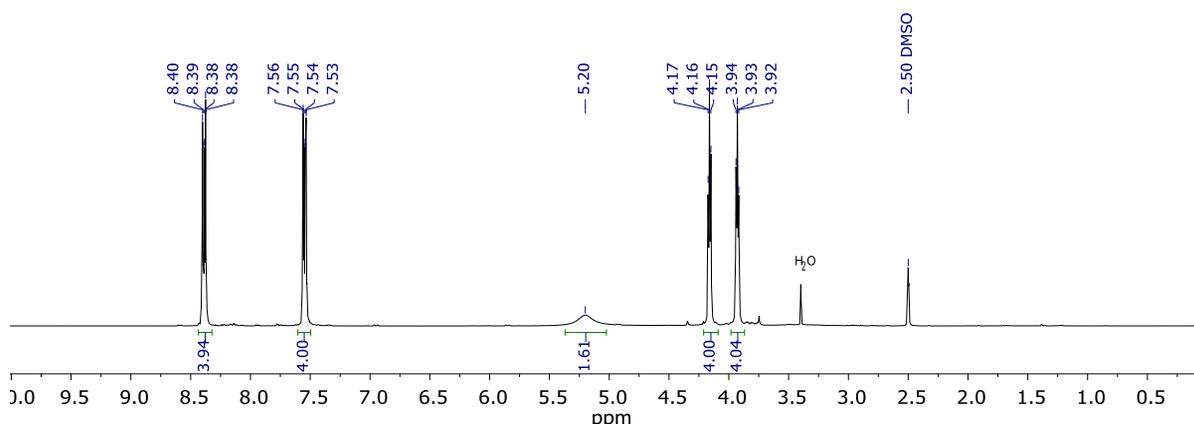
HRMS (APCI): m/z = 438.2029 [M⁺]; entspricht der Summenformel C₂₆H₃₀O₆ (m/z = 438.2042).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.⁴⁹

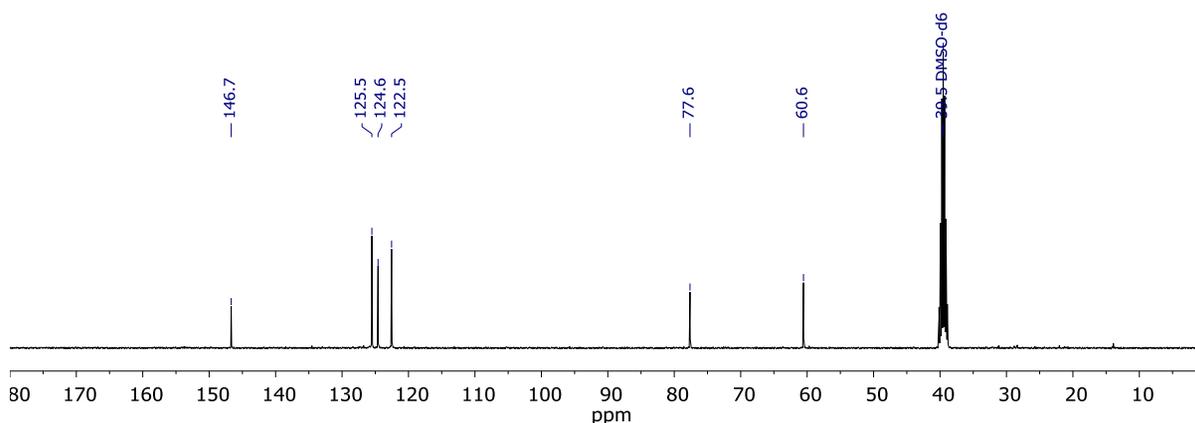
111 - 2,2'-(Anthracen-9,10-diylbis(oxy))bis(ethan-1-ol)

Zu Di-*tert*-butyl-2,2'-(anthracen-9,10-diylbis(oxy))diacetat **110** (5.17 g, 11.8 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (140 mL) wurde bei 0°C LiAlH₄ (1.83 g, 47.3 mmol, 4.0 Äquiv.) zugegeben. Nach 15 min wurde die Mischung auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde überschüssiges LiAlH₄ durch Zugabe von Ethylacetat (50 mL) abreagieren gelassen. Die organische Phase wurde mit 2M HCl (2 × 100 mL), Wasser (100 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Pentan (2 × 30 mL) digeriert. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff (2.91 g, 9.75 mmol, 83%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.39 (dd, *J* = 6.7, 3.2 Hz, 4 H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 7.55 (dd, *J* = 6.7, 3.2 Hz, 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 5.20 (br s, 2 H, 2 × OH), 4.16 (dd, *J* = 5.2, 4.1 Hz, 4 H, 2 × OCH₂CH₂OH), 3.93 (dt, *J* = 5.2 Hz, 4 H, 2 × OCH₂CH₂OH) ppm.



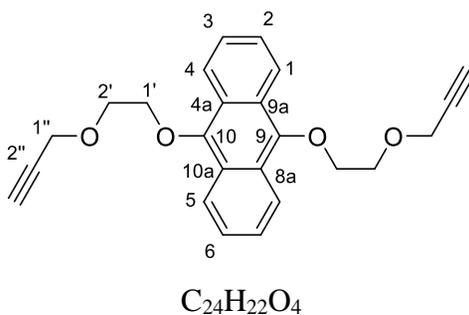
¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ = 146.7 (C-9, C-10), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.6 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 122.5 (C-1, C-4, C-5, C-8), 77.6 (OCH₂CH₂OH), 60.6 (OCH₂CH₂OH) ppm.



HRMS (EI): $m/z = 298.1206$ [M^+]; entspricht der Summenformel $C_{18}H_{18}O_4$ ($m/z = 298.1205$).

IR (ATR): $\nu = 3472.6, 2924.3, 1618.7, 1391.8, 1342.9, 1058.8, 1019.9, 877.4, 760.2, 676.9, 607.5, 416.4$ cm^{-1} .

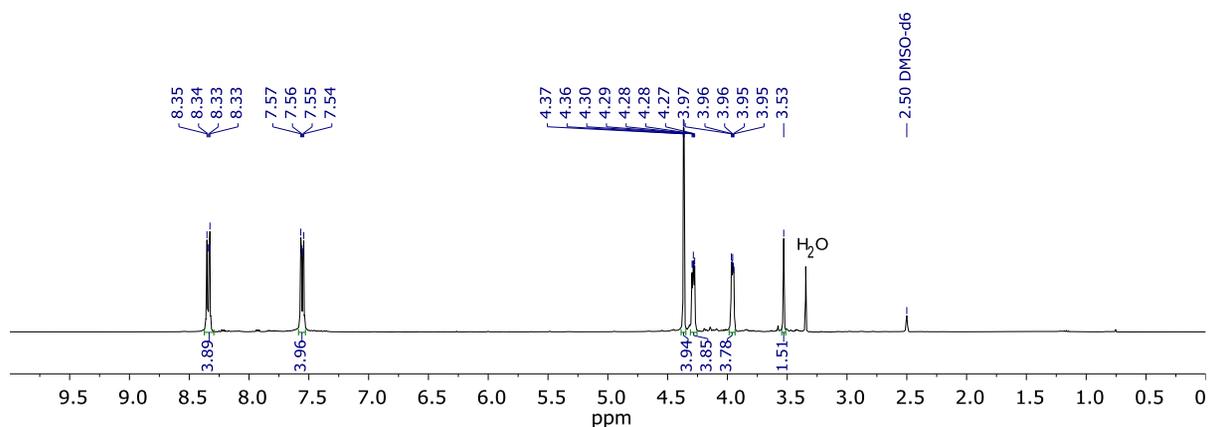
113 - 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen



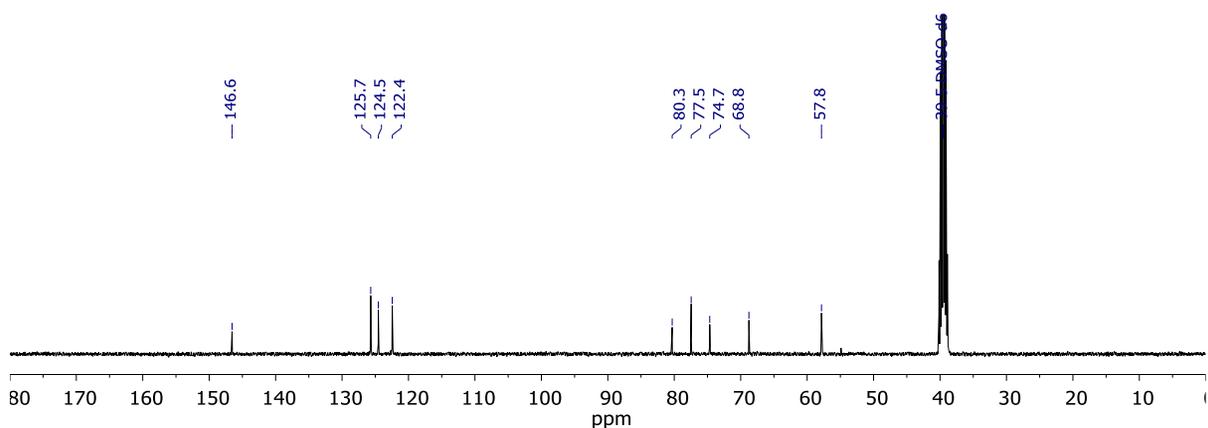
Zu einer Lösung von 2,2'-(Anthracen-9,10-diylbis(oxy))bis(ethan-1-ol) **111** (3.22 g, 10.8 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (100 mL) wurde bei 0°C NaH (60 Gew.-% in Mineralöl, 1.31 g, entspricht 0.786 g reinem NaH, 32.6 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben. Nach 5 min wurde Propargylbromid (80 Gew.-% in Toluol, 6.00 mL, entspricht 6.43 g reinem Propargylbromid, 53.9 mmol, 5.0 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 3 Tage gerührt. Es wurde mit Ethylacetat (150 mL) verdünnt und mit Wasser (2×50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 3:1 v:v, $R_f = 0.5$) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff (2.36 g, 6.29 mmol, 58%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 8.33$ (dd, $J = 6.8, 3.2$ Hz, 4 H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 7.56 (dd, $J = 6.8, 3.2$ Hz, 4 H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.36 (d, $J = 2.4$ Hz, 4 H, $2 \times 1''\text{-H}_2$),

4.30 – 4.27 (m, 4 H, $2 \times 1'$ -H₂), 3.97 – 3.94 (m, 4 H, $2 \times 2'$ -H₂), 3.53 (t, $J = 2.4$ Hz, 2 H, $2 \times 3''$ -H) ppm.

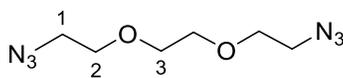


¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 146.6$ (C-9, C-10), 125.7 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 80.3 ($2 \times$ C-2''), 77.5 ($2 \times$ C-3''), 74.7 ($2 \times$ C-1'), 68.8 ($2 \times$ C-2'), 57.8 ($2 \times$ C-1'') ppm.



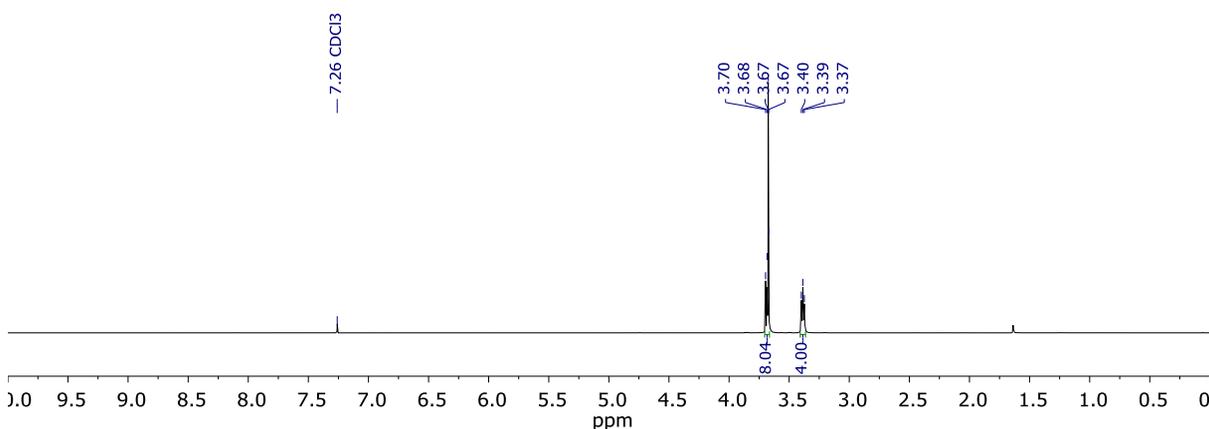
HRMS (EI): $m/z = 374.1517$ [M^+]; entspricht der Summenformel C₂₄H₂₄O₄ ($m/z = 374.1518$).

IR (ATR): $\nu = 3245.2, 2940.1, 1391.4, 1344.5, 1102.0, 1055.0, 1027.6, 891.0, 758.6, 677.0, 471.2$ cm⁻¹.

116 - 1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan

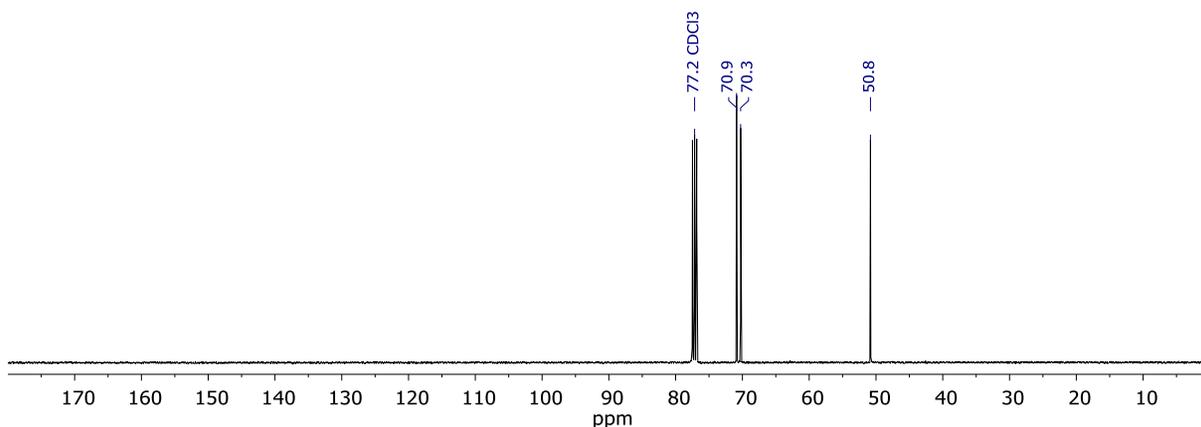
1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan **116** wurde nach einer Vorschrift von CHANG synthetisiert.¹⁵⁹ Zu 1,2-Bis(2-tosylethoxy)ethan **118** (20.5 g, 44.8 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF (230 mL) wurde NaN_3 (14.7 g, 226 mmol, 5.1 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 20 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde auf etwa 40 mL eingedunstet und mit Diethylether (300 mL) und Wasser (200 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloses Öl (7.73 g, 38.6 mmol, 86%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.63$ (dd, $J = 5.6, 4.3$ Hz, 4 H, 1- H_2 , 6- H_2), 3.59 (s, 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 3.39 (dd, $J = 5.6, 4.3$ Hz, 4 H, 2- H_2 , 5- H_2) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 70.9$ (C-2, C-6), 70.3 (C-4, C-4), 50.8 (C-1, C-8) ppm.

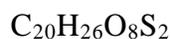
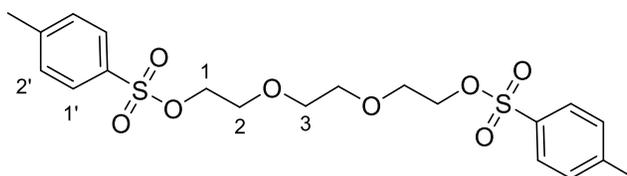
¹⁵⁹ K. N. More, J. Y. Lee, D.-Y. Kim, N.-C. Cho, A. Pyo, M. Yun, H. S. Kim, H. Kim, K. Ko, J.-H. Park, D.-J. Chang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, 28, 915-921.



HRMS (APCI): $m/z = 173.1031$ $[M - N_2 + H]^+$; entspricht der Summenformel $(C_6H_{12}N_6O_2 - N_2 + H) = C_6H_{13}N_4O_2$ ($m/z = 173.1039$).

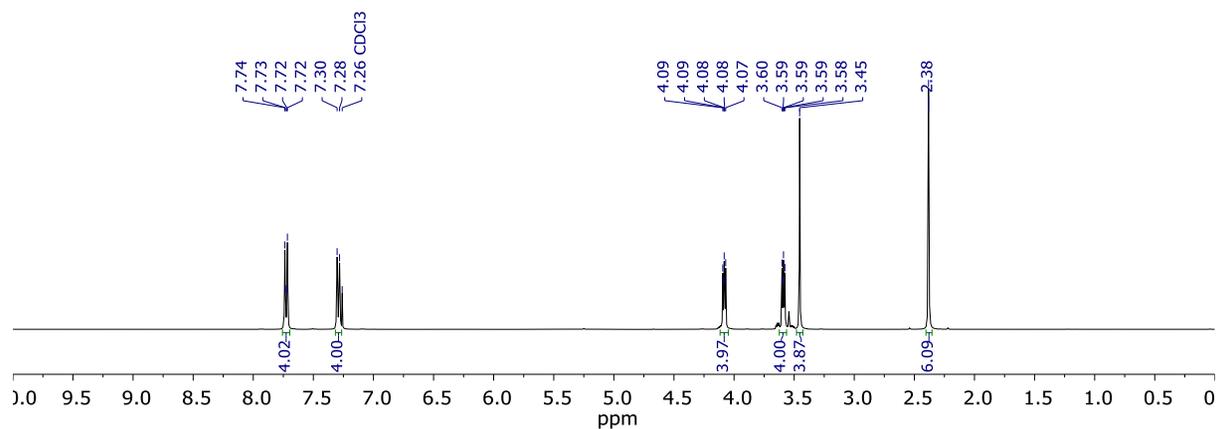
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁵⁹

118 - 1,2-Bis(2-tosylethoxy)ethan

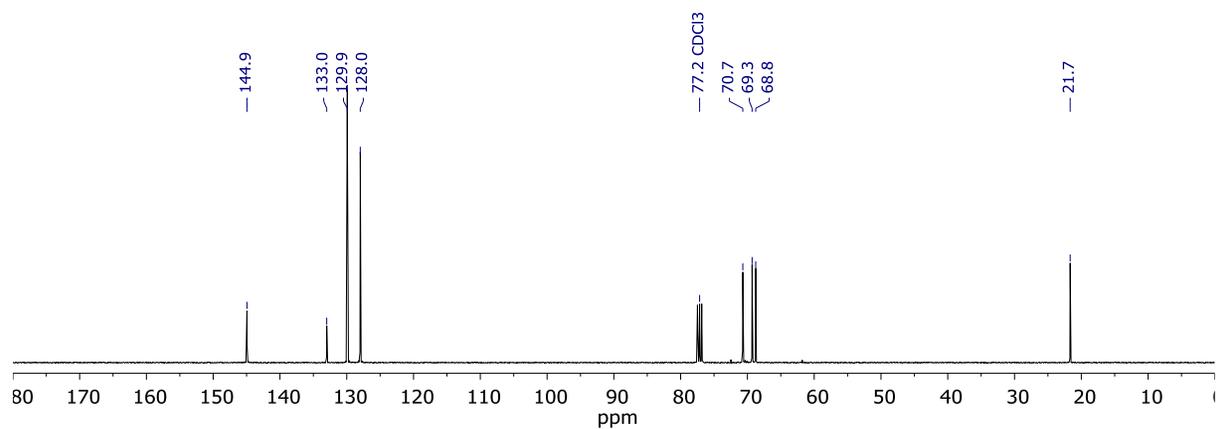


1,2-Bis(2-tosylethoxy)ethan **118** wurde nach einer Vorschrift von JENNESKENS synthetisiert.¹²³ Zu 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan (14.6 mL, 16.4 g, 109 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Toluolsulfosäurechlorid (43.8 g, 230 mmol, 2.1 Äquiv.) in Dichlormethan (190 mL) wurde bei 0°C langsam frisch gepulvertes KOH (49.2 g, 877 mmol, 8.0 Äquiv.) zugegeben. Es wurde 3 h bei 0°C gerührt, bevor Eiswasser (200 mL) zugegeben wurde. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit Wasser (100 mL) gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloser Feststoff (50.0 g, 109 mmol, quant.) erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.72$ (d, $J = 8.1$ Hz, 4 H, $4 \times 1'$ -H), 7.29 (d, $J = 8.1$ Hz, 4 H, $4 \times 2'$ -H), 4.08 (t, $J = 4.8$ Hz, 4 H, 1-H₂, 6-H₂), 3.59 (t, $J = 4.8$ Hz, 4 H, 2-H₂, 5-H₂), 3.45 (s, 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.38 (s, 6 H, $2 \times Ar-CH_3$) ppm.

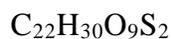
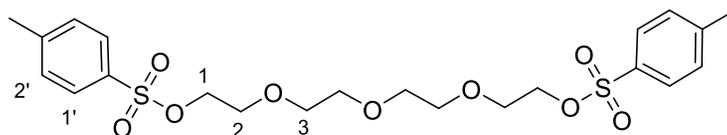


^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 144.9 ($2 \times \text{C}_{\text{AR-CH}_3}$), 133.0 ($2 \times \text{C}_{\text{AR-SO}_3\text{R}}$), 129.9 ($4 \times \text{C-1}'$), 128.0 ($4 \times \text{C-2}'$), 70.7 (C-3, C-4), 69.3 (C-2, C-5), 68.8 (C-1, C-6), 21.7 (Ar- CH_3) ppm.



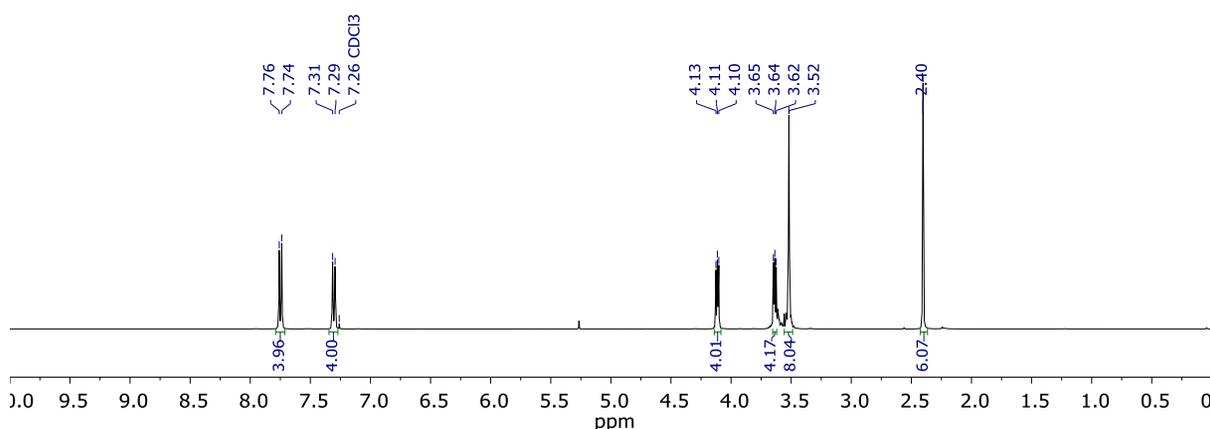
HRMS (APCI): m/z = 459.1129 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; entspricht der Summenformel ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_2 + \text{H}$) = $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{S}_2$ (m/z = 459.1147).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²³

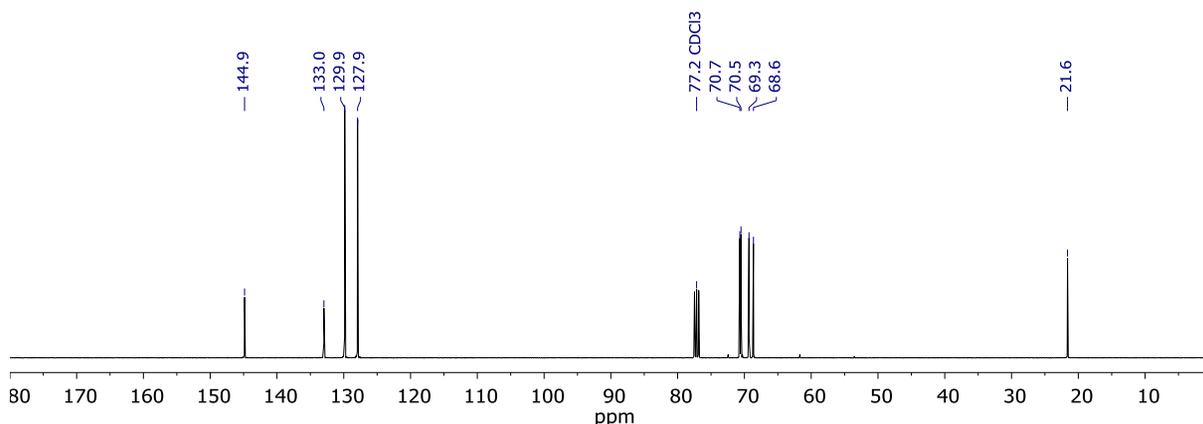
120 – 1-Tosyl-2-(2-(2-(2-tosylethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan


1-Tosyl-2-(2-(2-(2-tosylethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan **120** wurde nach einer Vorschrift von JENNESKENS synthetisiert.¹²³ Zu Tetraethylenglykol (5.0 mL, 5.6 g, 28.8 mmol, 1.0 Äquiv.) und 4-Toluolsulfonsäurechlorid (11.5 g, 60.5 mmol, 2.1 Äquiv.) in Dichlormethan (190 mL) wurde bei 0°C langsam frisch gepulvertes KOH (13.3 g, 237 mmol, 8.2 Äquiv.) zugegeben. Es wurde 3 h bei 0°C gerührt, bevor Eiswasser (200 mL) zugegeben wurde. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 × 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloses Öl (14.4 g, 28.7 mmol, 99%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, 4 × 1'-H), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, 4 × 2'-H), 4.11 (t, J = 4.8 Hz, 4 H, 1-H₂, 8-H₂), 3.64 (t, J = 4.9 Hz, 4 H, 2-H₂, 7-H₂), 3.52 (s, 8 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 2.40 (s, 6 H, 2 × Ar-CH₃) ppm.



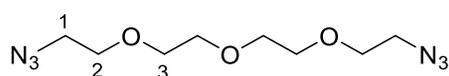
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 145.0 (2 × C_{AR}-CH₃), 133.2 (2 × C_{AR}-SO₃R), 130.0 (4 × C-1'), 128.1 (4 × C-2'), 70.9 (C-4, C-5), 70.7 (C-3, C-6), 69.4 (C-2, C-7), 68.9 (C-1, C-8), 21.8 (Ar-CH₃) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 503.1392$ $[M]^+$; entspricht der Summenformel $C_{22}H_{30}O_9S_2$ ($m/z = 503.1332$).

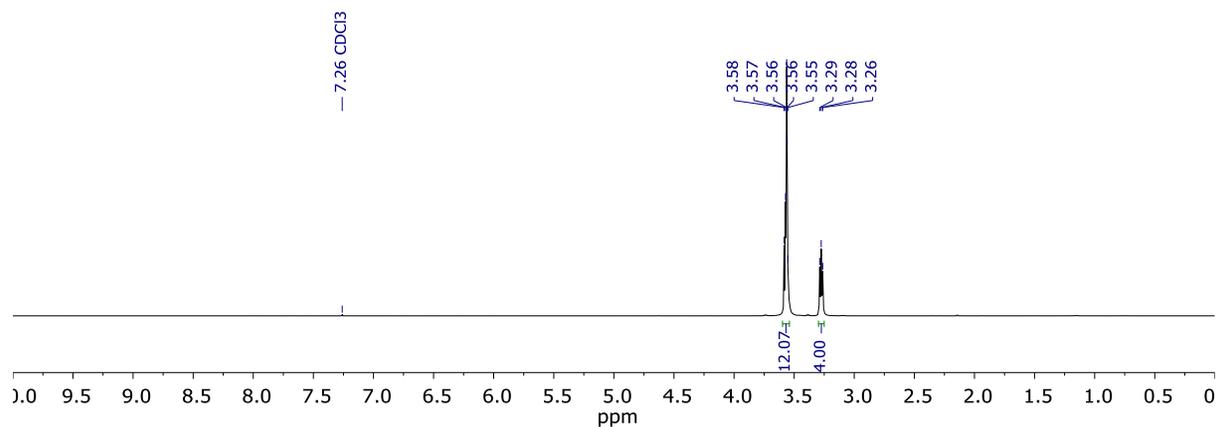
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²³

121 - 1-Azido-2-(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan

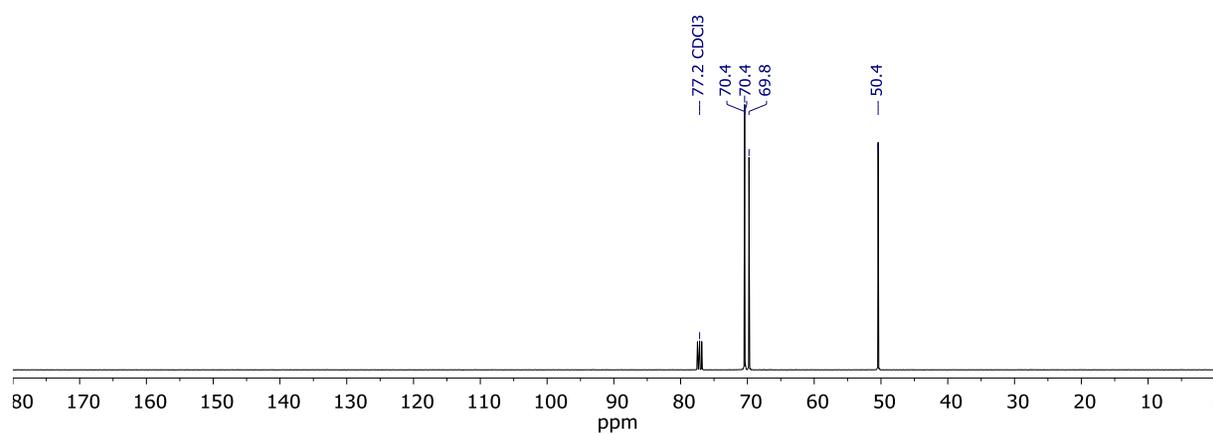


1-Azido-2-(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan **121** wurde nach einer Vorschrift von CHANG synthetisiert.¹⁵⁹ Zu 1-Tosyl-2-(2-(2-(2-tosylethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan **120** (10.0 g, 19.9 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF (200 mL) wurde NaN₃ (6.80 g, 104 mmol, 5.3 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 20 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (300 mL) und Wasser (200 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloses Öl (3.66 g, 18.3 mmol, 92%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.61 - 3.53$ (m, 12 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 3.28 (t, $J = 5.1$ Hz, 4 H, 1-H₂, 8-H₂) ppm.



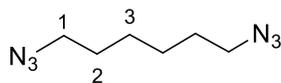
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 70.4 (C-4, C-5), 70.4 (C-3, C-6), 69.8 (C-2, C-7), 50.4 (C-1, C-8) ppm.



HRMS (APCI): m/z = 245.1352 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; entspricht der Summenformel ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3 + \text{H}$) = $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_3$ (m/z = 245.1362).

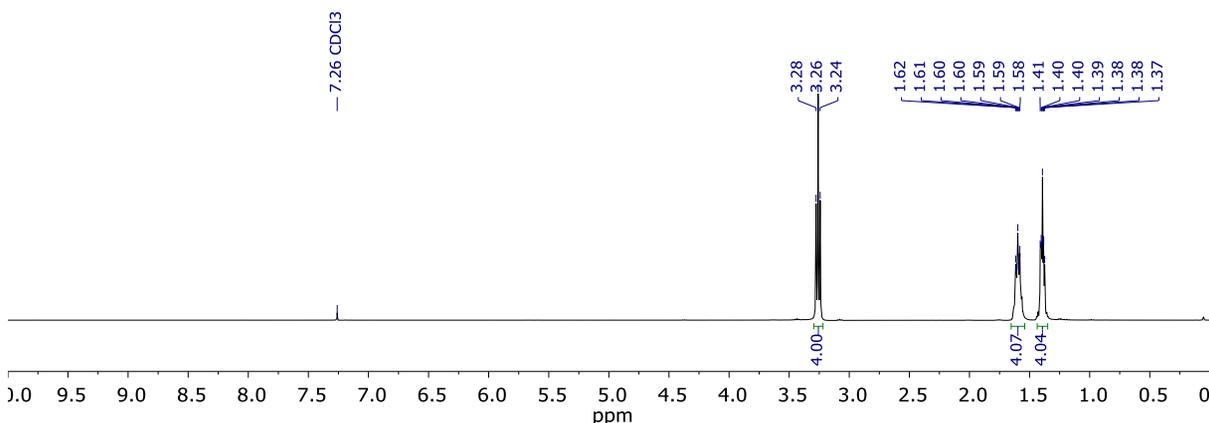
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁵⁹

123 - 1,6-Diazidohexan

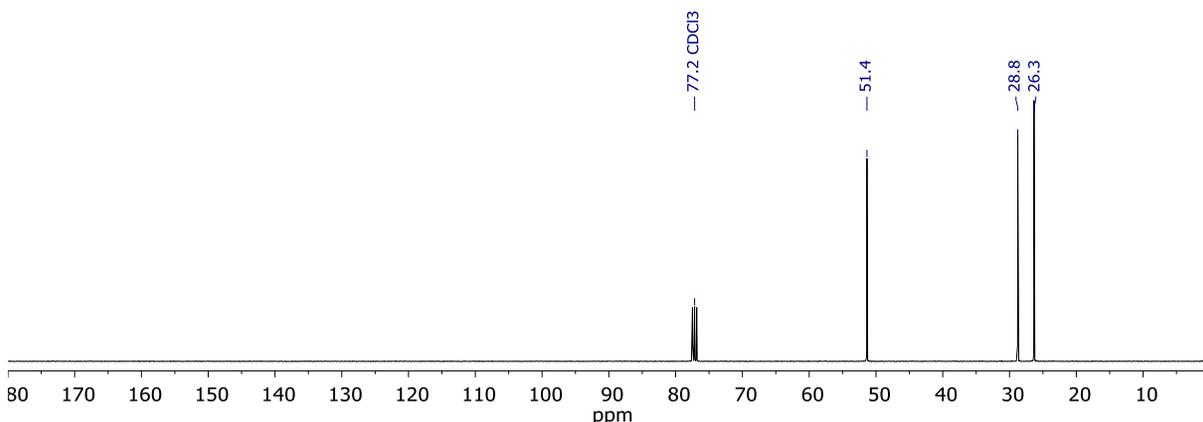


1,6-Diazidohexan **123** wurde nach einer Vorschrift von HU *et al.* für ähnliche Verbindungen synthetisiert.¹²⁴ Zu 1,6-Dibromhexan (1.00 mL, 1.61 g, 6.60 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (9:1 v:v, 8 mL) wurde NaN₃ (2.24 g, 34.4 mmol, 5.2 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt, mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloses Öl (994 mg, 5.91 mmol, 90%, Lit.: 87%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.24 (t, *J* = 6.9 Hz, 4 H, 2 × 1-H₂), 1.63 – 1.51 (m, 4 H, 2 × 2-H₂), 1.42 – 1.33 (m, 4 H, 2 × 3-H₂) ppm.



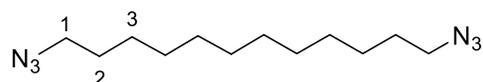
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 51.4 (C-1, C-6), 28.8 (C-2, C-5), 26.3 (C-3, C-4) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 141.1132$ $[M - N_2]^+$; entspricht der Summenformel $(C_6H_{12}N_6 - N_2) = C_6H_{12}N_4$ ($m/z = 141.1062$).

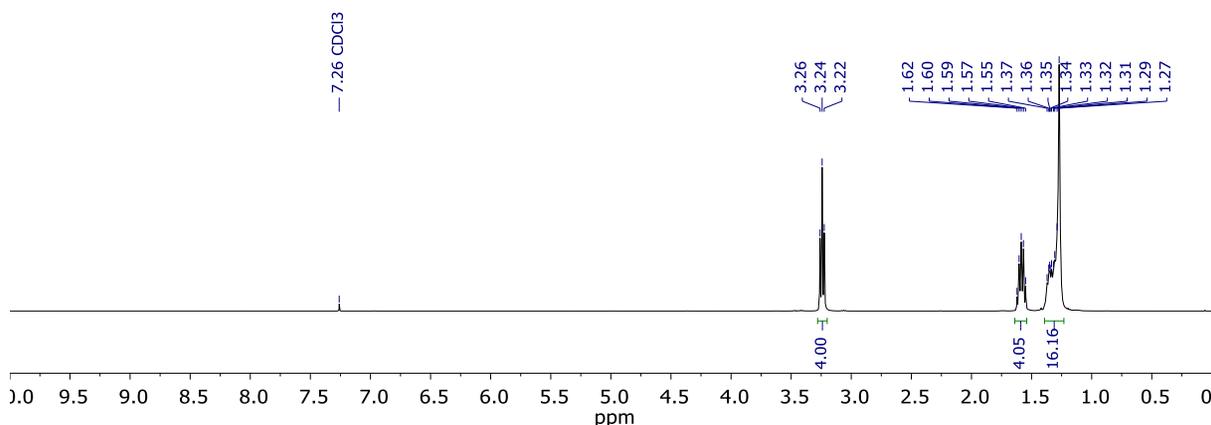
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²⁴

125 - 1,12-Diazidododecan

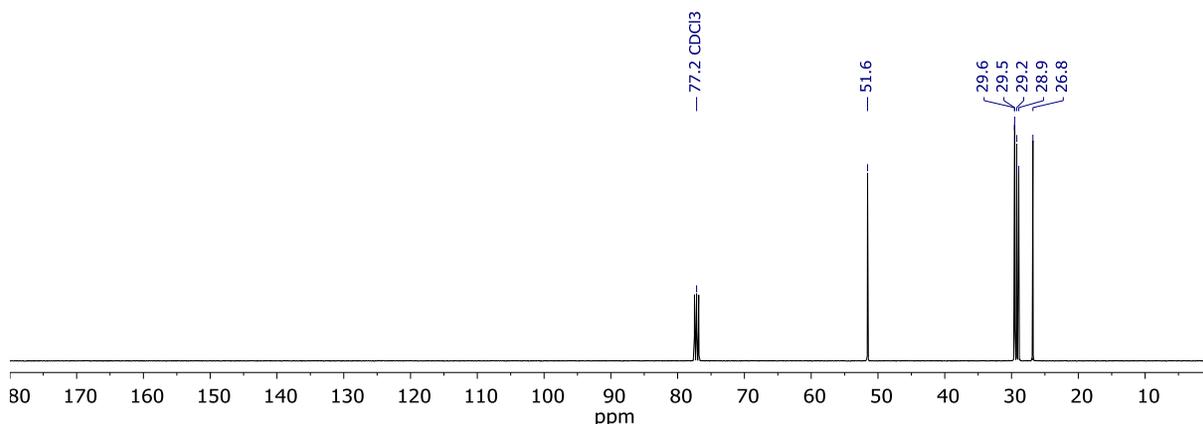


1,12-Diazidododecan **125** wurde nach einer Vorschrift von HU *et al.* für ähnliche Verbindungen synthetisiert.¹²⁴ Zu 1,12-Dibromdodecan (2.00 g, 6.09 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (9:1 v:v, 8 mL) wurde NaN₃ (2.00 g, 30.1 mmol, 5.1 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt, mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloses Öl (1.15 g, 4.51 mmol, 74%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.24$ (t, $J = 7.0$ Hz, 4 H, 1-H₂, 12-H₂), 1.59 (tt, $J = 7.0$, 7.0 Hz, 4 H, 2-H₂, 11-H₂), 1.41 – 1.20 (m, 16 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂) ppm.



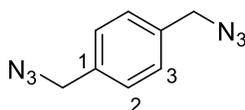
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 51.6$ (C-1, C-12), 29.6 (C-2, C-11), 29.5 (C-3, C-10), 29.2 (C-4, C-9), 28.9 (C-5, C-8), 26.8 (C-6, C-7) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 225.2069$ $[M - N_2 + H]^+$; entspricht der Summenformel $(C_{12}H_{24}N_6 - N_2 + H) = C_{12}H_{25}N_4$ ($m/z = 225.2079$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁶⁰

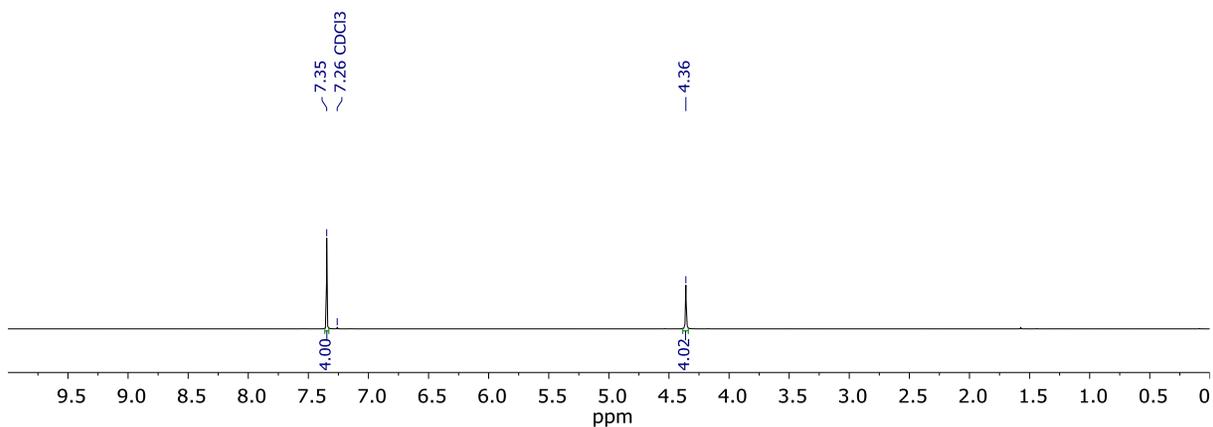
127 - 1,4-Bis(azidomethyl)benzol



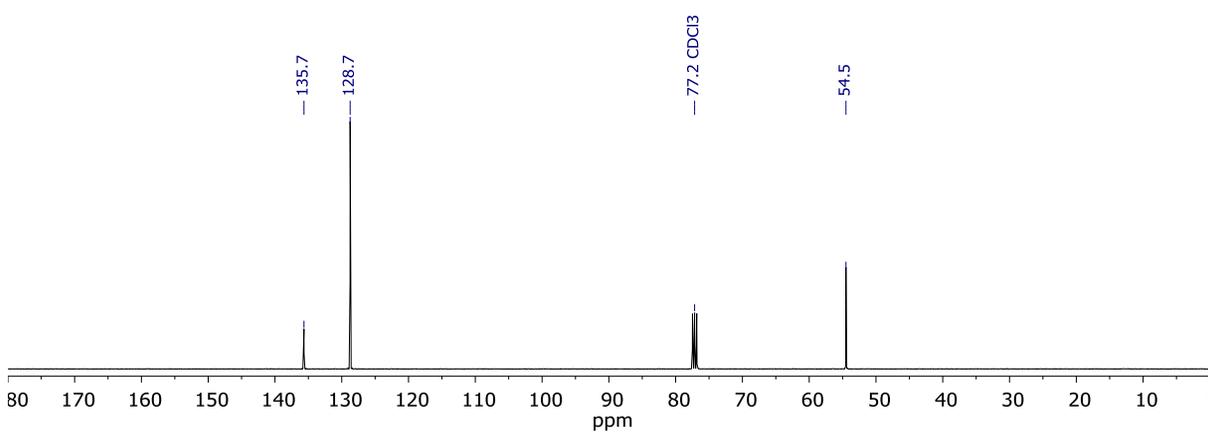
1,4-Bis(azidomethyl)benzol **127** wurde nach einer Vorschrift von HU *et al.* für ähnliche Verbindungen synthetisiert.¹²⁴ Zu α,α -Dibrom-*o*-xylol (2.00 g, 7.58 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (9:1 v:v, 8 mL) wurde NaN₃ (2.50 g, 38.5 mmol, 5.1 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt, mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als gelbliches Öl (1.21 g, 7.18 mmol, 95%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.35$ (s, 4 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H), 4.36 (s, 4 H, 1-CH₂, 4-CH₂) ppm.

¹⁶⁰ S. Clède, F. Lambert, C. Sandt, Z. Gueroui, M. Réfrégiers, M.-A. Plamont, P. Dumas, A. Vessières, C. Policar, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7729-7731.



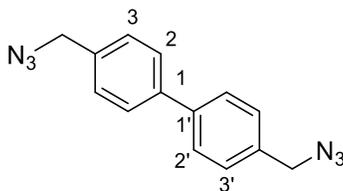
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 135.7$ (C-1, C-4), 128.7 (C-2, C-3, C-5, C-6), 54.5 (1- CH_2 und 4- CH_2) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 161.0819$ $[\text{M} - \text{N}_2 + \text{H}]^+$; entspricht der Summenformel $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6 - \text{N}_2 + \text{H}) = \text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4$ ($m/z = 161.0827$).

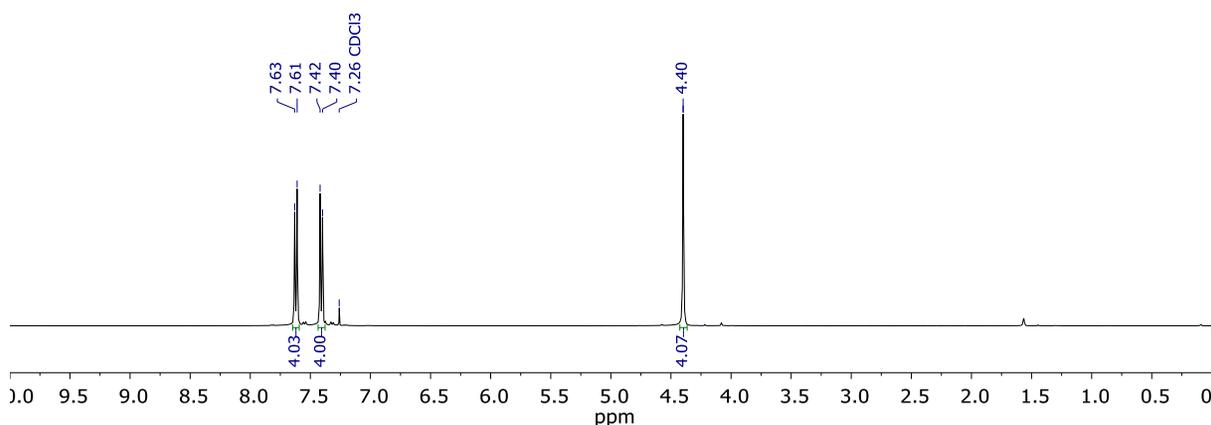
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁶¹

¹⁶¹ J. R. Thomas, X. Liu, P. J. Hergenrother, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12434-12435.

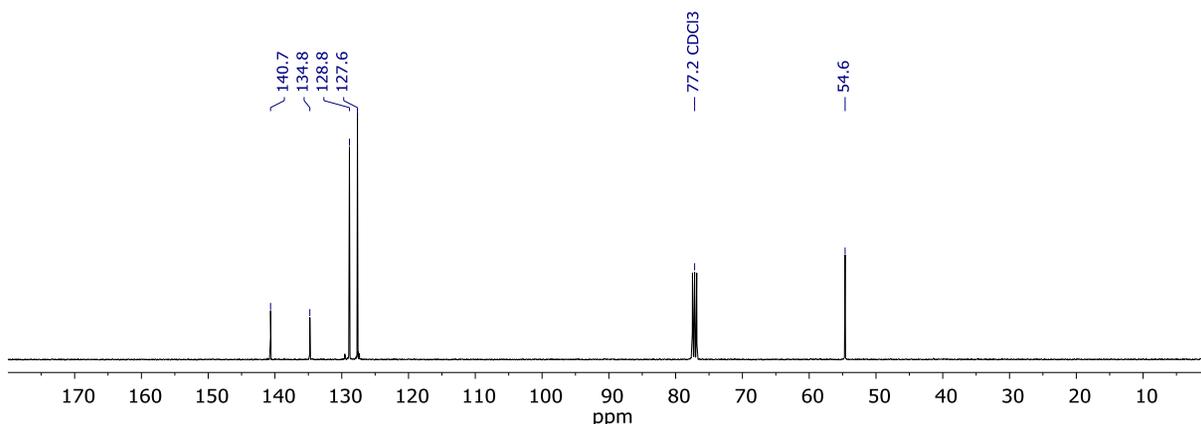
129 - 4,4'-Bis(azidomethyl)-1,1'-biphenyl

4,4'-Bis(azidomethyl)-1,1'-biphenyl **129** wurde nach einer Vorschrift von HU *et al.* für ähnliche Verbindungen synthetisiert.¹²⁴ Zu 4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenyl (2.50 g, 7.35 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (9:1 v:v, 8 mL) wurde NaN₃ (2.39 g, 36.8 mmol, 5.0 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt, mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloser Feststoff (1.79 g, 6.77 mmol, 92%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H, 2 × 2-H, 2 × 2'-H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H 2 × 3-H, 2 × 3'-H), 4.40 (s, 4 H, 4'-CH₂) ppm.



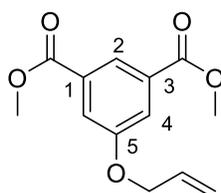
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 140.7 (C-1, C-1'), 134.8 (C-4, C-4'), 128.9 (C-3, C-3'), 127.7 (C-2, C-2'), 54.6 (4'-CH₂).



HRMS (ESI): $m/z = 264.1106$ $[M]^+$; entspricht der Summenformel $C_{14}H_{12}N_6$ ($m/z = 264.1123$) ppm.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁶²

139 - Dimethyl-5-(allyloxy)isophthalat

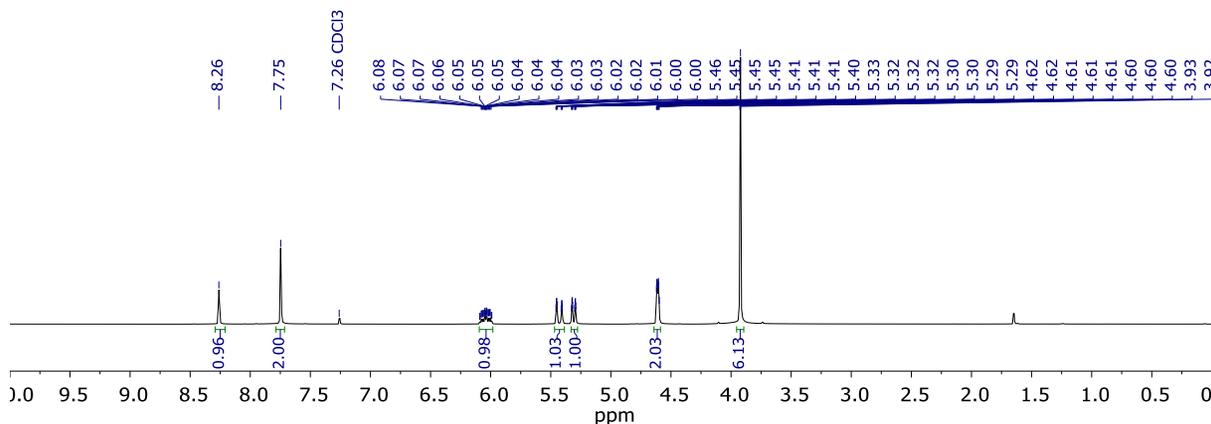


Dimethyl-5-(allyloxy)isophthalat **139** wurde nach einer Vorschrift von SHAHNAS synthetisiert.¹⁶³ Zu Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (14.4 g, 67.1 mmol, 1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (20.0 g, 143 mmol, 2.1 Äquiv.) und Allylbromid (15.0 mL, 21.0 g, 169 mmol, 2.5 Äquiv.) wurde DMF (220 mL) gegeben. Die Mischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit H_2O (500 mL) verdünnt und mit Diethylether (3×250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als farbloser Feststoff (15.9 g, 63.6 mmol, 95%, Lit.¹⁶³: 91%) erhalten.

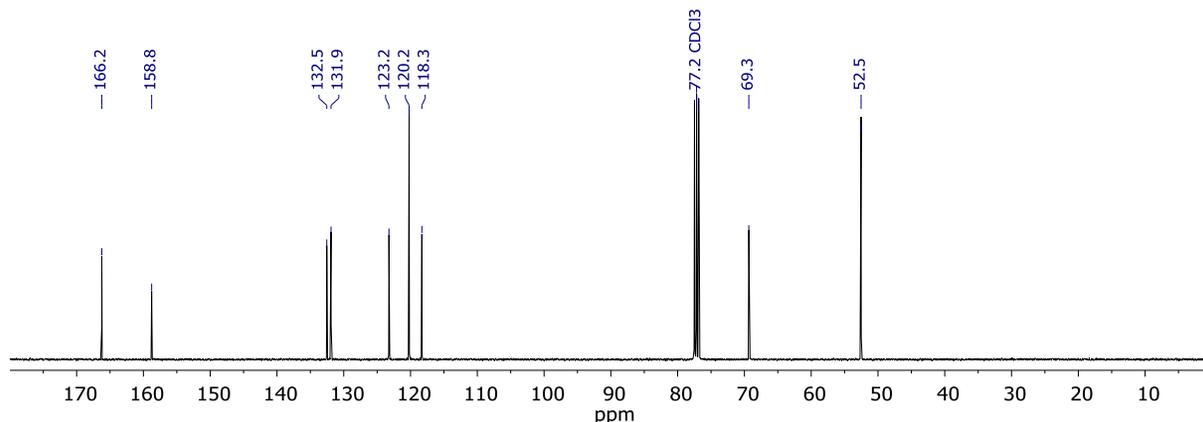
¹⁶² R. Liu, L. Wan, F. Huang, L. Du, *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47*, 124-132.

¹⁶³ A. Shahnas, Dissertation, „Bioorthogonale Ligationsreaktionen an Grenzflächen“, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2017**, S. 145.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.27 (t, J = 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.75 (d, J = 1.4 Hz, 2 H, 4-H, 6-H), 6.05 (ddt, J = 17.3, 10.5, 5.2 Hz, 1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.43 (ddd, J = 17.2, 1.6, 1.6 Hz, 1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_{2,\text{trans}}$), 5.31 (ddd, J = 10.6, 1.4, 1.4 Hz, 1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_{2,\text{cis}}$), 4.62 (ddd, J = 5.3, 1.5, 1.5 Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.93 (s, 6 H, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$) ppm.



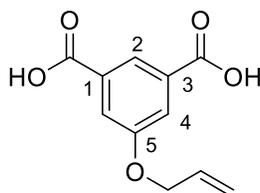
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 166.2 ($2 \times \text{CO}_2\text{Me}$), 158.8 (C-5), 132.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.9 (C-1, C-3), 123.2 (C-2), 120.2 (C-4, C-6), 118.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 52.5 (CO_2CH_3) ppm.



HRMS (APCI): m/z = 251.0911 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; entspricht der Summenformel ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{H}$) = $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5$ (m/z = 251.0919).

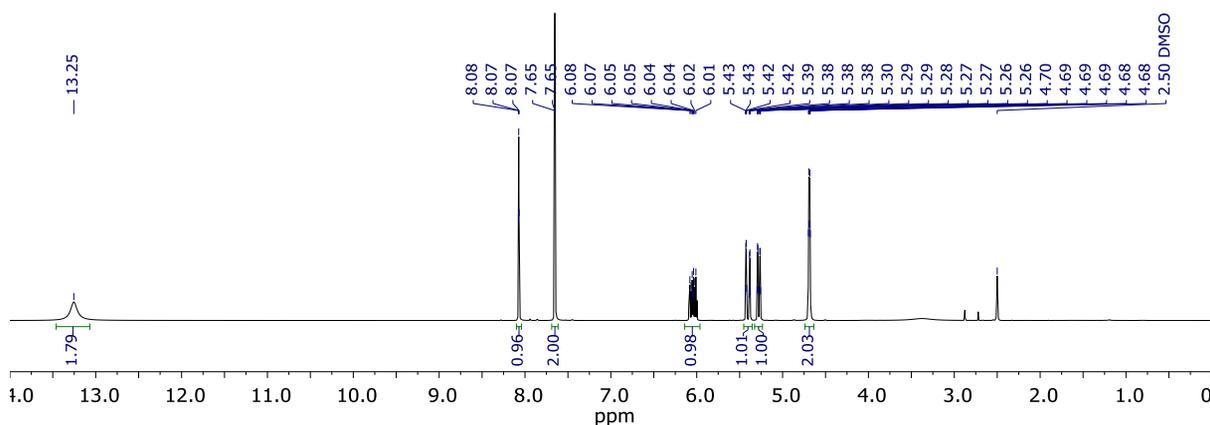
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁶³

140 - 5-(Allyloxy)isophthalsäure

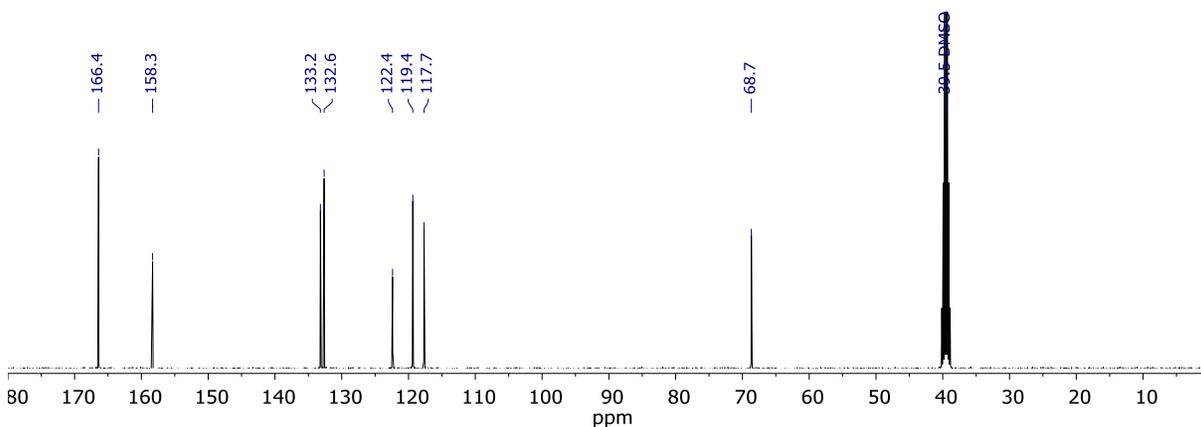


5-(Allyloxy)isophthalsäure **140** wurde nach einer Vorschrift von SHAHNAS synthetisiert.¹⁶³ Zu Dimethyl-5-(allyloxy)isophthalat **139** (10.0 g, 39.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und NaOH (8.04 g, 199 mmol, 5.1 Äquiv.) wurde THF (150 mL) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in H₂O (100 mL) gelöst, filtriert und mit 2M HCl (100 mL) angesäuert. Der Niederschlag wurde filtriert und unter Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (6.28 g, 28.3 mmol, 72%, Lit.¹⁶³: 95%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 13.25 (br. S, 2 H, 2 \times CO₂H), 8.07 (t, J = 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.65 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, 4-H, 6-H), 6.04 (ddt, J = 17.3, 10.4, 5.1 Hz, 1 H, OCH₂CH=CH₂), 5.40 (ddd, J = 17.3, 1.7, 1.7 Hz, 1 H, OCH₂CH=CH_{2,trans}), 5.31 (ddd, J = 10.6, 1.5, 1.5 Hz, 1 H, OCH₂CH=CH_{2,cis}), 4.69 (ddd, J = 5.1, 1.6, 1.6 Hz, 2 H, OCH₂CH=CH₂) ppm.



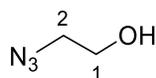
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO- d_6) δ = 166.4 ($2 \times \text{CO}_2\text{H}$), 158.3 (C-5), 133.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.6 (C-1, C-3), 122.4 (C-2), 119.4 (C-4, C-6), 117.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 245.1352$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$; entspricht der Summenformel ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{Na}$) = $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}$ ($m/z = 245.0426$).

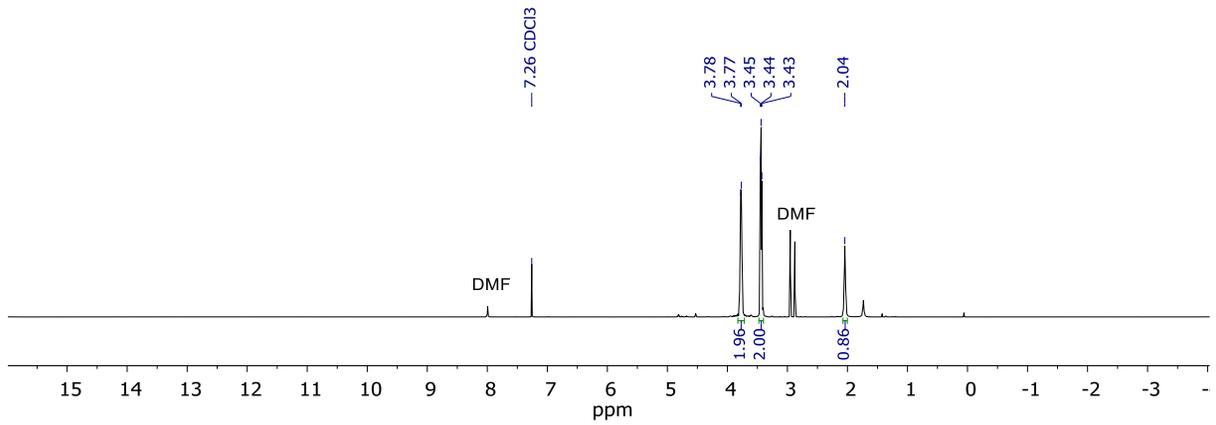
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹⁶³

142 - 2-Azidoethanol

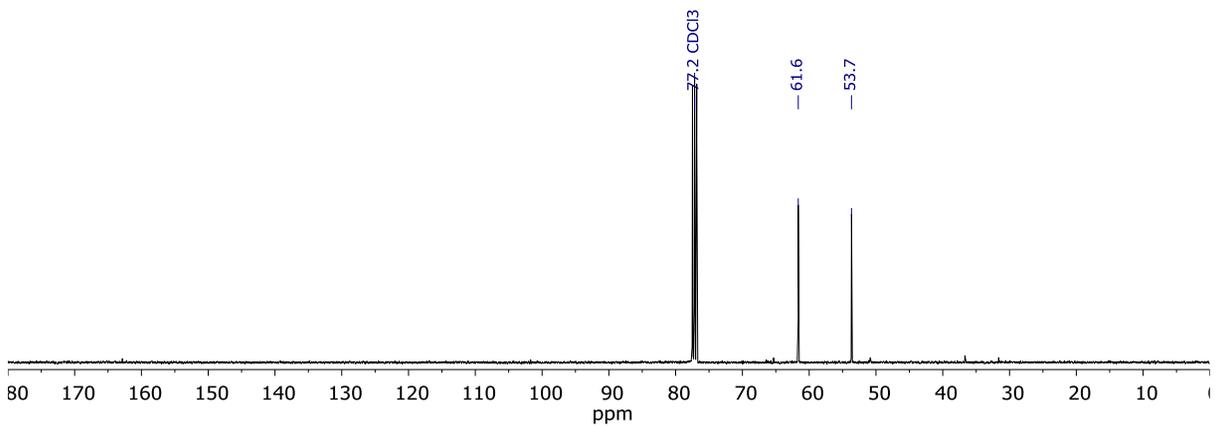


2-Azidoethanol **142** wurde nach einer Vorschrift von SHAHNAS synthetisiert.¹²⁹ Zu 2-Bromethanol (5.00 mL, 8.80 g, 69.0 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF (70 mL) wurde NaN_3 (18.4 g, 283 mmol, 4.1 Äquiv.) gegeben. Die Mischung wurde 20 h bei 50°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (250 mL) verdünnt, mit Wasser (6×100 mL) gewaschen und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde als farblose Flüssigkeit (2.05 g, 23.6 mmol, 33%) erhalten.

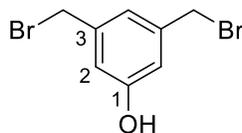
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 3.78 (dt, $J = 5.4, 4.9$ Hz, 2 H, 1- H_2), 3.44 (t, $J = 5.2$ Hz, 2 H, 2- H_2), 2.04 (br s., 1 H, OH) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 61.4$ (C-1), 53.7 (C-2) ppm.

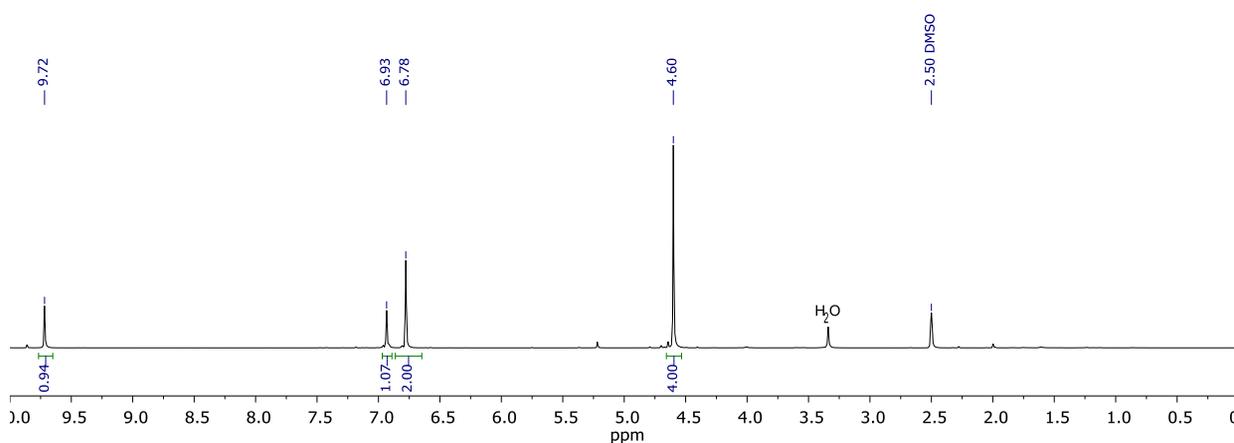


Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²⁹

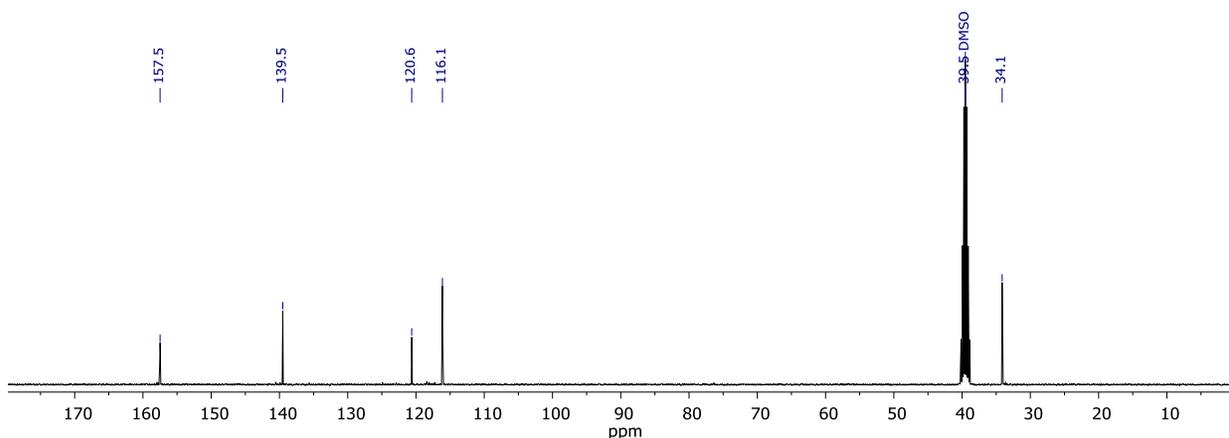
145 - 3,5-Bis(bromomethyl)phenol

3,5-Bis(bromomethyl)phenol **145** wurde nach einer Vorschrift von FELDER-FLESCH synthetisiert.¹³⁰ Zu 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenol (5.00 g, 31.8 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde HBr (32 Gew.-% in HOAc, 25.0 mL, 140 mmol, 4.4 Äquiv.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit H₂O (250 mL) verdünnt. Die entstandene Suspension wurde mit Dichlormethan (2 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. (100 mL) und ges. wässr. NaCl-Lsg. (200 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung wurde als farbloser Feststoff (7.55 g, 26.9 mmol, 85%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 9.72 (s, 1 H, OH), 6.93 (s, 1 H, 4-H), 6.78 (s, 2 H, 2-H, 6-H), 4.60 (s, 4 H, 3-CH₂, 5-CH₂) ppm.



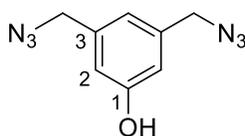
¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ = 157.5 (C-1), 139.5 (C-3, C-5), 120.6 (C-4), 116.1 (C-1, C-6), 34.1 (3-CH₂, 5-CH₂) ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 280.8992$ $[M + H]^+$; entspricht der Summenformel $(C_8H_8^{79}Br^{81}BrO + H) = C_8H_9^{79}Br^{81}BrO$ ($m/z = 280.8999$).

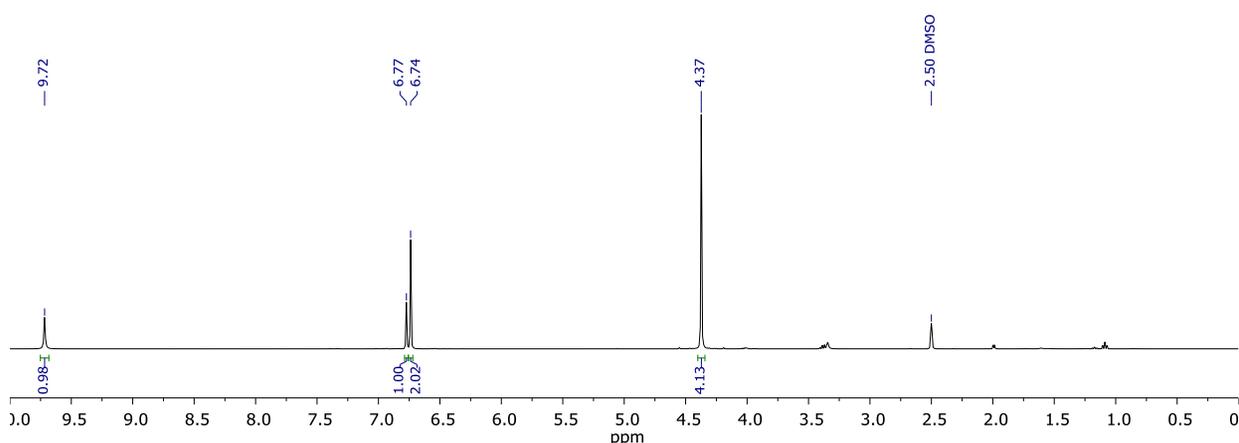
Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹³⁰

146 - 3,5-Bis(azidomethyl)phenol

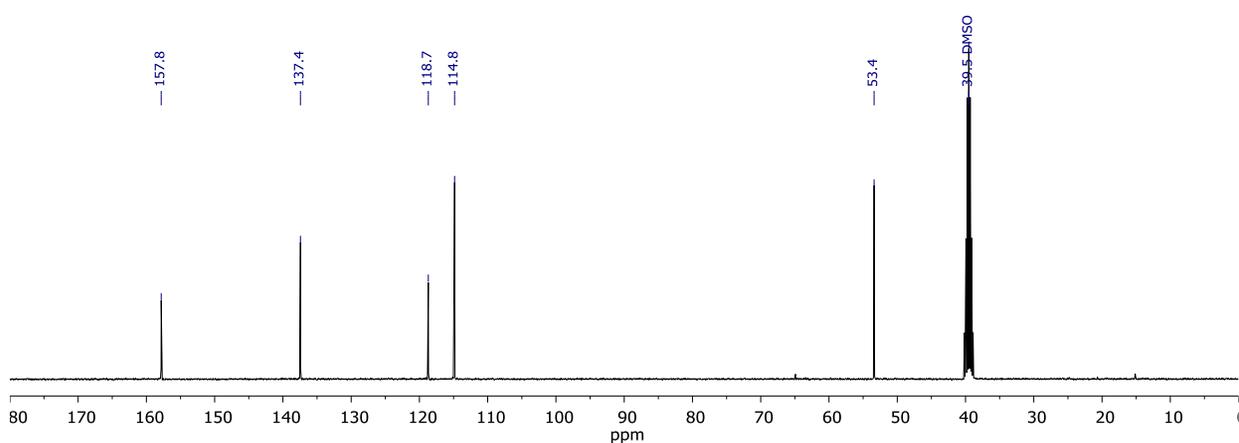


3,5-Bis(azidomethyl)phenol **146** wurde nach einer Vorschrift von HU *et al.* für ähnliche Verbindungen synthetisiert.¹²⁴ Zu 3,5-Bis(bromomethyl)phenol **145** (7.06 g, 24.7 mmol, 1.0 Äquiv.) in DMF/H₂O (9:1 v:v, 25 mL) wurde NaN₃ (6.43 g, 98.8 mmol, 4.0 Äquiv.) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 h bei 80°C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt, mit Wasser (6 × 100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ethylacetat gelöst und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung als gelbliches Öl (4.47 g, 21.9 mmol, 89%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = 9.72$ (s, 1 H, OH), 6.77 (s, 1 H, 4-H), 6.74 (s, 2 H, 2-H, 6-H), 4.37 (s, 4 H, 3-CH₂, 5-CH₂) ppm.



¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ = 157.8 (C-1), 137.4 (C-3, C-5), 118.7 (C-4), 114.8 (C-1, C-6), 53.4 (3-CH₂, 5-CH₂) ppm.

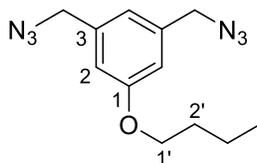


HRMS (APCI): $m/z = 177.0769$ [M - N₂ + H]⁺; entspricht der Summenformel (C₈H₈N₆O - N₂ + H) = C₈H₉N₄O ($m/z = 177.0776$).

Obwohl diese Verbindung in vier Veröffentlichungen genannt wird, sind in keinem dieser Artikel analytische Daten angegeben.¹⁶⁴

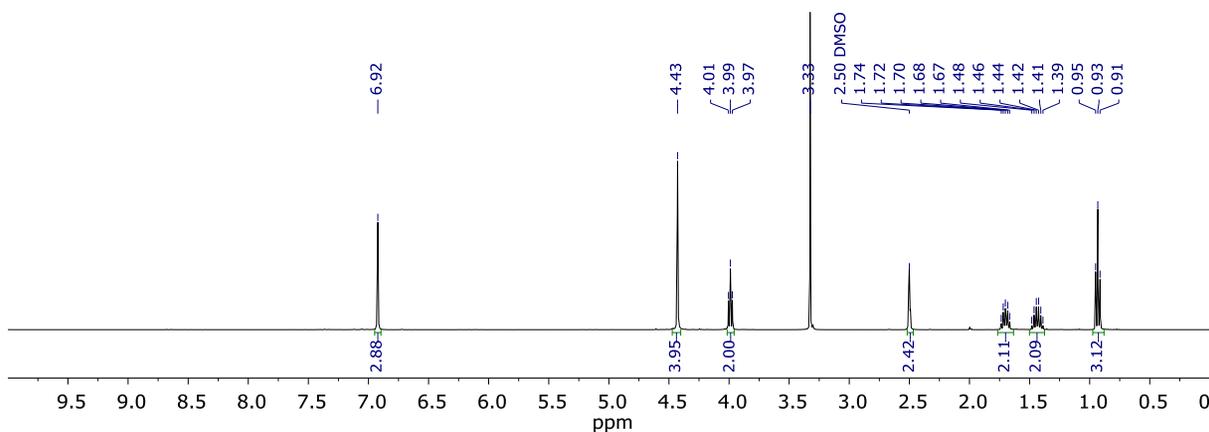
¹⁶⁴ a) P. Rajakumar, C. Satheeshkumar, S. Raja, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5167-5172. b) P. Rajakumar, S. Raja, C. Satheeshkumar, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, S. A. Suthanthiraraj, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2247-2253. c) S. Raja, C. Satheeshkumar, P. Rajakumar, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7700-7704. d) C. Satheeshkumar, M. Ravivarman, P. Arjun, V. Silambarasan, N. Raaman, D. Velmurugan, C. Song, P. Rajakumar, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 565-574.

147 - 1,3-Bis(azidomethyl)-5-butoxybenzol

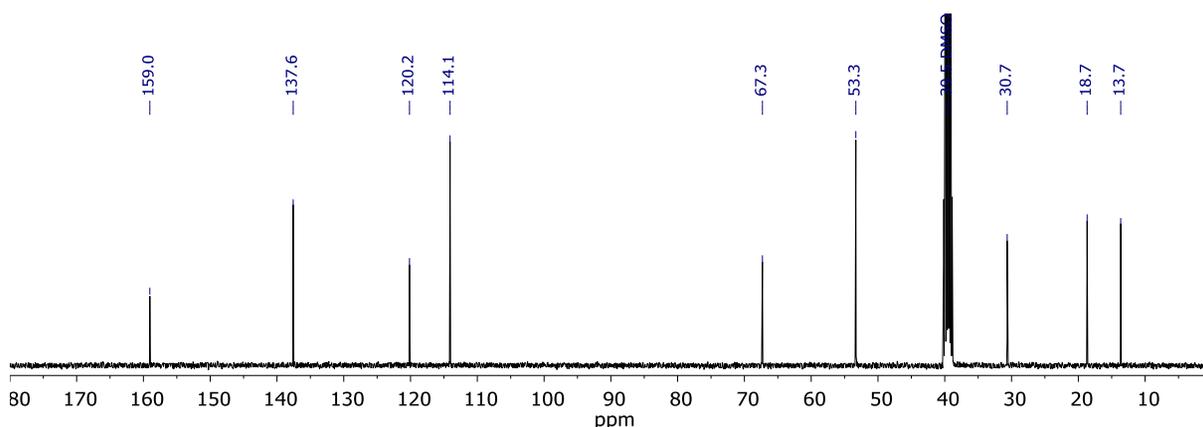


Zu 3,5-Bis(azidomethyl)phenol **146** (1.01 g, 4.84 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1-Brombutan (1.55 mL, 1.95 g, 14.1 mmol, 2.9 Äquiv.) in DMF (10 mL) wurde K_2CO_3 (1.17 g, 8.45 mmol, 1.75 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Diethylether (200 mL) verdünnt und anschließend mit Wasser (6×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 50:1 v:v) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl (1.038 g, 3.99 mmol, 82%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 6.92 (s, 3H, 2-H, 4-H, 6-H), 4.43 (s, 4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 1'- H_2), 1.69 (tt, J = 6.6 Hz, 6.5 Hz, 2H, 2'- H_2), 1.44 (tq, J = 7.4 Hz, 6.6 Hz, 2H, 3'- H_3), 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 4'- H_3) ppm.

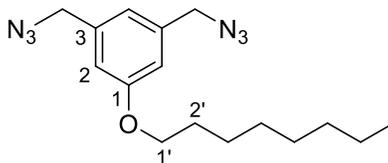


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 159.0 (C-1), 137.6 (C-3, C-5), 120.2 (C-4), 114.1 (C-1, C-6), 67.3 (C-1'), 53.3 (3- CH_2 , 5- CH_2), 30.7 (C-2'), 18.7 (C-3'), 13.7 (C-4') ppm.



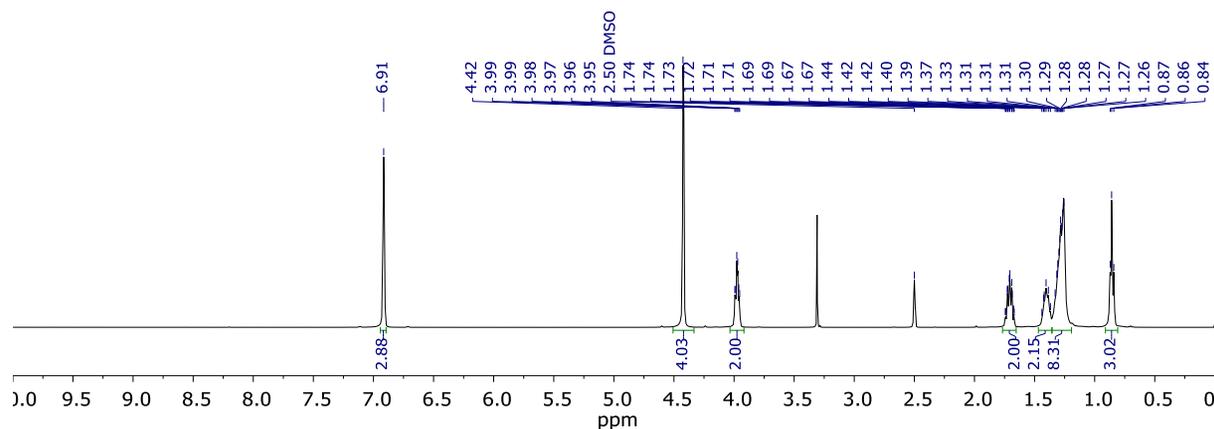
HRMS (APCI): $m/z = 233.1395$ $[M - N_2 + H]^+$; entspricht der Summenformel $(C_{12}H_{16}N_6O - N_2 + H) = C_{12}H_{17}N_4O$ ($m/z = 233.1402$).

148 - 1,3-Bis(azidomethyl)-5-(octyloxy)benzol

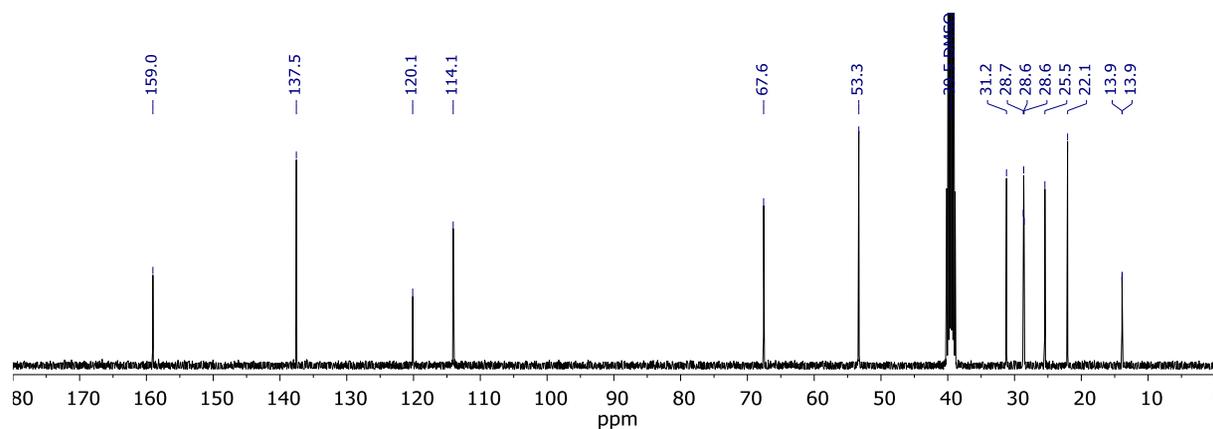


Zu 3,5-Bis(azidomethyl)phenol **146** (512 mg, 2.56 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1-Bromooctan (1.30 mL, 1.43 g, 7.32 mmol, 3.0 Äquiv.) in DMF (5 mL) wurde K_2CO_3 (509 mg, 3.68 mmol, 1.5 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Diethylether (250 mL) verdünnt und anschließend mit Wasser (6×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 50:1 v:v) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl (606 mg, 1.92 mmol, 78%) erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) $\delta = 6.91$ (s, 3 H, 2-H, 4-H, 6-H), 4.42 (s, 4 H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 3.98 (td, $J = 6.2$ Hz, 3.4 Hz, 2 H, 1'- H_2), 1.70 (tt, $J = 6.7$ Hz, 6.5 Hz, 2 H, 2'- H_2), 1.45 – 1.36 (m, 2 H, 3'- H_2), 1.35 – 1.21 (m, 8 H, 4'- H_2 , 5'- H_2 , 6'- H_2 , 7'- H_2), 0.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 8'- H_3) ppm.



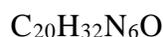
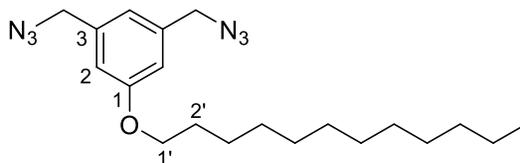
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 159.0 (C-1), 137.6 (C-3, C-5), 120.1 (C-4), 114.1 (C-1, C-6), 67.6 (C-1'), 53.3 (3- CH_2 , 5- CH_2), 31.2 (C-4')*, 28.7 (C-2'), 28.6 (C-5')*, 28.6 (C-6')*, 25.4 (C-3'), 22.1 (C-7')*, 13.9 (C-8') ppm.



HRMS (APCI): $m/z = 289.2019$ [$\text{M} - \text{N}_2 + \text{H}$] $^+$; entspricht der Summenformel ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O} - \text{N}_2 + \text{H}$) = $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}$ ($m/z = 289.2028$).

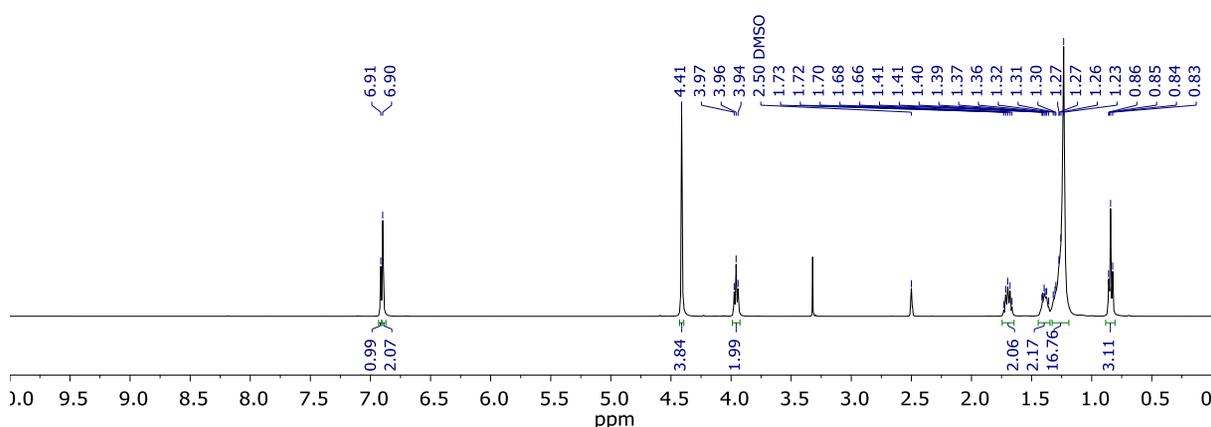
* Zuordnung vertauschbar

149 - 1,3-Bis(azidomethyl)-5-(dodecyloxy)benzol

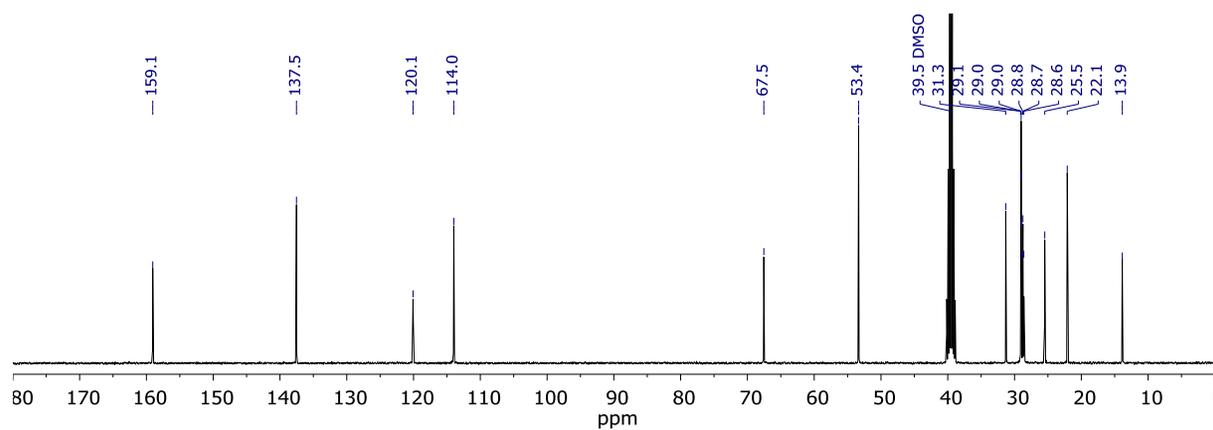


Zu 3,5-Bis(azidomethyl)phenol **146** (1.01 g, 4.82 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1-Bromdodecan (2.06 mL, 2.18 g, 9.75 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (10 mL) wurde K_2CO_3 (1.16 g, 8.42 mmol, 1.7 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit Diethylether (250 mL) verdünnt und anschließend mit Wasser (6×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 50:1 v:v) aufgereinigt. Die Titelverbindung wurde als farbloses Öl (1.08 g, 2.89 mmol, 60%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 6.91$ (s, 1 H, 4-H), 6.90 (s, 2 H, 2-H, 6-H), 4.42 (s, 4 H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, 1'- H_2), 1.70 (tt, $J = 6.6$ Hz, 6.6 Hz, 2 H, 2'- H_2), 1.44 – 1.35 (m, 2 H, 3'- H_2), 1.34 – 1.15 (m, 16 H, 4'- H_2 , 5'- H_2 , 6'- H_2 , 7'- H_2 , 8'- H_2 , 9'- H_2 , 10'- H_2 , 11'- H_2), 0.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 12'- H_3) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 159.1$ (C-1), 137.5 (C-3, C-5), 120.1 (C-4), 114.0 (C-1, C-6), 67.5 (C-1'), 53.4 (3- CH_2 , 5- CH_2), 31.3 (C-2')*, 29.1 (C-4')*, 29.0 (C-5')*, 29.0 (C-6')*, 28.8 (C-7')*, 28.7 (C-8')*, 28.6 (C-9')*, 25.5 (C-3'), 22.1 (C-11')*, 13.9 (C-12') ppm.

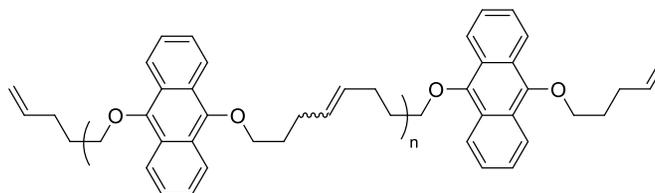


HRMS (APCI): $m/z = 345.2645$ $[M - N_2 + H]^+$; entspricht der Summenformel $(C_{20}H_{32}N_6O - N_2 + H) = C_{20}H_{33}N_4O$ ($m/z = 345.2654$).

* Zuordnung vertauschbar

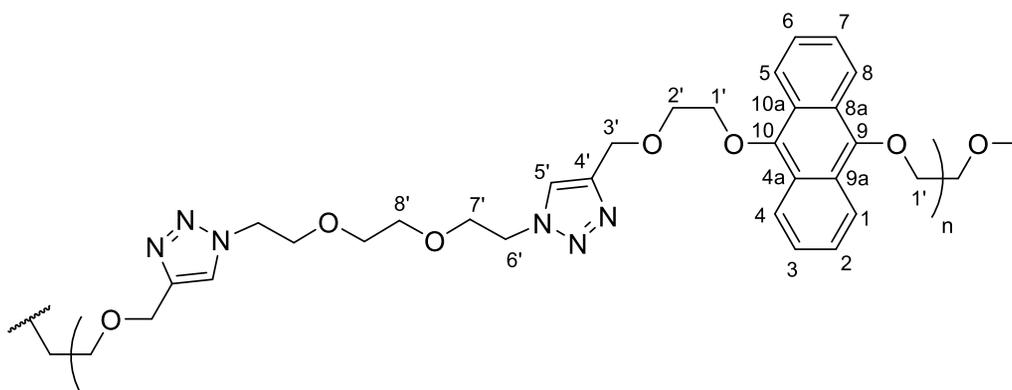
8.2.2 Polymerisationen

152 - Poly-9,10-bis(pent-4-en-1-yloxy)anthracen



Zu 9,10-Bis(pent-4-en-1-yloxy)anthracen **99** (300 mg, 0.88 mmol, 1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (0.5 mL) wurde HOVEYDA-GRUBBS Katalysator der 2. Generation (5.7 mg, 8.8 μmol , 1 mol%) gegeben und ein Argonstrom über die Lösung gelegt. Nach drei Stunden hatte sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, dieser war unlöslich in den gängigen Laborlösungsmitteln. Die Struktur wurde über Abbauxperimente und die Analyse der Fragmente bewiesen, dieses Experiment findet sich bei den anderen Abbauxperimenten in Kapitel 8.2.3.

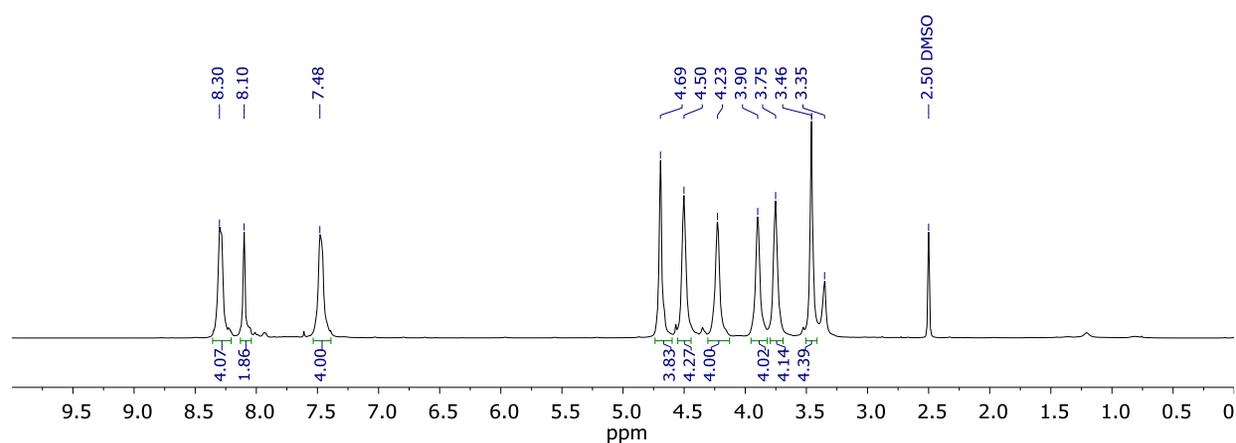
154 - Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,2-bis(2-azidoethoxy)ethan)]



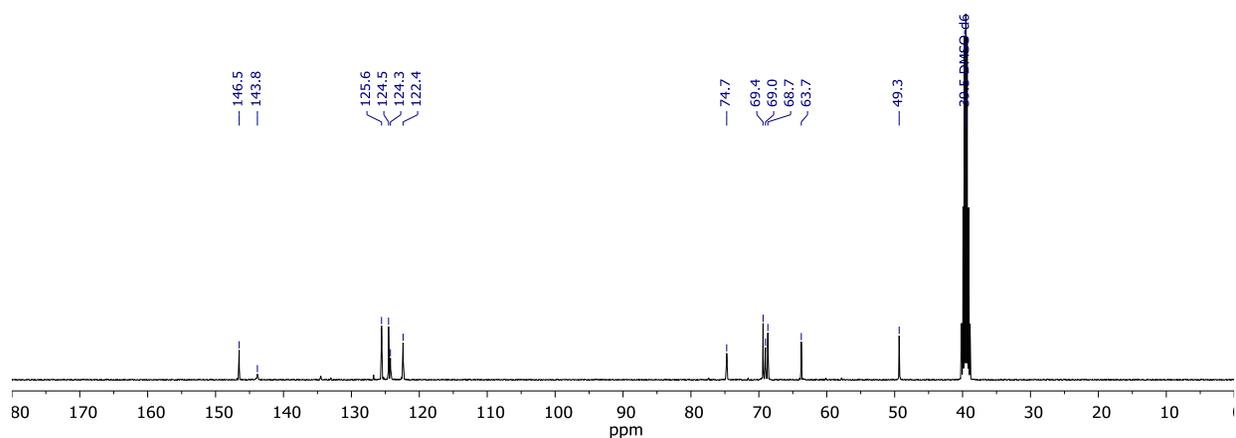
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (674 mg, 1.80 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,2-Bis(2-azidoethoxy)ethan **116** (360 mg, 1.80 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (10.8 mg, 43.3 μmol , 2 mol%) in einem 20 mL Vial wurde DMF (6.0 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 50 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (32.7 mg, 0.165 mmol, 9 mol%). Die Mischung wurde für 2.5 d bei Raumtemperatur gerührt, mit CHCl_3 (150 mL) verdünnt und mit H_2O ($6 \times 40 \text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der

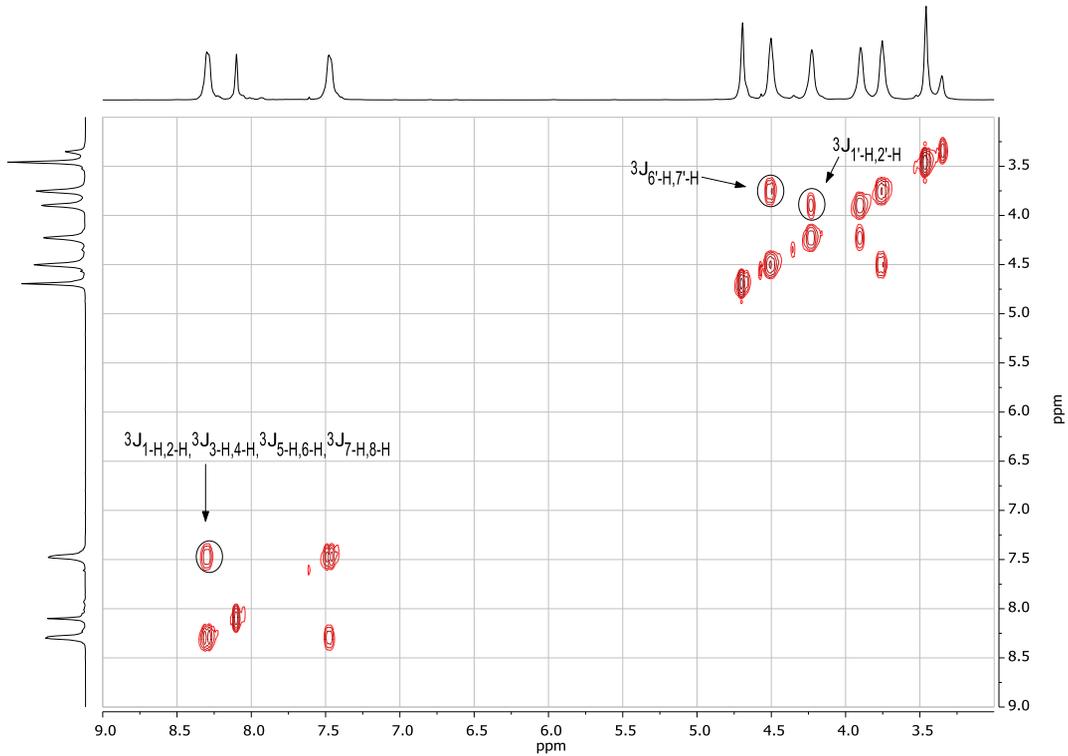
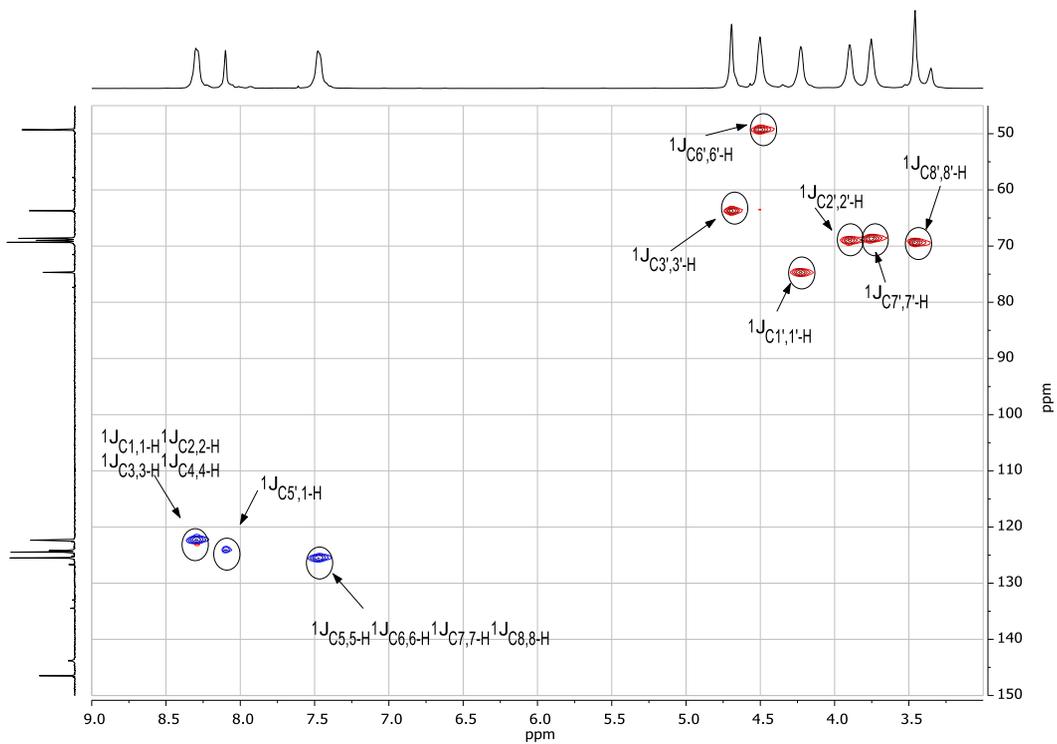
Rückstand mit Aceton (3×10 mL, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und als brauner Feststoff (927 mg, 90%, M_n via $^1\text{H-NMR}$: $14700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC in HFIP M_n : $12700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $22000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $35400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, \bar{D} : 1.74.) erhalten.

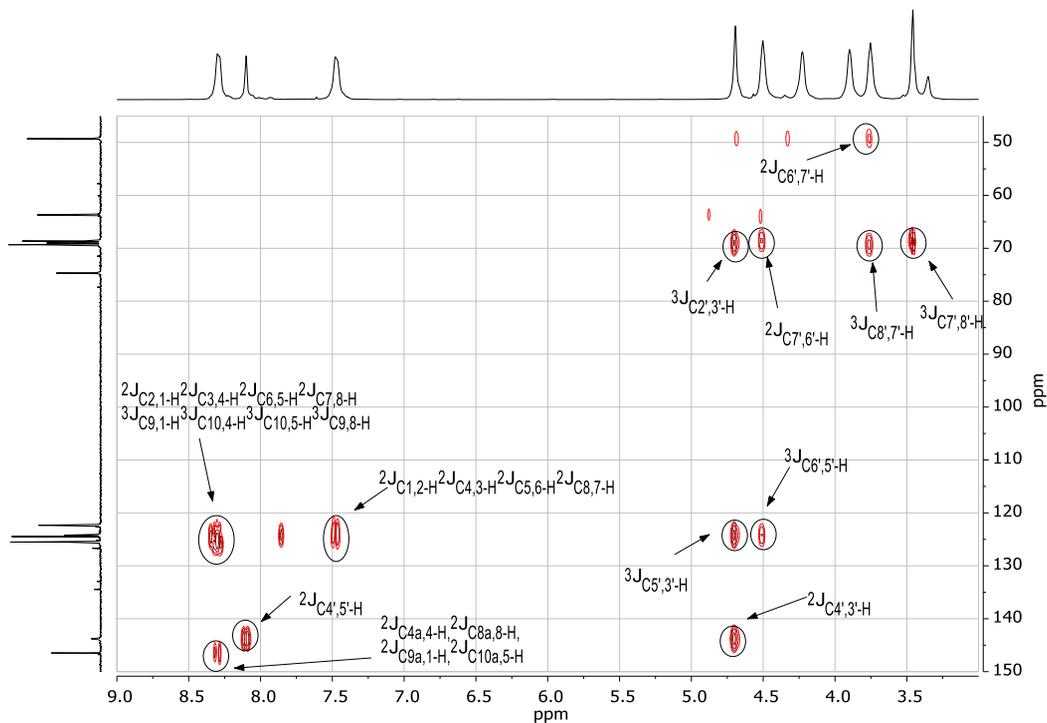
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 8.30$ (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.10 ($5'\text{-H}$), 7.48 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.69 ($3'\text{-H}$), 4.50 ($6'\text{-H}$), 4.23 ($1'\text{-H}$), 3.90 ($2'\text{-H}$), 3.46 ($8'\text{-H}$), 3.75 ($7'\text{-H}$) ppm.



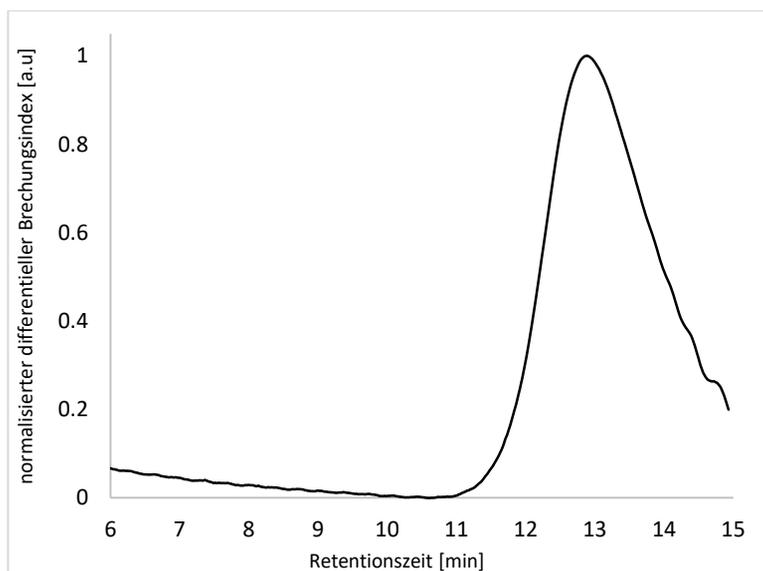
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 146.5$ (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 143.8 (C-4'), 125.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.3 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 74.7 (C-1'), 69.4 (C-8'), 69.0 (C-2'), 68.7 (C-7'), 63.8 (C-3'), 49.3 (C-6') ppm.



COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.

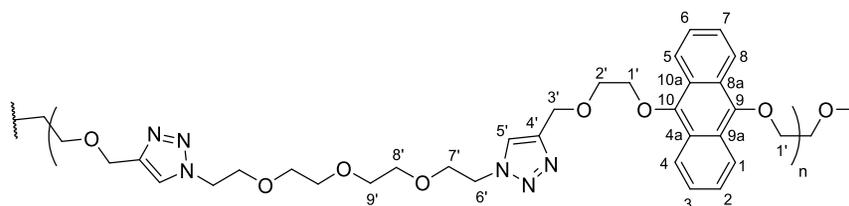


HMBC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.



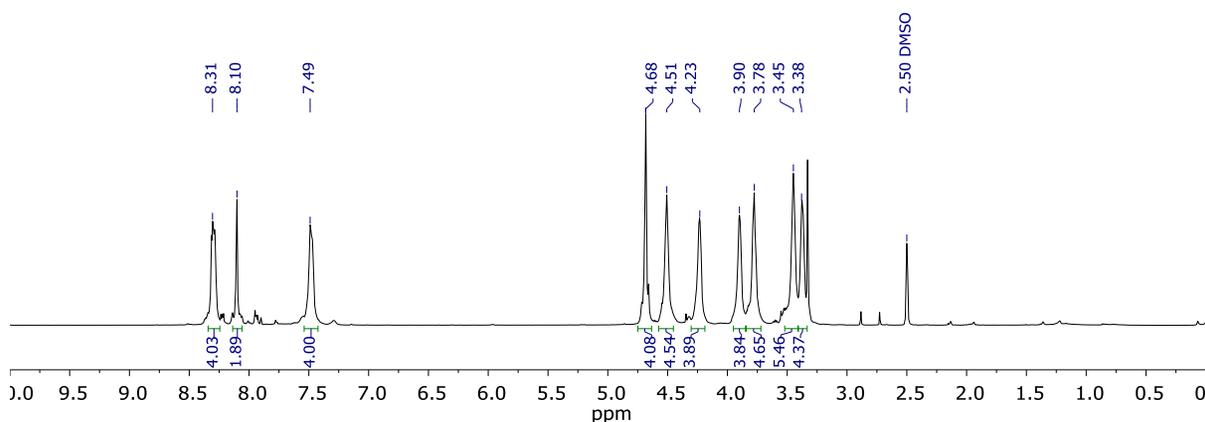
GPC-Kurve in HFIP. M_n : 12700 g \times mol⁻¹, M_w : 22000 g \times mol⁻¹, M_z : 35400 g \times mol⁻¹, D : 1.74.

155 - Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1-azido-2-(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan)]



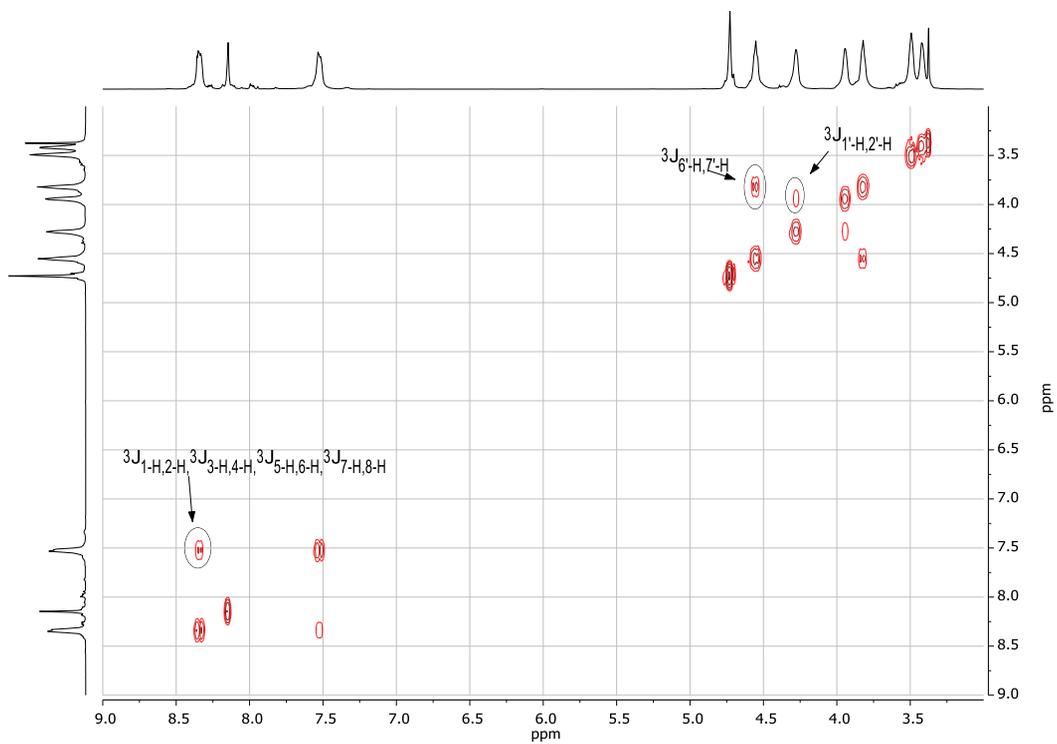
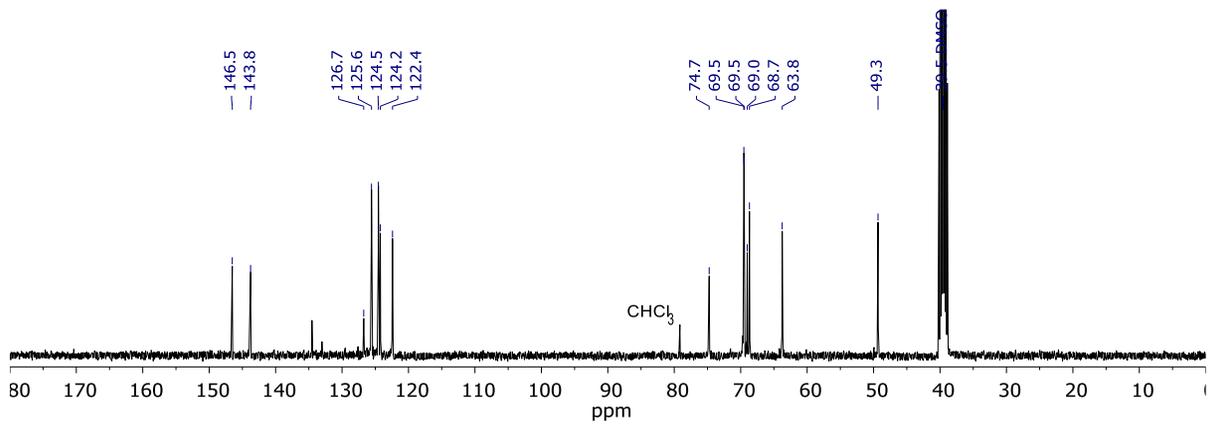
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (206 mg, 0.550 mmol, 1.0 Äquiv.), 1-Azido-2-(2-(2-(2-azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethan **121** (135 mg, 0.552 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2.8 mg, 11 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.0 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (10.9 mg, 55.0 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde für 4 d bei Raumtemperatur gerührt, mit CHCl_3 (150 mL) verdünnt und mit H_2O ($10 \times 100 \text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als brauner Feststoff (312 mg, 92%, M_n via $^1\text{H-NMR}$: 11800 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC in HFIP M_n : 11800 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : 23300 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 37700 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, Đ : 1.98) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.31 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.10 (5'-H), 7.49 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.68 (3'-H), 4.51 (6'-H), 4.23 (1'-H), 3.90 (2'-H), 3.78 (7'-H), 3.45 (8'-H), 3.38 (9'-H) ppm.

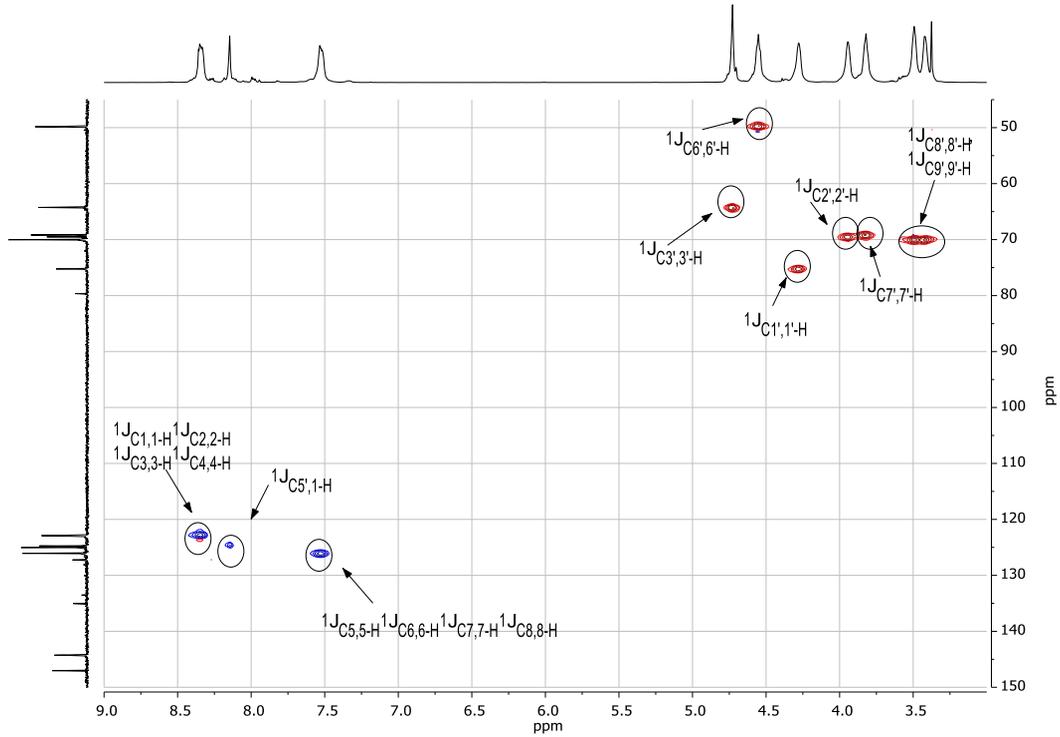


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 143.8 (C-4'), 125.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.2 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8),

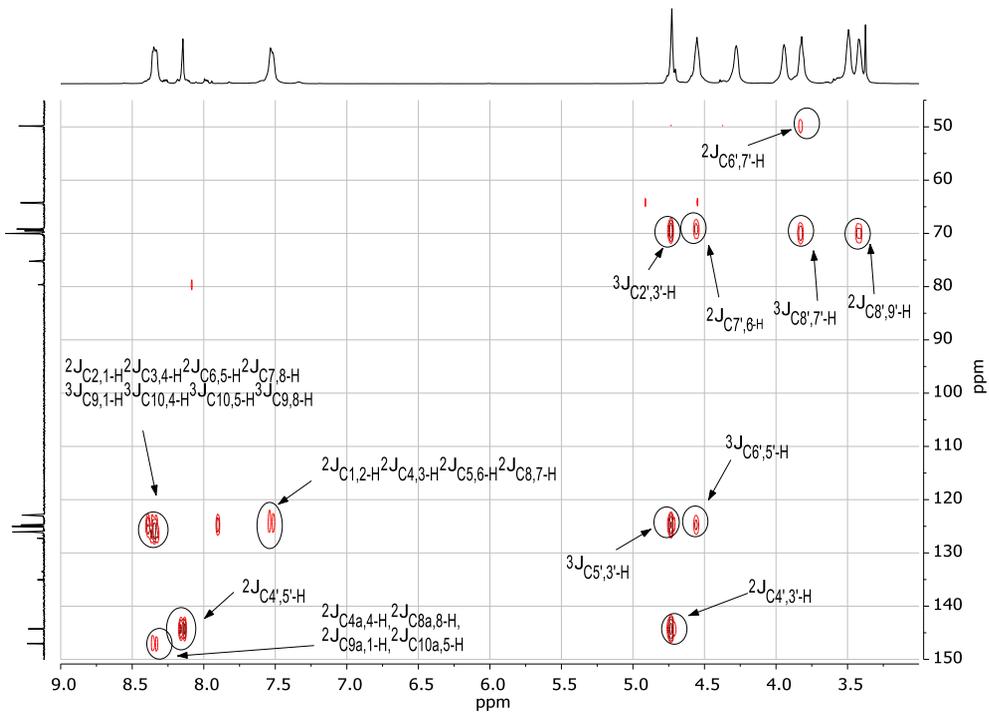
74.7 (C-1'), 69.5 (C-9'), 69.5 (C-8'), 69.0 (C-2'), 68.7 (C-7'), 63.8 (C-3'), 49.3 (C-6')
ppm.



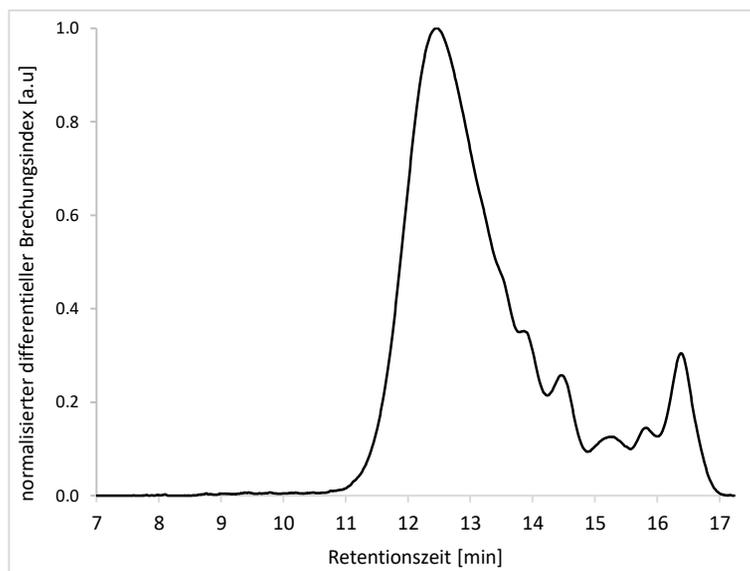
COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.

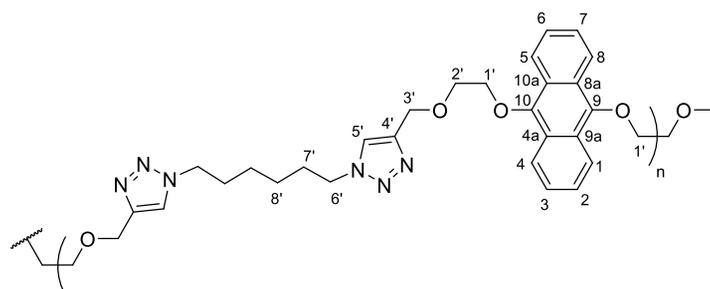


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



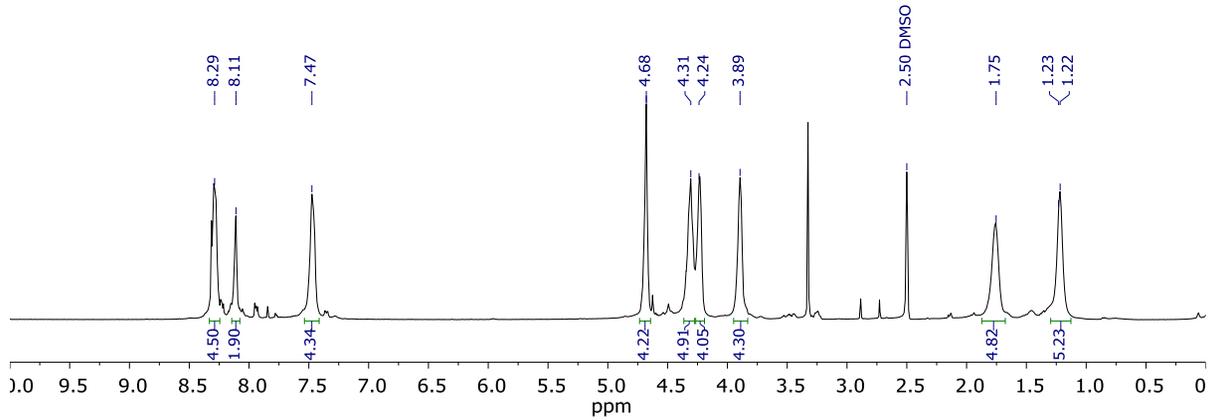
GPC-Kurve in HFIP M_n : $11700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $23300 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $37700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, \bar{D} : 1.98. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

156 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,6-diazidohexan)]**

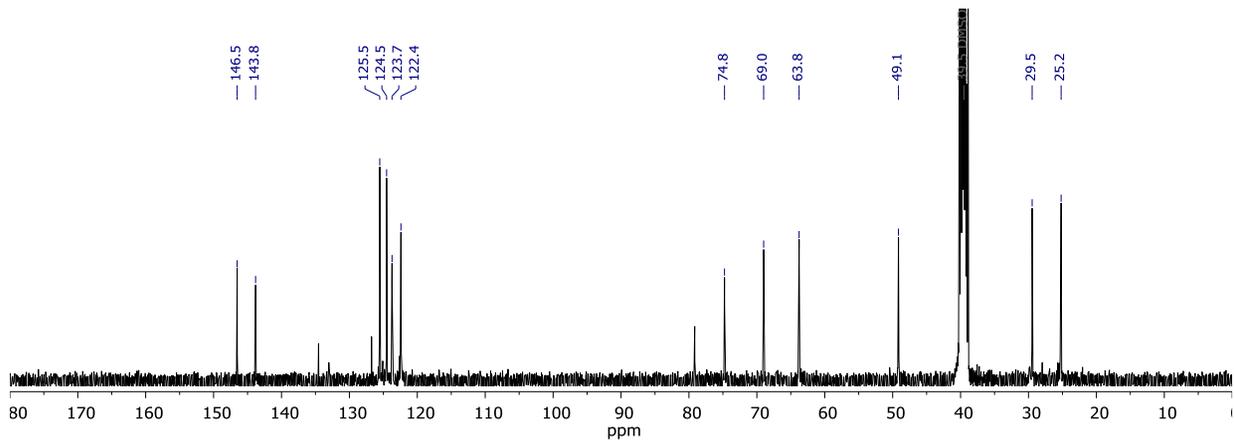


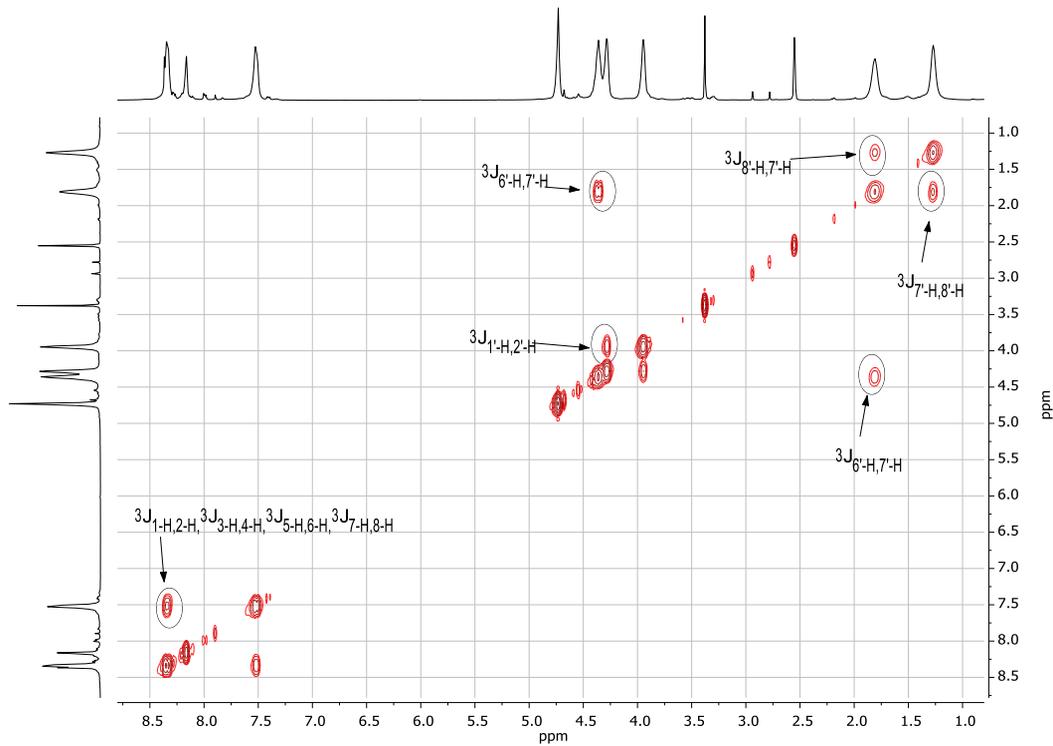
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (276 mg, 0.737 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,6-Diazidohexan **123** (125 mg, 0.740 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (4.2 mg, 17 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.5 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (14.7 mg, 74.2 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, mit CHCl_3 (100 mL) verdünnt und mit H_2O ($6 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als brauner Feststoff (247 mg, 62%, M_n via $^1\text{H-NMR}$: $9000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC in HFIP M_n : $6400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $14500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $25600 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ \bar{D} : 2.27) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 8.29$ (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.11 (5'-H), 7.47 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.68 (3'-H), 4.31 (6'-H), 4.24 (1'-H), 3.89 (2'-H), 1.75 (7'-H), 1.22 (8'-H) ppm.

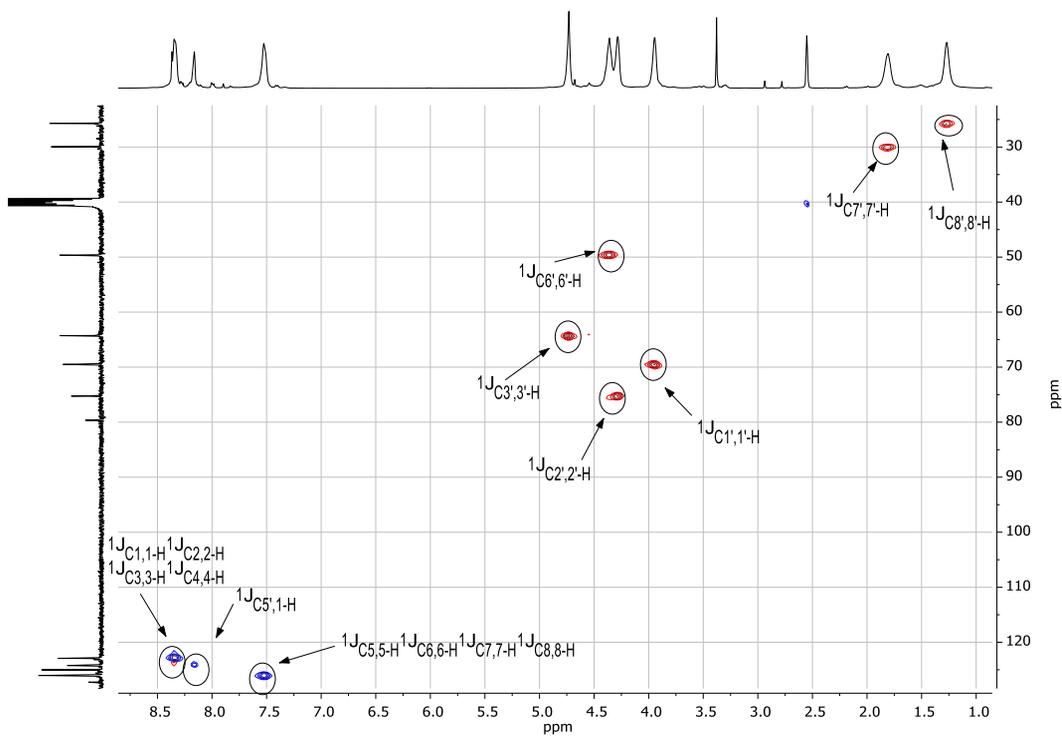


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 146.5$ (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 143.8 (C-4'), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 123.7 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 74.8 (C-1'), 69.0 (C-2'), 63.8 (C-3'), 49.1 (C-6'), 29.5 (C-7'), 25.2 (C-8'), ppm.

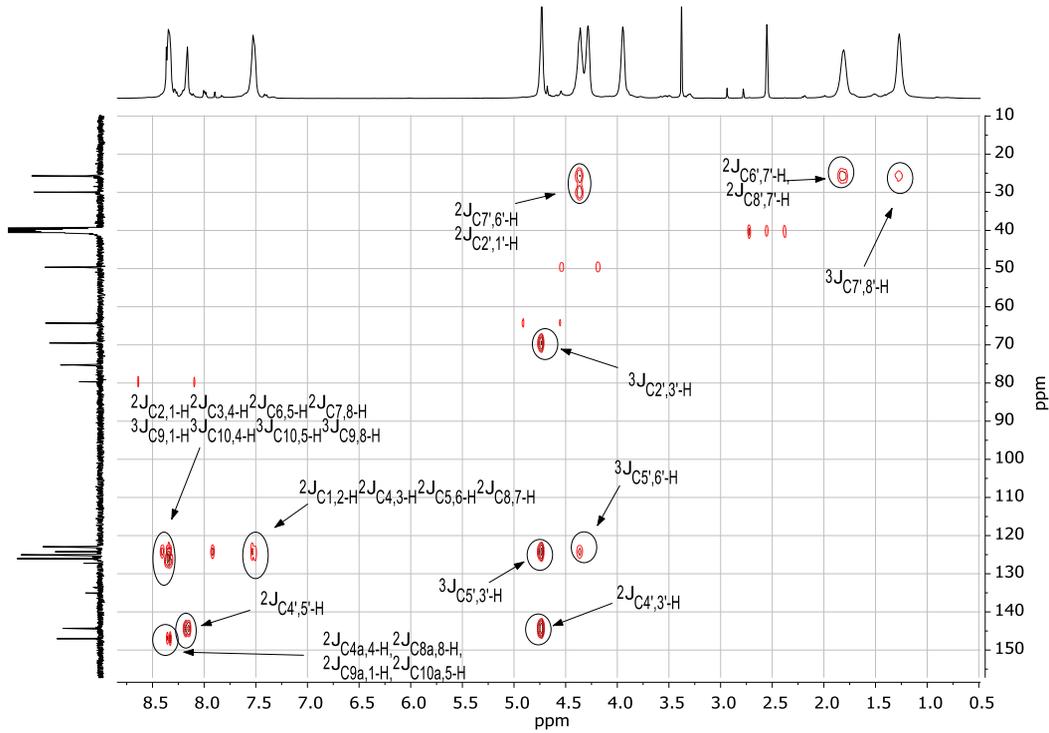




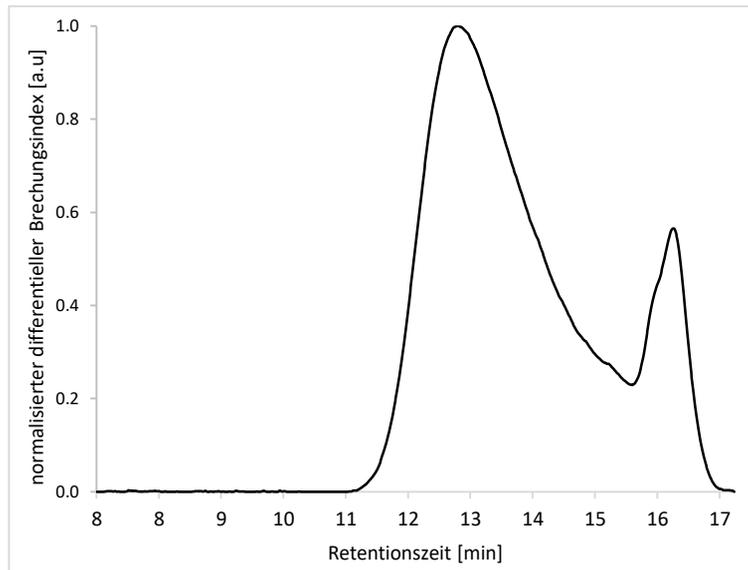
COSY-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.

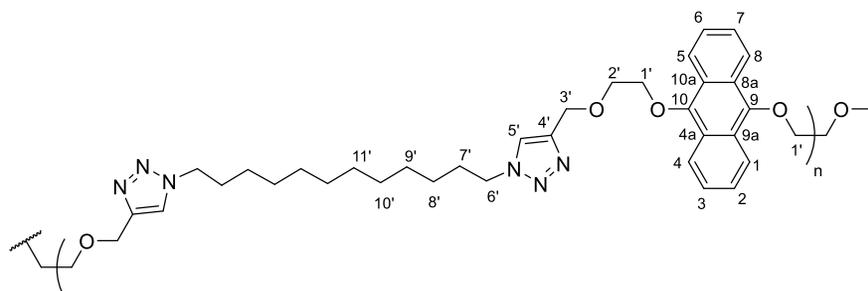


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



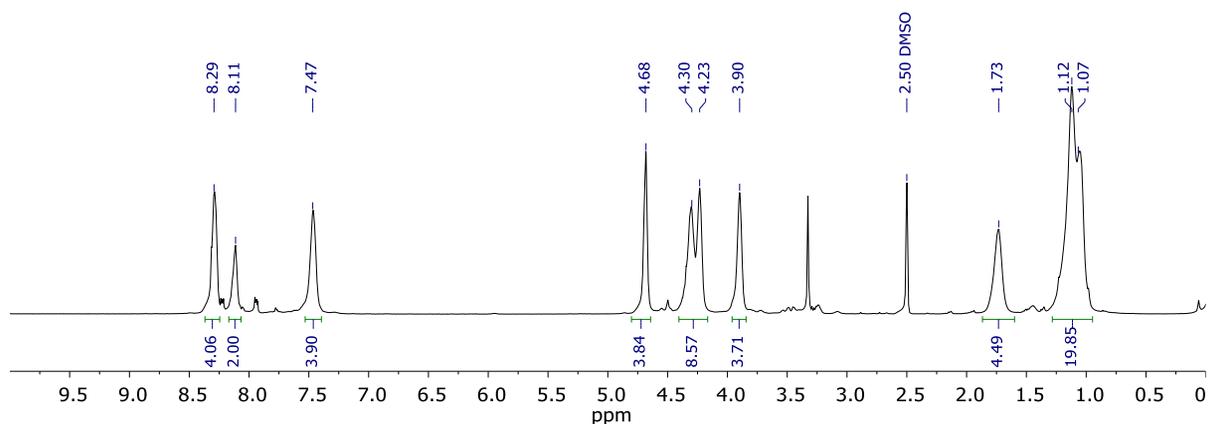
GPC-Kurve in HFIP. M_n : $6400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $14500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $25600 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, D : 2.27. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthracinon.

157 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,12-diazidododecan)]**



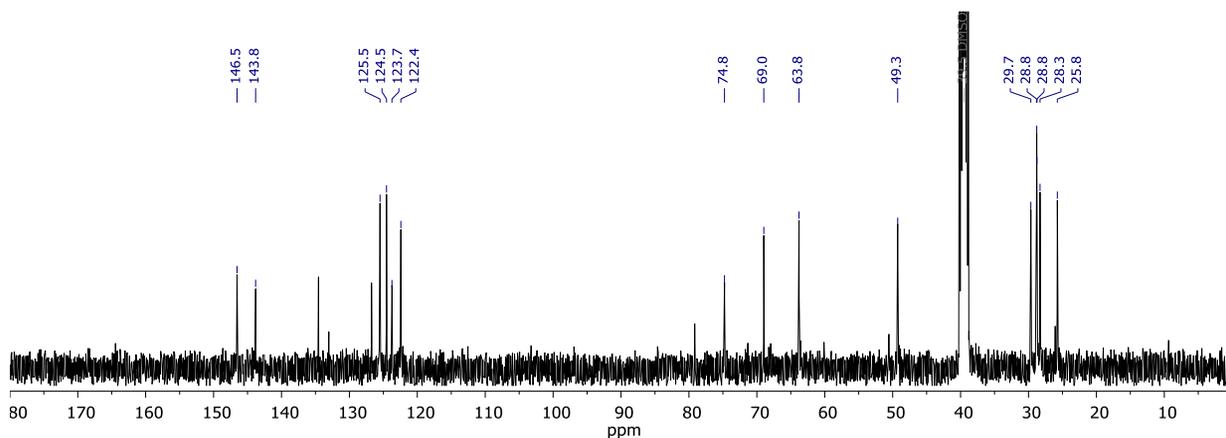
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (205 mg, 0.548 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,12-Diazidododecan **125** (139 mg, 0.548 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2.7 mg, 11 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.0 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 25 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (11.2 mg, 56.5 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Gel wurde in CHCl_3 (60 mL) gelöst und mit H_2O ($10 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als brauner Feststoff (327 mg, 95%, M_n via $^1\text{H-NMR}$: 7700 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, GPC in HFIP M_n : 6600 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : 16900 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 31200 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, Đ : 2.56) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.29 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.11 (5'-H), 7.47 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 4.68 (3'-H₂), 4.30 (6'-H₂), 4.23 (1'-H₂), 3.90 (2'-H₂), 1.73 (7'-H₂), 1.12 (8'-H₂, 9'-H₂, 10'-H₂, 11'-H₂) ppm.

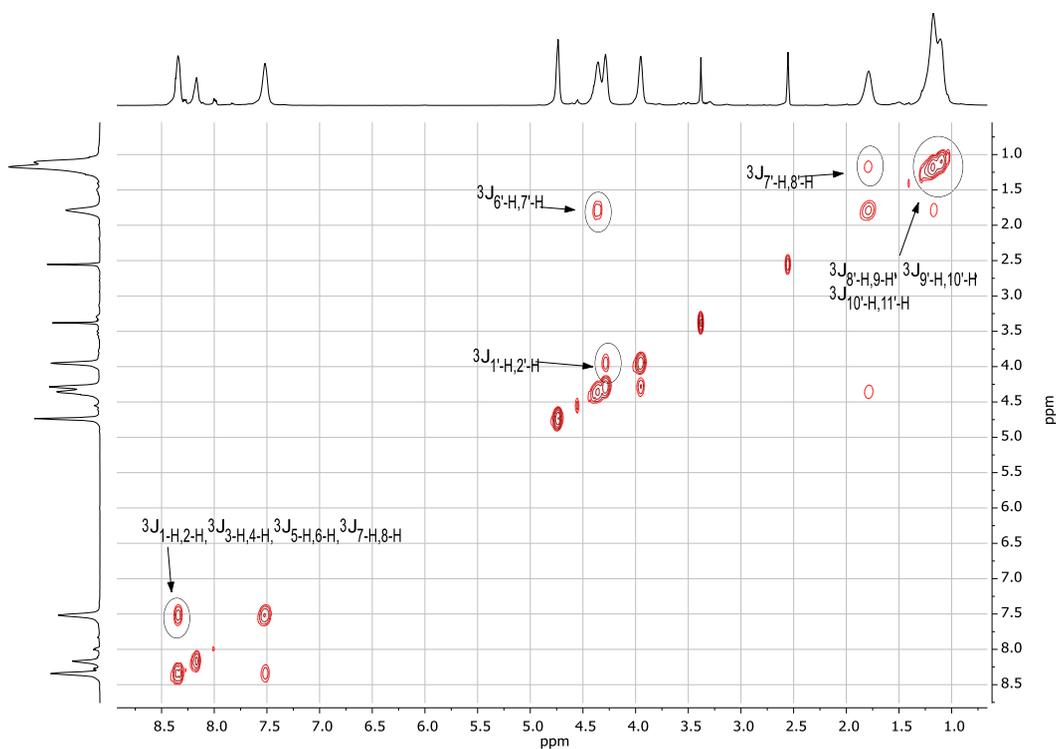


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 143.8 (C-4'), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 123.7 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8),

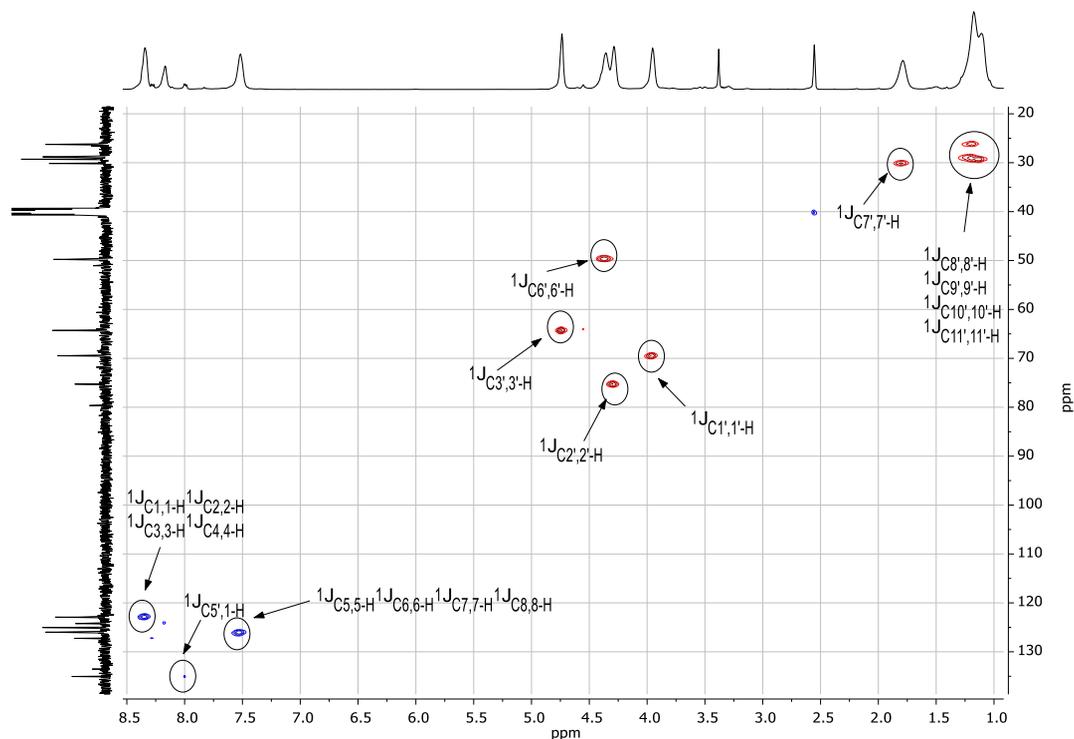
74.8 (C-1'), 69.0 (C-2'), 63.8 (C-3'), 49.3 (C-6'), 29.7 (C-7'), 28.8 (C-8'*), 28.8 (C-9'*), 28.3 (C-10'*), 25.8 (C-11'*) ppm.



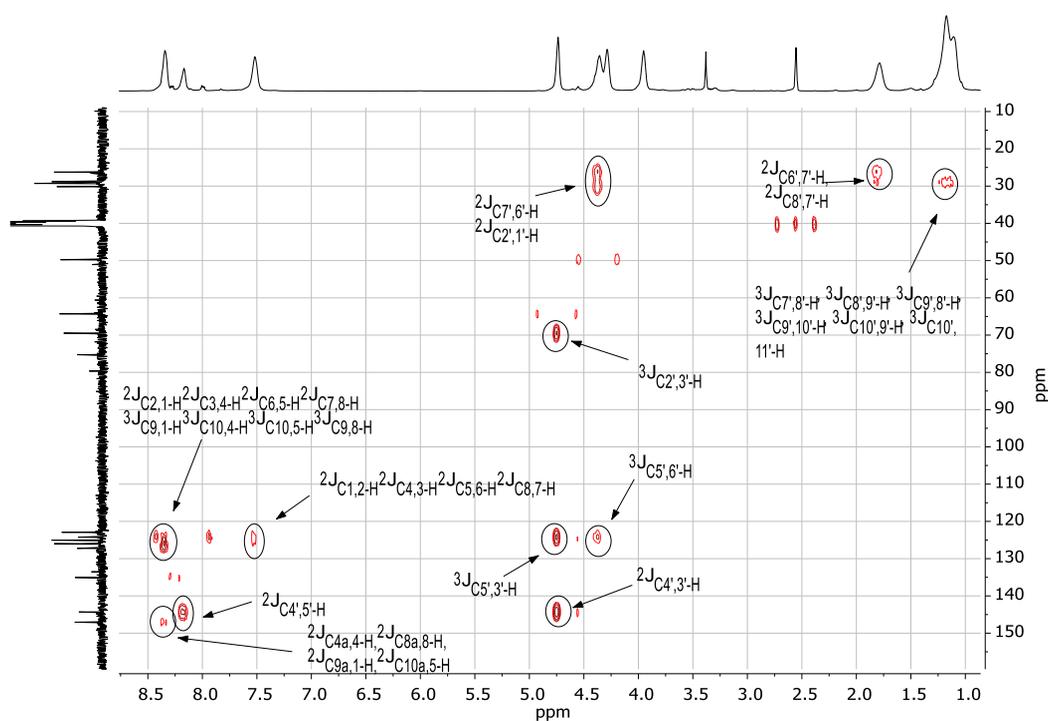
* Zuordnung vertauschbar



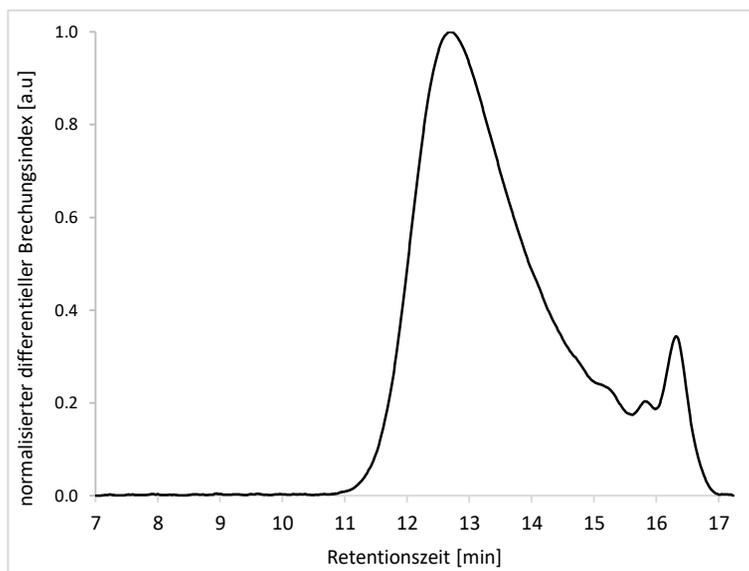
COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.

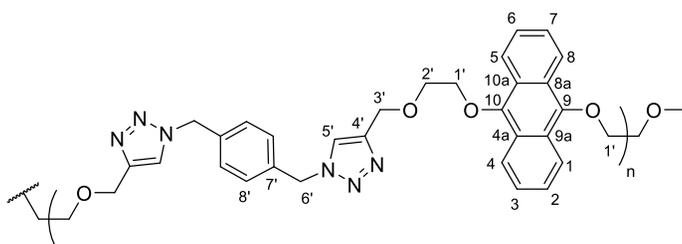


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



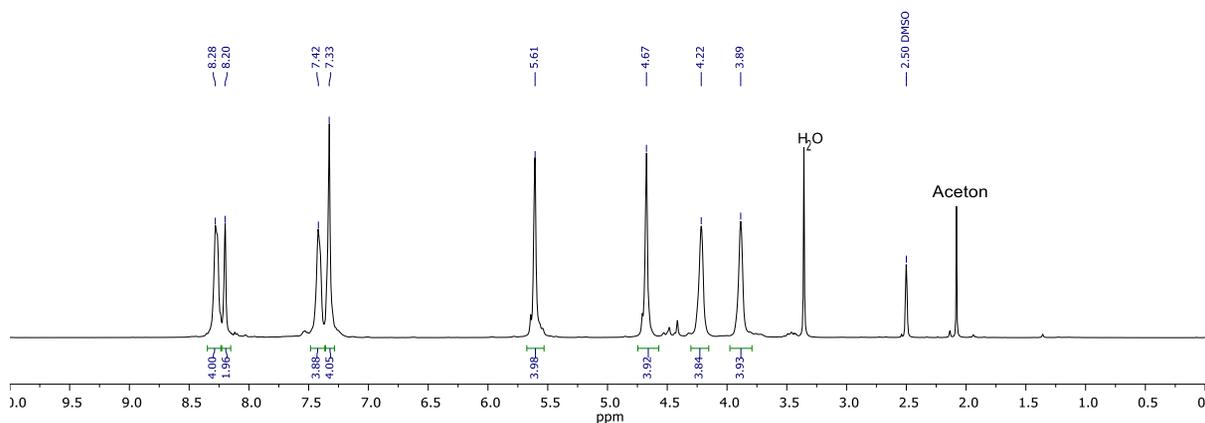
GPC-Kurve in HFIP. M_n : $6600 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $16900 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $31200 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, \mathcal{D} : 2.56. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthracinon.

158 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,4-bis(azidomethyl)benzol)]**

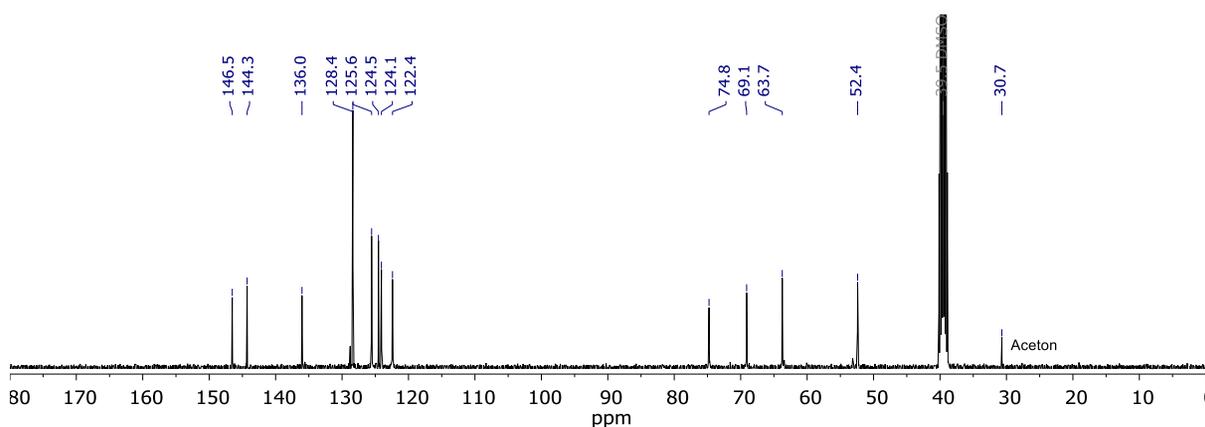


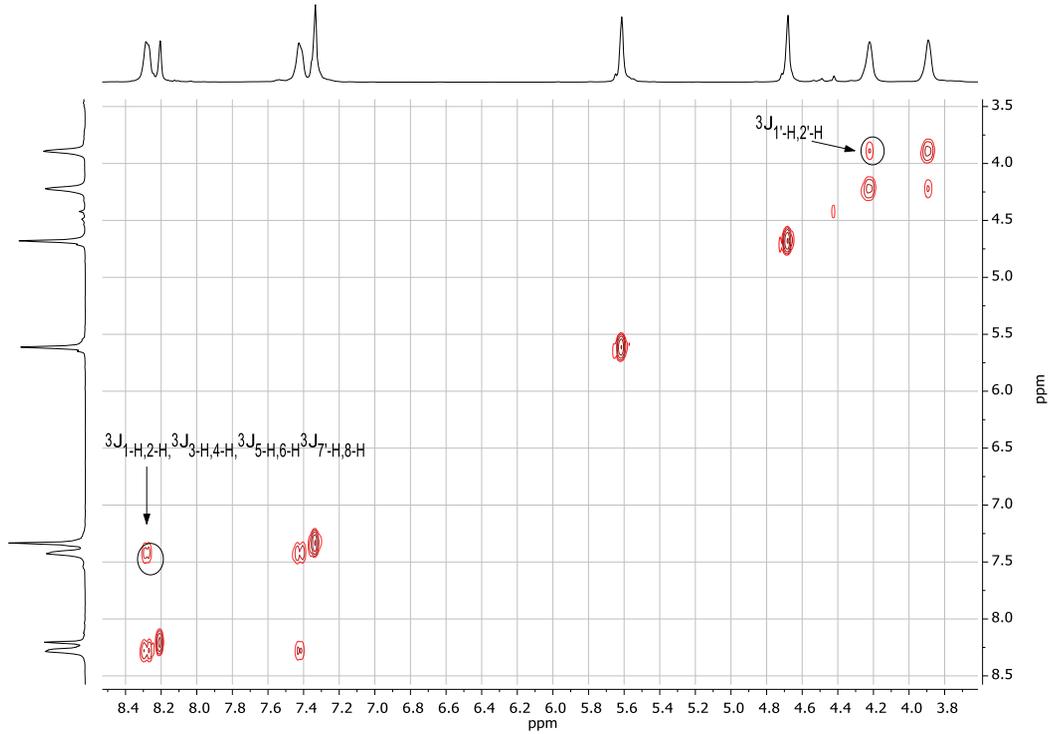
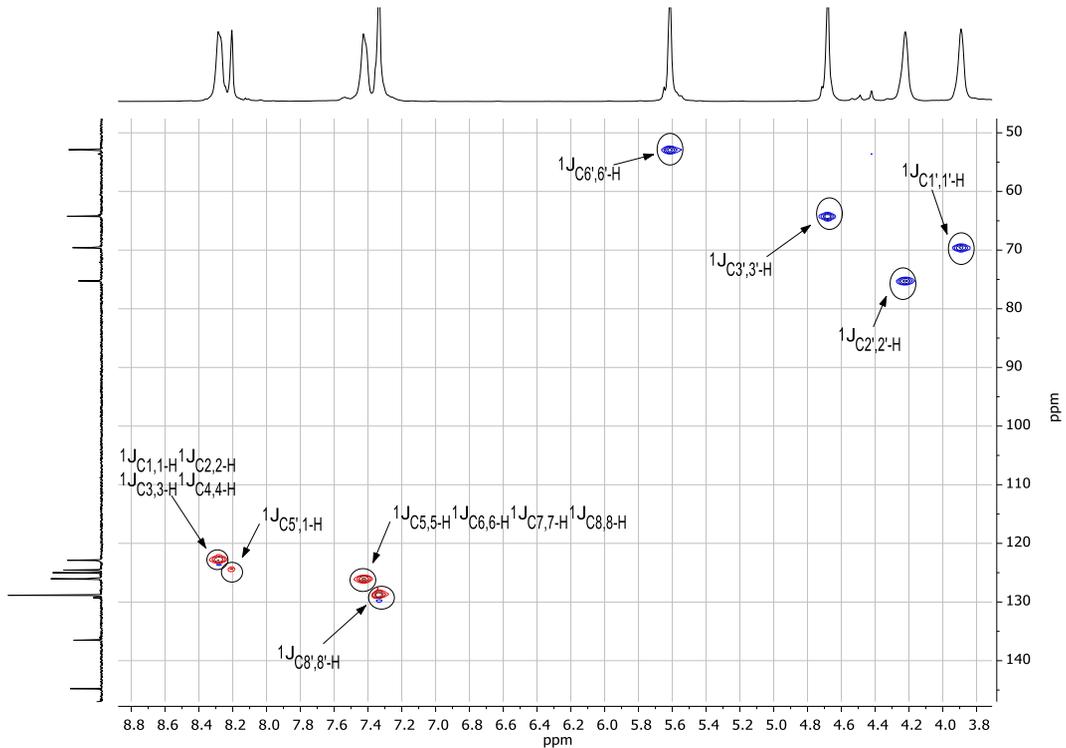
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (210 mg, 0.560 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,4-Bis(azidomethyl)benzol **127** (106 mg, 0.561 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2.7 mg, 11 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.1 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (14.7 mg, 74.2 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, mit CHCl_3 (150 mL) verdünnt und mit H_2O ($10 \times 100 \text{ mL}$) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als gelber Feststoff (267 mg, 85%, GPC in HFIP M_n : $4000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $8300 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $14900 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, \mathcal{D} : 2.01) erhalten.

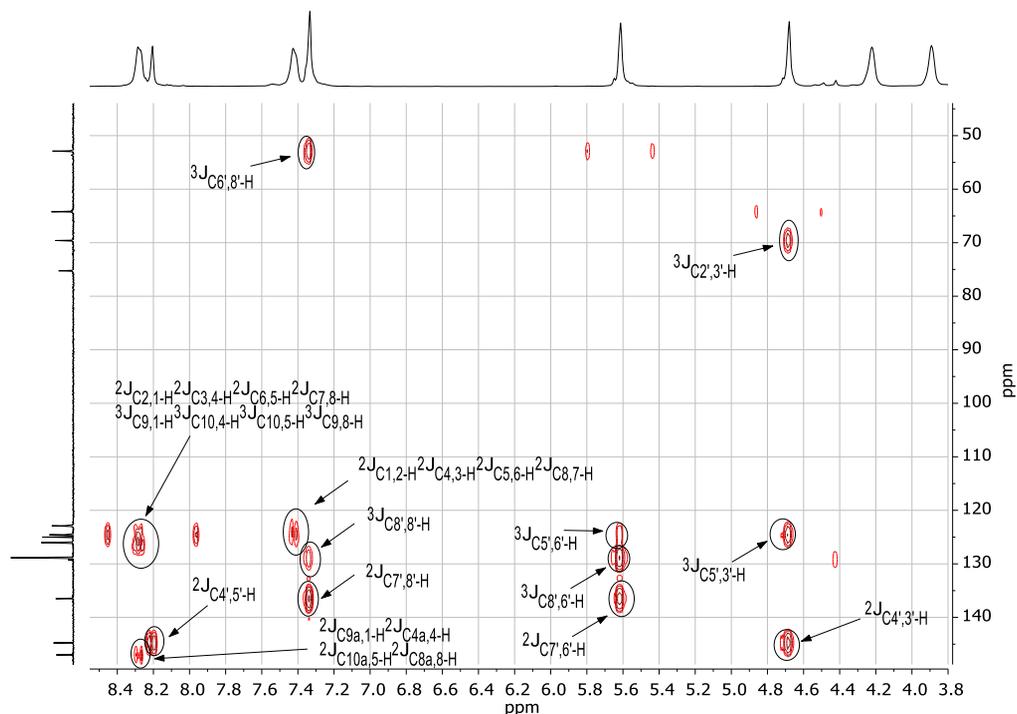
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 8.28$ (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.20 ($5'\text{-H}$), 7.42 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.33 ($8'\text{-H}$), 5.61 ($6'\text{-H}$), 4.67 ($3'\text{-H}$), 4.22 ($1'\text{-H}$), 3.89 ($2'\text{-H}$) ppm.



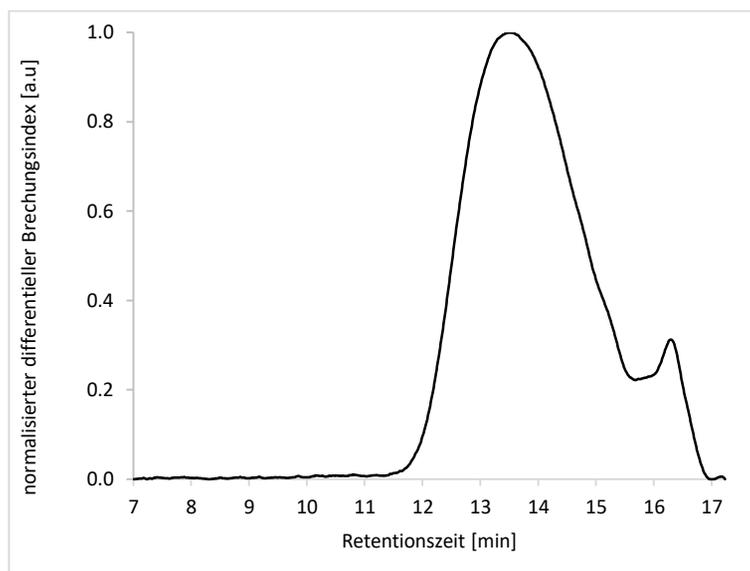
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 146.3$ (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 136.0 (C-7'), 128.4 (C-8'), 125.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.1 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 74.8 (C-1'), 69.1 (C-2'), 63.7 (C-3'), 52.4 (C-6') ppm.



COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.

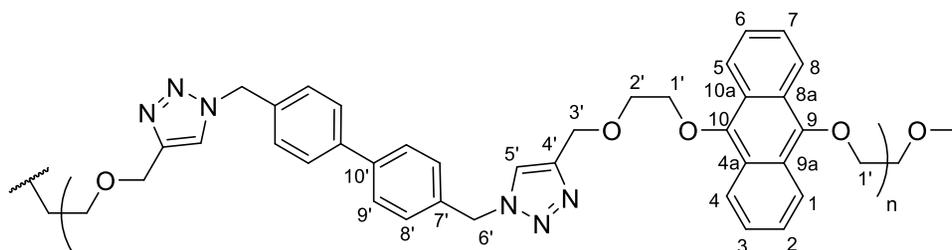


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



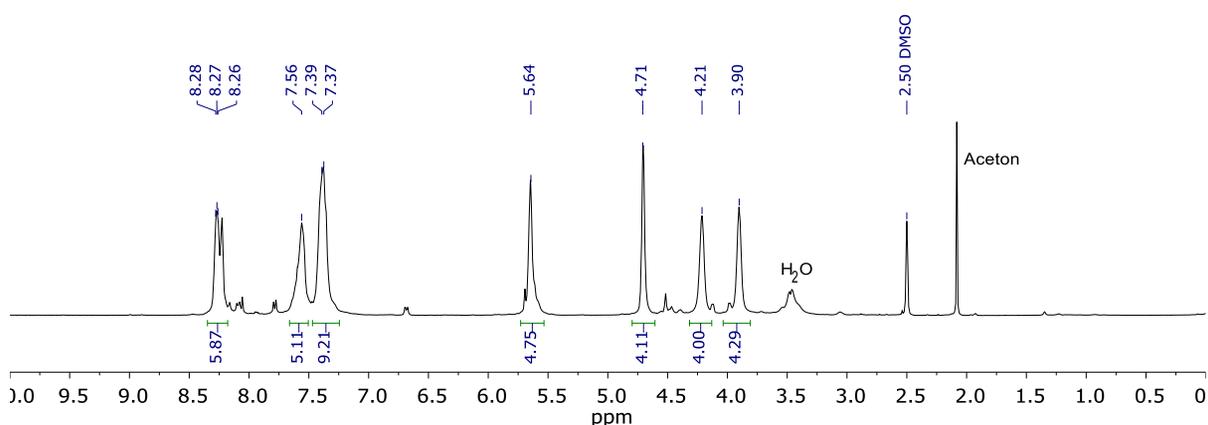
GPC-Kurve in HFIP. M_n : $4000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $8300 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $14900 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, D : 2.01. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

159 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,4-bis(azidomethyl)benzol)]**



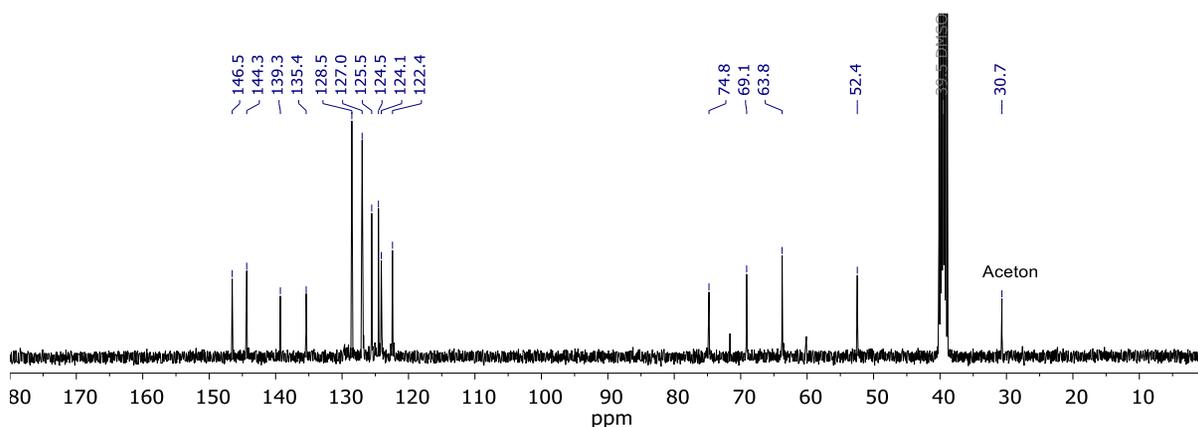
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (219 mg, 0.585 mmol, 1.0 Äquiv.), 4,4'-Bis(azidomethyl)-1,1'-biphenyl **129** (155 mg, 0.585 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3.6 mg, 14 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.1 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (11.6 mg, 58.6 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, mit CHCl_3 (150 mL) verdünnt und mit H_2O (10×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Aceton (3×10 mL, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Aufgrund der signifikanten Mengen an Verunreinigungen wurde keine Ausbeute berechnet. M_n via $^1\text{H-NMR}$: $15100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.27 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.22 (5'-H), 7.56 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 7.38 (8'-H, 9'-H), 5.64 (6'-H), 4.71 (3'-H), 4.21 (1'-H), 3.90 (2'-H) ppm.

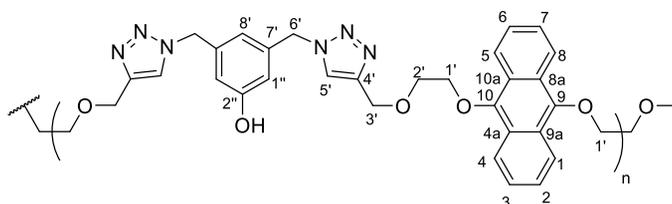


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 139.3 (C-10'), 135.4 (C-7'), 128.5 (C-8'), 127.0 (C-9'), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5

(C-9, C-10), 124.1 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 74.8 (C-1'), 69.1 (C-2'), 63.8 (C-3'), 52.4 (C-6') ppm.

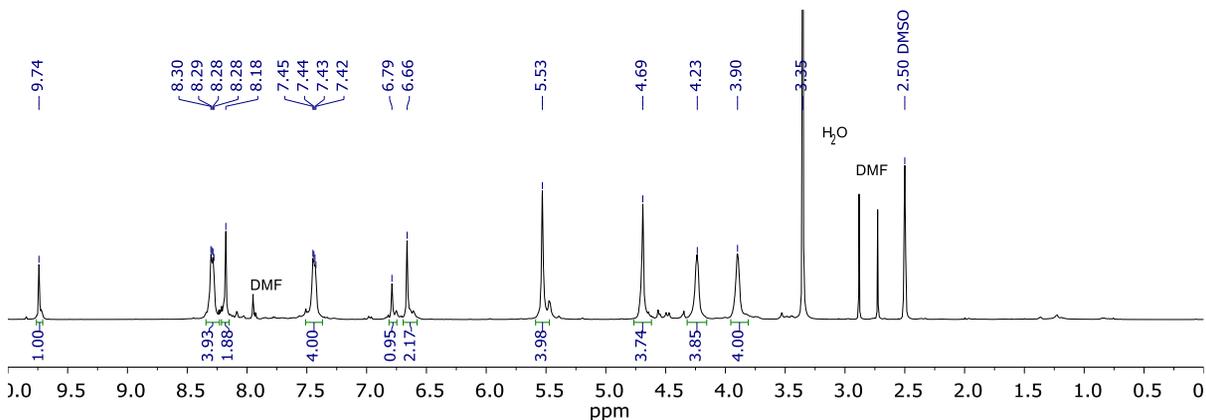


160 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(3,5-bis(azidomethyl)phenol)]**

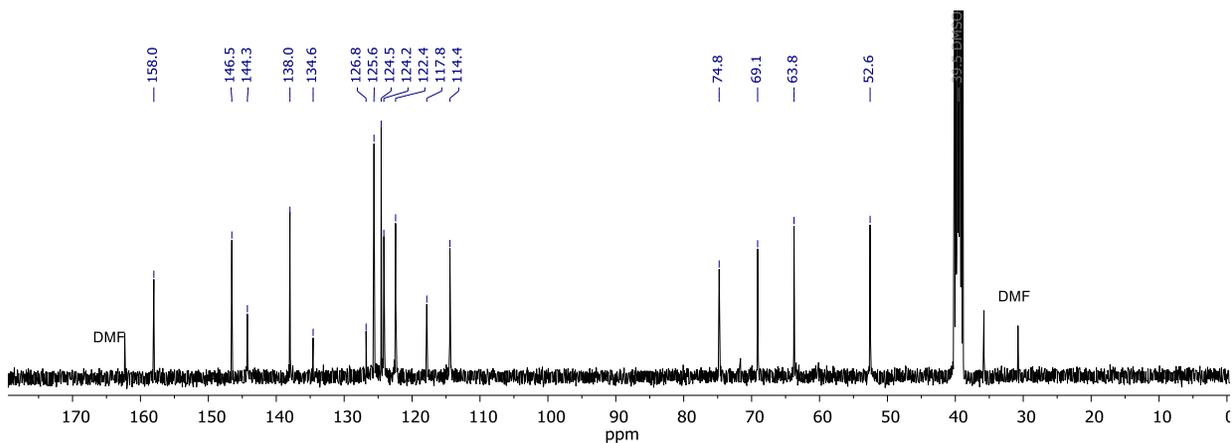


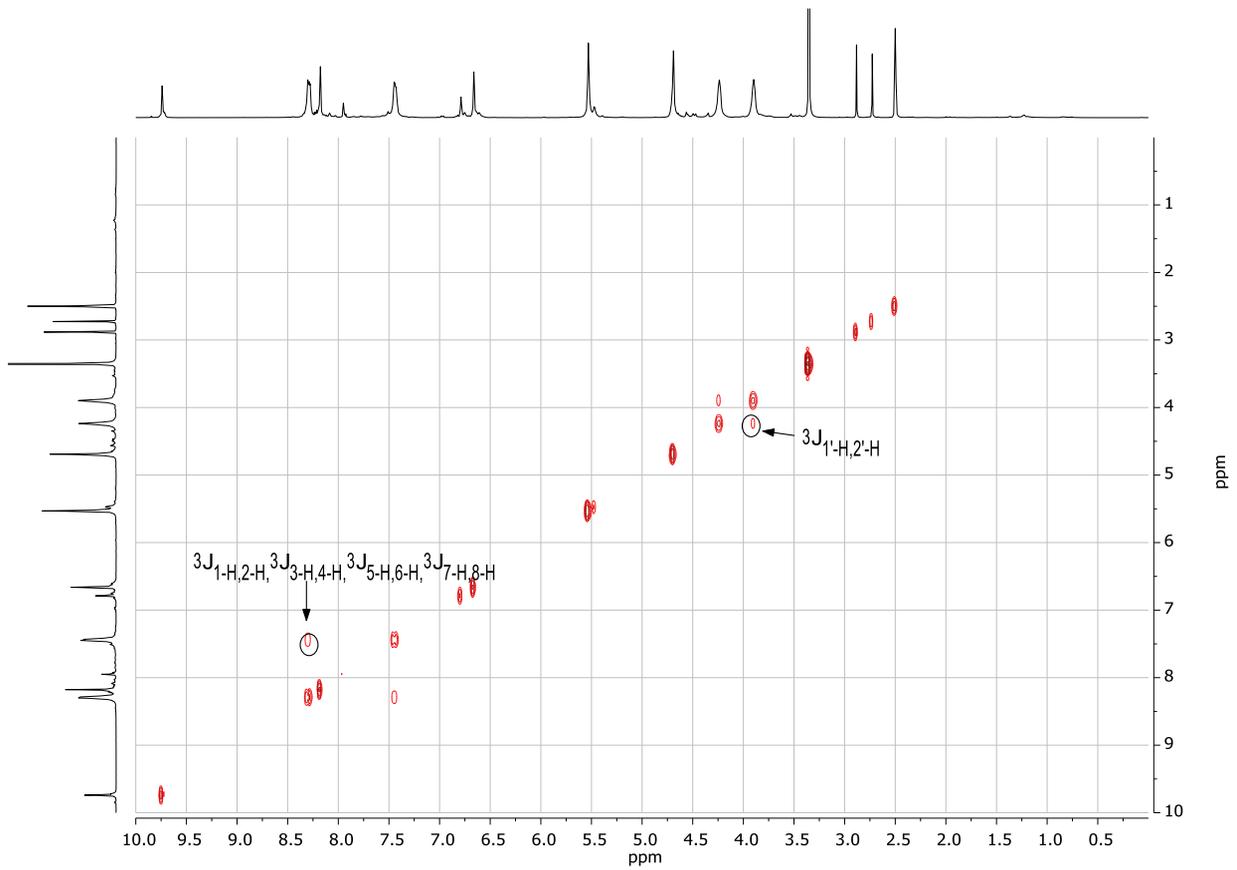
Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (256 mg, 0.683 mmol, 1.0 Äquiv.), 3,5-Bis(azidomethyl)phenol **146** (139 mg, 0.681 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (4.5 mg, 18 μmol , 3 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.5 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (13.9 mg, 70.0 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde durch Zugabe von H_2O (2.00 mL) gefällt und mit H_2O ($3 \times 5 \text{ mL}$, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Die Titelverbindung konnte nur mit signifikanten Mengen DMF, Anthrachinon und unbekanntem Verunreinigungen isoliert werden, daher ist keine Ausbeute angegeben (187 mg). Eine NMR-Probe wurde durch azeotrope Destillation mit DMSO-d_6 hergestellt (M_n via $^1\text{H-NMR}$: $10500 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), diese wurde ebenfalls für eine GPC-Analyse verwendet (GPC in HFIP: M_n : $8400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $16900 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $29000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, \mathcal{D} : 1.99).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 9.74 (2''-OH), 8.28 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.18 (5'-H), 7.44 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 6.79 (8'-H), 6.66 (1''-H, 3''-H), 5.53 (6'-H), 4.69 (3'-H), 4.23 (1'-H), 3.90 (2'-H) ppm.

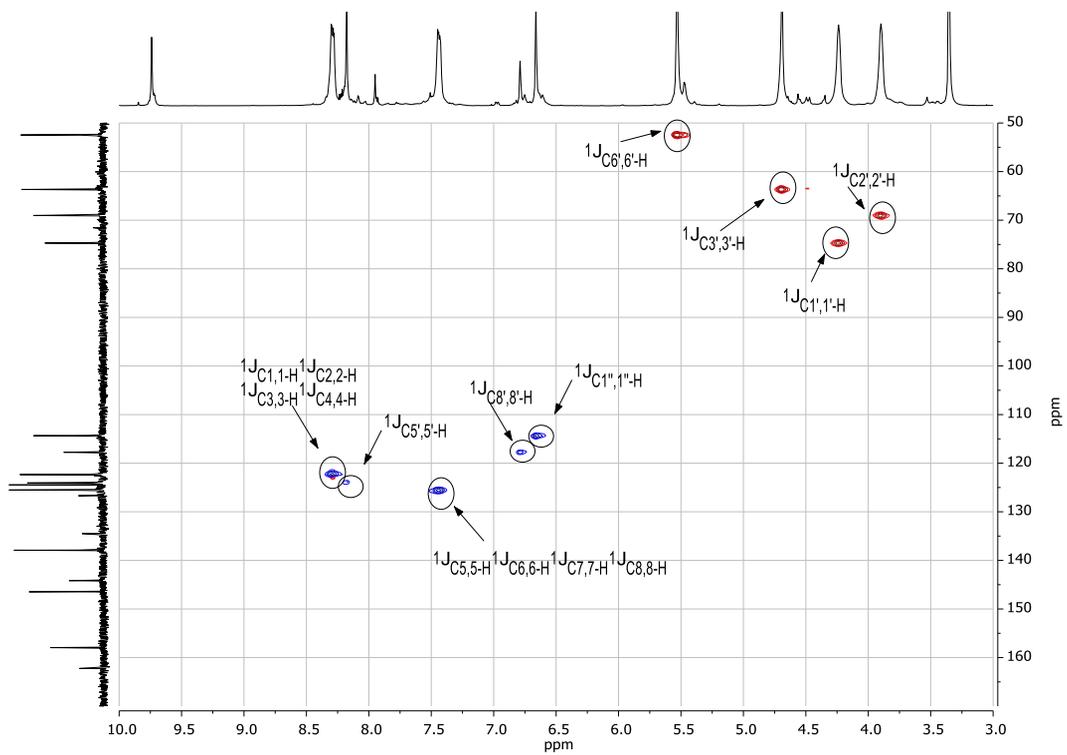


$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 158.0 (C-2''), 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 138.0 (C-7'), 125.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.8 (C-9, C-10), 124.2 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 117.8 (C-8'), 114.4 (C-1''), 74.8 (C-1'), 69.1 (C-2'), 63.8 (C-3'), 52.6 (C-6') ppm.

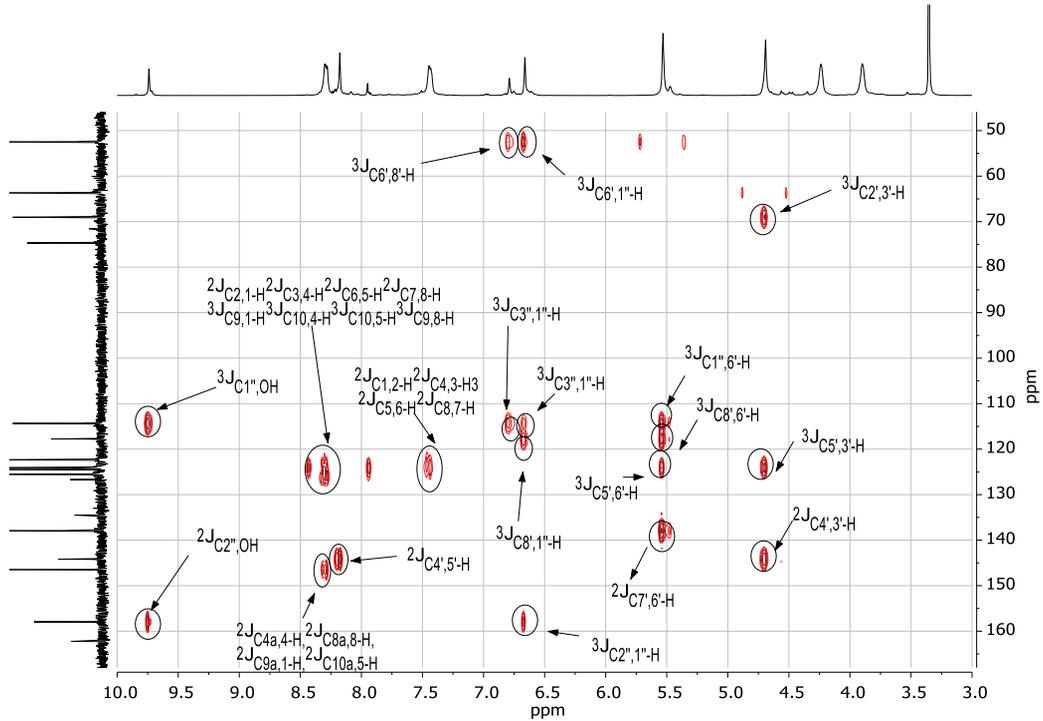




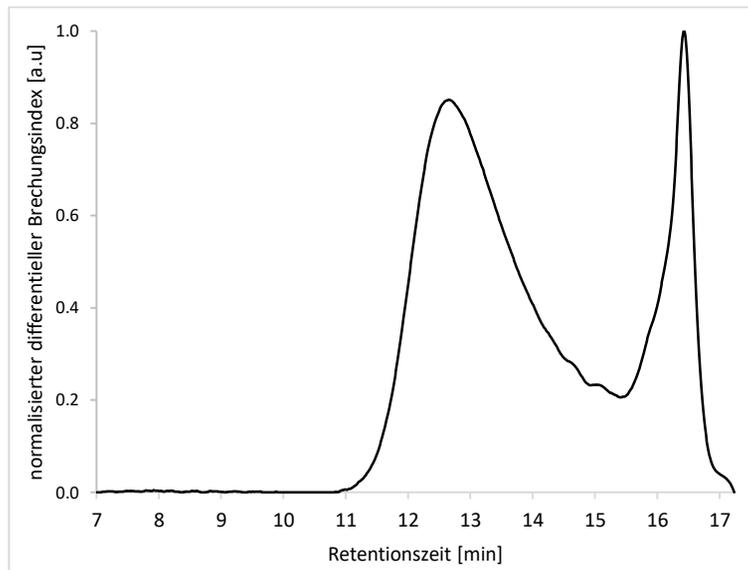
COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.

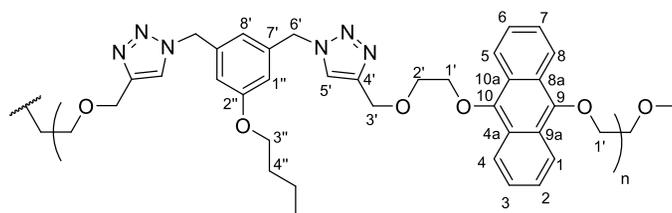


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



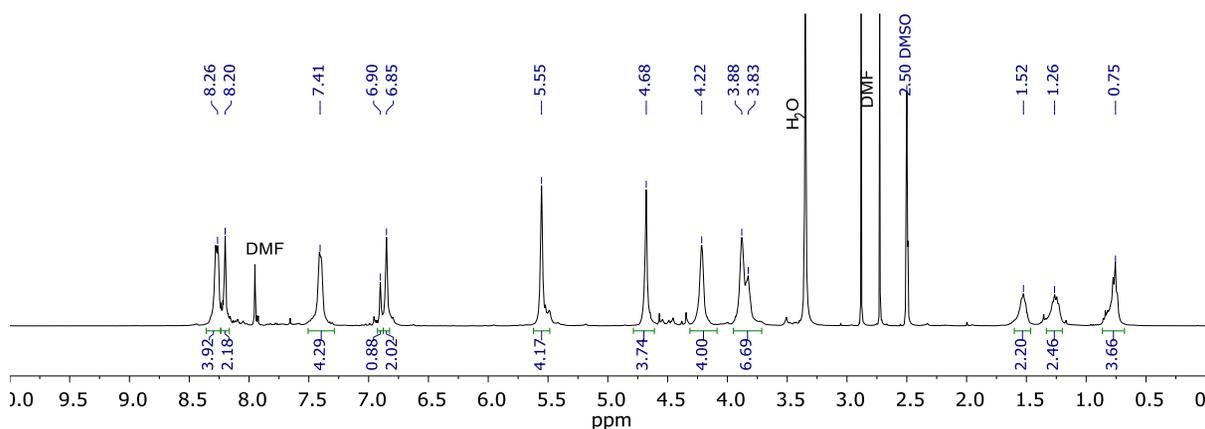
GPC-Kurve in HFIP: M_n : $8400 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $16900 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $29000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, D : 1.99. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

161 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,3-bis(azidomethyl)-5-butoxybenzol)]**

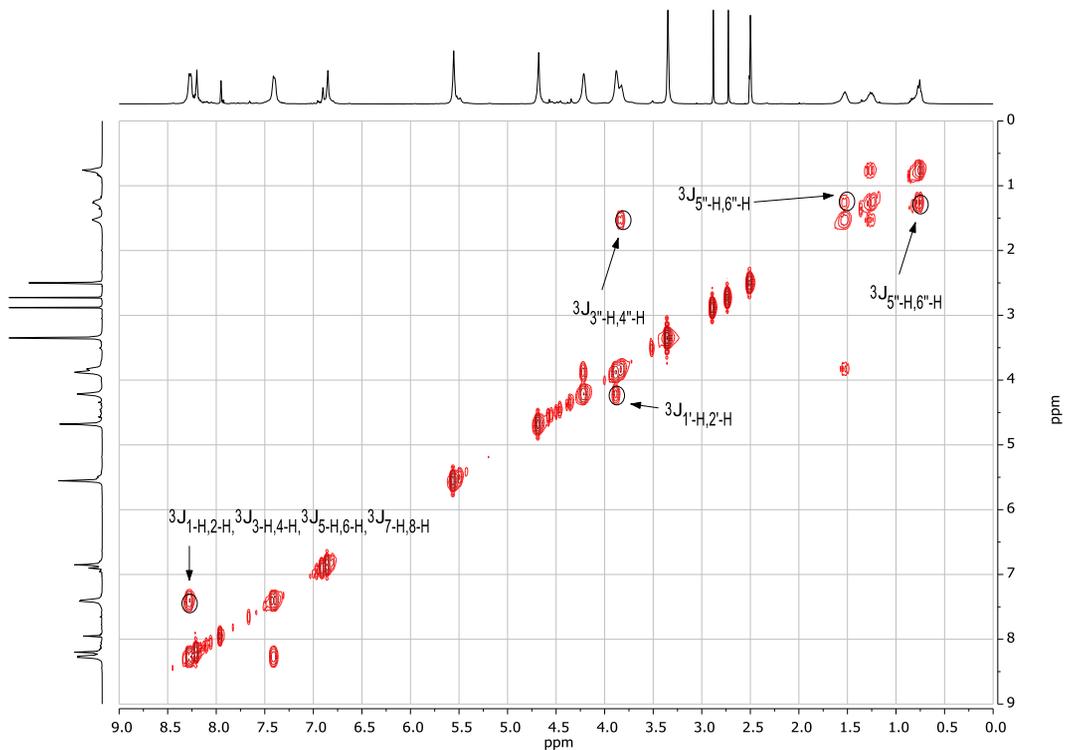
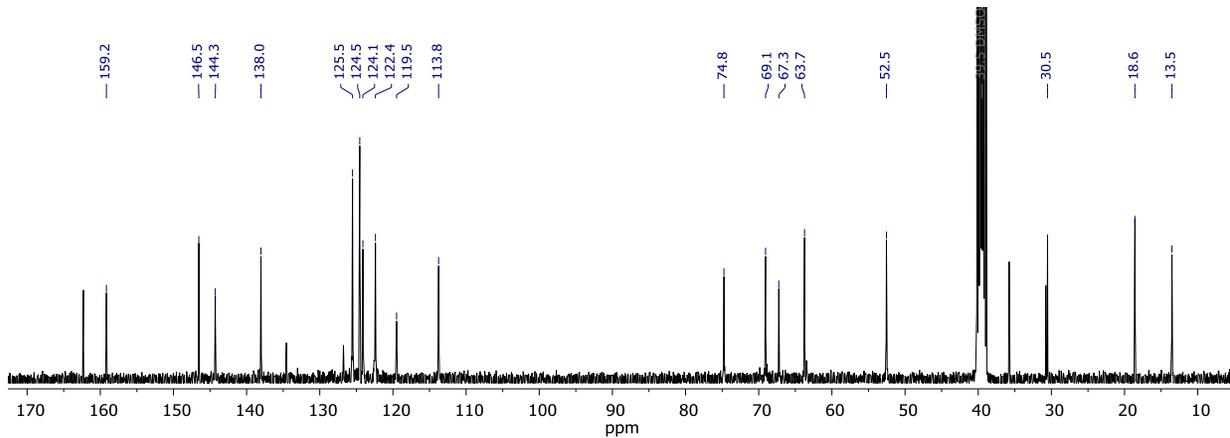


Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (252 mg, 0.674 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,3-Bis(azidomethyl)-5-butoxybenzol **147** (175 mg, 0.672 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (3.4 mg, 14 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.5 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (14.8 mg, 74.7 μmol , 11 mol%). Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde durch Zugabe von H_2O (2.00 mL) gefällt und mit H_2O ($3 \times 5 \text{ mL}$, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Die Titelverbindung konnte nur mit signifikanten Mengen DMF, Anthrachinon und unbekanntem Verunreinigungen isoliert werden, daher ist keine Ausbeute angegeben (223 mg). Eine NMR-Probe wurde durch azeotrope Destillation mit DMSO-d_6 hergestellt (M_n via $^1\text{H-NMR}$: 12200 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), diese wurde ebenfalls für eine GPC-Analyse verwendet (GPC in HFIP: M_n : 14300 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : 2910 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 51300 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, \bar{D} : 2.04).

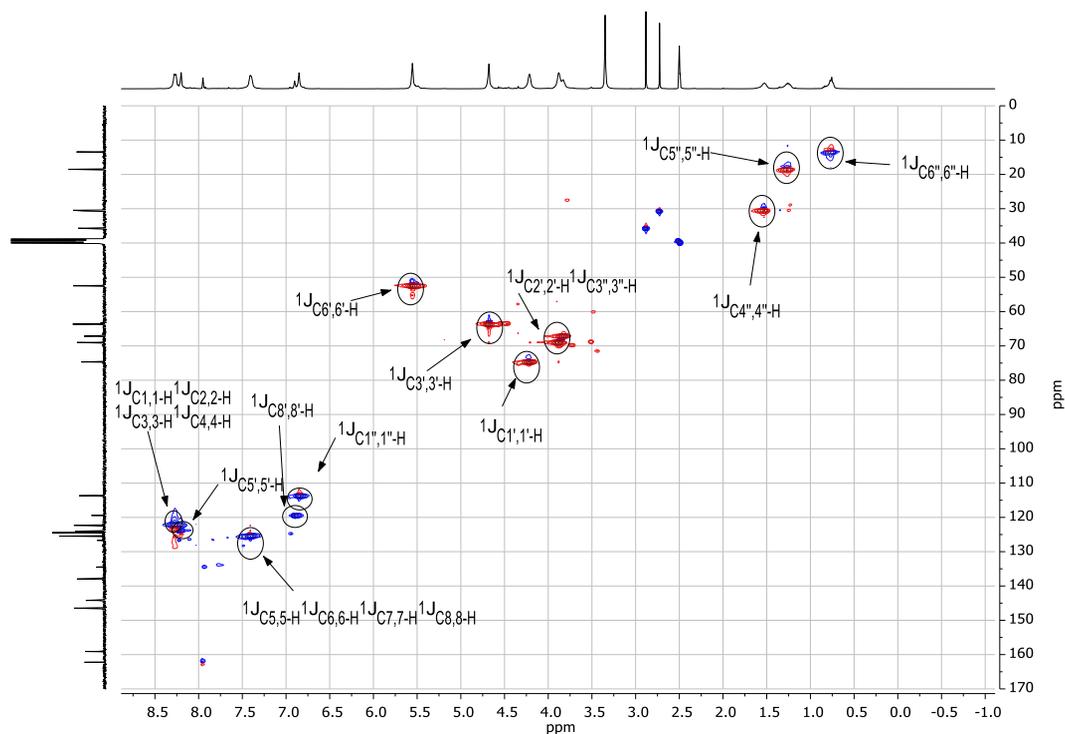
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.26 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.20 (5'-H), 7.41 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 6.90 (8'-H), 6.85 (1''-H, 3''-H), 5.55 (6'-H), 4.68 (3'-H), 4.22 (1'-H), 3.88 (2'-H) 3.83 (3''-H), 1.52 (4''-H), 1.26 (5''-H), 0.75 (6''-H) ppm.



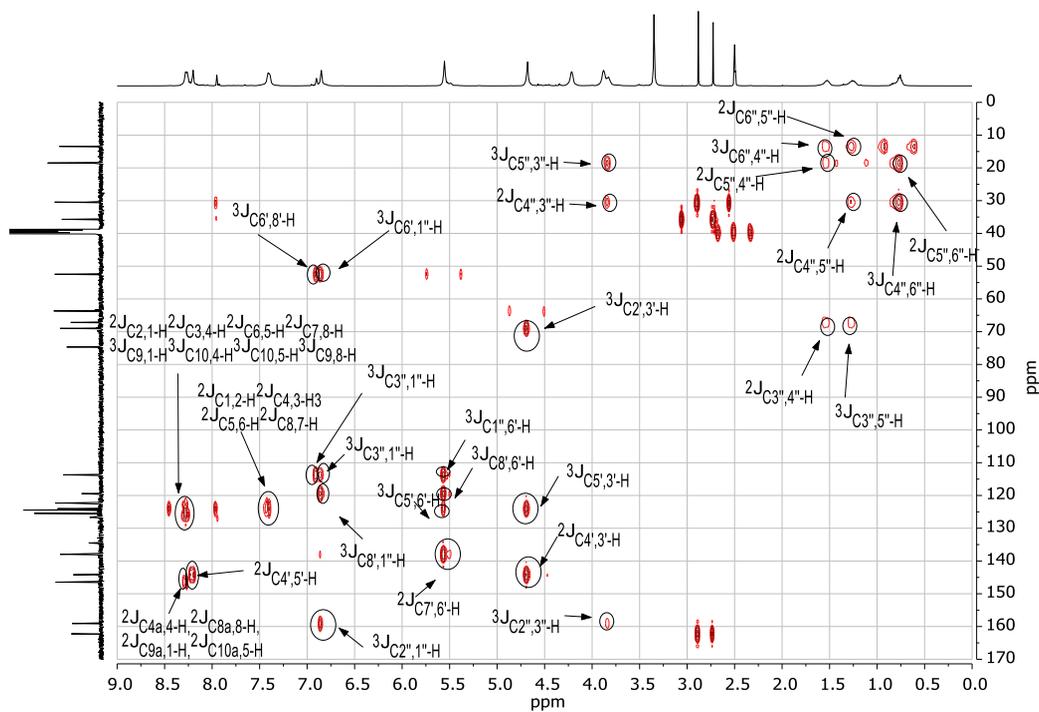
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 159.2$ (C-2''), 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 138.0 (C-7'), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.1 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.5 (C-8'), 113.8 (C-1''), 74.8 (C-1'), 69.1 (C-2'), 67.3 (C-3''), 63.7 (C-3'), 52.5 (C-6'), 30.5 (C-4''), 18.6 (C-5''), 13.5 (C-6'').



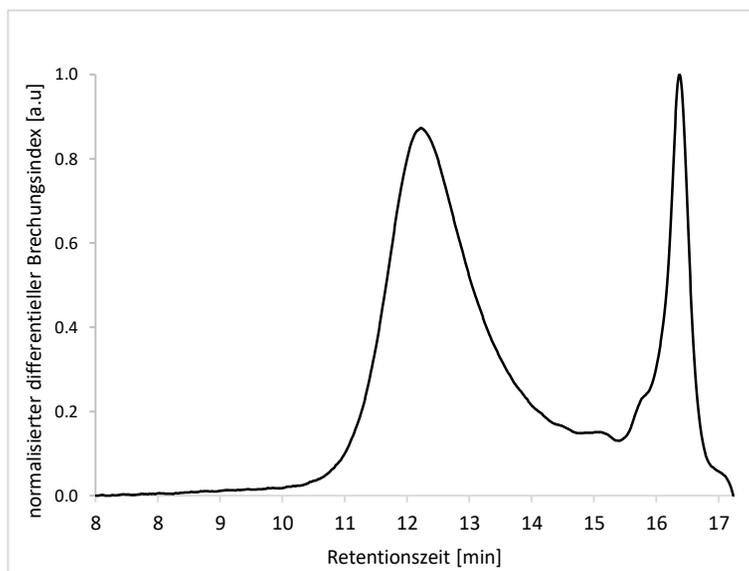
COSY-Spektrum in DMSO-d_6 @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.

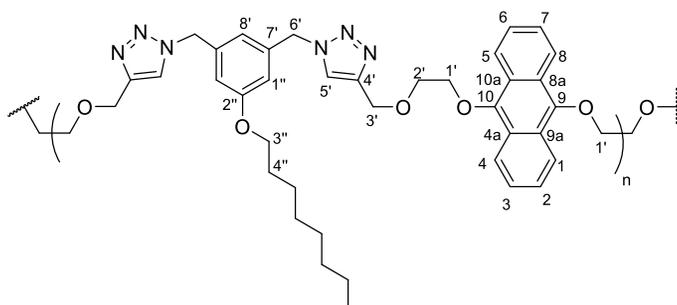


HMBC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.



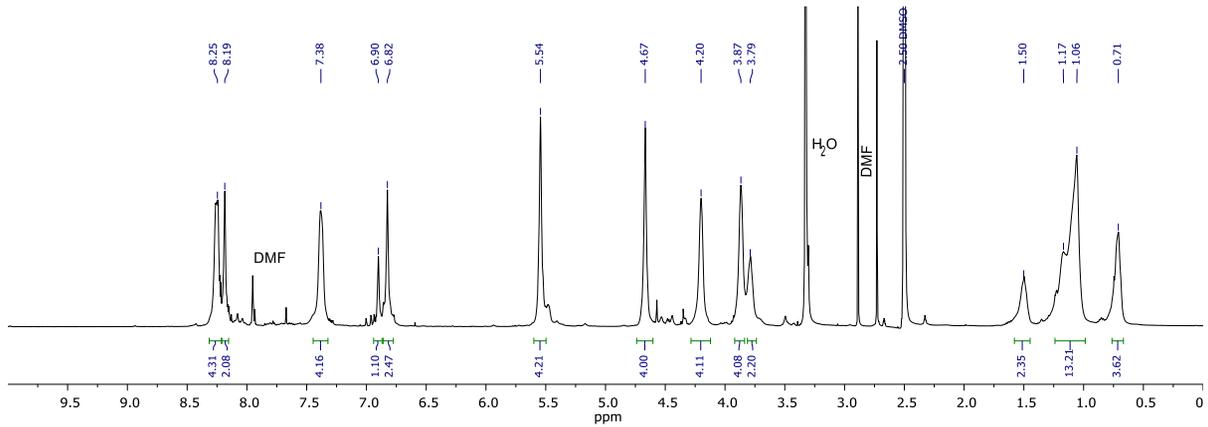
GPC-Kurve in HFIP: M_n : $14300 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $29100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $51300 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$,
D: 2.04. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

162 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,3-bis(azidomethyl)-5-(octyloxy)benzol)]**

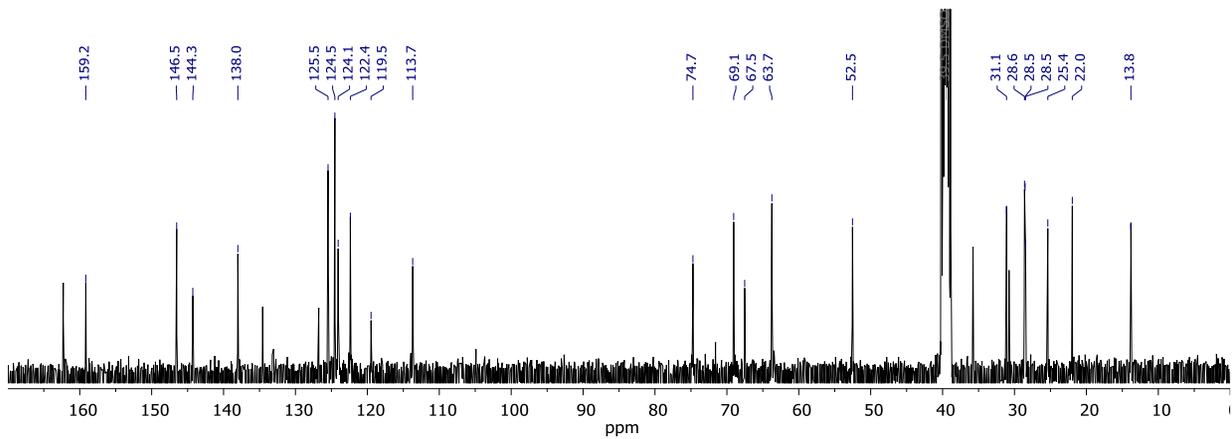


Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (252 mg, 0.672 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,3-Bis(azidomethyl)-5-(octyloxy)benzol **148** (212 mg, 0.670 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (4.5 mg, 18 μmol , 3 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.5 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (13.6 mg, 68.6 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde durch Zugabe von H_2O (2.00 mL) gefällt und mit H_2O ($3 \times 5 \text{ mL}$, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Die Titelverbindung konnte nur mit signifikanten Mengen DMF, Anthrachinon und unbekanntem Verunreinigungen isoliert werden, daher ist keine Ausbeute angegeben (212 mg). Eine NMR-Probe wurde durch azeotrope Destillation mit DMSO-d_6 hergestellt (M_n via $^1\text{H-NMR}$: 13600 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), diese wurde ebenfalls für eine GPC-Analyse verwendet (GPC in HFIP: M_n : 11800 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : 26100 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 46100 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, D : 2.21).

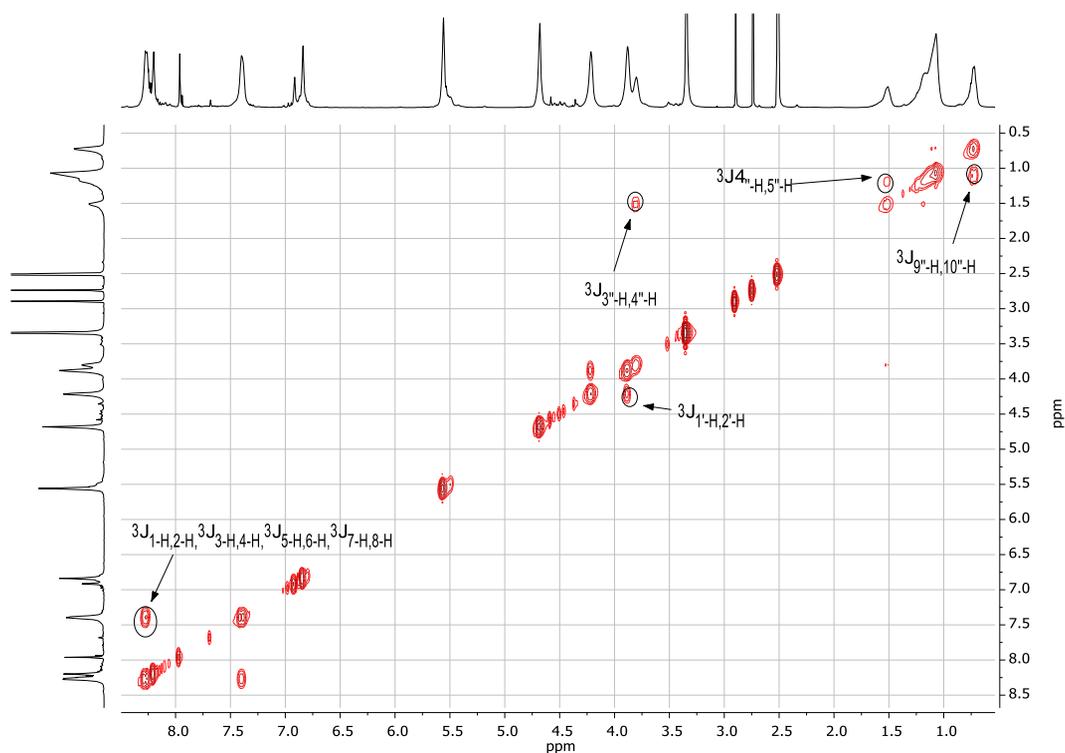
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.25 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.19 (5'-H), 7.38 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 6.90 (8'-H), 6.82 (1''-H, 3''-H), 5.54 (6'-H), 4.67 (3'-H), 4.20 (1'-H), 3.87 (2'-H) 3.79 (3''-H), 1.50 (4''-H), 1.26 - 1.00 (5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H), 0.75 (10''-H) ppm.



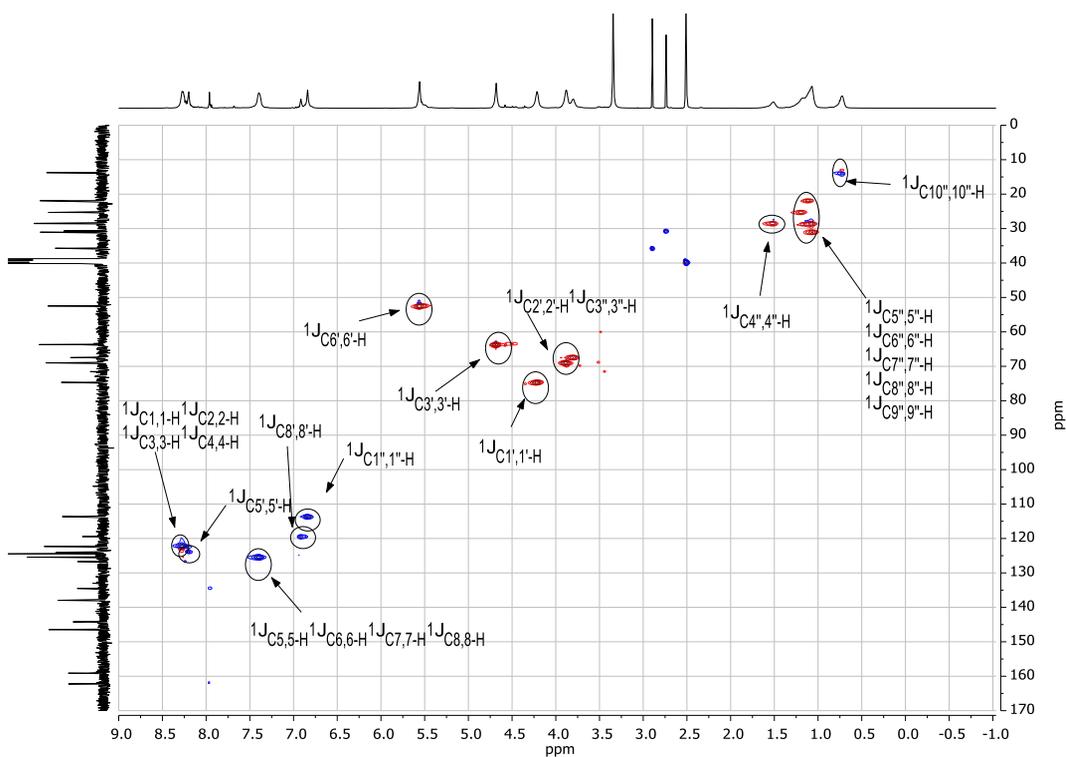
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 159.2 (C-2''), 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 138.0 (C-7'), 125.5 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.1 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.5 (C-8'), 113.7 (C-1''), 74.7 (C-1'), 69.1 (C-2'), 67.5 (C-3''), 63.7 (C-3'), 52.5 (C-6'), 31.1 (C-4''), 28.6 (C-5'')*, 28.5 (C-6'')*, 28.5 (C-7'')*, 25.4 (C-8'')*, 22.0 (C-9'')*, 13.8 (C-10'') ppm.



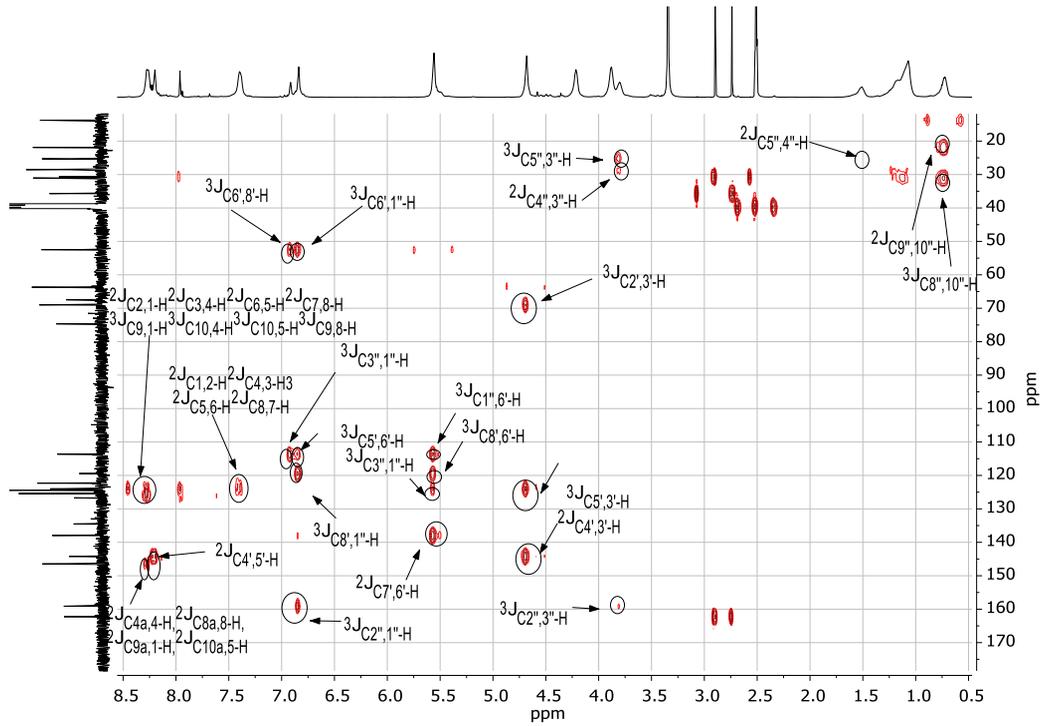
* Zuordnung vertauschbar.



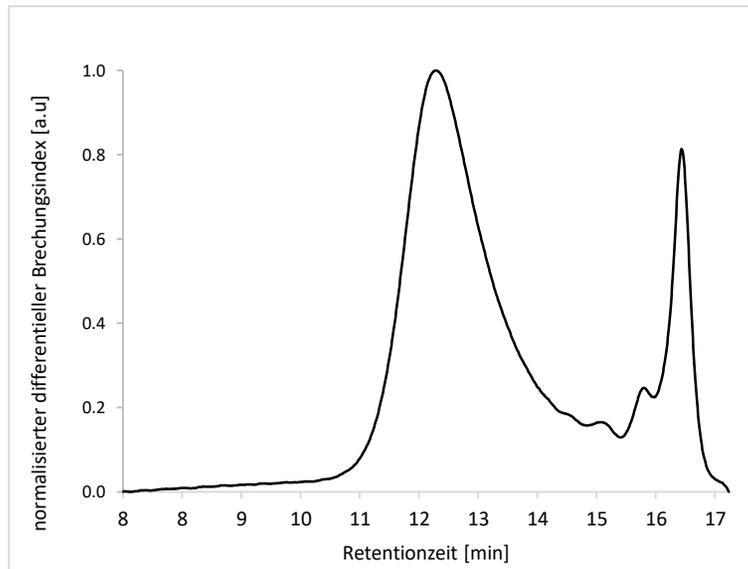
COSY-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 MHz.



edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.

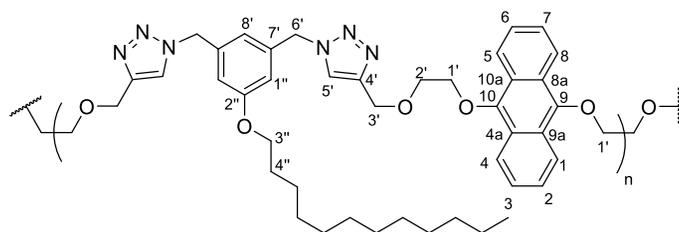


HMBC-Spektrum in DMSO- d_6 @ 400 / 101 MHz.



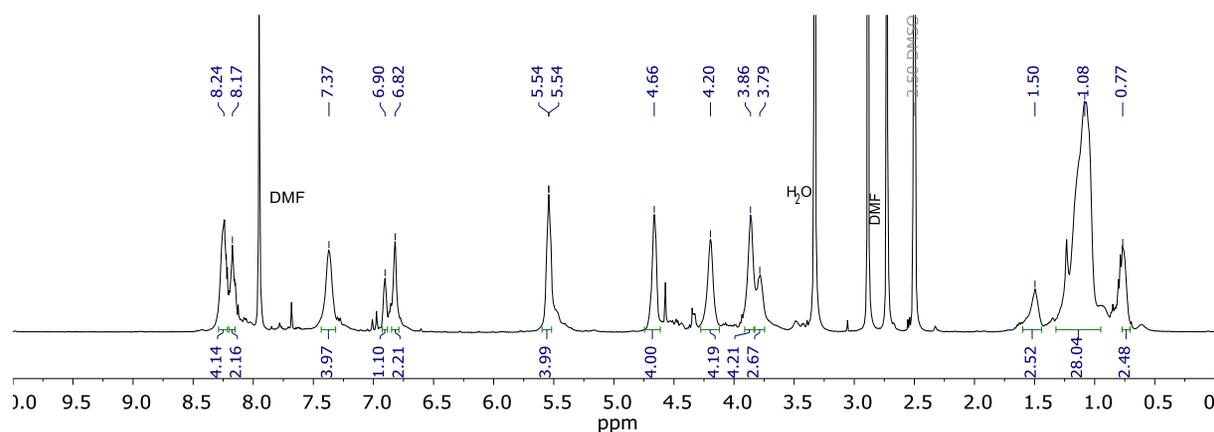
GPC-Kurve in HFIP: M_n : $11800 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $26100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $46100 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, D : 2.21. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

163 - **Poly-[(9,10-bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen)-*alt*-(1,3-bis(azidomethyl)-5-(dodecyloxy)benzol)]**

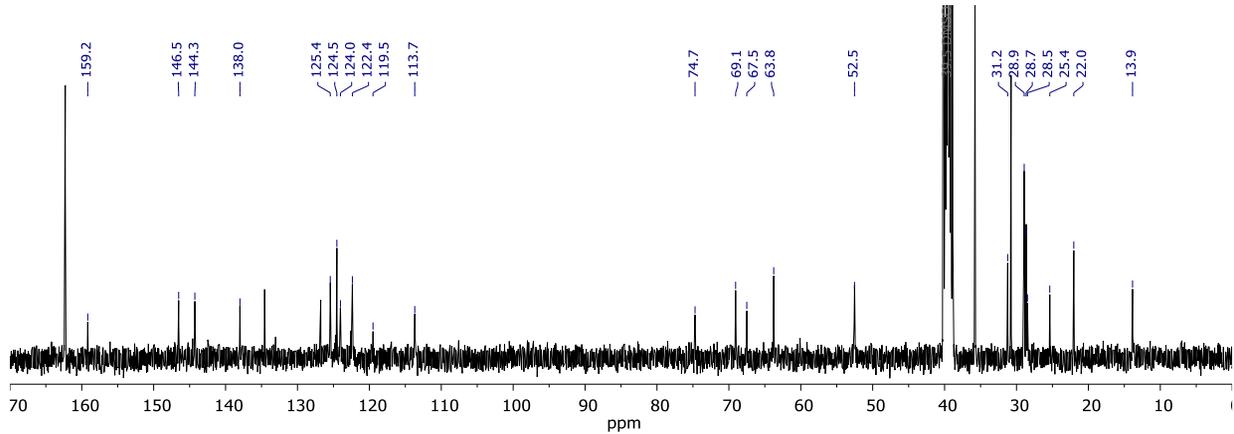


Zu 9,10-Bis(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)anthracen **113** (253 mg, 0.676 mmol, 1.0 Äquiv.), 1,3-Bis(azidomethyl)-5-(dodecyloxy)benzol **149** (252 mg, 0.677 mmol, 1.0 Äquiv.) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (4.1 mg, 16 μmol , 2 mol%) in einem 4 mL Vial wurde DMF (1.5 mL) gegeben. Das Vial wurde mit einem PTFE-Septum verschlossen und die Lösung 30 min mit Argon durchspült, gefolgt von schneller Zugabe von Natriumascorbat (13.5 mg, 68.1 μmol , 10 mol%). Die Mischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde durch Zugabe von H_2O (2.00 mL) gefällt und mit H_2O ($3 \times 5 \text{ mL}$, 20 min) im Ultraschallbad behandelt. Die Titelverbindung konnte nur mit signifikanten Mengen DMF, Anthrachinon und unbekanntem Verunreinigungen isoliert werden, daher ist keine Ausbeute angegeben (147 mg). Eine NMR-Probe wurde durch azeotrope Destillation mit DMSO-d_6 hergestellt, diese wurde ebenfalls für eine GPC-Analyse verwendet (GPC in HFIP: M_n : 12700 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : 24800 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : 42100 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$, \bar{D} : 1.95).

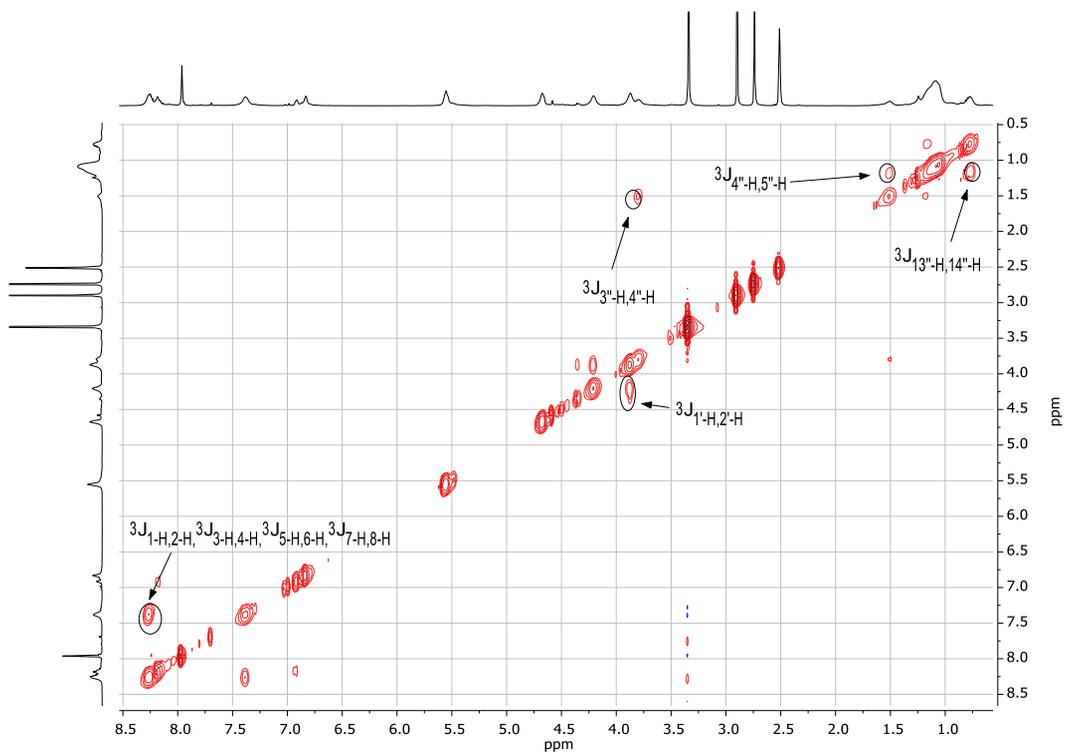
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.24 (1-H, 4-H, 5-H, 8-H), 8.17 (5'-H), 7.37 (2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 6.90 (8'-H), 6.82 (1''-H, 3''-H), 5.54 (6'-H), 4.66 (3'-H), 4.20 (1'-H), 3.86 (2'-H) 3.79 (3''-H), 1.50 (4''-H), 1.33 - 0.93 (5''-H, 6''-H, 7''-H, 8''-H, 9''-H, 10''-H, 11''-H, 12''-H, 13''-H), 0.75 (14''-H) ppm.



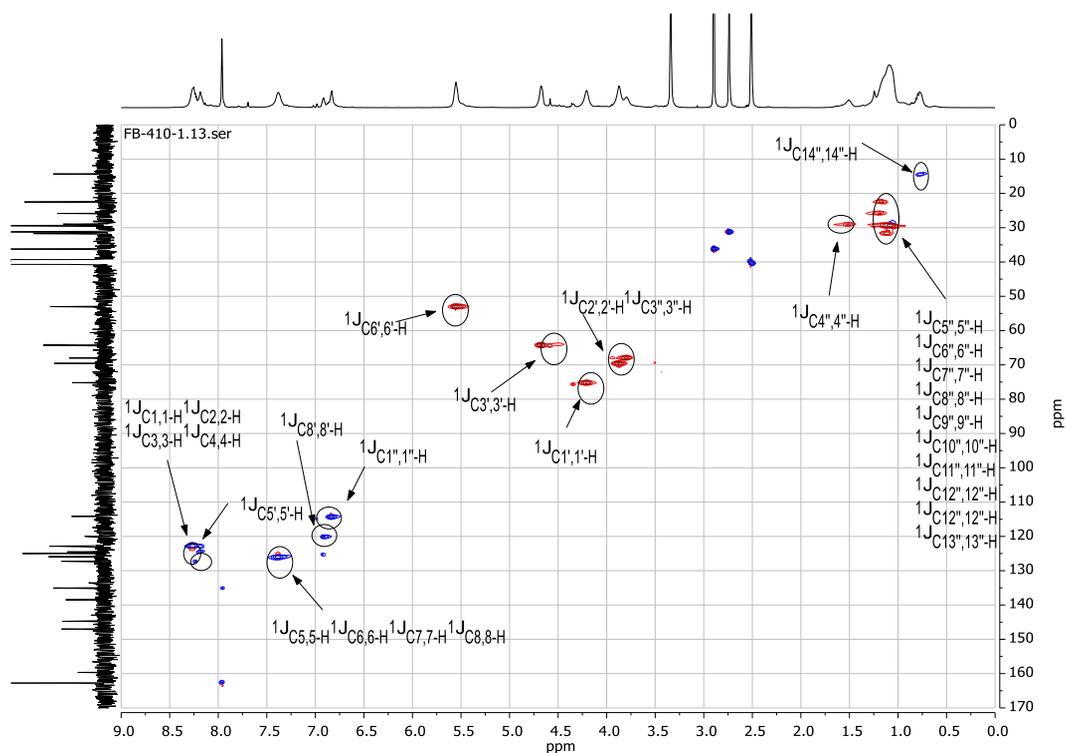
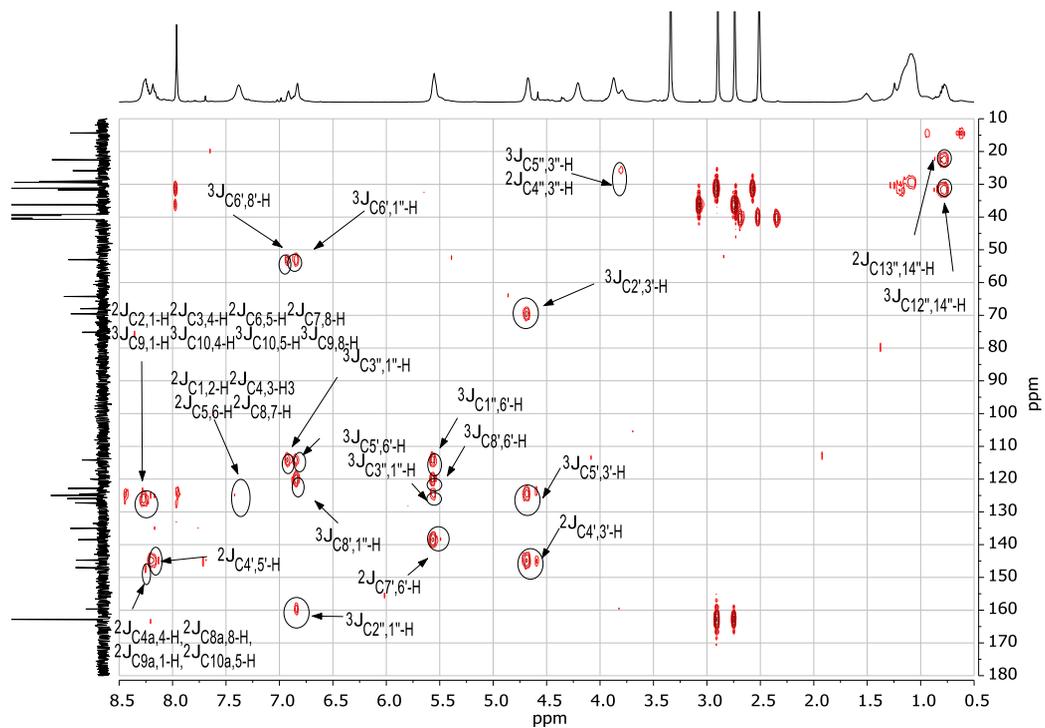
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 159.2$ (C-2''), 146.5 (C-4a, C-8a, C-9a, C-10a), 144.3 (C-4'), 138.0 (C-7'), 125.4 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.5 (C-9, C-10), 124.0 (C-5'), 122.4 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.5 (C-8'), 113.7 (C-1''), 74.7 (C-1'), 69.1 (C-2'), 67.5 (C-3''), 63.8 (C-3'), 52.5 (C-6''), 31.2 (C-4''), 28.9 (C-5''), 28.7 und 28.5 und 25.4 und 22.0 (C-6'', C-7'', C-8'', C-9'', C-10'', C-11'', C-12'', C-13'')*, 13.9 (C-14'').

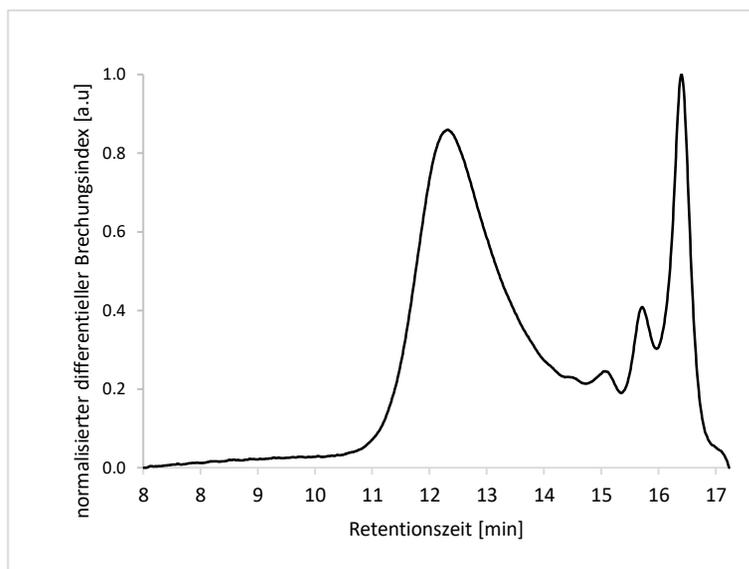


* Nicht aufgelöst, keine spezifische Zuordnung möglich



COSY-Spektrum in DMSO-d_6 @ 400 MHz.

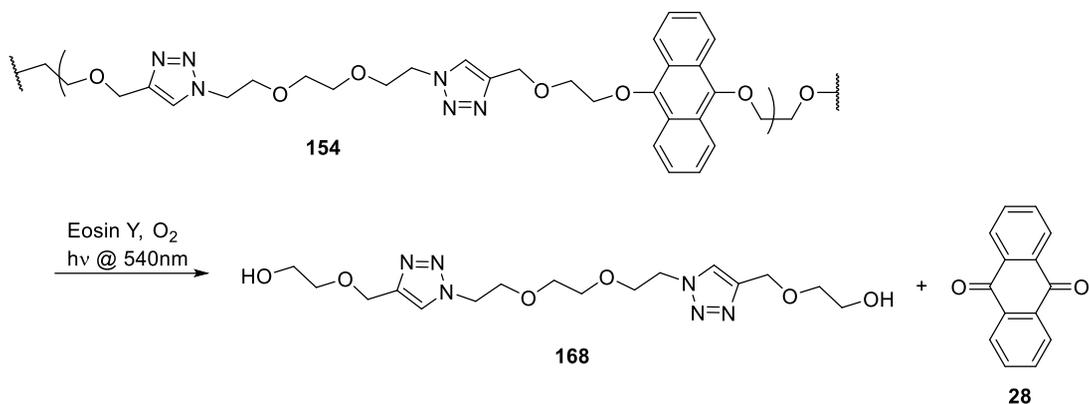
edHSQC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.HMBC-Spektrum in DMSO-d₆ @ 400 / 101 MHz.



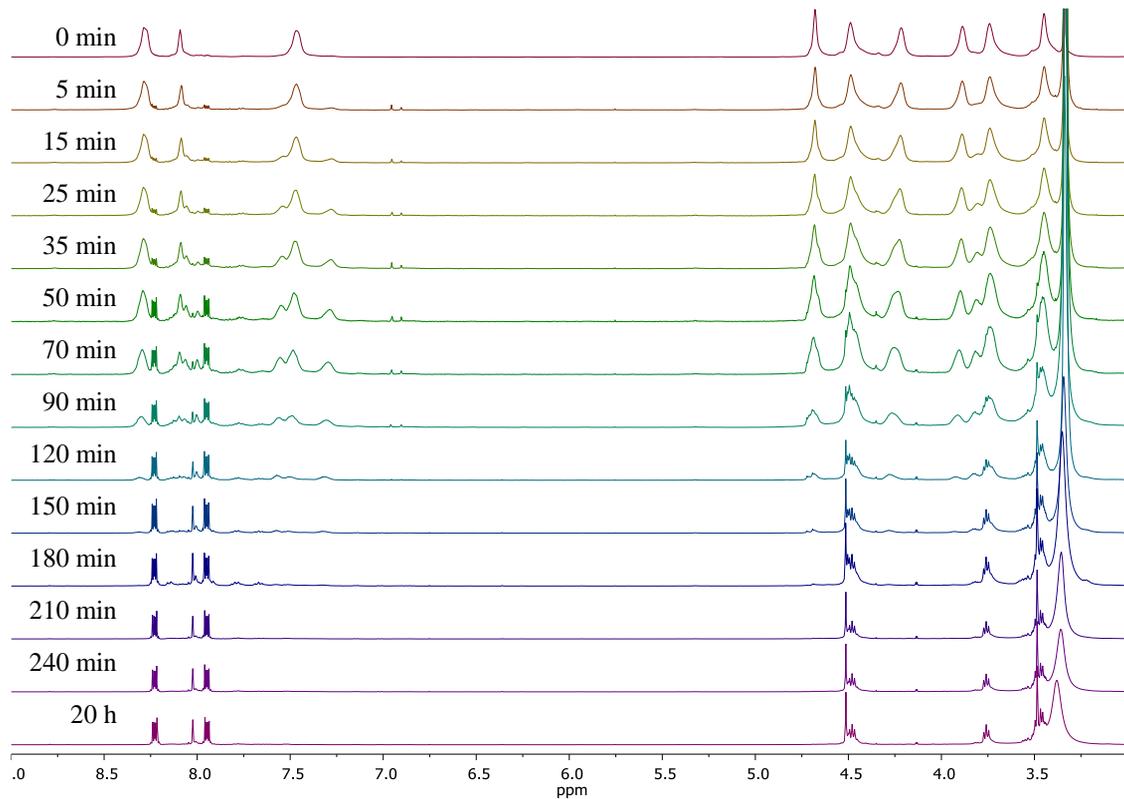
GPC-Kurve in HFIP: M_n : $12700 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_w : $24800 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$, M_z : $42000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$,
 D : 1.95. Das Signal bei 16.4 min stammt von Anthrachinon.

8.2.3 Polymerabbau

Abbau von Polymer **154**:



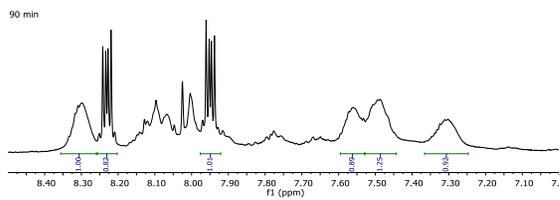
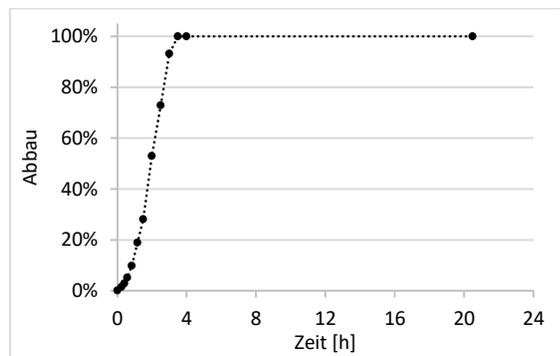
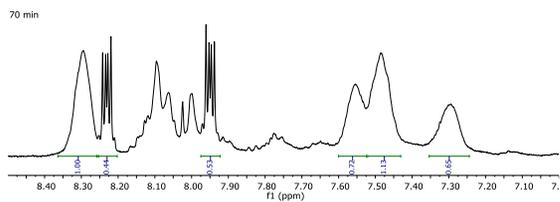
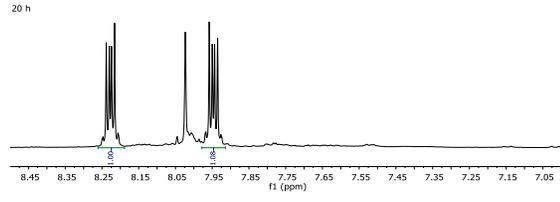
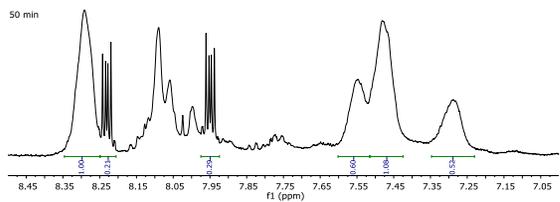
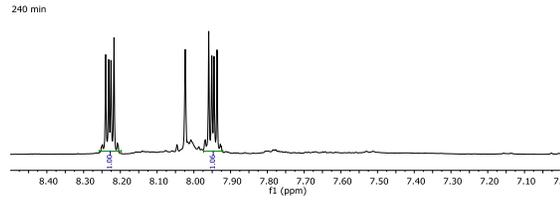
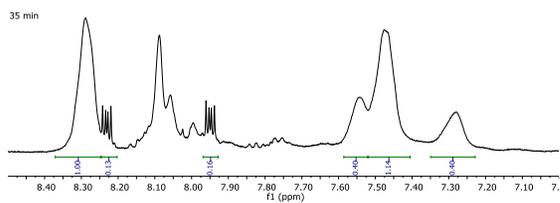
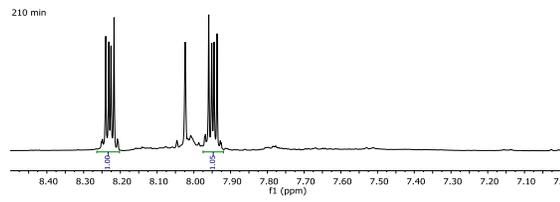
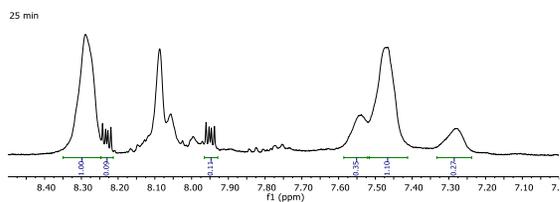
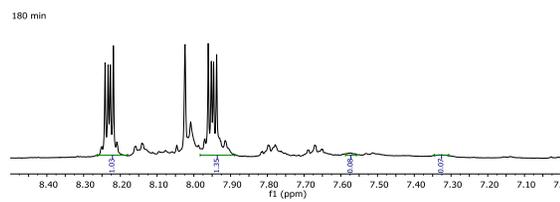
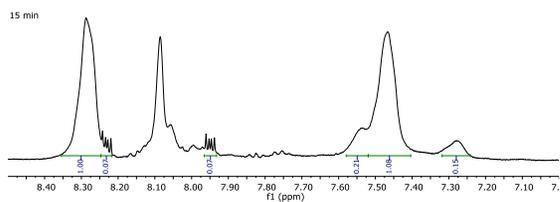
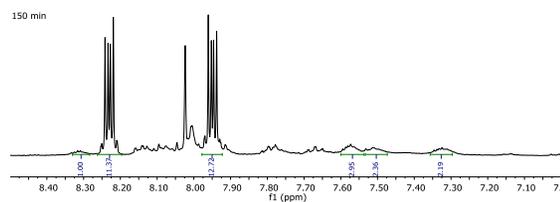
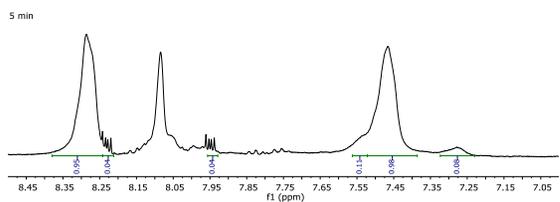
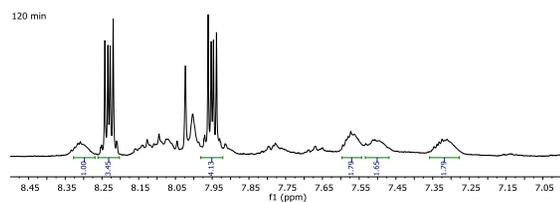
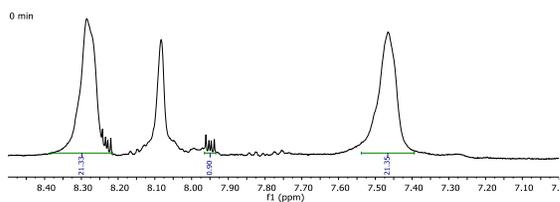
Polymer **154** (53.9 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (3.0 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (162 μ l, 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und 1H -NMR-spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet direkt nach der Zugabe von Eosin Y (**166**) und ist nach 3.5 h abgeschlossen.

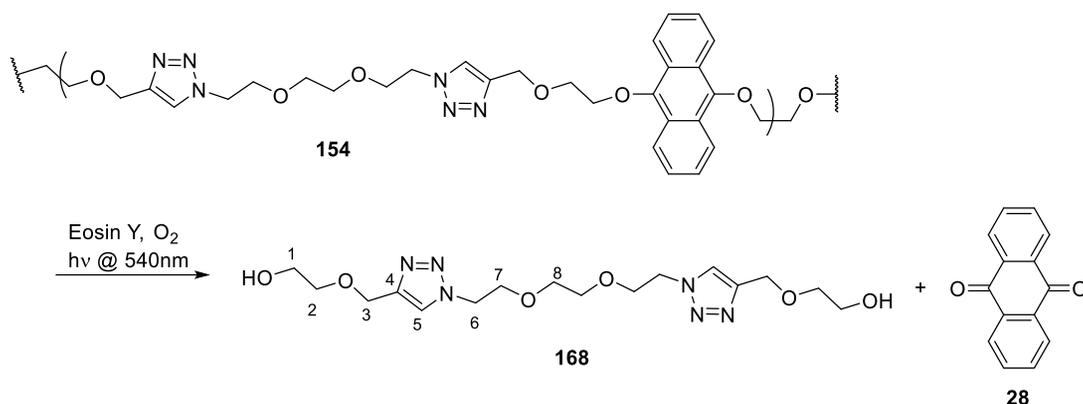


t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	$\int_{8.30}$	$\int_{7.48}$	\emptyset	$\int_{7.95}$	$\int_{8.23}$	\emptyset	$\int_{7.28}$	$\int_{7.54}$	\emptyset		
0	20.43	21.35	20.89	0.9	n/b	0.9	n/b	n/b	n/b	4%	0%
5	0.98	0.95	0.965	0.04	0.04	0.04	0.11	0.08	0.095	4%	0%
15	1	1.08	1.04	0.07	0.07	0.07	0.15	0.21	0.18	5%	1%
25	1	1.1	1.05	0.09	0.11	0.1	0.35	0.27	0.31	7%	3%
35	1	1.14	1.07	0.13	0.16	0.145	0.4	0.4	0.4	9%	5%
50	1	1.08	1.04	0.21	0.29	0.25	0.6	0.52	0.56	14%	10%
70	1	1.13	1.065	0.44	0.53	0.49	0.72	0.65	0.685	22%	18%
90	1	1.25	1.125	0.82	1.01	0.915	0.89	0.92	0.905	31%	28%
120	1	1.65	1.325	3.45	4.13	3.79	1.79	1.79	1.79	55%	53%
150	1	2.36	1.68	11.37	12.72	12.045	2.95	2.19	2.57	74%	73%
180	n/b	n/b	n/b	1.03	1.35	1.16	0.08	0.07	0.075	94%	93%
210	n/b	n/b	n/b	1	1.05	1.025	n/b	n/b	n/b	100%	100%
240	n/b	n/b	n/b	1	1.06	1.03	n/b	n/b	n/b	100%	100%
1230	n/b	n/b	n/b	1	1.08	1.04	n/b	n/b	n/b	100%	100%

$$(10) \quad \text{Anteil}_{28} = \frac{\int_{28}}{\int_{\text{Polymer}} + \int_{\text{EPO}} + \int_{28}}$$

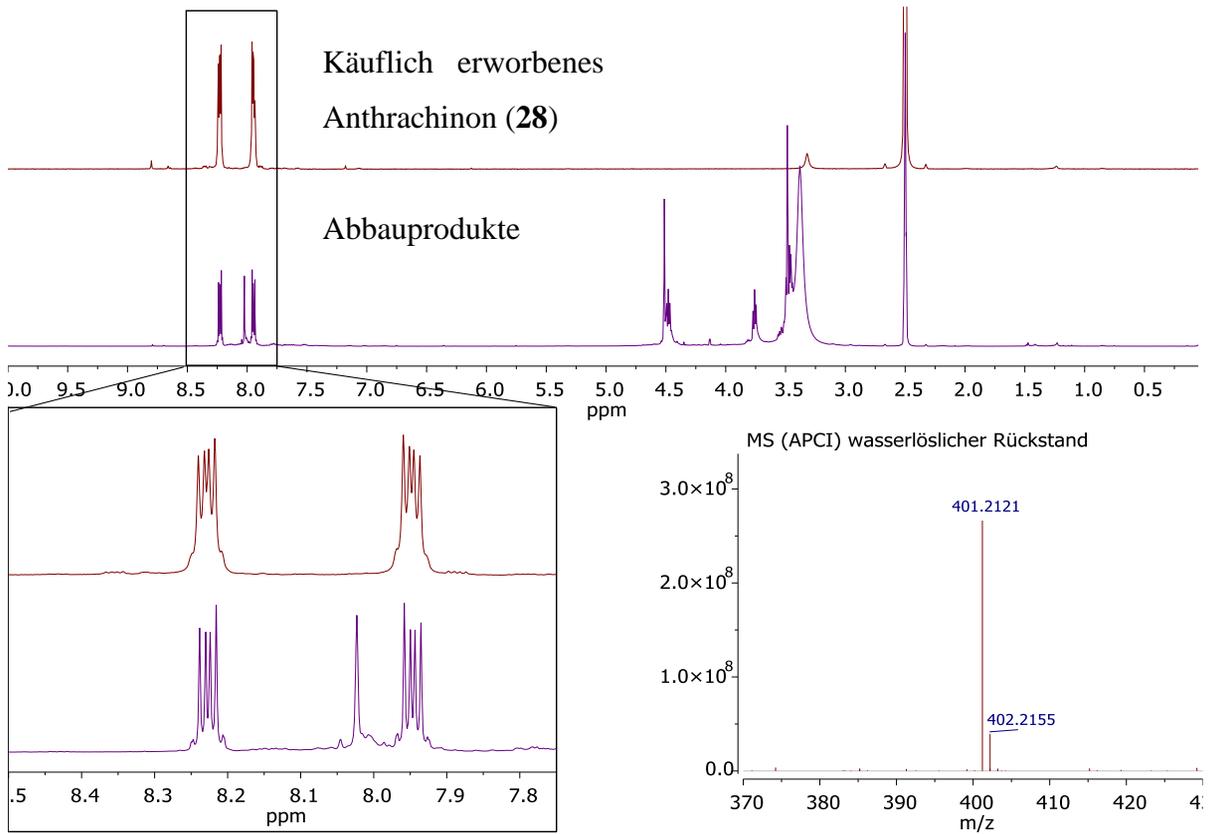
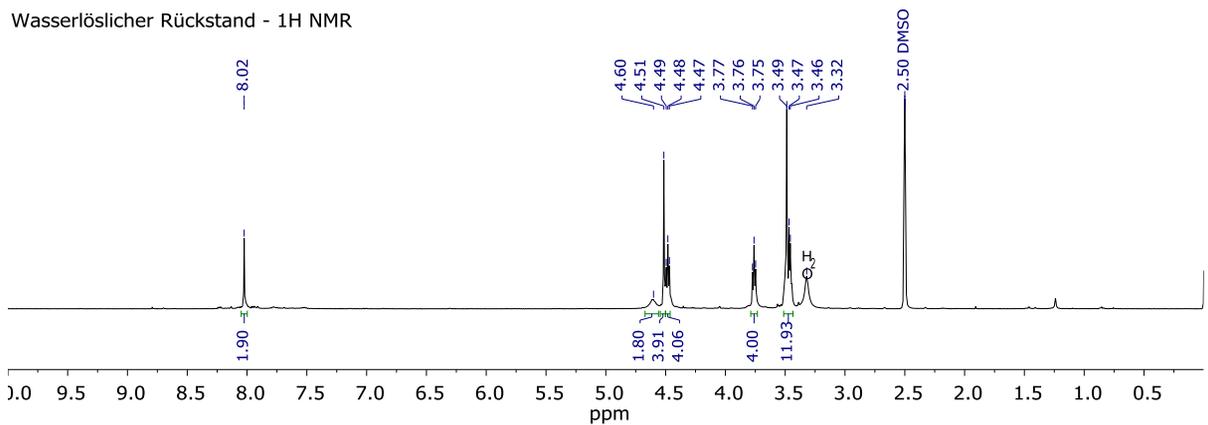
$$(11) \quad \text{Abbau} = \frac{\text{Anteil}_{28} - \text{Anteil}_{28t=0}}{1 - \text{Anteil}_{28t=0}}$$



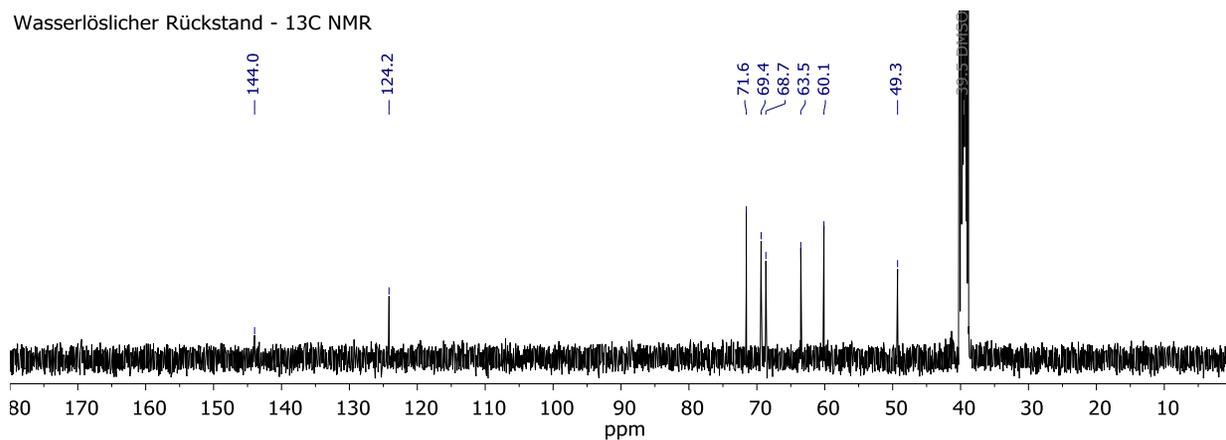
Untersuchung der Abbauprodukte von Polymer 154:

Polymer **154** (103 mg) wurde unter Argon in einem 20 mL Vial in DMSO- d_6 (5.0 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (300 μ l, 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Nach vollständigem Abbau wurden 0.2 mL für einen ^1H -NMR-Vergleich mit Anthrachinon **28** entnommen (Spektrum "Abbauprodukte"). Die restliche Lösung wurde mit H_2O (5.0 mL) verdünnt, um Anthrachinon auszufällen. Die Suspension wurde zentrifugiert (5 min, 4000 rpm), dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in DMSO- d_6 (2.0 mL) aufgenommen und verbliebenes Anthrachinon mit H_2O (5.0 mL) ausgefällt. Die Suspension wurde zentrifugiert (5 min, 4000 rpm), dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Spektren "Abbauprodukte") sowie massenspektrometrisch (HRMS- Spektrum "MS (APCI) wasserlöslicher Rückstand") untersucht.

APCI: $m/z = 401.2121$ $[\text{M} + \text{H}]^+$; entspricht der Summenformel $(\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6 + \text{H}) = \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_6$ ($m/z = 401.2149$).

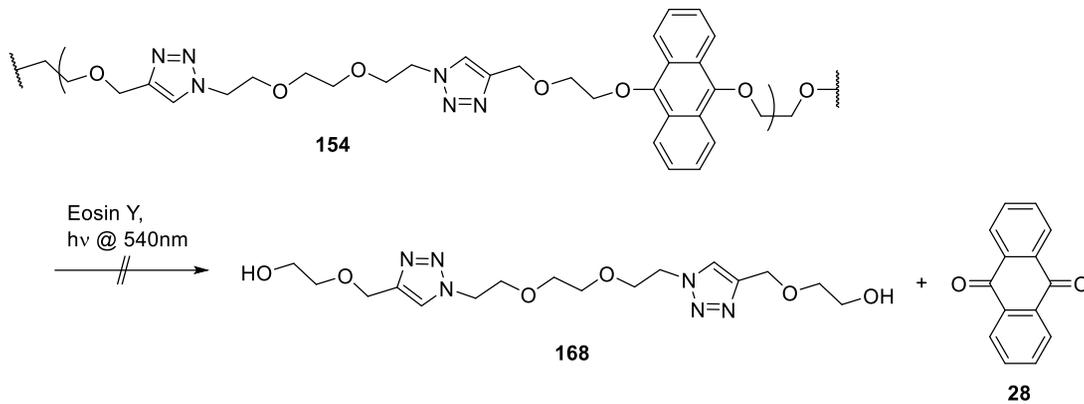
Wasserlöslicher Rückstand - ^1H -NMR

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 8.02$ (s, 2 H, $2 \times 5\text{-H}$), 4.60 (br. s, 2 H, $2 \times \text{OH}$), 4.51 (s, 4 H, $2 \times 3\text{-H}_2$), 4.48 (t, $J = 5.3$ Hz, 4 H, $2 \times 6\text{-H}_2$), 3.76 (t, $J = 5.2$ Hz, 4 H, $2 \times 7\text{-H}_2$), 3.52 – 3.43 (m, 12 H, $2 \times 1\text{-H}_2$, $2 \times 2\text{-H}_2$, $2 \times 8\text{-H}_2$) ppm.

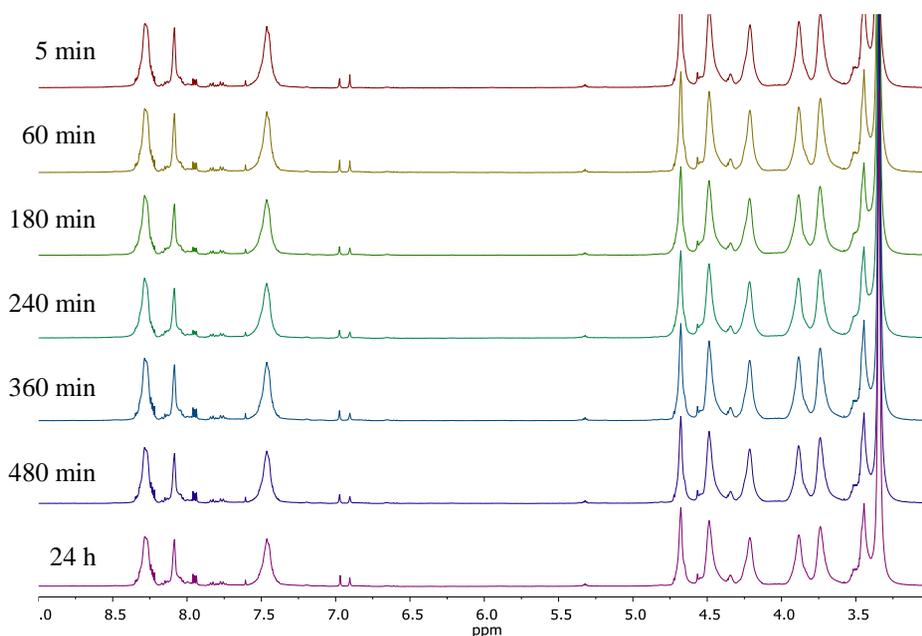
Wasserlöslicher Rückstand - ^{13}C NMR

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 144.0$ (C-4), 124.2 (C-5), 71.6 (C-2), 69.4 (C-8), 68.7 (C-7), 63.5 (C-3), 60.1 (C-1), 49.3 (C-6) ppm.

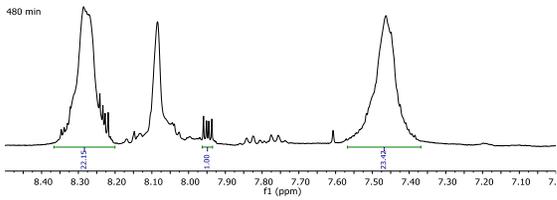
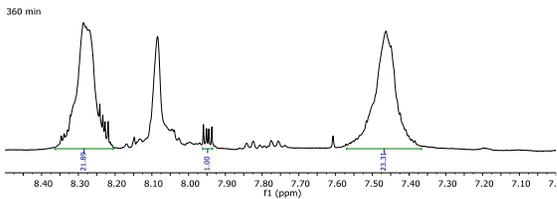
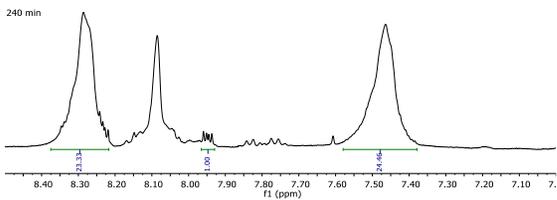
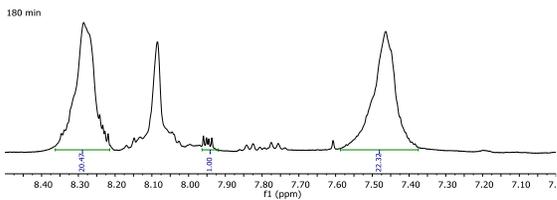
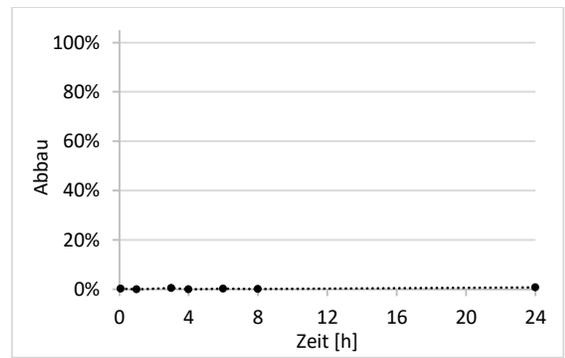
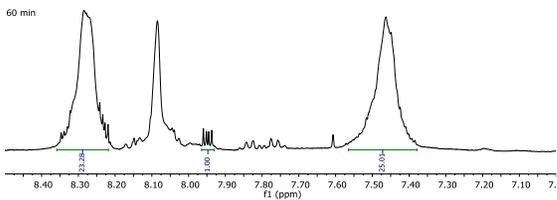
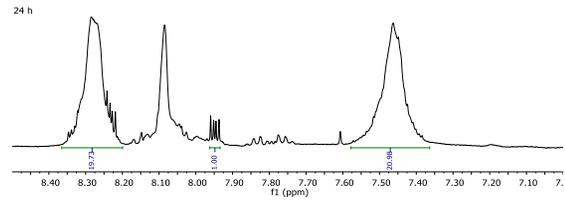
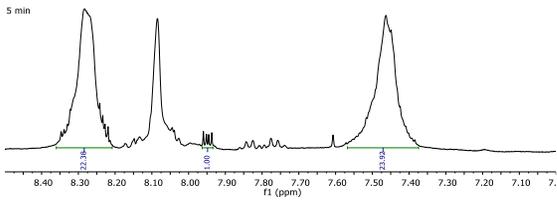
Abbau von Polymer **154** – Blindtest ohne Sauerstoff:



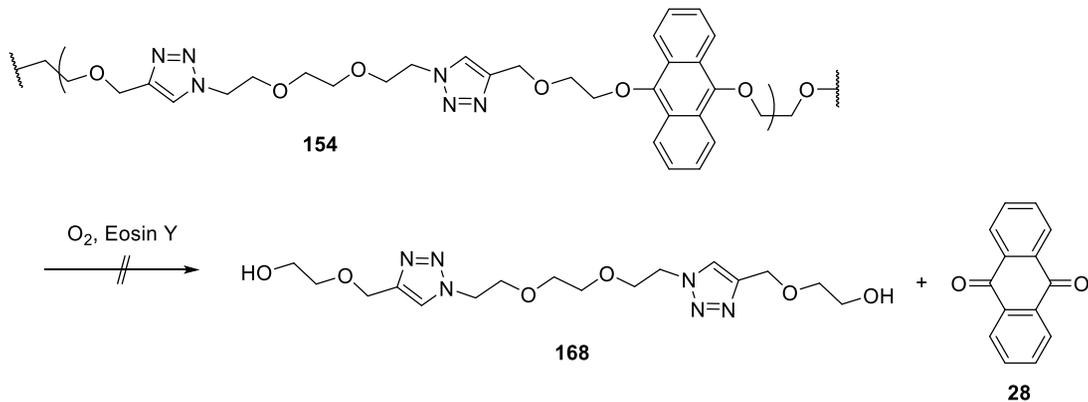
Polymer **154** (13.0 mg) wurde unter Argon in einem NMR-Röhrchen in entgastem DMSO- d_6 (0.5 mL) gelöst. Eine entgaste Lösung von Eosin Y **166** (200 μl , 2 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Das NMR-Röhrchen wurde verschlossen und mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Röhrchen) bestrahlt. Zur Reaktionsverfolgung wurde die Probe zu den unten gegebenen Zeitpunkten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen wurden, die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Aufgrund von Diffusion von Sauerstoff durch die Verschlusskappe ist nach 24 h 1% des Polymers abgebaut.



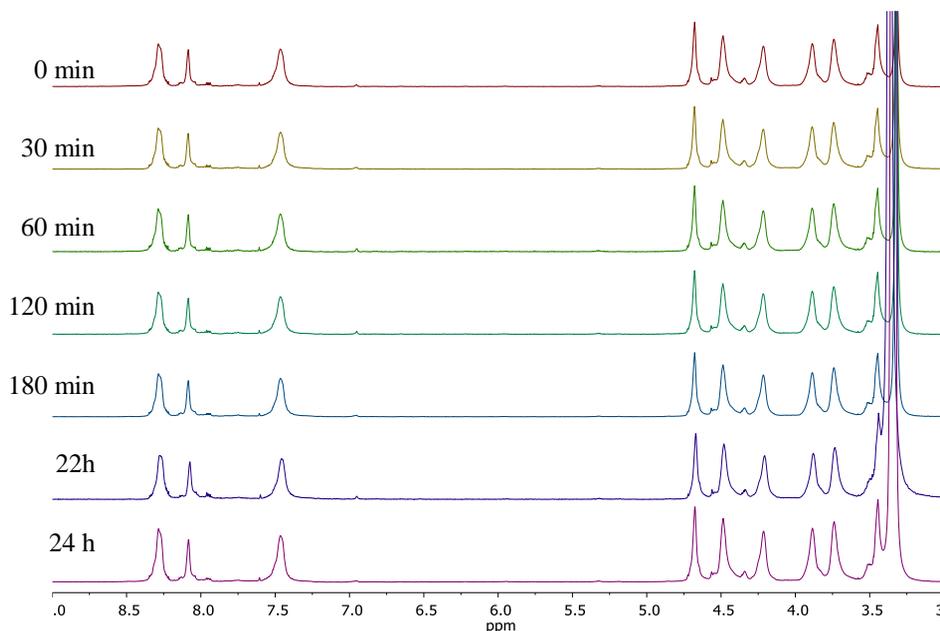
t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 5 min (Formel (11))
	∫ _{8.30}	∫ _{7.47}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅		
5	21.38	23.92	22.65	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
60	22.28	25.01	23.645	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
180	20.47	22.32	21.395	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
240	23.33	24.66	23.995	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
360	20.89	23.31	22.1	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
480	22.15	23.42	22.785	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	4%	0%
1440	18.73	20.98	19.855	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	5%	1%



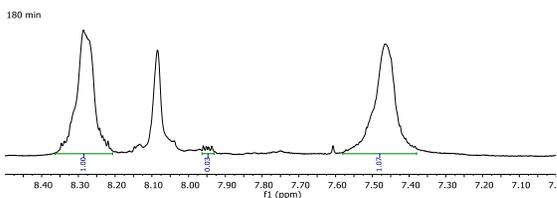
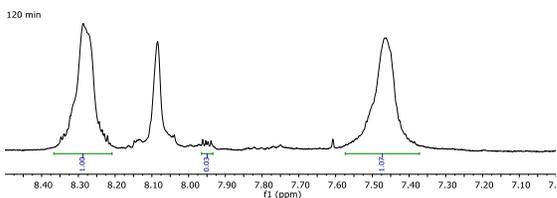
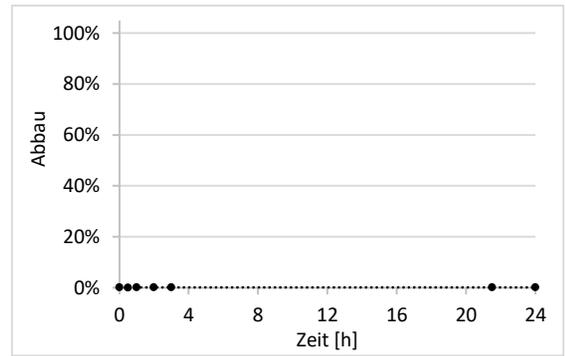
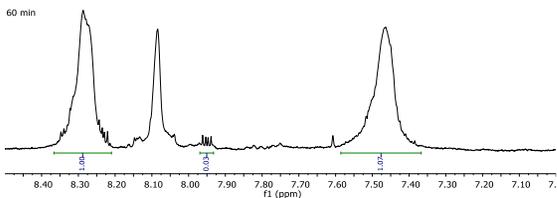
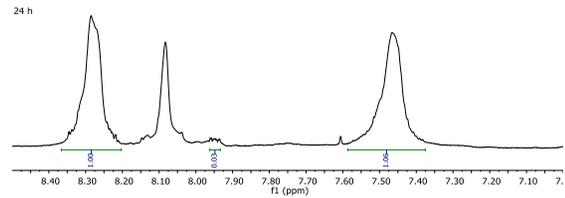
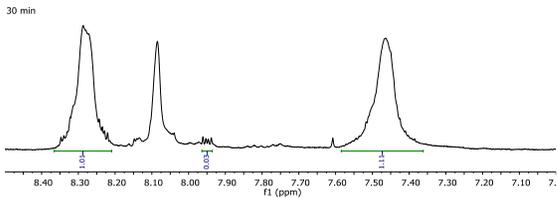
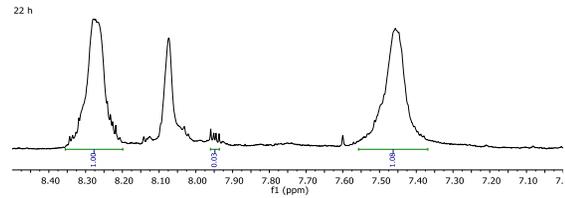
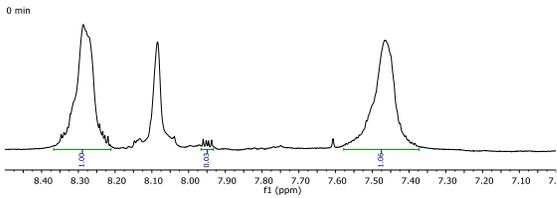
Abbau von Polymer **154** – Blindtest ohne Licht:



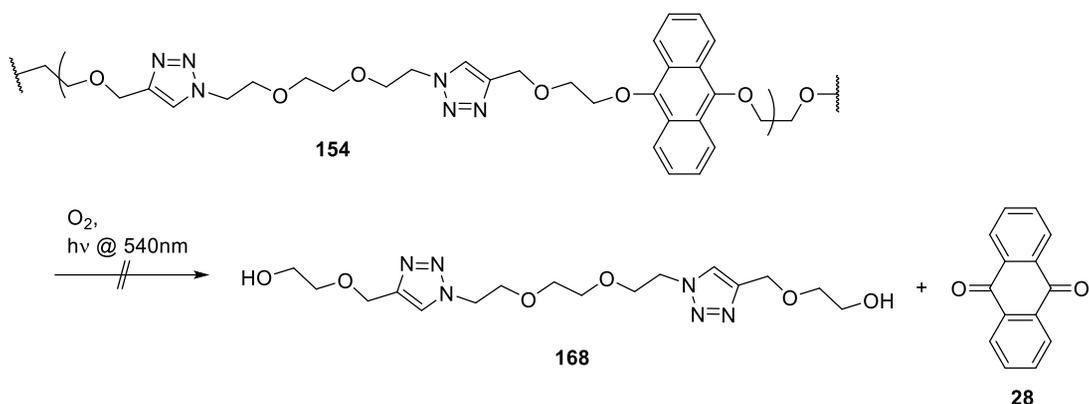
Polymer **154** (56.5 mg) wurde im Dunkeln unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (3.0 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (170 μl , 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Lichtausschluss Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5 \text{ s}$) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Polymer **154** wurde nicht abgebaut.



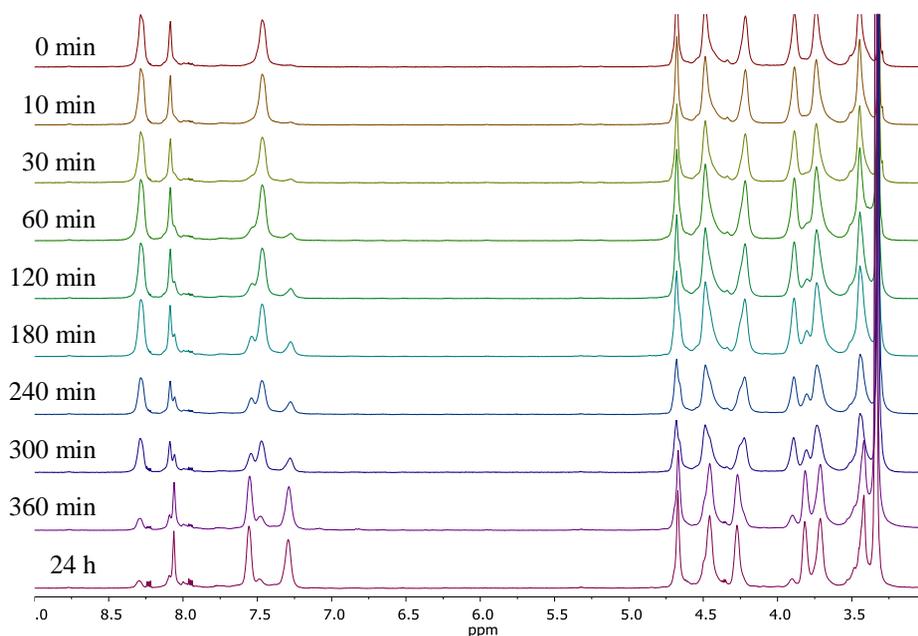
t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.30}	∫ _{7.47}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅		
0	0.97	1.06	1.015	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
30	0.97	1.11	1.04	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
60	0.97	1.07	1.02	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
120	0.97	1.07	1.02	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
180	0.97	1.07	1.02	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
1290	0.97	1.08	1.025	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
1440	0.97	1.06	1.015	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%



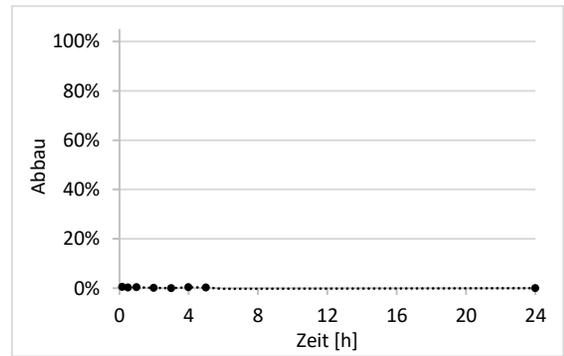
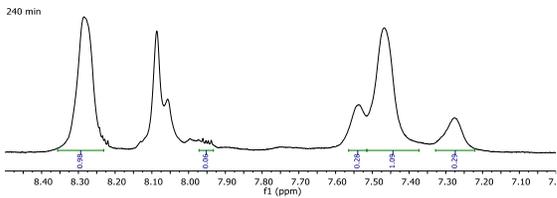
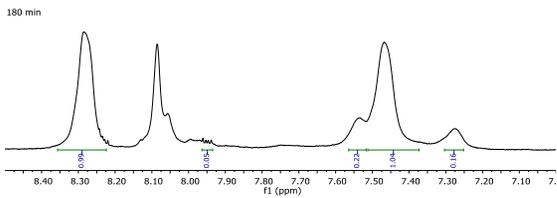
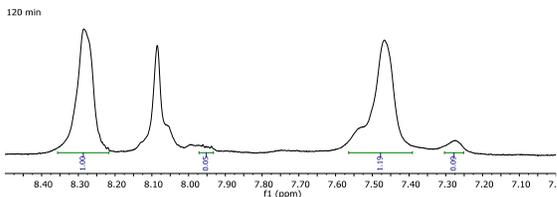
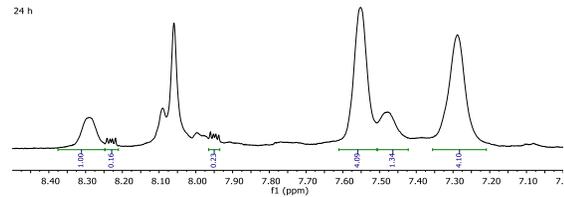
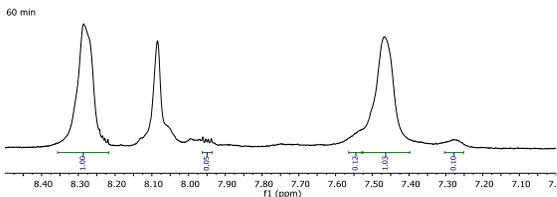
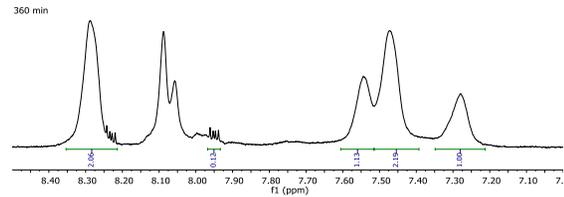
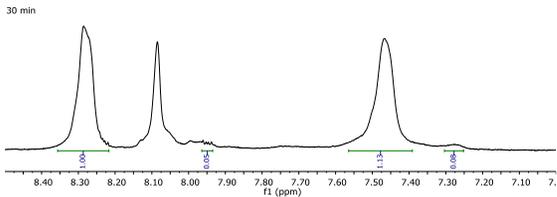
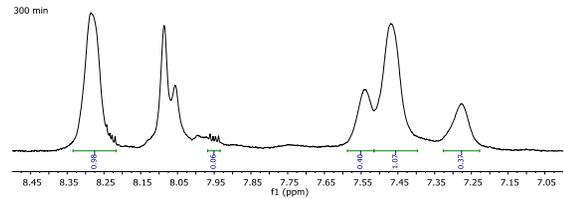
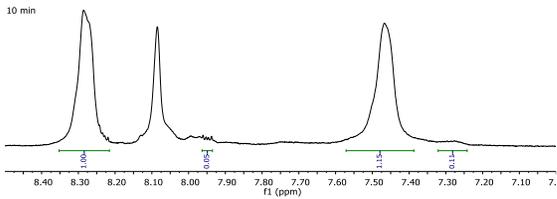
Abbau von Polymer **154** – Blindtest ohne Photosensitizer:



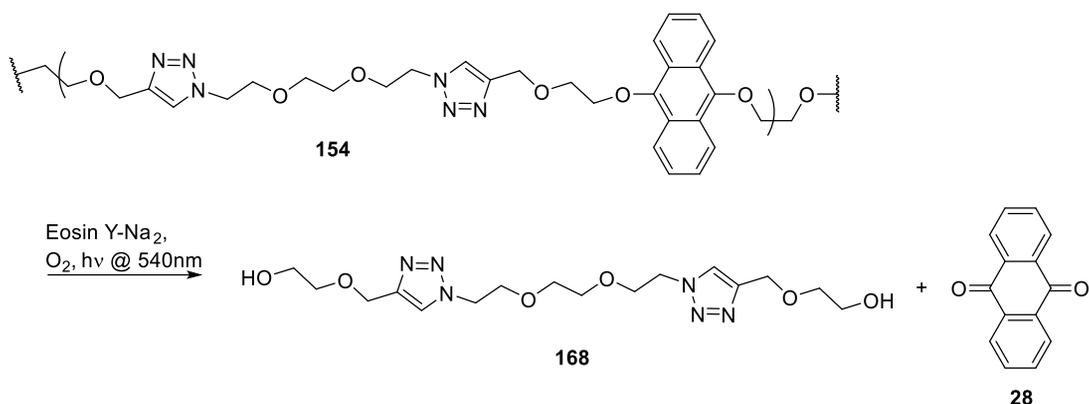
Polymer **154** (55.0 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (3.0 mL) gelöst. Durch die Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und 1H -NMR-spektroskopisch (64 Scans, D1 = 5 s) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Unter diesen Bedingungen wird **154** zu *EPO-154* umgesetzt, das Polymerrückgrad bleibt intakt.



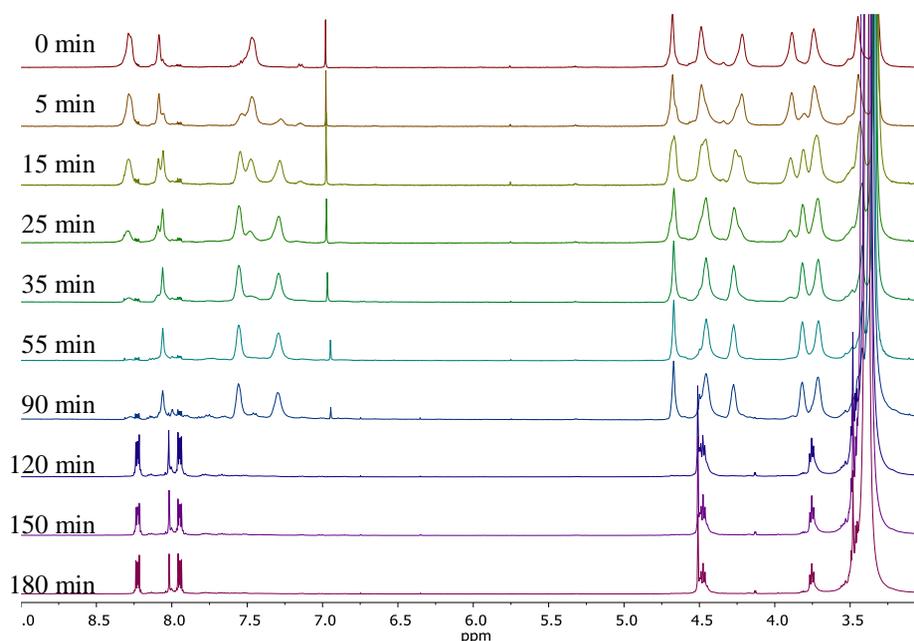
t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 10 min (Formel (11))
	∫ _{8.30}	∫ _{7.47}	∅ _f	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅ _f	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅ _f		
10	1	1.15	1.075	0.05	n/b	0.05	0.11	n/b	n/b	4%	0%
30	1	1.13	1.065	0.05	n/b	0.05	0.08	n/b	0.08	4%	0%
60	0.95	1.03	0.99	0.05	n/b	0.05	0.1	0.12	0.11	4%	0%
120	1	1.19	1.095	0.05	n/b	0.05	0.09	n/b	0.09	4%	0%
180	0.99	1.04	1.015	0.05	n/b	0.05	0.22	0.16	0.19	4%	0%
240	0.98	1.09	1.035	0.06	n/b	0.06	0.28	0.29	0.285	4%	0%
300	0.93	1.07	1	0.06	n/b	0.06	0.4	0.37	0.385	4%	0%
360	1.94	2.19	2.065	0.12	n/b	0.12	1.13	1	1.065	4%	0%
1440	1	1.34	1.17	0.16	0.23	0.195	4.09	4.1	4.095	4%	0%



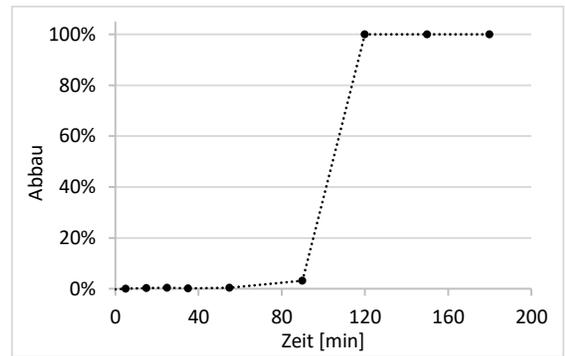
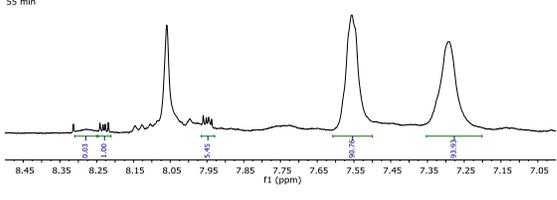
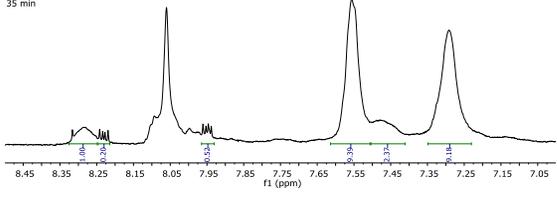
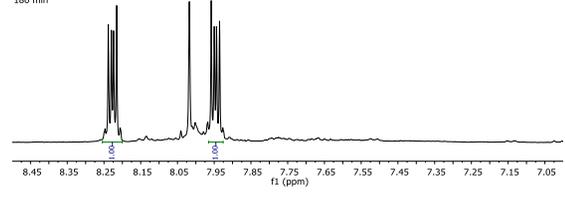
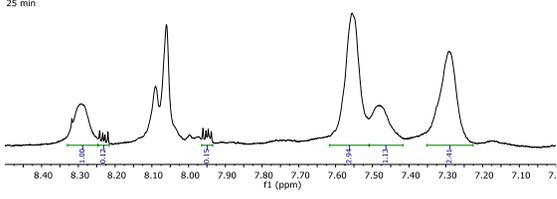
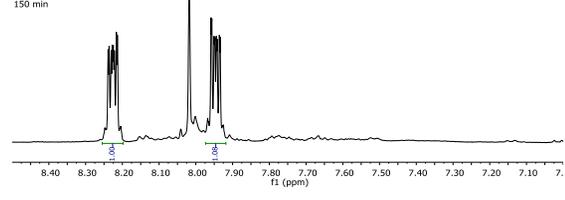
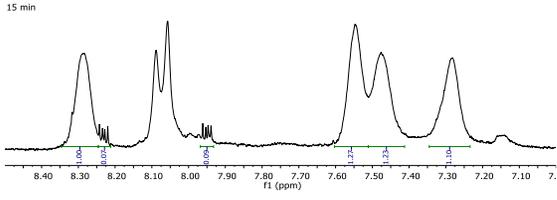
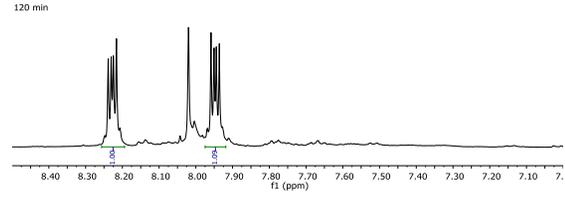
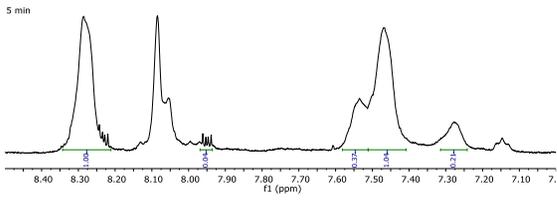
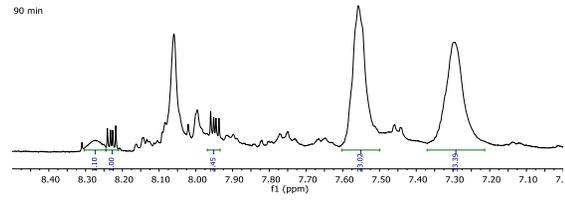
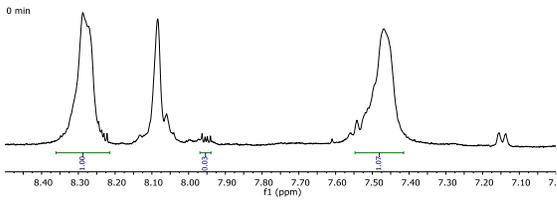
Abbau von Polymer **154** – Verzögerter Abbau:



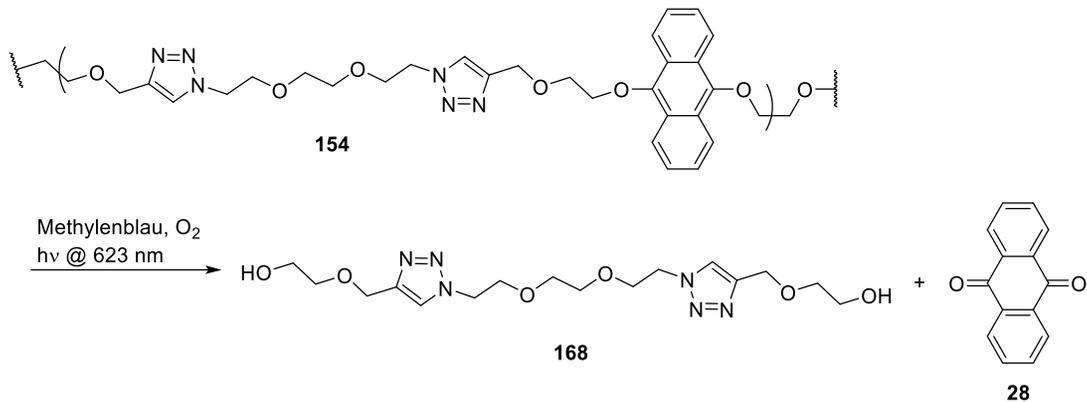
Polymer **154** (51.1 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (3.0 mL) gelöst und Eosin Y Dinatriumsalz **23** (6.5 mg, 12 Gew.-%) zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet nach 90 min und ist nach 120 min abgeschlossen.



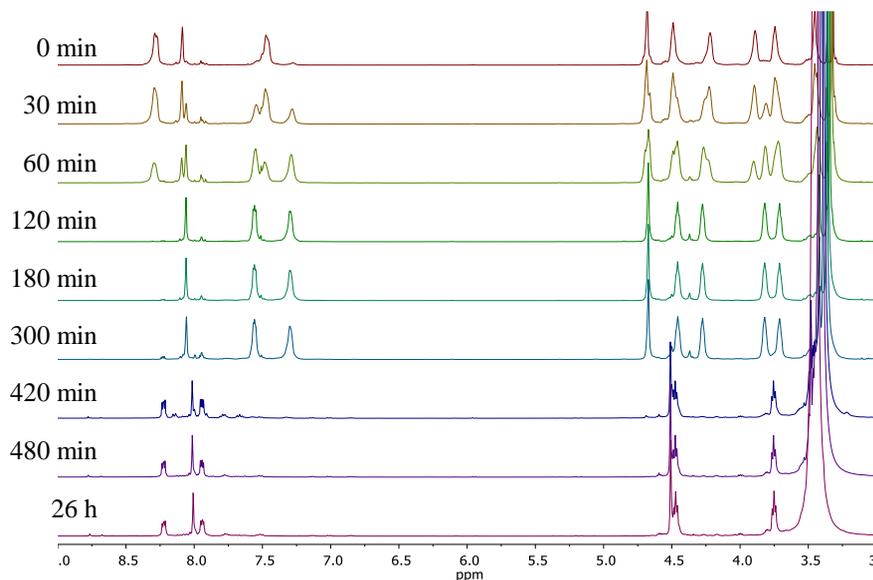
t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.30}	∫ _{7.47}	∅f	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅f	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅f		
0	0.97	1.07	1.02	0.03	n/b	0.03	n/b	n/b	n/b	3%	0%
5	0.96	1.04	1	0.04	n/b	0.04	0.37	0.21	0.29	3%	0%
15	1	1.23	1.115	0.07	0.09	0.08	1.27	1.1	1.185	3%	0%
25	1	1.13	1.065	0.12	0.15	0.135	2.94	2.41	2.675	3%	0%
35	1	2.37	1.685	0.2	0.52	0.36	9.39	9.18	9.285	3%	0%
55	0.03	n/b	0.03	1	5.45	3.225	90.76	93.93	92.345	3%	0%
90	1.1	n/b	1.1	1	3.45	2.225	33.02	33.39	33.205	6%	3%
120	n/b	n/b	n/b	1.09	1	1.045	n/b	n/b	n/b	100%	100%
150	n/b	n/b	n/b	1.08	1	1.04	n/b	n/b	n/b	100%	100%
180	n/b	n/b	n/b	1	1	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%



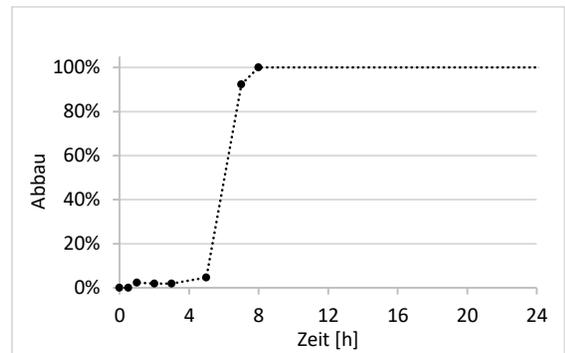
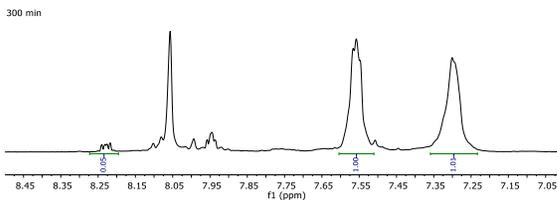
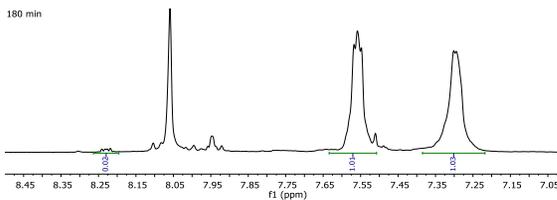
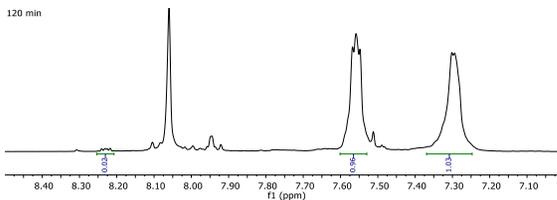
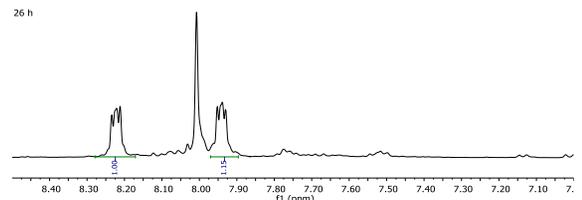
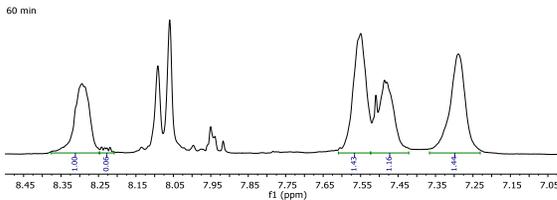
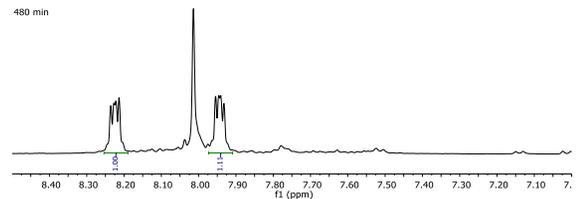
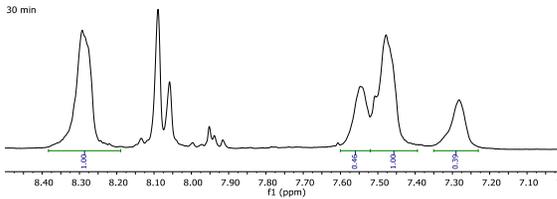
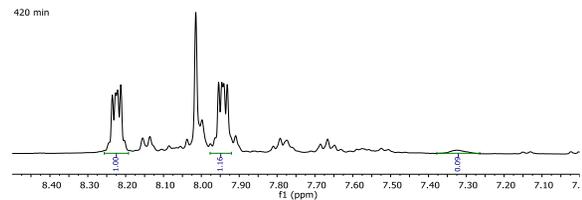
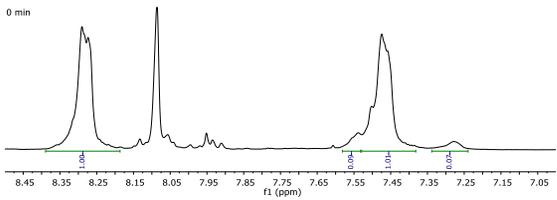
Abbau von Polymer **154** mit rotem Licht:



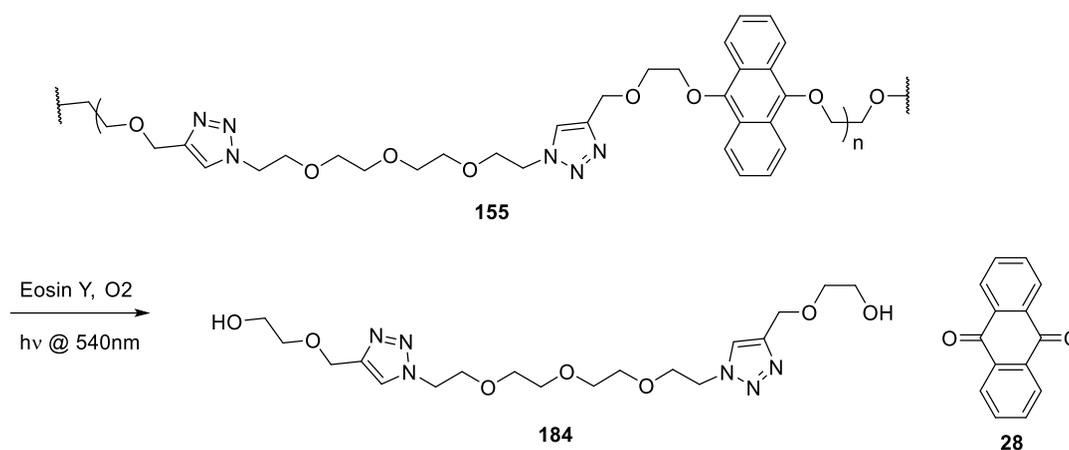
Polymer **154** (101.3 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO-d₆ (3.0 mL) gelöst und Methylenblau **167** (3.1 mg, 3 Gew.-%) zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer roten LED (3W, 10° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO-d₆ auf 0.5 mL verdünnt und ¹H-NMR-spektroskopisch (64 Scans, D1 = 5 s) untersucht. Die Signale von **154** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-154* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet langsam nach 1 h, wird nach 3 h deutlich schneller und ist nach 6 h abgeschlossen.



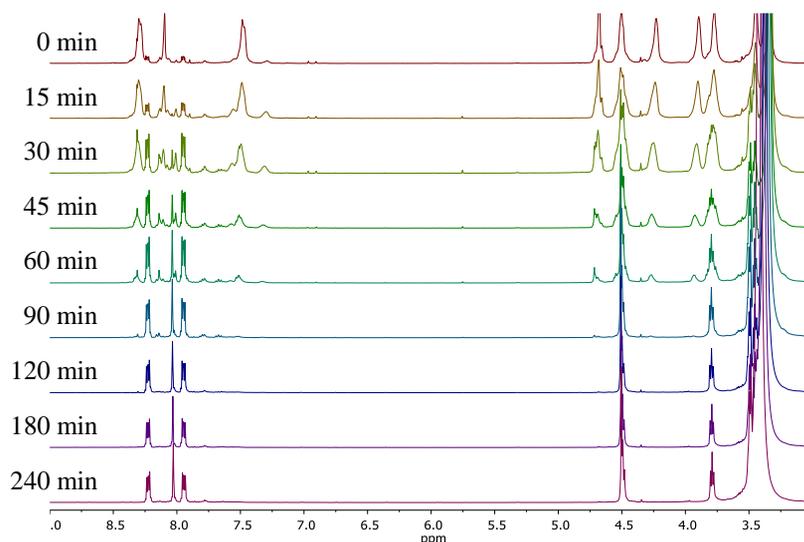
t (min)	154			28			EPO-154			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.30}	∫ _{7.47}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅		
0	1	1.01	1.005	n/b	n/b	n/b	0.09	0.07	0.08	0%	0%
30	1	1	1	n/b	n/b	n/b	0.46	0.39	0.425	0%	0%
60	1	1.16	1.08	0.06	n/b	0.06	1.43	1.44	1.435	2%	2%
120	n/b	n/b	n/b	0.02	n/b	0.02	0.96	1.03	0.995	2%	2%
180	n/b	n/b	n/b	0.02	n/b	0.02	1	1.03	1.015	2%	2%
300	n/b	n/b	n/b	0.05	n/b	0.05	1	1.01	1.005	5%	5%
420	n/b	n/b	n/b	1	1.16	1.08	0.09	n/b	0.09	92%	92%
480	n/b	n/b	n/b	1	1.11	1.055	n/b	n/b	n/b	100%	100%
1530	n/b	n/b	n/b	1	1.15	1.075	n/b	n/b	n/b	100%	100%



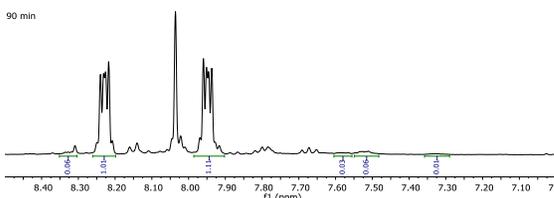
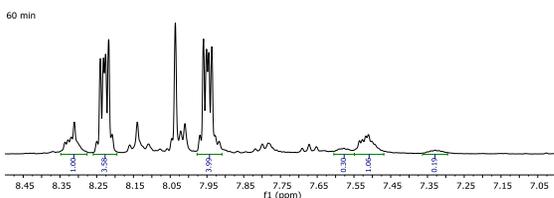
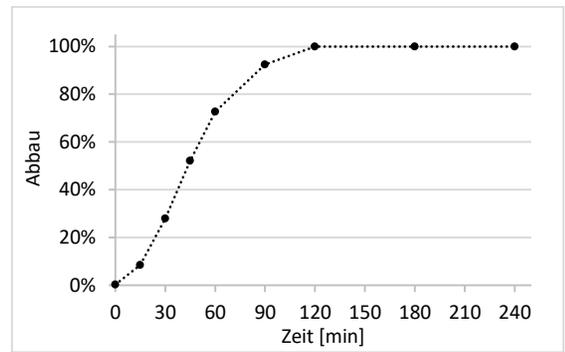
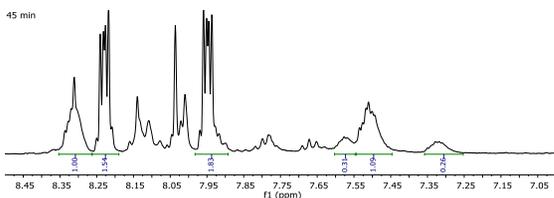
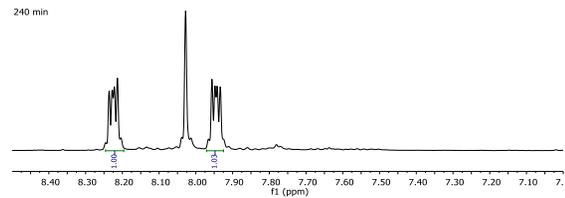
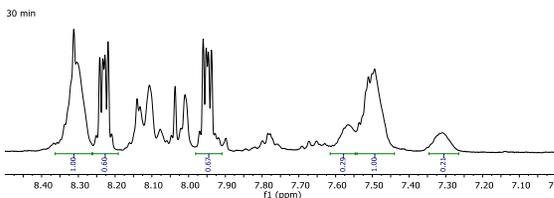
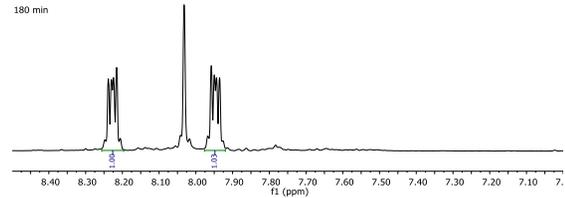
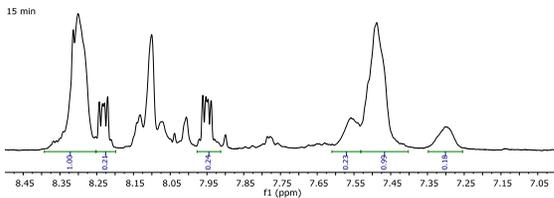
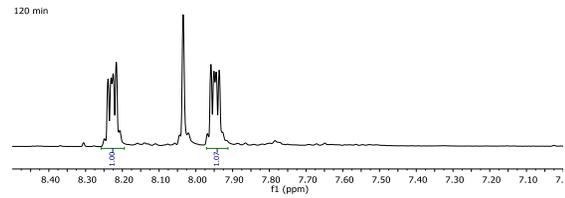
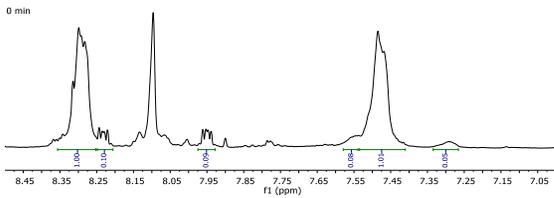
Abbau von Polymer **155**:



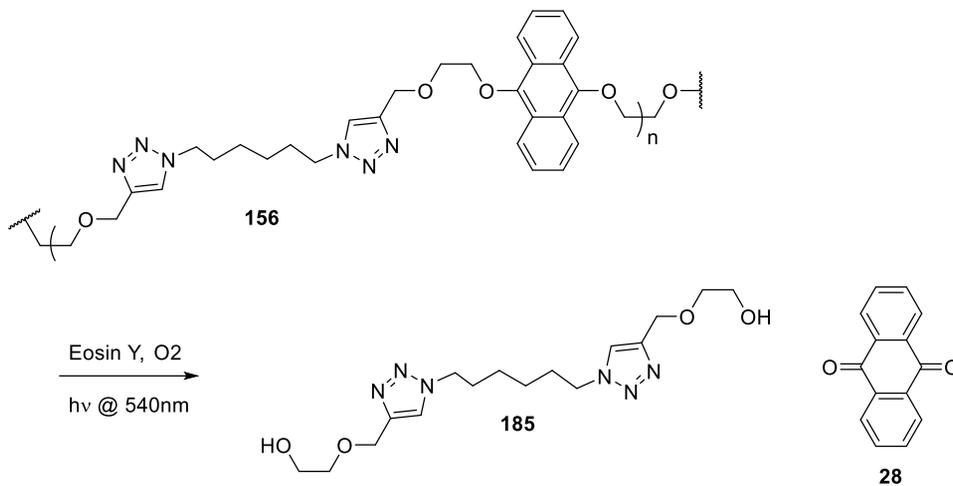
Polymer **155** (49.8 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (2.5 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (150 μ l, 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **155** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-155* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet direkt nach der Zugabe von Eosin Y (**166**) und ist nach 2 h abgeschlossen.



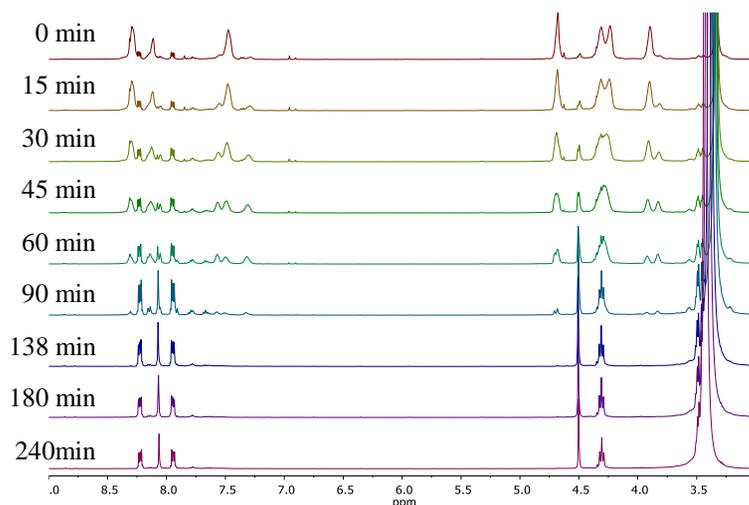
t (min)	155			28			EPO-155			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.31}	∫ _{7.49}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅		
0	1	1.01	1.005	0.1	0.09	0.095	0.08	0.05	0.065	8%	0%
15	1	0.99	0.995	0.21	0.24	0.225	0.23	0.18	0.205	16%	8%
30	1	1	1	0.6	0.67	0.635	0.29	0.21	0.25	34%	28%
45	1	1.09	1.045	1.54	1.83	1.685	0.31	0.26	0.285	56%	52%
60	1	1.06	1.03	3.58	3.99	3.785	0.3	0.19	0.245	75%	73%
90	0.06	0.06	0.06	1.01	1.11	1.06	0.03	0.01	0.02	93%	92%
120	n/b	n/b	n/b	1	1	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%
180	n/b	n/b	n/b	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%
240	n/b	n/b	n/b	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%



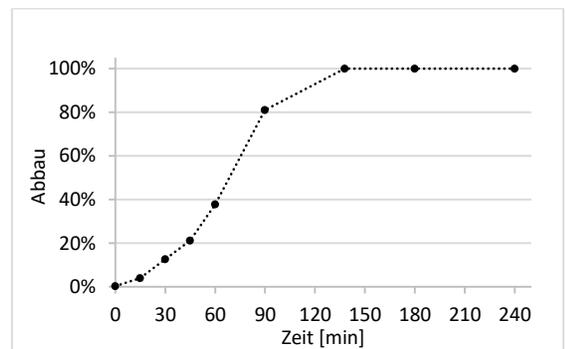
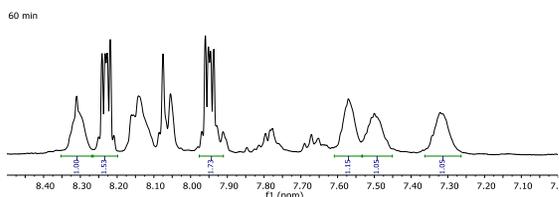
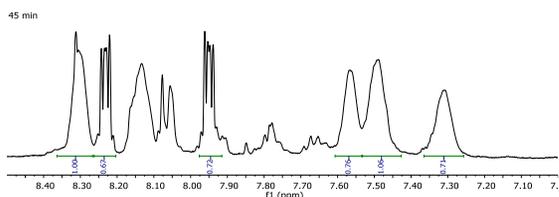
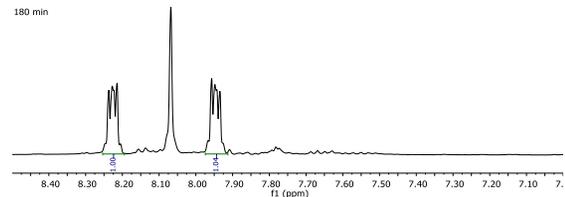
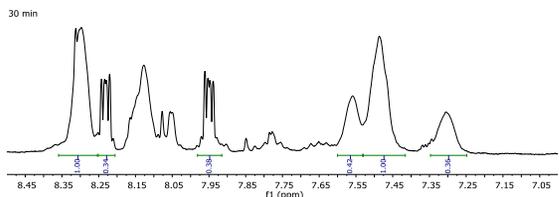
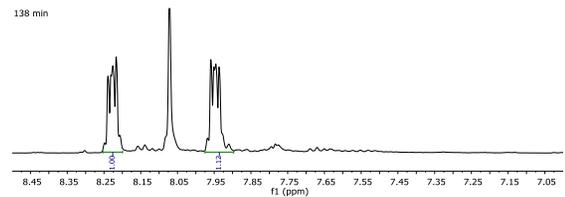
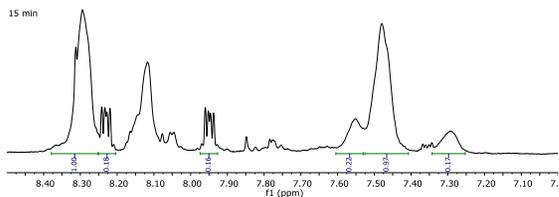
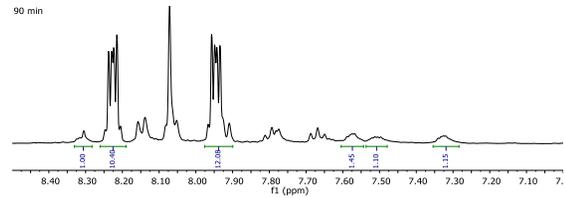
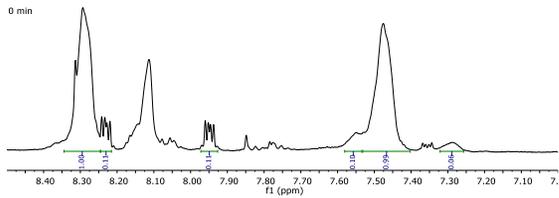
Abbau von Polymer **156**:

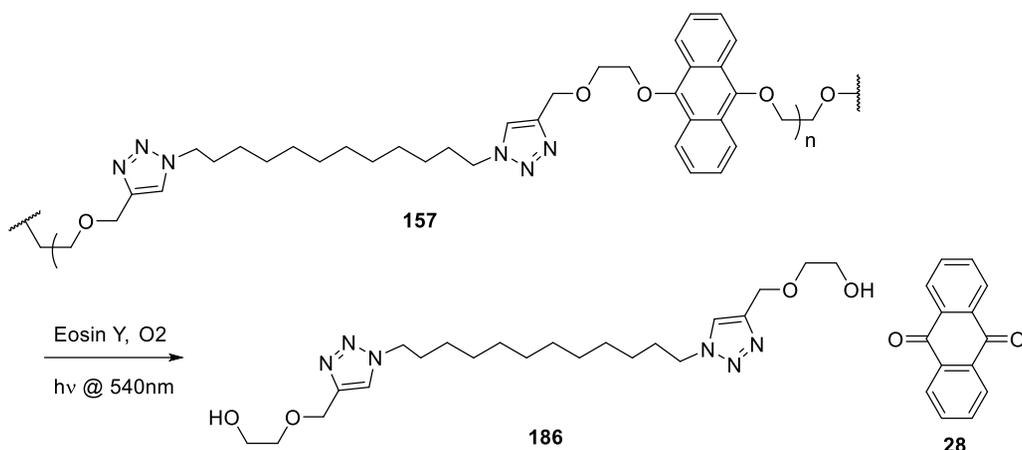


Polymer **156** (50.0 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (2.5 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (150 μl , 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D_1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **156** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-156* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet direkt nach der Zugabe von Eosin Y (**166**) und ist nach 2.5 h abgeschlossen.

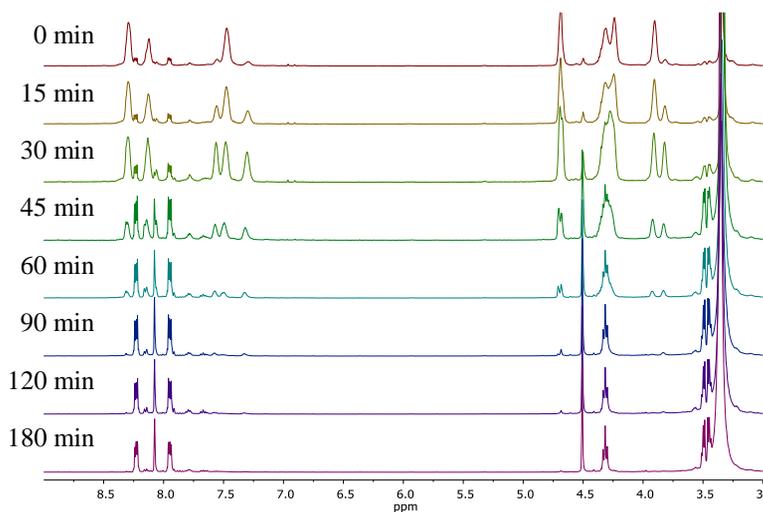


t (min)	156			28			EPO-156			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.29}	∫ _{7.47}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.30}	∫ _{7.56}	∅		
0	1	0.99	0.995	0.11	0.11	0.11	0.1	0.06	0.08	9%	0%
15	1	0.97	0.985	0.18	0.16	0.17	0.22	0.17	0.195	13%	4%
30	1	1	1	0.34	0.38	0.36	0.42	0.36	0.39	21%	13%
45	1	1.06	1.03	0.67	0.72	0.695	0.76	0.71	0.735	28%	21%
60	1	1.05	1.025	1.53	1.73	1.63	1.15	1.05	1.1	43%	38%
90	1	1.1	1.05	10.4	12.08	11.24	1.45	1.15	1.3	83%	81%
138	n/b	n/b	n/b	1	1.08	1.04	n/b	n/b	n/b	100%	100%
180	n/b	n/b	n/b	1	1	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%
240	n/b	n/b	n/b	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%

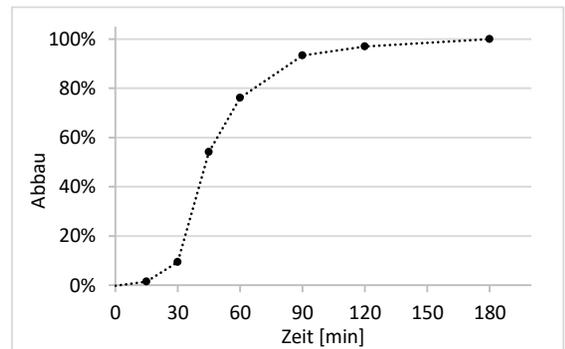
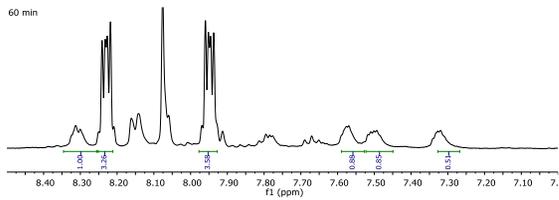
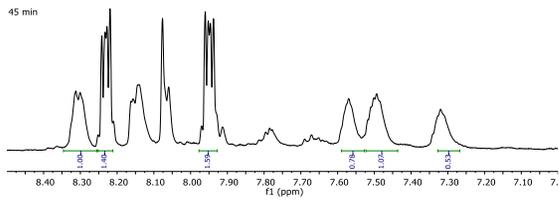
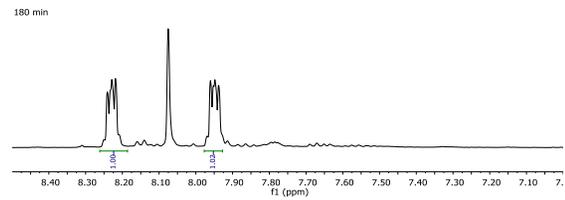
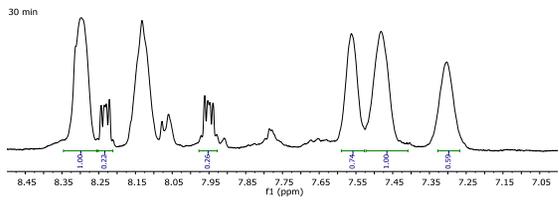
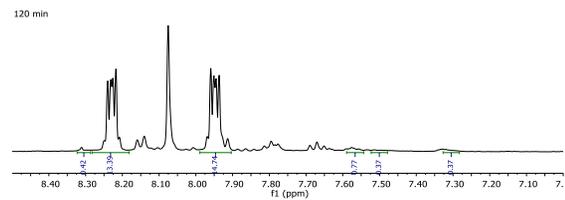
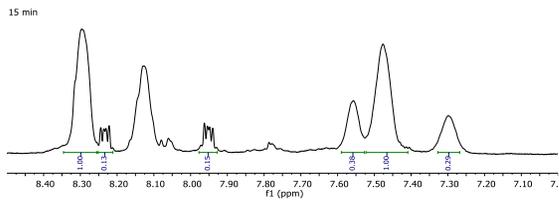
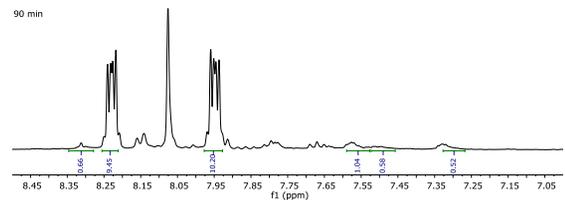
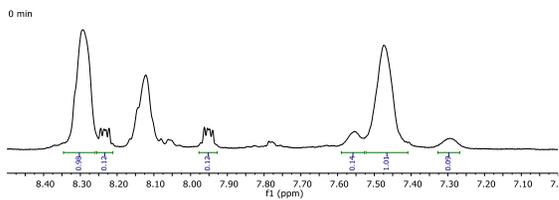


Abbau von Polymer 157:

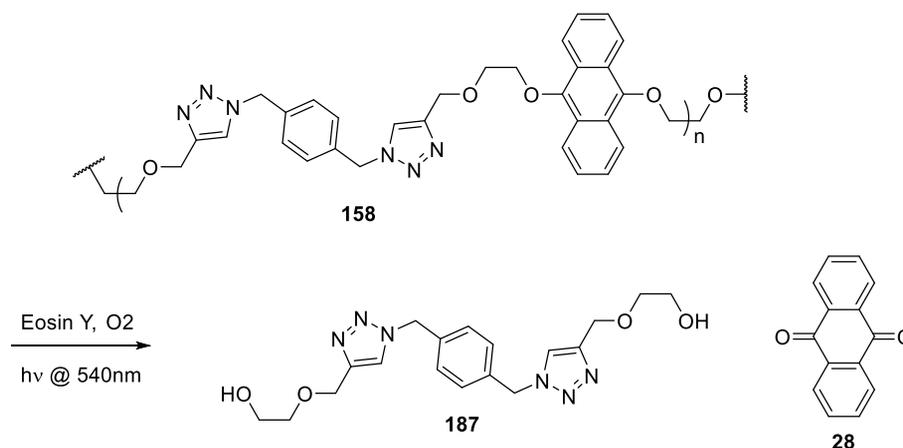
Polymer **157** (49.9 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (2.5 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (150 μ l, 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **157** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-157* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet direkt nach der Zugabe von Eosin Y (**166**) und ist nach 3 h abgeschlossen.



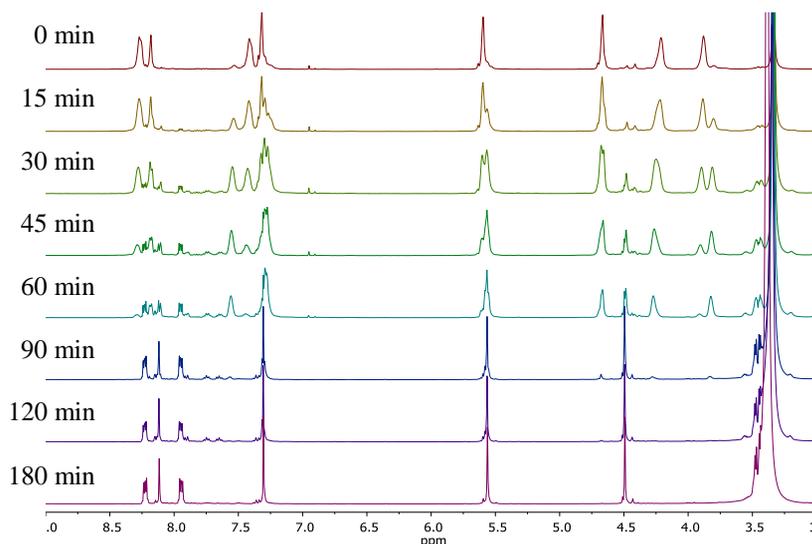
t (min)	157			28			EPO-157			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	$\int_{8.29}$	$\int_{7.47}$	\emptyset	$\int_{7.95}$	$\int_{8.23}$	\emptyset	$\int_{7.30}$	$\int_{7.56}$	\emptyset		
0	0.98	1.01	0.995	0.12	0.12	0.12	0.14	0.09	0.115	10%	0%
15	1	1	1	0.13	0.15	0.14	0.38	0.29	0.335	10%	0%
30	1	1	1	0.22	0.26	0.24	0.74	0.59	0.665	13%	3%
45	1	1.07	1.035	1.4	1.59	1.495	0.78	0.53	0.655	47%	41%
60	1	0.85	0.925	3.26	3.58	3.42	0.88	0.51	0.695	68%	64%
90	0.66	0.58	0.62	9.45	10.2	9.825	1.04	0.52	0.78	88%	86%
120	0.42	0.37	0.395	13.39	14.74	14.065	0.77	0.37	0.57	94%	93%
180	n/b	n/b	n/b	1	n/b	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%



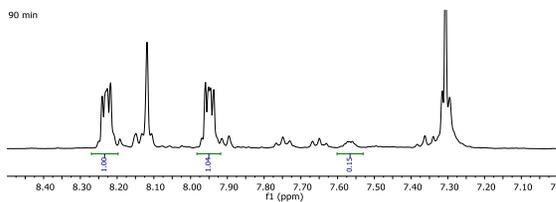
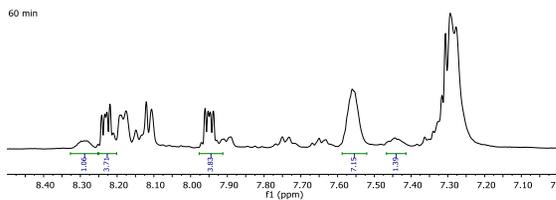
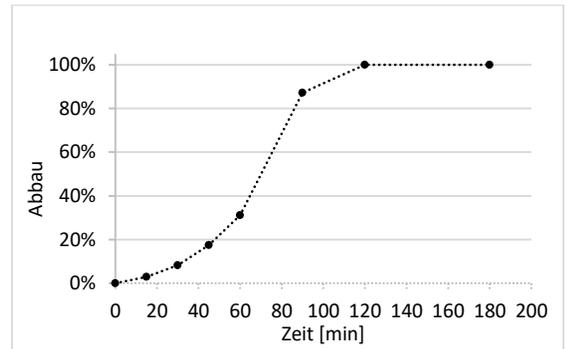
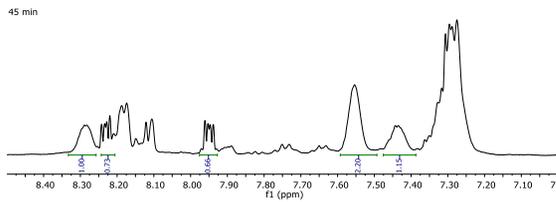
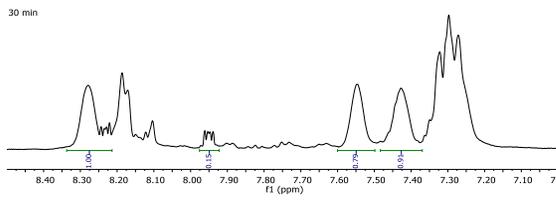
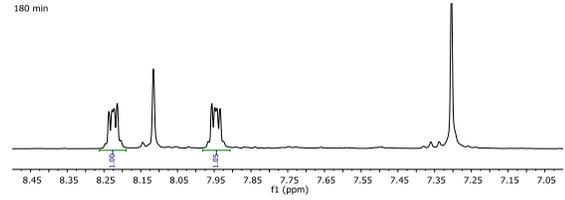
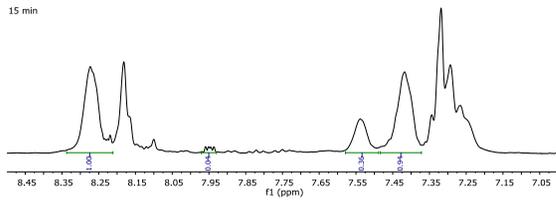
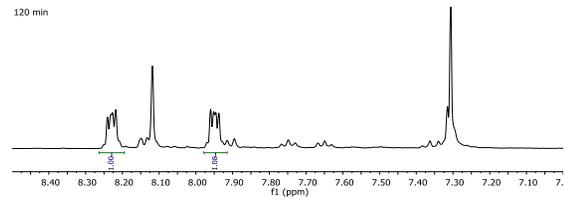
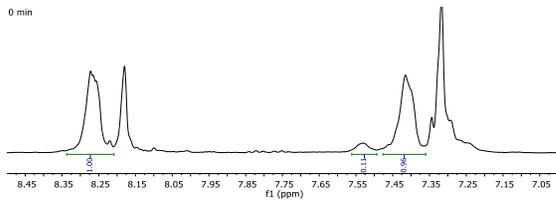
Abbau von Polymer **158**:

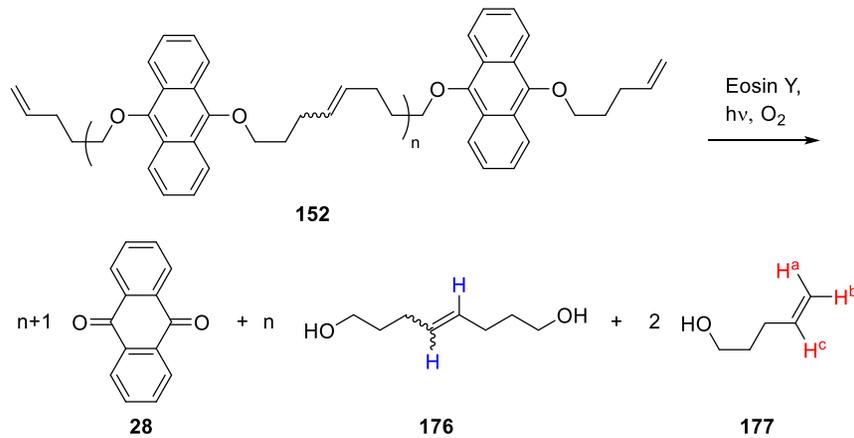


Polymer **158** (50.4 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (2.5 mL) gelöst. Eine Lösung von Eosin Y **166** (150 μ l, 10 mg/mL in DMSO- d_6 , 3 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Zur Reaktionsverfolgung wurden zu den unten gegebenen Zeitpunkten Aliquots (0.1 mL) mit einer Spritze entnommen. Diese wurden mit DMSO- d_6 auf 0.5 mL verdünnt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die Signale von **158** (7.47 und 8.30 ppm), *EPO-158* (7.30 und 7.56 ppm) und **28** (7.95 und 8.23 ppm) wurden integriert, um das Verhältnis der Spezies zu bestimmen. Um den Abbau zu bestimmen, wurden die Ergebnisse um den bei der ersten Messung noch als Verunreinigung aus der Synthese enthaltenen Anteil **28** korrigiert. Der Abbau startet direkt nach der Zugabe von Eosin Y (**166**) und ist nach 2 h abgeschlossen.

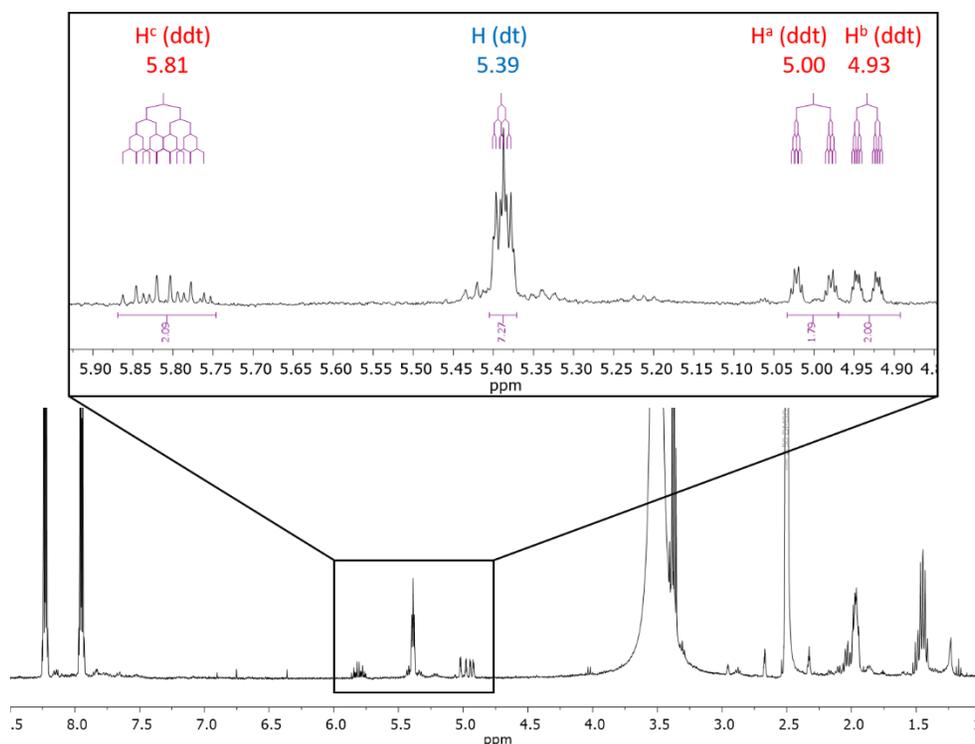


t (min)	158			28			EPO-158			Anteil 28 (Formel (10))	Abbau, korrigiert um den Anteil 28 von t = 0 min (Formel (11))
	∫ _{8.28}	∫ _{7.42}	∅	∫ _{7.95}	∫ _{8.23}	∅	∫ _{7.29}	∫ _{7.54}	∅		
0	1	0.96	0.98	n/b	n/b	n/b	0.11	n/b	0.11	0%	0%
15	0.96	0.96	0.96	0.04	n/b	0.04	0.36	n/b	0.36	3%	3%
30	0.85	0.91	0.88	0.15	n/b	0.15	0.79	n/b	0.79	8%	8%
45	1	1.15	1.075	0.73	0.66	0.695	2.2	n/b	2.2	18%	18%
60	1.06	1.39	1.225	3.71	3.83	3.77	7.15	n/b	7.15	31%	31%
90	n/b	n/b	n/b	1	1.04	1.02	0.15	n/b	0.15	87%	87%
120	n/b	n/b	n/b	1	1.08	1.04	n/b	n/b	n/b	100%	100%
180	n/b	n/b	n/b	1	1	1	n/b	n/b	n/b	100%	100%



Abbau von Polymer **152**:

Polymer **152** (39.8 mg) wurde unter Argon in einem 4 mL Vial in DMSO- d_6 (4 mL) suspendiert. Eine Lösung von Eosin Y **166** (870 μL , 1 mg/mL in DMSO- d_6 , 2 Gew.-%) wurde zugegeben. Durch die entstandene Lösung wurde unter Bestrahlung mit einer grünen LED (1W, 15° Abstrahlwinkel, 5 cm Abstand zum Vial) Luft geleitet. Nach sechs Tagen war kein Feststoff mehr erkennbar und die Lösung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (64 Scans, $D1 = 5$ s) untersucht. Die farblich markierten Protonen konnten über ihre Kopplungsmuster zugeordnet werden und so das Molekulargewicht zu $1510 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ bestimmt werden.



9. Abkürzungsverzeichnis

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
A	Adenin
a.u.	Willkürliche Einheit (engl.: „ <i>arbitrary unit</i> “)
Ac	Acetyl
ADMET	Acyclische D ien M etathese P olymerisation
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: „ <i>atomic force microscopy</i> “)
Äquiv.	Ä quivalente
ASAP (MS)	Atmosphärendruckionisation (engl.: „ <i>atmospheric solids analysis probe</i> “)
ATR	Abgeschwächte T otal R eflektion
BC	Grad des Abbaus (engl.: „ <i>backbone cleavage</i> “)
br. s (NMR)	B reites S ingulett
Bu	B utyl-
Bzw.	B eziehungsweise
C	Cytosin
CHCA	α -Cyano-4-hydroxymzimtsäure (engl.: „ <i>α-Cyano-4-hydroxycinnamic acid</i> “)
CLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (engl.: „ <i>confocal laser scanning microscopy</i> “)
COSY	engl.: „ <i>correlation spectroscopy</i> “

CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CuAAC	HUISGEN-Reaktion (engl.: „ <i>Cu(I)-catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition</i> “)
d	Tage (engl.: „ <i>days</i> “)
d (NMR)	Dublett
Đ	Dispersität
Da	Dalton
DA	9,10- Dialkoxyanthracen
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHB	2,5- Dihydroxybenzoesäure
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMT	Dimethoxytrityl-
DNA	Desoxyribonukelinsäure (engl.: „ <i>desoxyribonucleic acid</i> “)
DT	Dithranol
EDC	1- Ethyl -3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
edHSQC	engl.: „ <i>edited heteronuclear single quantum coherence</i> “

EHD	Elektrohydrodynamisch
EI	Elektronenstoßionisation (engl.: „ <i>electron impact ionization</i> “)
EPO	<i>endo</i> - Peroxid
Et	Ethyl-
<i>et al.</i>	Und andere (Latein: <i>et alii, et aliae, et alia</i>)
<i>etc.</i>	Und so weiter (Latein: „ <i>et cetera</i> “)
EWG	elektronenziehende Gruppe (engl.: „ <i>electron withdrawing group</i> “)
FAB	Beschuss mit energiereichen Atomen (engl.: „ <i>fast atom bombardment</i> “)
FG	Funktionelle Gruppe
GPC	Gel-Permetations-Chromatographie
GLP	Gute Laborpraxis
GMP	Gute Herstellungspraxis (engl.: „ <i>good manufacturing practice</i> “)
GCLP	Gute klinische Laborpraxis (engl.: „ <i>good clinical laboratory practice</i> “)
G	Guanin
GxP	Fasst GMP, GLP und GCLP zusammen
h	Stunde(n) (engl.: „ <i>hours</i> “)
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (Hexafluorisopropanol)
HMBC	engl.: „ <i>heteronuclear multiple bond correlation</i> “

HL-60	Zelllinie einer Patientin mit akuter promyeloischer Leukämie (engl.: „ <i>Human Leukemia</i> “)
HOMO	h ighest o ccupied m olecular o rbital
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: „ <i>high resolution mass spectrometry</i> “)
Hz	H ertz
IFG	Institut für F unktionelle G renzflächen
IHK	Industrie- und H andels k ammer
IOC	Institut für O rganische C hemie
IR	I nfrarot
IC	Innere Umwandlung (engl.: „ <i>Internal Conversion</i> “)
ISC	Interkombination (engl.: „ <i>Intersystem Crossing</i> “)
KIT	K arlsruher I nstitut für T echnologie
LED	Licht e mittierende D iode
LD ₅₀	Mittlere l etale D osis
LM	L ösungs m ittel
LUMO	l owest u noccupied m olecular o rbital
m (NMR)	M ultiplett
M	m olar
MALDI-TOF	Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung gekoppelt mit Flugzeitanalyse (engl.: „ <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight</i> “)
μCP	Mikrokontaktdruck-Verfahren (engl.: „ <i>micro contact printing</i> “)

min	Minute (n)
Me	Methyl-
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M _w	Massenmittel des Molekulargewichts
MW	Molekulargewicht
M _z	Zentrifugenmittel des Molekulargewichts
n/b	nicht bestimmt
NIR	kurzwelliges Infrarotlicht (engl.: „ <i>near infrared</i> “)
NMR	Kernspinresonanz (engl.: „ <i>nuclear magnetic resonance</i> “)
P	Polymerisationsgrad
PAA	Polyacrylsäure (engl.: „ <i>polyacrylic acid</i> “)
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PFG	GPC-Säulen der Firma PSS
Ph	Phenyl-
PLA	Polymilchsäure (engl.: „ <i>polylactic acid</i> “)
PMAA	Polymethacrylsäure (engl.: „ <i>poly(methacrylic acid)</i> “)
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen (Handelsname Delrin®)
ppm	parts per million
PTDPV	Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenevinyl)- <i>alt</i> -(1,3-phenylenevinyl)]

PTFE	P olytetrafluorethylen
PS	P hotosensibilisator (engl.: „ <i>photosensitizer</i> “)
PSS	Firma: P olymer S tandards S ervice
<i>p</i> Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
q (NMR)	Q uartett
quant.	q uantitativ
R	Rest
RI	Brechungsindex (engl.: „ <i>refractive index</i> “)
RNA	Ribonukleinsäure (engl.: „ <i>ribonucleic acid</i> “)
ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation (engl.: „ <i>ring opening metathesis polymerization</i> “)
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: „ <i>rounds per minute</i> “)
RT	R aumtemperatur
S.	S eite
s (NMR)	S ingulett
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl.: „ <i>size-exclusion chromatography</i> “)
SFB	S onderforschungsbereich
t (NMR)	T riplett
TBDMS	<i>tert</i> - B utyl d imethylsilyl-
<i>t</i> Bu	1,1-Dimethylethyl- (<i>tert</i> - B utyl)
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: „ <i>trifluoroacetic acid</i> “)

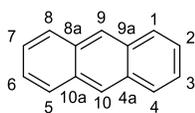
THAP	2',4',6'- Trihydroxyacetophenon
THF	Tetrahydrofuran
T	Thymin
TLC	Dünnschichtchromatographie (engl.: „ <i>thin layer chromatography</i> “)
TMS	Trimethylsilyl-
TMS (NMR)	Tetramethylsilan
ToF	Flugzeit (engl.: „ <i>Time of Flight</i> “)
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Teil des Lichts (engl.: „ <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i> “)
V	Volumen
<i>via</i>	über
z.B.	zum B eispiel



10. Literaturverzeichnis

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science Advances* **2017**, 3, e1700782.
- [2] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, W. Karunasena, *Materials & Design* **2013**, 47, 424-442.
- [3] T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F. R. Wurm, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 50-62.
- [4] R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutura, E. F. Gulino, M. Morreale, *Polymers* **2019**, 11, 651.
- [5] P. P. Klemchuk, *Polym. Degrad. Stab.* **1990**, 27, 183-202.
- [6] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, *Science* **2015**, 347, 768.
- [7] Y. Xu, C.-S. Kim, D. M. Saylor, D. Koo, *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **2017**, 105, 1692-1716.
- [8] Q. Yan, D. Han, Y. Zhao, *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 5026-5037.
- [9] G. S. Kwon, D. Y. Furgeson, *Biomedical Polymers*, Woodhead Publishing, **2007**, S. 83-110.
- [10] L. V. Ivanova, G. Y. Zaikov, *Polymer Science U.S.S.R.* **1977**, 19, 617-621.
- [11] L. Xu, K. Crawford, C. B. Gorman, *Macromolecules* **2011**, 44, 4777-4782.
- [12] S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, M. Vert, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 67, 85-90.
- [13] K. Uchida, S. Kawakishi, *Agric. Biol. Chem.* **1986**, 50, 2579-2583.
- [14] C. Ash, M. Dubec, K. Donne, T. Bashford, *Lasers Med Sci* **2017**, 32, 1909-1918.
- [15] O. Bertrand, J.-F. Gohy, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 52-73.
- [16] X. Tong, G. Wang, A. Soldera, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20281-20287.
- [17] C.-J. Chen, G.-Y. Liu, Y.-T. Shi, C.-S. Zhu, S.-P. Pang, X.-S. Liu, J. Ji, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1077-1081.
- [18] J. Jiang, X. Tong, D. Morris, Y. Zhao, *Macromolecules* **2006**, 39, 4633-4640.
- [19] H. Zhao, E. S. Sterner, E. B. Coughlin, P. Theato, *Macromolecules* **2012**, 45, 1723-1736.
- [20] J. Babin, M. Pelletier, M. Lepage, J.-F. Allard, D. Morris, Y. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 3329-3332.
- [21] J. Jiang, X. Tong, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8290-8291.
- [22] Die konkrete Einteilung nach ZHAO ist: 1. Homopolymer mit lichtspaltbarer Gruppe im Zentrum; 2. Block-co-Polymer mit lichtspaltbarer Gruppe im Zentrum; 3. Co-Polymer mit lichtspaltbaren Gruppen in einem Monomer; 4. Polymere mit lichtspaltbaren Gruppen in jeder Wiederholungseinheit.
- [23] R. Masuma, S. Kashima, M. Kurasaki, T. Okuno, *J. Photochem. Photobiol. B* **2013**, 125, 202-208.
- [24] J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Macromolecules* **2007**, 40, 3589-3598.
- [25] D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Langmuir* **2012**, 28, 2327-2331.
- [26] C.-Z. Sun, T.-P. Sheng, F.-R. Dai, Z.-N. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1144-1148.
- [27] Q. Yan, J. Hu, R. Zhou, Y. Ju, Y. Yin, J. Yuan, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1913-1915.
- [28] F. Holleman, W. Egon, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. ed., de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 510-511.

- [29] Aus Ref. **28**: Charakterisierung des Elektronenzustandes zweiatomiger Moleküle: Große griechische Buchstaben ($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$) – Bahndrehimpulsquantenzahl. Zahl oben links – Spinmultiplizität. Rechts oben/unten – Symmetrie der Gesamtwellenfunktion bezüglich Spiegelebene ($-$, $+$) bzw. Inversionszentrum (g, u).
- [30] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663-677.
- [31] P. Losev, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 127-129.
- [32] J. N. Chacon, J. McLearn, R. S. Sinclair, *Photochem. Photobiol.* **1988**, *47*, 647-656.
- [33] Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 1. ed., Wiley, Chichester, **2010**, S. 284-285.
- [34] P. Lechtken, *Chem. Unserer Zeit* **1974**, *8*, 11-16.
- [35] B. Hu, X. Cao, K. Nahan, J. Caruso, H. Tang, P. Zhang, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 7073-7081.
- [36] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 7. Auflage. Springer, Berlin **2003**, S. 308-314.
- [37] W. Zhang, L. Zhang, H. Zhao, B. Li, H. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13331-13339.
- [38] E. M. Arbeloa, C. M. Previtali, S. G. Bertolotti, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 934-942.
- [39] J. Mattay, A. Giesbeck, *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 6.
- [40] X.-F. Zhang, I. Zhang, L. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2010**, *86*, 492-498.
- [41] D. Arian, E. Cló, K. V. Gothelf, A. Mokhir, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 288-295.
- [42] W. Adam, S. G. Bosio, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8814-8815.
- [43] T. Montagnon, M. Tofi, G. Vassilikogiannakis, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1001-1011.
- [44] Nummerierung der Kohlenstoffatome in Anthracenen gemäß IUPAC Regel P-25.3.3.1.1:



Quelle: H. A. Favre, W. H. Powell, „Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names” **2014**, S. 235, 470.

- [45] W. Fudickar, T. Linker, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 320-327.
- [46] M. Bauch, M. Klaper, T. Linker, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3607.
- [47] S. Helmig, A. Rotaru, D. Arian, L. Kovbasyuk, J. Arnbjerg, P. R. Ogilby, J. Kjems, A. Mokhir, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7475-7480.
- [48] D. Arian, L. Kovbasyuk, A. Mokhir, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3972-3980.
- [49] S. G. König, A. Mokhir, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 6544-6548.
- [50] S. Yang, N. Li, D. Chen, X. Qi, Y. Xu, Y. Xu, Q. Xu, H. Li, J. Lu, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 4628-4636.
- [51] S. Yang, N. Li, Z. Liu, W. Sha, D. Chen, Q. Xu, J. Lu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14903-14910.
- [52] PlasticsEurope, *Plastics – The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data* (PlasticsEurope, **2016**).
- [53] PlasticsEurope, *World Plastics Production 1950 – 2015* (PlasticsEurope, **2015**).
- [54] Perlon lässt sich ebenfalls über eine ringöffnende Polymerisation von Caprolactam gewinnen.
- [55] S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 195-199.

- [56] S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 203, S. 214.
- [57] S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 173, 174.
- [58] Für die ausführliche Herleitung siehe: S. Koltzenburg, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 177 - 181.
- [59] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- [60] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329-337, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 321-328.
- [61] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637, R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598.
- [62] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711.
- [63] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457.
- [64] Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999.
- [65] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075. Das wörtliche Zitat findet sich in der deutschen Ausgabe der *Angew. Chem.*
- [66] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- [67] T. L. Ross, M. Honer, P. Y. H. Lam, T. L. Mindt, V. Groehn, R. Schibli, P. A. Schubiger, S. M. Ametamey, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 2462-2470.
- [68] P. M. E. Gramlich, S. Warncke, J. Gierlich, T. Carell, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3491-3493.
- [69] J. K. Lee, Y. S. Chi, I. S. Choi, *Langmuir* **2004**, *20*, 3844-3847.
- [70] X.-L. Sun, C. L. Stabler, C. S. Cazalis, E. L. Chaikof, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 52-57.
- [71] H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3360-3363.
- [72] F. Said Hassane, B. Frisch, F. Schuber, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 849-854.
- [73] P. Leal, M. Assali, I. Fernández, N. Khiar, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1828-1836.
- [74] M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16892-16899.
- [75] Roy, S. Faure, V. Thery, C. Didierjean, C. Taillefumier, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 921-924.
- [76] T. S. Seo, Z. Li, H. Ruparel, J. Ju, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 609-612.
- [77] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928-3932.
- [78] R. L. Banks, G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development* **1964**, *3*, 170-173.
- [79] K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649-2657.
- [80] H. Li, L. Caire da Silva, M. D. Schulz, G. Rojas, K. B. Wagener, *Polym. Int.* **2017**, *66*, 7-12.
- [81] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [82] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [83] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- [84] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [85] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.

- [86] M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1936-1945.
- [87] N. F. Sauty, L. C. da Silva, M. D. Schulz, C. S. Few, K. B. Wagener, *Appl. Petrochem. Res.* **2014**, *4*, 225-233.
- [88] G. Rojas, E. B. Berda, K. B. Wagener, *Polymer* **2008**, *49*, 2985-2995.
- [89] B. Inci, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11872-11875.
- [90] J. A. Smith, K. R. Brzezinska, D. J. Valenti, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3781-3794.
- [91] J. C. Sworen, J. A. Smith, K. B. Wagener, L. S. Baugh, S. P. Rucker, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2228-2240.
- [92] B. Inci, I. Lieberwirth, W. Steffen, M. Mezger, R. Graf, K. Landfester, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3367-3376.
- [93] E. N. Guidry, J. Li, J. F. Stoddart, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8944-8945.
- [94] A. Gorodetskaya, A. A. Gorodetsky, E. V. Vinogradova, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2895-2898.
- [95] A. Gorodetskaya, T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12672-12673.
- [96] C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602-2606.
- [97] C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2137-2138.
- [98] S. Demel, C. Slugovc, F. Stelzer, K. Fodor-Csorba, G. Galli, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 636-641.
- [99] T.-L. Choi, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3839-3841.
- [100] M. Heidebreder, I. Bablok, S. Drews, C. Menzel, *Sci. Total Environ.* **2019**, *668*, 1077-1093.
- [101] Durch die höhere Elektronendichte und den geringeren Verlust an Aromatizität ist Hydroanthrachinon sensibler gegenüber Oxidation als Hydrochinon. Zur Oxidationsempfindlichkeit von Hydrochinonen siehe: F. S. Granger, J. M. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1401-1415.
- [102] M. Diekers, C. Luo, D. M. Guldi, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 979-991.
- [103] C. Grost, T. Berg, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3866-3870.
- [104] C. G. S. Lima, A. Ali, S. S. van Berkel, B. Westermann, M. W. Paixão, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10784-10796.
- [105] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [106] Sicherheitsdatenblatt zu NaN_3 von Merck KGaA, abgerufen am 25.06.2019.
- [107] Sicherheitsdatenblatt zu KCN von Merck KGaA, abgerufen am 25.06.2019.
- [108] G. Rigbi, C. D'Achille, G. Pescatore, C. Bonini, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6999-7002.
- [109] Halland, A. Braunton, S. Bachmann, M. Marigo, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4790-4791.
- [110] A. Avenoza, J. H. Busto, F. Corzana, J. I. García, J. M. Peregrina, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4506-4513.
- [111] A. Sayyed, A. Sudalai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3111-3116.
- [112] W. Kurosawa, T. Kan, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8112-8113.
- [113] S. Baran, A. L. Zografos, D. P. O'Malley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3726-3727.
- [114] H. Tanaka, A. M. Sawayama, T. J. Wandless, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6864-6865.
- [115] C. Chiappe, D. Pieraccini, P. Saullo, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6710-6715.
- [116] A. Loris, A. Perosa, M. Selva, P. Tundo, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4046-4051.

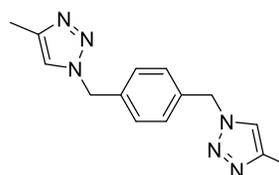
- [117] N. D. Singh, S. Muthukrishnan, R. S. Murthy, R. F. Klima, S. M. Mandel, M. Hawk, N. Yarbrough, A. D. Gudmundsdóttir, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9169-9171.
- [118] V. Gavette, A. L. Sargent, W. E. Allen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3582-3584.
- [119] D. Adam, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, G. Holl, M. Kaiser, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, *27*, 7-11.
- [120] A. Hammerl, T. M. Klapötke, H. Nöth, M. Warchhold, G. Holl, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, *28*, 165-173.
- [121] A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304-2306.
- [122] Suche in den Datenbanken Beilstein, Gmelin und Patent Chemistry mittels Reaxys.
- [123] E. M. D. Keegstra, J. W. Zwikker, M. R. Roest, L. W. Jenneskens, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6678-6680.
- [124] K. Zhang, Y. Bai, C. Feng, G. Ning, H. Ni, W. Yu, K. Zhao, B. Wang, P. Hu, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 272-280.
- [125] S. Lv, Y. Wu, J. Dang, Z. Tang, Z. Song, S. Ma, X. Wang, X. Chen, J. Cheng, L. Yin, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1872-1877.
- [126] D. Ratner, S. J. Bryant, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, *6*, 41-75.
- [127] J. Khandare, T. Minko, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 359-397.
- [128] T. A. Wright, R. C. Page, D. Konkolewicz, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 434-454.
- [129] A. Shahnas, Dissertation, „Bioorthogonale Ligationsreaktionen an Grenzflächen“, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2017**, S. 127.
- [130] A. Garofalo, A. Parat, C. Bordeianu, C. Ghobril, M. Kueny-Stotz, A. Walter, J. Jouhannaud, S. Begin-Colin, D. Felder-Flesch, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5226-5239.
- [131] X. Cao, Y. Shi, W. Gan, H. Naguib, X. Wang, R. W. Graff, H. Gao, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5342-5349.
- [132] Bernstein Polynomial Fit dritter Ordnung mit MestReNova, Version 12.0.0-20080.
- [133] U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1098-1104.
- [134] J.-Y. Liu, Q. Wang, L.-J. Zhang, B. Yuan, Y.-Y. Xu, X. Zhang, C.-Y. Zhao, D. Wang, Y. Yuan, Y. Wang, B. Ding, X.-J. Zhao, M. M. Yue, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5972-5985.
- [135] Alvarez-Martin, S. Trashin, M. Cuykx, A. Covaci, K. De Wael, K. Janssens, *Dyes Pigm.* **2017**, *145*, 376-384.
- [136] Version 4.0.0, ein *ab initio*, Dichtefunktional- und semiempirisches Programmpaket, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a.d. Ruhr, **2012**.
- [137] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73-78.
- [138] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [139] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [140] Die XYZ-Koordinaten der hieraus erhaltenen Geometrien sind im Anhang in Kapitel **11.1**, Seite 235, aufgeführt.
- [141] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759-763.
- [142] J. Lahann, *Small* **2011**, *7*, 1149-1156.

- [143] S. Rahmani, S. Saha, H. Durmaz, A. Donini, A. C. Misra, J. Yoon, J. Lahann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2364-2370.
- [144] M. Bellan, H. G. Craighead, J. P. Hinstroza, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 094308.
- [145] J. Yoon, K. J. Lee, J. Lahann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8502-8510.
- [146] S. Rahmani, T.-H. Park, A. F. Dishman, J. Lahann, *J. Controlled Release*, **2013**, *172*, 239-245.
- [147] J. L. Perry, K. P. Herlihy, M. E. Napier, J. M. DeSimone, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 990-998.
- [148] J. Yoon, T. W. Eyster, A. C. Misra, J. Lahann, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 4509-4515.
- [149] T.-H. Park, T. W. Eyster, J. M. Lumley, S. Hwang, K. J. Lee, A. Misra, S. Rahmani, J. Lahann, *Small* **2013**, *9*, 3051-3057.
- [150] S. Kwon, J. H. Jordahl, A. W. Phillips, K. Chung, S. Lee, J. Gierschner, J. Lahann, J. Kim, *Chemical Science* **2016**, *7*, 2359-2363.
- [151] C. Misra, S. Bhaskar, N. Clay, J. Lahann, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 3850-3856.
- [152] J. Lee, J. Yoon, S. Rahmani, S. Hwang, S. Bhaskar, S. Mitragotri, J. Lahann, *PNAS*, **2012**, *109*, 16057-16062.
- [153] S. Saha, D. Copic, S. Bhaskar, N. Clay, A. Donini, A. J. Hart, J. Lahann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 660-665.
- [154] S. Mahmood, K. Mandal Uttam, B. Chatterjee, M. Taher, in *Nanotechnol Rev*, **2017**, *6*, 355-372.
- [155] Datenblatt zu PTDPV von Merck KGaA, abgerufen am 30.07.2019.
- [156] F. Xv, J. Chen, L. Duan, S. Li, *Oncol Lett* **2018**, *15*, 8926-8934.
- [157] G.-Y. Liou, P. Storz, *Free Radical Res.* **2010**, *44*, 479-496.
- [158] Gröst, T. Berg, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3866-3870.
- [159] K. N. More, J. Y. Lee, D.-Y. Kim, N.-C. Cho, A. Pyo, M. Yun, H. S. Kim, H. Kim, K. Ko, J.-H. Park, D.-J. Chang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28*, 915-921.
- [160] S. Clède, F. Lambert, C. Sandt, Z. Gueroui, M. Réfrégiers, M.-A. Plamont, P. Dumas, A. Vessières, C. Policar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7729-7731.
- [161] J. R. Thomas, X. Liu, P. J. Hergenrother, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12434-12435.
- [162] R. Liu, L. Wan, F. Huang, L. Du, *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47*, 124-132.
- [163] A. Shahnas, Dissertation, „Bioorthogonale Ligationsreaktionen an Grenzflächen“, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2017**, S. 145.
- [164] P. Rajakumar, C. Satheeshkumar, S. Raja, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5167-5172. b) P. Rajakumar, S. Raja, C. Satheeshkumar, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, S. A. Suthanthiraraj, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2247-2253. c) S. Raja, C. Satheeshkumar, P. Rajakumar, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7700-7704. d) C. Satheeshkumar, M. Ravivarma, P. Arjun, V. Silambarasan, N. Raaman, D. Velmurugan, C. Song, P. Rajakumar, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 565-574.

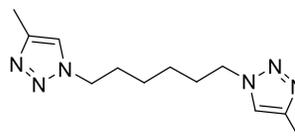
11. Anhang

11.1 XYZ-Koordinaten aus den DFT-Rechnungen

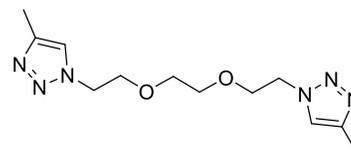
171	C	-2.14951433	-0.01724235	-2.11807655
	C	-1.32060738	-0.12931566	-1.00755015
	C	-1.88822615	-0.03955884	0.26625208
	C	-3.25079189	0.15932348	0.41941139
	C	-4.08470976	0.26632722	-0.69678722
	C	-3.52029524	0.17391419	-1.963951
	C	0.1622402	-0.37869618	-1.17628086
	C	-5.56929727	0.50666474	-0.53166761
	C	2.65595537	3.59995537	0.65341775
	C	2.06171414	2.2655609	0.35467681
	C	1.20576049	1.8789638	-0.64897465
	N	1.68675481	0.14229746	0.6392914
	N	2.32571443	1.16659272	1.11722671
	N	0.99969067	0.55631863	-0.43923474
	C	-7.56512585	-3.57530118	1.64812445
	C	-7.07051071	-2.21926705	1.27398997
	C	-6.43914483	-1.78816726	0.13182439
	N	-6.69213922	-0.09352558	1.53600396
	N	-7.2014709	-1.14466305	2.10292003
	N	-6.22380378	-0.46558262	0.33208842
	H	-1.7282859	-0.08459042	-3.11478515
	H	-1.25524721	-0.12132	1.14185644
	H	-3.67558316	0.22657799	1.41401272
	H	-4.15014755	0.25662328	-2.84260316
	H	0.43594894	-1.36416208	-0.79715379
	H	0.43384948	-0.33877752	-2.23249591
	H	-5.75906616	1.47401853	-0.06461847
	H	-6.06208767	0.50319312	-1.50536999
	H	2.3387379	4.34294844	-0.0788798
	H	2.35472959	3.94627162	1.64420256
	H	3.74680519	3.55024814	0.64214274
	H	0.74372927	2.41866877	-1.45730137
	H	-7.33794755	-4.30378045	0.86907353
	H	-7.10317138	-3.91242444	2.57780514
	H	-8.6458925	-3.56619139	1.80440894
	H	-6.1325601	-2.2976063	-0.765116



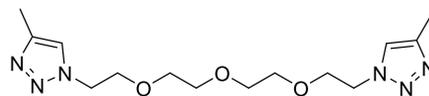
172	C	4.19725269	2.44643875	0.95317387
	C	4.52453298	1.14266946	0.22404817
	C	6.02783389	0.8657766	0.18289953
	C	6.37837445	-0.42954332	-0.55205485
	C	7.88156006	-0.70658798	-0.59700083
	C	8.20695576	-1.99761661	-1.34936557
	C	-0.73315521	2.80938225	1.93193451
	C	0.65045981	2.87269834	1.37821387
	C	1.83329272	2.38841269	1.88404105
	N	2.20626019	3.4057045	-0.04537994
	N	0.93072948	3.48771847	0.19520418
	N	2.7726582	2.74275312	0.97411293
	C	12.9826442	-3.39876921	-0.56013772
	C	11.6899435	-2.85157554	-1.06397991
	C	10.4215089	-2.94681233	-0.54249642
	N	10.3712406	-1.7813089	-2.42283495
	N	11.6073418	-2.12881917	-2.21605272
	N	9.63418288	-2.27348032	-1.41572058
	H	4.68409021	3.29033626	0.4635635
	H	4.54464167	2.41080477	1.9873653
	H	4.00630873	0.31432175	0.71774421
	H	4.12627826	1.20517688	-0.79205042
	H	6.53871456	1.70407278	-0.30363119
	H	6.42146477	0.81812727	1.20487096
	H	5.86493896	-1.26889297	-0.06835092
	H	5.98685136	-0.37879827	-1.57386525
	H	8.40143163	0.1208927	-1.08734139
	H	8.27921633	-0.77253562	0.42072477
	H	7.72322014	-2.85496589	-0.87672872
	H	7.85467075	-1.93837989	-2.37925436
	H	-0.7529201	2.26019994	2.87366365
	H	-1.12691391	3.8117007	2.11216338
	H	-1.40904499	2.31351529	1.23205829
	H	2.07054811	1.84969001	2.78506178
	H	12.8291636	-4.00534748	0.33314619
	H	13.4614062	-4.02084895	-1.31925057
	H	13.6776796	-2.59393849	-0.31090994
	H	10.0336201	-3.42748358	0.3390191



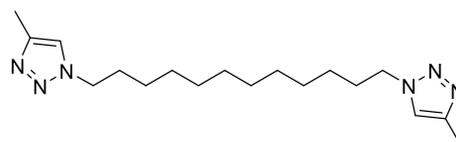
173	C	-13.5180453	3.18713486	2.47535481
	C	-12.2024077	3.13618348	1.77496113
	C	-10.9475165	2.85325816	2.25973341
	N	-10.8313516	3.30018651	0.09368592
	N	-12.0782415	3.40331935	0.44399557
	N	0.55587645	-3.40855781	-0.42766599
	N	-0.69015279	-3.31213895	-0.07271768
	C	-0.58062282	-2.8370535	-2.23315056
	C	0.67601418	-3.12393098	-1.75539436
	C	1.9900187	-3.16210825	-2.4596243
	N	-10.1264936	2.96857154	1.18686026
	C	-8.6959345	2.74047055	1.09394553
	C	-8.37703225	1.35622167	0.53960501
	O	-6.97135093	1.22607478	0.52969534
	C	-6.52022209	-0.00148719	-0.01311037
	C	-5.00480373	0.00225851	0.04132668
	O	-4.55376046	-1.22649393	-0.49890521
	C	-3.14799552	-1.35439981	-0.51411358
	C	-2.82901493	-2.7421667	-1.05968885
	N	-1.39865198	-2.96783824	-1.15971937
	H	-13.4181588	2.89007574	3.51966901
	H	-13.9370945	4.19551596	2.44584562
	H	-14.2375116	2.52053785	1.99588659
	H	-10.5872933	2.59703608	3.24097908
	H	-0.9439056	-2.56936592	-3.21020805
	H	2.42373917	-4.1638817	-2.42119309
	H	1.88227384	-2.87687296	-3.50647125
	H	2.70156168	-2.48017615	-1.98968652
	H	-8.27090996	3.50589025	0.44577304
	H	-8.26349934	2.85227497	2.08808895
	H	-8.83495055	0.5803608	1.16920321
	H	-8.78898275	1.25901665	-0.47269211
	H	-6.91208869	-0.84933179	0.56375817
	H	-6.85721532	-0.11350355	-1.05169541
	H	-4.6128149	0.84885112	-0.53728966
	H	-4.66783022	0.11637986	1.07969395
	H	-2.69428363	-0.58211283	-1.1511214
	H	-2.73170249	-1.24914606	0.49570215
	H	-3.24664607	-3.50356923	-0.40217493



174	C	3.10161338	3.23837416	0.15740683
	O	4.48124615	2.99769131	0.33054068
	C	4.88508313	1.6966141	-0.05796336
	C	6.37806236	1.58814844	0.18691458
	O	6.78106725	0.28365578	-0.18008238
	C	2.84449956	4.68391672	0.57108331
	C	8.16342001	0.05091003	0.00273071
	C	8.45294091	-1.37520345	-0.42564489
	C	-2.05897031	5.55804133	1.31039524
	C	-0.67302301	5.38674424	0.78727426
	C	0.47963466	5.00654557	1.43229945
	N	0.91262587	5.40724035	-0.70242167
	N	-0.35559613	5.62142604	-0.51750037
	N	1.43948907	5.03476404	0.47502503
	O	9.8332483	-1.6137973	-0.21479658
	C	10.2477082	-2.91059566	-0.58671446
	C	11.7479859	-2.99229423	-0.32407836
	N	13.0230191	-5.84761737	-1.91220131
	N	12.6170559	-4.61361441	-1.90204145
	C	12.4786737	-5.37118167	0.17457517
	C	12.9559767	-6.36102151	-0.65116786
	C	13.3689099	-7.76019234	-0.34109489
	N	12.2839722	-4.30374054	-0.63879033
	H	2.50606634	2.55400918	0.7780002
	H	2.80384098	3.09331316	-0.88883526
	H	4.35453116	0.93440341	0.52746651
	H	4.66534016	1.52292252	-1.11912843
	H	6.91010689	2.34244488	-0.40748108
	H	6.59519054	1.77902072	1.24656524
	H	3.40413674	5.35925398	-0.07434405
	H	3.1712776	4.83954337	1.5992523
	H	8.76020126	0.74963065	-0.59824917
	H	8.44494233	0.18656449	1.05585458
	H	7.84346003	-2.0724531	0.16403414
	H	8.19318939	-1.50920456	-1.48364239
	H	-2.11143466	5.31078834	2.37125409
	H	-2.3983888	6.58822657	1.18224336
	H	-2.75885882	4.91477465	0.77374376
	H	0.6864645	4.73775583	2.45371627
	H	9.71633774	-3.67198392	0.00152608
	H	10.046146	-3.10009742	-1.6484984
	H	12.2717802	-2.26051605	-0.93731403
	H	11.9540191	-2.77482987	0.72384834
	H	12.2775971	-5.33978752	1.23150942
	H	12.8040037	-8.47336058	-0.94385135
	H	14.4277092	-7.91227264	-0.56217309
	H	13.2032776	-7.99383169	0.71112059



175	C	-8.57703155	4.96646708	0.98410299
	C	-13.4122111	5.38144426	2.34231298
	C	-12.0937625	5.33647869	1.64697278
	C	-10.8353652	5.08839499	2.14269777
	N	-10.7192256	5.47741696	-0.03221045
	N	-11.9701422	5.56938595	0.31041567
	N	-10.0127066	5.1894171	1.07080933
	C	6.19436788	-5.55401502	-0.94872064
	C	4.80108916	-5.29350918	-1.41235608
	C	3.61995458	-5.27071815	-0.70867417
	N	3.22536003	-4.85571031	-2.84564277
	N	4.50708478	-5.0336687	-2.71697808
	C	-8.21064561	3.49839829	0.76529945
	C	-6.70124658	3.29006263	0.64203059
	C	-6.31178113	1.83190648	0.39359576
	C	-4.80404493	1.61761751	0.25681218
	C	-4.41523326	0.16435668	-0.0191641
	C	-2.90805103	-0.04933599	-0.1634088
	C	-2.52054885	-1.49710884	-0.4687465
	C	-1.01341702	-1.70815411	-0.61635272
	C	-0.62806659	-3.15067558	-0.9490126
	C	0.87953911	-3.35255022	-1.09989865
	C	1.2383833	-4.79566294	-1.45627558
	N	2.6682235	-5.00024373	-1.63437321
	H	-8.22255658	5.57737907	0.15357474
	H	-8.1216109	5.34899661	1.90018011
	H	-13.3042404	5.15166987	3.40276948
	H	-13.8678612	6.37009468	2.25146449
	H	-14.1067419	4.66141049	1.90468738
	H	-10.4760523	4.86510672	3.1323573
	H	6.2263794	-5.70413001	0.13094247
	H	6.60590484	-6.4438	-1.42969613
	H	6.84959002	-4.7166038	-1.19802774
	H	3.3919113	-5.42639187	0.33159359
	H	-8.60303108	2.89988053	1.59381111
	H	-8.71225957	3.14768303	-0.14104151
	H	-6.315788	3.91010199	-0.17563621
	H	-6.20601572	3.64710319	1.55309232
	H	-6.69432894	1.21022967	1.21158121
	H	-6.81147136	1.47696191	-0.51505477
	H	-4.42136674	2.252432	-0.55100564
	H	-4.30476819	1.95902937	1.17149628
	H	-4.79604021	-0.4725755	0.78806005
	H	-4.916816	-0.17477019	-0.93323028
	H	-2.52599572	0.60090952	-0.95913785
	H	-2.40671543	0.27340351	0.75688075
	H	-2.90213875	-2.15002105	0.32524134



H	-3.02156899	-1.81711356	-1.38998008
H	-0.63002402	-1.04447936	-1.39972871
H	-0.51200088	-1.40422544	0.31004886
H	-1.01099622	-3.817399	-0.16708476
H	-1.12829933	-3.45184945	-1.87678167
H	1.26972603	-2.69572654	-1.88236085
H	1.38734961	-3.07260998	-0.17118797
H	0.89484152	-5.48503591	-0.68215425
H	0.76782609	-5.08504635	-2.39613321

11.2 Lebenslauf

ANGABEN ZUR PERSON

Name Fabian Paul Alexander Becker
Adresse Kriegsstraße 29, 76133 Karlsruhe
Geburtsort Freiburg im Breisgau

AKADEMISCHE LAUFBAHN

10/2016 – 9/2019 **Promotion** am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Stefan Bräse und Prof. Dr. Jörg Lahann

04/2012 – 07/2015 **Masterstudium** Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Studienabschluss Master of Science (1.3)
Masterarbeit (Prof. Dr. Reinhard Brückner) „Entwicklung einer Synthesestrategie für hochsubstituierte Cyclopentenone, Modellverbindungen für Kodaistatin, über ringkontrahierende α -Ketol-Umlagerungen“

03 – 08/2013 **Forschungssemester** Harvard University, USA
„Optimierung der Synthese von PhenoFluor™ für eine industriell umsetzbare Produktion sowie Erweiterung von dessen Einsatzgebiet auf hydroxysubstituierte Heteroaromaten“

10/2008 – 03/2012 **Bachelorstudium** Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Studienabschluss Bachelor of Science (2.4)
Bachelorarbeit (Prof. Dr. Reinhard Brückner) „Einfache Diastereoselektivität bei der Aldoladdition von α -Methyl- δ -valerolacton“.

SCHULBILDUNG

1999 – 2008 Gymnasium St. Landolin, Ettenheim, Allgemeine Hochschulreife
1997 – 1999 Grundschule Wagenstadt
1995 – 1997 Loretto-Grundschule Freiburg im Breisgau

PRAKTIKUM

10/2015 – 03/2016 Praktikum NOVARTIS PHARMA AG, Technical R&D, Schwerpunkt Extrusion

11.3 Publikationen in Fachzeitschriften

- (1) T. Fujimoto, **F. Becker**, T. Ritter, „*PhenoFluor: Practical Synthesis, New Formulation, and Deoxyfluorination of Heteroaromatics*”, *Org. Proc. Res. Develop.*, **2014**, *18*, 1041-1044.
- (2) F. Weber, **F. Becker**, M. Keller, H. Hillebrecht, R. Brückner, „*Aldol Additions of Titanium and Boron Enolates of Achiral and Chiral δ -Lactones to Achiral Model Aldehydes: Simple and Induced Diastereoselectivities*”, *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, *36*, 7892-7918.
- (3) R. Kumar, A. Welle, **F. Becker**, I. Kopyeva, J. Lahann, „*Substrate-Independent Micropatterning of Polymer Brushes Based on Photolytic Deactivation of Chemical Vapor Deposition Based Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization Initiator Films*”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 31965–31976.
- (4) **F. Becker**, M. Klaiber, S. Bräse, J. Lahann, „*9,10-Dialkoxyanthracene Based Polymers as Precision and Under Physiological Conditions, On-Demand Light Degradable, yet Light Stable Polymers*“, Manuskript in Bearbeitung.

11.4 Konferenzen

- 03/2017 3rd SFB Graduate School Workshop, Trifels, Deutschland
- 09/2017 4th SFB Graduate School Workshop, Trifels, Deutschland, Präsentation „*Analytical methods: MALDI on Polymers*”
- 02/2018 5th SFB Graduate School Workshop Bad Herrenalb, Deutschland, Präsentation „*New Functionalized and Patterned Surface Coatings via Cyclophane-Based Chemical Vapor Deposition (CVD) Polymerization*”
- 10/2018 6th SFB Graduate School Workshop Karlsruhe, Deutschland, Präsentation „*Towards Sequence Control From The Vapor Phase*”
- 06/2019 Poster Präsentation: „*Structurally Controlled Polymers via Cyclophane-Based Chemical Vapor Deposition (CVD) Polymerisation*”, Karlsruhe, für die Verlängerung des Projekts im Rahmen des SFB 1176 der DFG

11.5 Fortbildungen

- 03/2018 Projektmanagement – Grundlagen
- 06/2018 Führungskräfteentwicklung – Modul I: Führungsrolle und Führungsverständnis
- 11/2018 Führungskräfteentwicklung – Modul II: Konfliktmanagement und Führen von Teams
- 09-11/2018 Projektleiter (IHK)
- 04/2019 Führungskräfteentwicklung – Modul III: Kommunikation als Führungsinstrument
- 05/2019 Qualitätssicherung in der regulierten Forschung – GxP (GLP, GMP, GCLP)

11.6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg Lahann und unserem Kooperationspartner Prof. Dr. Stefan Bräse für die interessante Themenstellung, für die Bereitstellung einer ausgezeichneten Arbeitsumgebung, die Freiheit bei der Gestaltung dieser Arbeit, sowie das Vertrauen, das mir während meiner gesamten Promotion entgegengebracht wurde.

Ein großes Dankeschön geht ebenfalls an Astrid Biedermann, Stefanie Sellheim-Ret und Dr. Angela Weiss, die mir bei sämtlichen organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten stets eine große Hilfe waren. Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie für das zügige und zuverlässige Anfertigen zahlreicher Analysen. Für die sorgfältige Messung von MS-, HRMS- und IR-Proben bedanke ich mich ganz besonders bei Frau Hirsch. Ebenfalls bedanke ich mich bei Frank Kirschhöfer für die Einweisung und die fachkundigen Diskussionen zu MALDI-TOF-MS.

Bei allen Kollegen und ehemaligen Mitarbeitern möchte ich mich für die freundliche Aufnahme, die tolle Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und die lehrreiche Zeit bedanken. Ein großer Dank gebührt meinen Laborkollegen Dr. Divya Varadharajan, Dr. Meike König, Dr. Christoph Hussal, Dr. Azam Jeihanipour, Fabrice Laye und Dr. Gowthamy Venkidasubramonian.

Besonders hervorheben möchte ich Dr. Artak Shahnas, Marvin Klaiber und Eric Wagner, die mich jederzeit in sämtlichen Bereichen unterstützt haben und an vielen Problemlösungen mitgewirkt haben. Eric Wagner und Josina Bohlen danke ich für ihre Unterstützung im Labor.

Für die kritische Durchsicht meines Manuskripts möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Fabian Weber, Dr. Andreas Boukis, Dr. Meike König, Dr. Domenic Kratzer und Robin Bär bedanken, die mir mit ihren Ratschlägen und Verbesserungsvorschlägen weitergeholfen haben.

Mein letzter und tiefempfundener Dank gebührt meiner Familie, vor allem meinen Eltern und meiner Großmutter, die immer an mich geglaubt haben und ohne deren Rückhalt, Liebe und Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Zur Familie gehört ebenfalls meine Freundin Tina, die mit ihrer verständnisvollen Art, ihrer Liebe und ihrem Vertrauen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.