

# Thiol-En-Klickchemie\*\*

Charles E. Hoyle<sup>[†]</sup> und Christopher N. Bowman\*

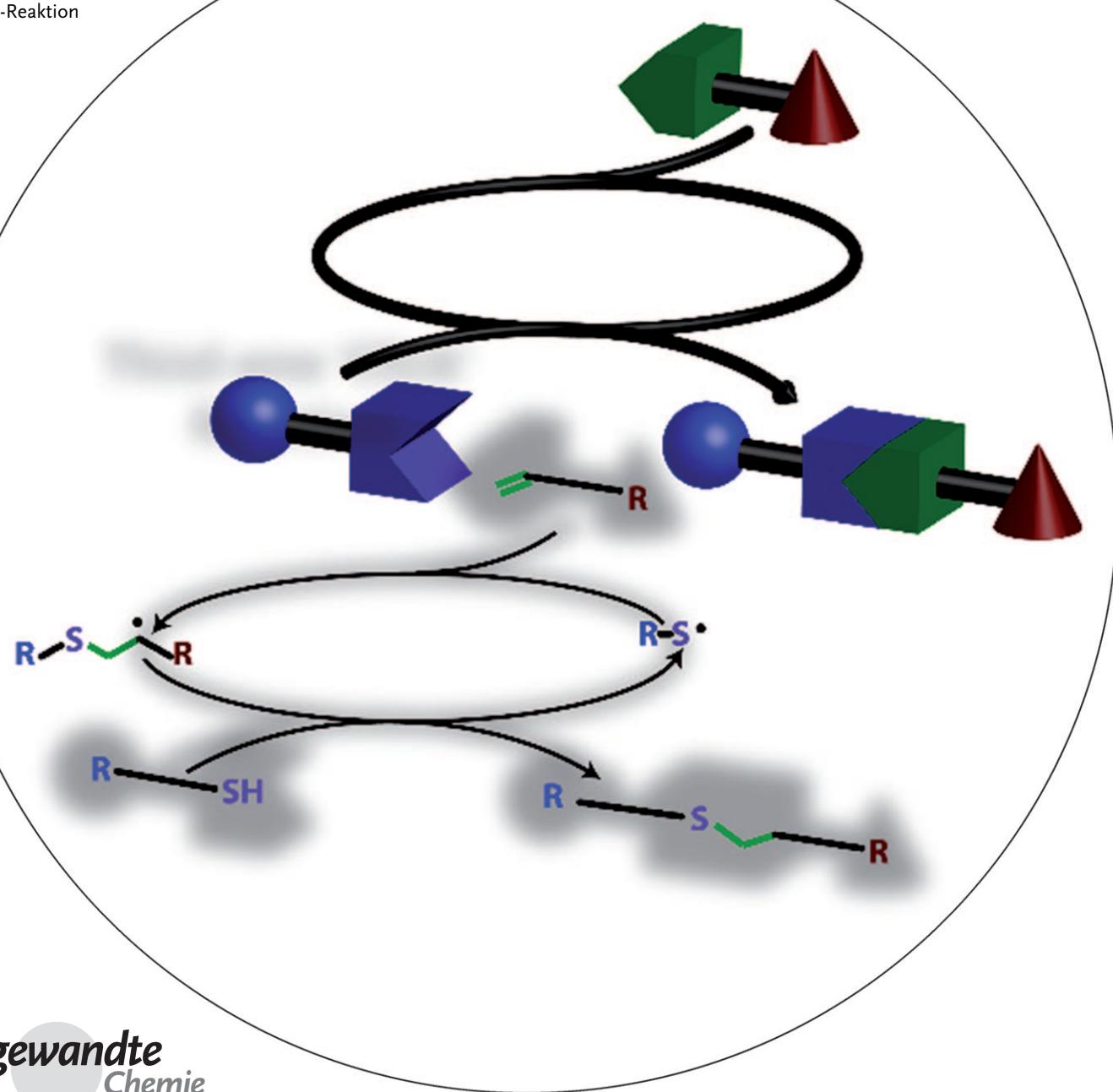
**Stichwörter:**

Klickchemie · Michael-Additionen ·

Polymerisationen ·

Syntheseplanung ·

Thiol-En-Reaktion



Nach Sharpless' visionärer Charakterisierung verschiedener idealisierter Reaktionen als Klick-Reaktionen hat man innerhalb der Materialwissenschaften und Synthesechemie große Anstrengungen unternommen, um solche Reaktionen zu finden und zu implementieren. In diesem Aufsatz diskutieren wir die radikalvermittelte Thiol-En-Reaktion, die über all die Merkmale einer Klick-Reaktion verfügt: hohe Effizienz, einfache Durchführung, keine Nebenprodukte, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, hohe Ausbeuten. Darauf hinaus besteht die Möglichkeit, die Thiol-En-Reaktion photoinitiert auszuführen, was insbesondere für Photopolymerisationen zur Synthese extrem einheitlicher Polymernetzwerke genutzt wird. Der Reaktionsmechanismus wird nach dem aktuellen Kenntnisstand erläutert, und zentrale Anwendungen der Thiol-En-Reaktion in der Material- und Molekülsynthese, der Biofunktionalisierung, der Polymersynthese und der Oberflächen- und Polymermodifizierung werden zusammengefasst.

## 1. Klick-Reaktionen: Einleitung

Im Jahr 2001 stellten Sharpless et al.<sup>[1]</sup> ein neuartiges Konzept für die organische Synthese vor, das sich hoch selektive, orthogonale Reaktionen zu Nutze machte, die im Verlauf des 20. Jahrhunderts breit erforscht worden waren. Die damit möglichen Umsetzungen machten eine breite Auswahl an heteroatomverknüpften Molekülen und auch organischen Materialien unter milden Bedingungen und ohne Nebenprodukte zugänglich und wurden unter dem Begriff „Klick-Reaktionen“ zusammengefasst. Die charakteristischen Merkmale der Klick-Reaktionen sind: a) hohe Ausbeuten sowie Nebenprodukte (falls überhaupt anfallend), die durch nichtchromatographische Verfahren entfernt werden können; b) Regio- und Stereospezifität; c) Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff und Wasser; d) milde, lösungsmittelfreie Reaktionsbedingungen oder die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel; e) Orthogonalität zu anderen gebräuchlichen organischen Synthesereaktionen; f) mögliche Anwendung auf eine breite Auswahl an leicht verfügbaren Ausgangsverbindungen. Unter den molekularen Prozessen, die alle oder die meisten dieser Kriterien erfüllen, finden sich bestimmte Cycloadditionen (z.B. die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen) und nucleophile Ringöffnungen. Die meiste Aufmerksamkeit erfuhrn zweifellos die Cu-katalysierten Azid-Alkin-Klickreaktionen mit Anwendungen in der Synthese biomedizinischer Verbindungsbibliotheken, der Dendrimersynthese, der Synthese funktioneller Blockcopolymeren, der Vernetzung von Adhäsiven für Metallsubstrate (Kupfer/Zink), der Synthese von einheitlich strukturierten Hydrogelen, der Derivatisierung von zellulären Oberflächen, der In-situ-Bildung von Enzyminhibitoren und vielen mehr.<sup>[2-5]</sup> Umfangreiche Berichte zur Verwendung von Azid-Alkin-Reaktionen<sup>[2-5]</sup> haben den präparativen Wert quantitativer orthogonaler Klick-Reaktionen klar aufgezeigt und zugleich auch auf den Bedarf an weiteren Klick-Reaktionen für Anwendungen in der Synthese- und Materialentwicklung hingewiesen.

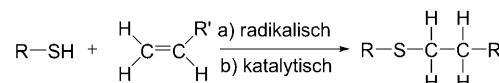
## Aus dem Inhalt

1. Klick-Reaktionen: Einleitung	1585
2. Thiol-En-Klickreaktionen: Grundlagen	1587
3. Thiol-En-Klickreaktionen: Anwendungen	1594
4. Ausblick	1611

Wir richten unsere Aufmerksamkeit auf die relativ schwachen Schwefel-Wasserstoff-Bindungen von Thiolen, die zu einer Vielzahl milder chemischer Reaktionen mit annähernd quantitativen Ausbeuten führen. Hoch effiziente Reaktionen von Thiolen mit reaktiven Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Bindungen („En-Verbindungen“ oder Ene) wurden erstmals in einem vielzitierten Artikel aus dem Jahr 1905 erwähnt; das allgemeine Konzept der Thiol-En-Reaktionen war folglich schon im frühen 20. Jahrhundert bekannt.<sup>[6]</sup> Im letzten Jahrhundert sind zwei Thiolreaktionen besonders hervorgetreten (Schema 1): die radikalische Thiol-En-Addition an elektronenreiche oder elektronenarme Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und die katalytische Thiol-Michael-Addition an elektronenarme Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Die Reaktion von Thiolen mit Enen – ob nun über einen radikalischen oder anionischen Kettentransfer verlaufend –



**Schema 1.** Allgemeine Methoden der Thiol-En-Kupplung durch a) radikalische Addition und b) Michael-Addition. In beiden (idealisierten) Fällen reagiert ein einzelnes Thiol mit einem einzelnen En zum Produkt.

[\*] Prof. C. E. Hoyle<sup>[+]</sup>

School of Polymers and High Performance Materials  
University of Southern Mississippi  
Hattiesburg, MS 39406-0001 (USA)

Prof. C. N. Bowman  
Department of Chemical and Biochemical Engineering  
University of Colorado, Boulder, CO 80309-0424 (USA)  
E-Mail: christopher.bowman@colorado.edu

[+] Verstorben.

[\*\*] Dieser Aufsatz ist Charles Hoyle gewidmet, der am 7. September 2009 bei der Arbeit an diesem Manuskript verstarb. Seine Arbeiten zur Thiol-En-Chemie sind legendär, ebenso wie es seine Leidenschaft und sein Enthusiasmus für diese Chemie war. Er war ein fürsorglicher Ehemann, Vater und Mentor und ein brillanter Wissenschaftler, den alle, die ihn kannten, vermissen.

zeichnet sich durch viele der für Klick-Reaktionen charakteristischen Attribute aus: Sie liefert quantitative Ausbeuten, benötigt nur geringe Konzentrationen relativ unproblematischer Katalysatoren, verläuft mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, kann entweder in Substanz oder umweltschonenden Lösungsmitteln ausgeführt werden, erfordert praktisch keine Aufbereitung, ist unempfindlich gegen Luft und Wasser, liefert ein einzelnes, regioselektives Produkt und kann auf ein enorm breites Substratspektrum von Thiolen und Enen zurückgreifen. Diese außergewöhnliche Vielseitigkeit und Effizienz unter selbst mildesten Bedingungen macht die Thiol-En-Chemie zur Methode der Wahl für zahlreiche Anwendungen von der Synthese von Polymernetzwerken bis hin optischen, biomedizinischen, sensorischen und bioorganischen Materialien. Entsprechend bezeichnet man heute sowohl die radikalische Thiol-En-Reaktion als auch die Thiol-Michael-Addition als Thiol-Klickreaktionen.

Die Reaktivität eines Thiols, ob nun radikalisch oder katalytisch umgesetzt, hängt natürlich entscheidend von seiner Struktur ab. In der Literatur finden sich vor allem vier Arten von Thiolen: Alkylthiole, Thiophenole, Thiolpropionate und Thiolglycolate (Abbildung 1a). Beide Arten von Thiol-Klickreaktionen sind extrem effizient, und von der radikalischen Addition weiß man seit Jahrzehnten, dass sie über einen effizienten Stufenwachstumsprozess verläuft.<sup>[7,8]</sup> Es gibt mehrere Übersichtsartikel zur radikalischen Thiol-En-Polymerisation,<sup>[9–11]</sup> der letzte stammt aus dem Jahr 2004. Es wurde vielfach aufgezeigt, dass Thiol-En-Netzwerke als exzellente Polymermaterialien für die Erzeugung sehr gleichmäßig strukturierter Gläser, Elastomere und Adhäsive dienen können. Des Weiteren ist breit dokumentiert, dass jegliche Art von sterisch ungehindertem terminalem En am radikalvermittelten Thiol-En-Prozess teilnehmen kann, wobei elektronenreiche (Vinylether) und/oder gespannte Ene (Norbornen) schneller reagieren als elektronenarme Spezies. Die Netzwerkstrukturen, die durch die radikalische Thiol-En-Reaktion erhalten werden können, sind homogener als mit irgendeiner anderen Art von radikalischer Polymerisation erreichbar wäre. Sie zeichnen sich durch verhältnismäßig schmale Glasübergangsbereiche<sup>[10]</sup> und extrem geringe Schrumpfspannungen<sup>[11]</sup> aus.

Viele grundlegende Aspekte der Thiol-En-Chemie waren um das Jahr 2000 bereits gut bekannt, und auch ihre An-

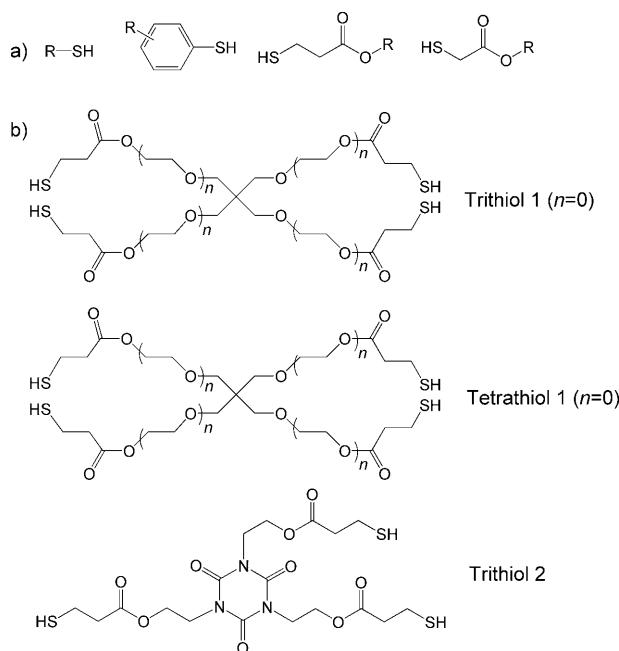


Abbildung 1. a) Häufige Arten von Alkylthiolen. b) Typische multifunktionelle Thiole, wie sie in Thiol-En-Polymerisationen eingesetzt wurden.

wendung zur Synthese relativ einfacher Materialien wie Schutzüberzüge und Filme war etabliert. Zu dieser Zeit begann man auch, das enorme Potenzial der Thiol-En-Chemie für viele der noch jungen Technologiefelder des neuen Jahrtausends zu erkennen. Insbesondere was die molekulare und räumliche Steuerung der Polymerstruktur anbelangt, zeichneten sich die besonderen Vorteile der Thiol-En-Reaktion deutlich ab. Bezüglich der Kinetik der radikalischen Thiol-En-Reaktion galt es seinerzeit noch viele Fragen zu klären.

Wir konzentrieren uns in diesem Aufsatz auf die radikalische Thiol-En-Reaktion, die seit rund einem Jahrzehnt im Zentrum unserer Forschungen steht. Ausgewählte Thiol-Michael-Additionen werden wir an geeigneter Stelle ebenfalls diskutieren, vor allem wenn es gilt, die Thiol-En-Reaktion in den breiteren Kontext der Thiol-Klickchemie zu stellen. Wir beschreiben den Mechanismus der Reaktion sowie



Charles E. Hoyle studierte Chemie an der Baylor University (B.S. 1972) und promovierte bei Professor Fred Lewis an der Northwestern über die Photochemie kleiner Moleküle. Nach Forschungen an der University of Toronto bei Jim Guillet trat er 1978 in die Fa. Armstrong World Industries in Lancaster (PA) ein, wo er den Photoabbau von Polymeren und photoinitierte Polymerisationen erforschte. 1983 wurde er an die University of Southern Mississippi berufen, wo er sich seither mit allen Aspekten der Polymer-Photochemie und insbesondere der Thiol-En-Reaktionen befasste. Charles Hoyle starb am 7. September 2009 während der Fertigstellung dieses Manuskripts. Seinen Studenten, Kollegen und allen, die ihn kannten, wird er unvergessen bleiben.



Christopher N. Bowman studierte Chemie-technik an der Purdue University (B.S. 1988). Nach der Promotion wechselte er 1992 als Assistant Professor an die University of Colorado in Denver, wo er seither die Grundlagen und Anwendungen photopolymerisierter Polymere erforscht. Er hält den Patten Endowed-Lehrstuhl am Department of Chemical and Biological Engineering sowie einen Lehrstuhl für restorative Zahnheilkunde und fungiert außerdem als Direktor des NSF/Industry Cooperative Research Center for Fundamentals and Applications of Photopolymerizations.

jüngste Fortschritte im Bereich der Thiol-En-Kinetik, ebenso wie neue Anwendungen, die sich auf die hohe Effizienz dieser Reaktion gründen.

## 2. Thiol-En-Klickreaktionen: Grundlagen

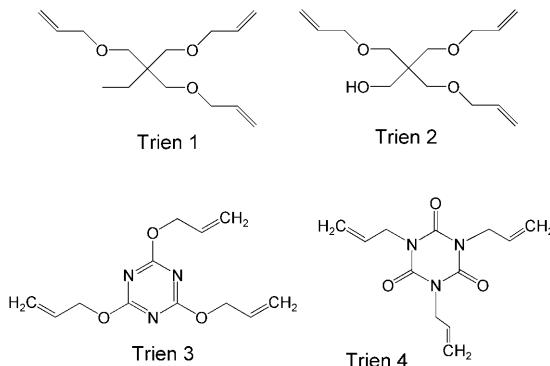
## 2.1. Allgemeine Eigenschaften radikalischer Thiol-En-

## Klickreaktionen

### 2.1.1. Überblick

Klassische radikalische Photopolymerisationen mit Acrylaten oder Methacrylaten können mithilfe ihrer Kettenwachstumsmechanismen sowohl räumlich als auch zeitlich gesteuert werden. Reaktionen dieser Art finden in vielen Bereichen Anwendung, von der Beschichtungstechnik bis hin zu Zahnersatzmaterialien, Kontaktlinsen und photolithographischen Verfahren.<sup>[12,13]</sup> Andere Gebiete, in denen ein erhebliches Interesse an der Verwendung von Photopolymerisationen besteht, sind die Nanotechnologie, Biomaterialien, Hochauflösungslithographie, die selektive Funktionalisierung linearer Polymere, Oberflächenfunktionalisierungen, Elektrooptik, stressarme Netzwerke und energieabsorbierende Duroplaste. Leider jedoch sind die klassischen Photopolymerisationen mit etlichen Problemen behaftet, die ihre Anwendung in diesen Feldern empfindlich einschränken. Zunennen sind: Sauerstoffinhibition,<sup>[14-16]</sup> kompliziert zu beschreibende Volumenrelaxation und Spannungsaufbau,<sup>[17,18]</sup> komplexe Polymerisationskinetiken<sup>[19-21]</sup> und die Bildung von stark heterogenen Polymeren/Netzwerken.<sup>[22-24]</sup>

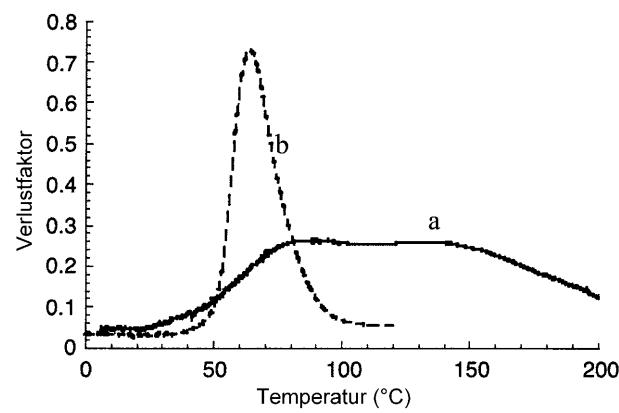
Wie beschrieben wurde,<sup>[9-11]</sup> kombinieren lichtgetriebene radikalische Thiol-En-Reaktionen die klassischen Vorteile von Klick-Reaktionen mit den Vorteilen eines photoinitiierter Prozesses, der zu festgelegten Zeiten und an festgelegten Orten aktiviert werden kann, wodurch eine leistungsvolle Methode für die chemische Synthese und die Herstellung maßgeschneiderter Materialien resultiert. Im Fall multifunktioneller Thiole und Ene, von denen typische, kommerziell erhältliche Beispiele in Abbildung 1 und 2 dargestellt sind, werden mit hohen Umsätzen vernetzte Polymermaterialien gebildet. Die Einfachheit und Robustheit der Thiol-En-Photopolymerisation trägt all den genannten Einschränkungen klassischer photoinitiierter Systeme Rechnung: Man erhält



**Abbildung 2.** Typische multifunktionelle Ene, wie sie in Thiol-En-Polymerisationen eingesetzt wurden.

homogene Polymernetzwerke mittels einer kontrollierbaren Kombination von Stufen- und Kettenwachstumspolymerisationen mit erheblich vereinfachten Polymerisationskinetiken, verringelter Schrumpfung und Strukturspannung und einer Unempfindlichkeit gegen Sauerstoffinhibierung. Diese individuellen Vorteile haben die Thiol-En-Photopolymerisation in den Fokus der Grundlagenforschung gerückt und zu einer Reihe von neuartigen Anwendungen geführt. Durch räumliche und zeitliche Kontrolle des Photoinitiators wurden die Geschwindigkeit, das Ausmaß und der Zeitpunkt des Eintretens von Thiol-En-Klickreaktionen gezielt reguliert, um Polymermaterialien mit einer außergewöhnlichen Spanne von Eigenschaften zu erhalten. Radikalische Thiol-En-Reaktionen wurden kürzlich auch in verschiedensten präparativen Prozessen verwendet, etwa in klassischen organischen Synthesen und zur Modifizierung und Synthese von Polymermaterialien, einschließlich optischer Displays, holographischer Diffraktionsmaterialien, mikrofluidischer Funktionseinheiten, energieabsorbierender Duroplaste, komplexer Oberflächenmuster, optisch schaltbarer Anordnungen und funktionalisierter linearer Polymere.

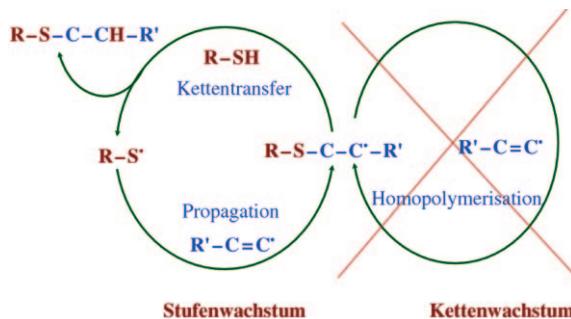
Ein enormer Vorteil der Thiol-En-Netzwerke gegenüber klassischen Netzwerken ist ihre schnelle und quantitative Bildung bei Umgebungsbedingungen. Man erhält nahezu ideale, einheitliche Polymernetzwerke, die kaum Heterogenitäten aufweisen, wie sie bei konventionellen radikalischen Photopolymerisationen so verbreitet sind. Abbildung 3 verdeutlicht den Unterschied in den Netzwerkstrukturen und im daraus resultierenden Glasübergangsverhalten bei einem typischen photopolymerisierten Thiol-En-Netzwerk im Vergleich mit einem konventionellen Dimethacrylat-Netzwerk. Der gesamte Glasübergang des Thiol-En-Netzwerks findet in einem Temperaturbereich von 30–50 K statt, beim heterogenen Methacrylat-Netzwerk beträgt dieser Bereich mehr als 200 K. Die außerordentliche Homogenität verleiht den Materialien höchst wünschenswerte mechanische Eigenschaften, insbesondere für Anwendungen in der Energieabsorption (Abschnitt 3.8).



**Abbildung 3.** Verlusttangens als Funktion der Temperatur für photopolymerisierte Filme aus a) einem gemischten Dimethacrylat bestehend aus dem Diglycidylether von Bisphenol A und Methacrylsäure (70 Gew.-%) und Triethylenglycoldimethacrylat (30 Gew.-%) (—) sowie b) stöchiometrisch gemischtem Tetrathiol 1 ( $n=0$ ) und Trien 4 (----). Wiedergabe nach Lit. [200] mit Genehmigung von Elsevier.

## 2.1.2. Kinetik radikalischer Thiol-En-Reaktionen

Bei einer idealen Thiol-En-Reaktion wechseln sich die Propagation des Thiylradikals an der En-Gruppe und der Kettentransfer unter Wasserstoffradikalabstraktion vom Thiol durch das kohlenstoffzentrierte Radikal in geordneter Weise ab (Schema 2). Bei der idealen, reinen Thiol-En-Stu-



**Schema 2.** Idealisierte radikalische Thiol-En-Reaktion mit abwechselndem Kettentransfer und Propagation. Man beachte, dass ein analoger Mechanismus – ein anionisches Kettenwachstum – auch bei der Thiol-Michael-Addition auftritt, wobei statt der Radikale die entsprechenden Anionen beteiligt sind.

fenwachstumsreaktion findet keine Homopolymerisation (d.h. Kettenwachstum) statt, bei der das kohlenstoffzentrierte Radikal über die En-Gruppe propagieren würde. Sofern keine Massetransferbeschränkungen auftreten, erhält man hierdurch Umsetzungen von 100 %. Die Nettoreaktion ist dann einfach die Kupplung der Thiol- und En-Gruppen; das Molekulargewicht und die Netzwerkstruktur entwickeln sich in genau der gleichen Weise wie bei anderen Stufenwachstumspolymerisationen – nur dass nun all die Vorteile eines schnellen, photoinitiierten Radikalprozesses hinzukommen.<sup>[10,11,25–30]</sup> Die Addition des Thiols an die En-Doppelbindung (Schema 2) ist exotherm mit Reaktionsenthalpien zwischen  $-10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei elektronenreichen Vinyletheren und  $-22.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei elektronenarmen *N*-Alkylmaleimiden.<sup>[31]</sup> Mit einem gegebenen Thiol reagieren elektronenreiche Ene sehr viel schneller als elektronenarme Ene (siehe Lit. [10, 11] für eine ausführliche Diskussion). 1,2-Substituierte interne Ene reagieren langsamer und mit geringeren Umsätzen, vermutlich aus sterischen Gründen und wegen der reversiblen Addition des Thiylradikals an das interne En.<sup>[32,33]</sup> Bei idealen Thiol-En-Reaktionen, wie etwa von Norbornenen und Vinyletheren,<sup>[26]</sup> wird keine Homopolymerisation und kein Kettenwachstum beobachtet, was bedeutet, dass die Gesamtgeschwindigkeiten des Kettentransfers und der Propagation weitgehend identisch sein müssen.

Eine der großen Herausforderungen der Thiol-En-Reaktion war die Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und der detaillierten Kinetik des zweistufigen, sequenziellen Prozesses, wie er in Schema 2 gezeigt ist. Aus der zyklischen Natur dieser beiden Stufen und der Bedingung, dass ihre Gesamtgeschwindigkeiten gleich sind, ergibt sich folgender Schluss: Wenn einer der Reaktionsschritte inhärent langsamer ist und eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante

aufweist, wird ebendieser Schritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsprozess, und die relative Konzentration der beiden Radikalspezies spiegelt dann diesen Unterschied wider. Die folgenden Beziehungen (1)–(3) beschreiben die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ( $R_p$ ) für die Fälle, dass a) die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen ungefähr gleich sind [Gl. (1); ], b) der Kettentransfer die langsamere Reaktion ist [Gl. (2)] und c) die radikalische Propagation die langsamere Reaktion ist [Gl. (3)]:

$$k_{CT} \approx k_p \quad (1)$$

$$[R-S^{\cdot}]/[R-S-C-C^{\cdot}-R'] \approx 1 \text{ und } R_p \propto [R-SH]^{1/2}[R'-C=C]^{1/2}$$

$$k_{CT} \ll k_p \quad (2)$$

$$[R-S^{\cdot}]/[R-S-C-C^{\cdot}-R'] \ll 1 \text{ und } R_p \propto [R-SH]^1$$

$$k_{CT} \ll k_p \quad (3)$$

$$[R-S^{\cdot}]/[R-S-C-C^{\cdot}-R'] \gg 1 \text{ und } R_p \propto [R'-C=C]^1$$

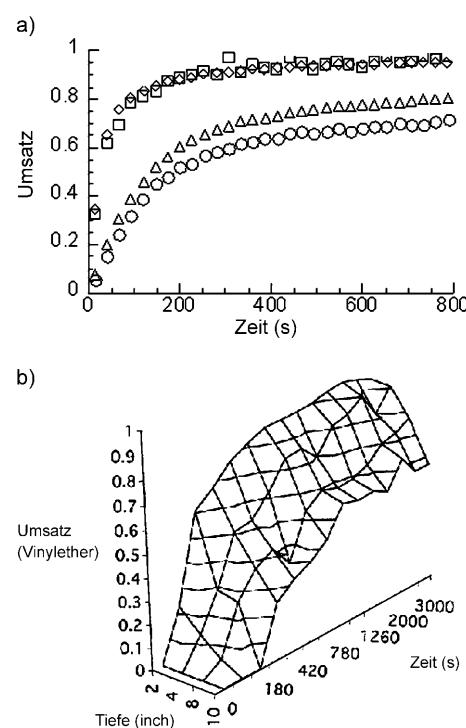
$k_{CT}$  ist die Geschwindigkeitskonstante des Kettentransfers,  $k_p$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Propagation,  $[R-SH]$  ist die Thiol-Konzentration,  $[R'-C=C]$  ist die En-Konzentration,  $[R-S^{\cdot}]$  ist die Konzentration des Thiylradikals, und  $[R-S-C-C^{\cdot}-R']$  ist die Konzentration des kohlenstoffzentrierten Radikals. In allen drei Fällen ist die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration; die detaillierte Form der Ausdrücke wird jedoch von der Art und Reaktivität beider Radikale sowie der Art der funktionellen Gruppen in der Thiol- und En-Komponente bestimmt. Für Thiole mit schlecht abstrahierbaren Wasserstoffatomen (z.B. Alkylthiole) sind verringerte Kettentransfersgeschwindigkeiten zu erwarten [Gl. (2)], sodass der Kettentransfer geschwindigkeitsbestimmend wird. Unreaktivere Ene werden dagegen die Propagation ausbremsen, die infolgedessen geschwindigkeitsbestimmend wird [Gl. (3)].<sup>[26]</sup> In der Literatur<sup>[9–11]</sup> wurde ausführlich untersucht, wie die Art des Thiols (siehe Abbildung 1a) die Reaktivität und Kinetik von Thiol-En-Prozessen beeinflusst. Die Struktur des Ens entscheidet, ob die Reaktion kettentransferbestimmt und erster Ordnung bezüglich der Thiol-Konzentration ist (wie bei Allylthern der Fall) oder ob sie propagationsbestimmt und erster Ordnung bezüglich der En-Konzentration ist (wie bei Vinylsilanen der Fall).<sup>[26]</sup> Bei Norbornenen und Vinyletheren sind die Propagations- und Kettentransfersgeschwindigkeiten sehr ähnlich, was zu einer jeweils halbzahligen Abhängigkeit von der Thiol- und der En-Konzentration führt.<sup>[26]</sup> Tatsächlich wurden zahlreiche Thiol- und En-Derivate mit konventionellen und Hochdurchsatzmethoden untersucht<sup>[33,35–37]</sup> und entsprechend ihrer relativen Reaktivitäten eingeordnet. Norbornene und Vinylether sind am reaktivsten, während Methacrylat, Acrylnitril, Styrol, Maleimide und konjugierte Diene am wenigsten reaktiv sind (in dieser Reihenfolge).<sup>[9–11]</sup> Roper et al. fanden, dass terminale Ene am reaktivsten sind und interne 1,2-substituierte Ene sehr viele geringere Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen.<sup>[33]</sup>

Die extrem schnelle Abbruchreaktion des Thiol-En-Zyklus bedingt, dass klassische experimentelle Techniken für eine detaillierte kinetische Analyse ungeeignet sind. Reddy et al. entwickelten einen Versuchsaufbau mit einer rotieren-

den Metallscheibe, um die Kinetik des Kettentransfers und der Propagation getrennt untersuchen zu können. Für die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilstufen wurden Werte von  $10^5$  bis  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt; die genauen Werte hingen erheblich von der Monomerstruktur ab.<sup>[34,38]</sup> Erwähnenswert ist, dass im Unterschied zu konventionellen Photopolymerisationen, bei denen mit länger werdender Polymerkette verschiedene Faktoren auftreten (Diffusionsbeschränkung, Gelbildung, Verglasung), die die Kinetik verkomplizieren und den letztendlichen Umsatz einschränken, die Kinetik der Thiol-En-Photopolymerisation sehr lange unverändert bleibt. Dieses annähernd ideale Verhalten, das aus der verzögerten Gelbildung und generell niedrigeren Vernetzungsdichte folgt, wurde im Hinblick auf die Kinetik und den Bildungsmechanismus der Netzwerkstruktur modelliert.<sup>[38–41]</sup>

Die ursprünglichen photoinduzierten Thiol-En-Photopolymerisationen verwendeten abstrahierende Photoinitiatoren wie Benzophenon, das aus seinem angeregten Triplett-Zustand ein Wasserstoff vom Thiol abstrahiert und so die Polymerisation startet.<sup>[10,11,28]</sup> Bessere Ergebnisse wurden später mit Vis-<sup>[42,43]</sup> und UV-empfindlichen<sup>[44]</sup> Initiatoren erzielt, die exzellente photokatalytische Wirkungsgrade aufweisen. Bei bestimmten Monomerkombinationen ist es außerdem möglich, ganz auf den Initiator zu verzichten.<sup>[29,30,45,46]</sup> „Initiatorfreie“ Thiol-En-Photopolymerisationen<sup>[46]</sup> wurden zur Härtung von Klarsichtfolien und zur Herstellung großer, transparenter, brucharmer Proben, einschließlich kugelförmiger Objekte mit Größen bis 25 cm und Röhren mit Längen bis 60 cm eingesetzt.<sup>[46]</sup> Derartige Fertigungen sind mit konventionellen Photoinitiatoren oder anderen Photopolymerisationssystemen nicht möglich. Ein zusätzlicher Vorteil der initiatorfreien Photopolymerisation besteht darin, dass relativ dicke Proben hergestellt werden können und keine farbigen oder flüchtigen Nebenprodukte auftreten. Lichtabsorbierende Monomere werden durch die Polymerisation gebleicht, wodurch sich transparente Polymerprodukte erhalten lassen. Beispiele für den Verlauf initiatorfreier Polymerisationen sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Polymerisationen, die unter Bestrahlung bei 254 nm ausgelöst werden, verlaufen rasch, und die Reaktionen sind nach relativ kurzer Zeit abgeschlossen.<sup>[29]</sup> Obwohl die meisten Thiol-En-Reaktionen als photoinitierte Prozesse geführt werden, muss man stets bedenken, dass die Reaktion ein radikalvermittelter Prozess ist, sodass im Grunde jede Methode, mit der in konventionellen Polymerisationen Radikale erzeugt werden, für die Thiol-En-Reaktion geeignet ist. Tatsächlich sind thermisch initiierte Thiol-En-Polymerisationen, wie sie von Cook und Mitarbeitern beschrieben wurden, nicht unüblich.<sup>[47]</sup>

Zusammenfassend zeichnen sich radikalische Thiol-En-Polymerisationen dadurch aus, dass ihre Kinetik über einen weiten Umsatzbereich recht einfach zu beschreiben ist, ganz im Gegensatz etwa zu den konventionellen radikalischen Kettenwachstumspolymerisationen. Wie wir in Abschnitt 2.1.3 allerdings sehen werden, führen Reaktionen von En-Gemischen mit einem einzelnen multifunktionellen Thiol zu sehr komplexen Kinetiken – insbesondere wenn eines der En nicht nur in der Thiol-En-Reaktion, sondern auch durch Homopolymerisation reagieren kann –, wodurch hochver-

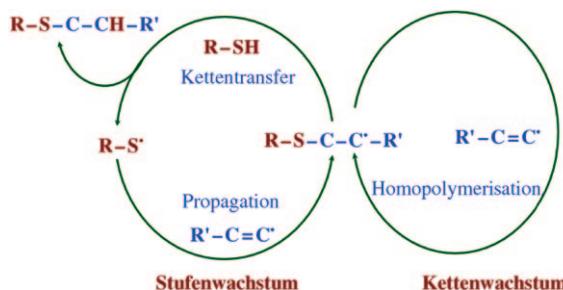


**Abbildung 4.** Reaktionsverläufe bei photoinitiatorfreien Polymerisationen (funktionelle Gruppen im Verhältnis 1:1): a) Tetrathiol 1 ( $n=0$ ) (□) mit Triethylenglycoldivinylether ( $\diamond$ ) und Tetrathiol 1 ( $n=0$ ) (○) mit Trien 2 ( $\triangle$ ); b) Tetrathiol 1 mit Triethylenglycoldivinylether, zusätzlich als Funktion der Aushärtungstiefe. Wiedergabe nach Lit. [29] mit Genehmigung der American Chemical Society.

netzte Polymerstrukturen mit kontrollierten Strukturen zugänglich werden.<sup>[48]</sup> Während dieses Verhalten einerseits die Reaktion verkompliziert, ergibt sich andererseits die Möglichkeit, zu maßgeschneiderten Polymernetzwerken mit kontrollierbaren physikalischen und mechanischen Eigenschaften zu gelangen.

### 2.1.3. Binäre Thiol-Acrylat- und ternäre Thiol-En-Acrylat-Photopolymerisationen

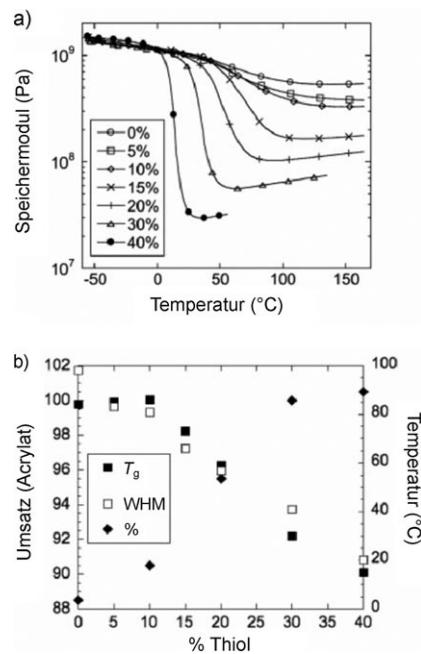
Mit dem Ziel, die Bandbreite an physikochemischen Eigenschaften Thiol-haltiger Polymere zu erweitern, wurden die Mechanismen, Kinetiken und Strukturen gemischter Photopolymerisationen erforscht.<sup>[38,45b,48–55]</sup> Zwei Ansätze sind vorgetreten: 1) binäre Prozesse unter Beteiligung multifunktioneller Thiole und konventioneller Acrylate oder Methacrylate und 2) ternäre Prozesse unter Beteiligung eines Thiols, eines Acrylats oder Methacrylats und eines Ens, das keine Homopolymerisation eingehen kann. Bei beiden Ansätzen kommt es zu einem komplexen Wechselspiel zwischen den verschiedenen Propagations- und Kettentransfergeschwindigkeiten, die den Polymerisationsprozess und damit auch die Eigenschaften des Polymers beeinflussen. Wie in Schema 3 gezeigt ist, sind zwei Reaktionszyklen möglich. Im ersten Zyklus, der im vorigen Abschnitt bereits diskutiert wurde, wechseln sich Kettentransfer und Propagation ab, während der zweite Zyklus nun Additions- und Ketten-



**Schema 3.** Reaktionszyklen für Thiol-Acrylat- und Thiol-En-Acrylat-Polymerisationen für den Fall, dass das aktive kohlenstoffzentrierte Radikal neben dem Kettentransfer an einer weiteren Propagationsreaktion teilnehmen kann.

wachstumsmechanismen mit einschließt. Die relativen Geschwindigkeiten dieser Zyklen, die von den chemischen Eigenschaften der Komponenten (z. B. der Art des Thiols, des Acrylates und des Acrylats) und ihren Konzentrationen abhängen, geben den Ausschlag über die letztendliche Netzwerkstruktur und die mechanischen/physikalischen Eigenschaften. Hierbei lässt sich ein Grad an Kontrolle erreichen, wie er mit klassischen Photopolymerisationsprozessen oder auch binären Thiol-En-Polymerisationen nicht möglich ist.

Dank der großen Zahl kommerziell erhältlicher Acrylate und Methacrylate bietet die Kombination dieser Substrate mit Thiolen Zugang zu einem breiten Spektrum an Materialeigenschaften. Im Vergleich zur konventionellen Acrylat-Homopolymerisation bietet die Gegenwart des Thiols tiefgreifende Vorteile. Schon relativ kleine Mengen des Thiols (typischerweise zwischen 1 und 10 Gew.-%) genügen, um die Sauerstoffinhibition deutlich zu senken, selbst bei Filmen von nur wenigen  $\mu\text{m}$  Dicke.<sup>[56]</sup> Dank dieses Verhaltens gelingt die Aushärtung von Acrylaten ohne die Notwendigkeit einer Stickstoffatmosphäre, teurer Initiatorkombinationen oder extrem hoher Lichtintensitäten, wie sie in rein acrylischen Polymerisationen oft nötig sind, um Sauerstoffinhibition zu verhindern. Darüber hinaus verzögert die Gegenwart des Thiols den Gelpunkt und verringert Schrumpfspannungen im Material, was unter anderem bessere Auflösungen in lithographischen Anwendungen ermöglicht.<sup>[57]</sup> Bei kleinen Thiomengen (5–20 %) werden diese Vorteile erzielt, ohne dass sich der Speichermodul und die Glasübergangstemperatur gegenüber dem reinen Acrylat nennenswert ändern (Abbildung 5),<sup>[56]</sup> während die Polymerisationsgeschwindigkeit um mehr als eine Größenordnung steigt. Die Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Zusatz geringerer Mengen von Thiolen wurde von Crivello und Mitarbeitern genutzt, um ein Thiol-Acrylat-Gemisch in Gegenwart von Sauerstoff mit einer Leuchtdiode ( $\approx 470 \text{ nm}$ ) als Lichtquelle zu polymerisieren.<sup>[58]</sup> Pojman und Mitarbeiter fanden, dass die Anlaufzeit bei der Polymerisation von TMPTA (Trimethylolpropantriacylat) um eine Größenordnung verkürzt wird, wenn 10 Mol-% Thiol zugefügt wurden. Andere Forschungsgruppen haben gezeigt, dass die verbesserte Sauerstofftoleranz der Thiol-Acrylat-Polymerisation insbesondere für die Bildung von Hydrogelen und in der Gewebezüchtung genutzt werden kann.<sup>[60–63]</sup> Das Hinzufügen multifunktioneller Thiole zu pigmentierten Diacrylaten an der Luft<sup>[64]</sup> führt



**Abbildung 5.** a) Speichermodul von Filmen, die durch Photopolymerisation von 1,6-Hexandioldiacrylat mit unterschiedlichen Mengen Tetraethiol 1 ( $n=0$ ) hergestellt wurden, als Funktion der Temperatur. Lichtintensität  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ; 0.1 Gew.-% Irgacure 651. b) Glasübergangstemperatur  $T_g$  (■), Halbwertsbreite (WHM) (□) und Acrylatusatz (◆). Wiedergabe nach Lit. [56].

ebenfalls zu sehr viel höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, sodass schon bei sehr niedrigen Konzentrationen des Photoinitiators ein schneller, umsatztarker Polymerisationsprozess erzielt wird. Dieser Vorteil ist von großer Bedeutung für die Photohärtung stark pigmentierter Systeme, wo normalerweise extrem hohe Photoinitiatorkonzentrationen benötigt werden, um schnelle Umsetzungen zu erzielen.

Bei allen Vorteilen der binären Thiol-Acrylat-Polymerisation sind auch einige Beschränkungen zu verzeichnen. Während Acrylate bereitwillig mit der Thiolkomponente reagieren und die Polymerisationsgeschwindigkeit nur minimal durch die Gegenwart des Thiols beeinflusst wird, wird die Photopolymerisation von Methacrylaten durch das Thiol verlangsamt. Als zweites sind bei Thiol-Acrylat-Polymerisationen die relativen Kinetiken der Kettentransfer- und Homopolymerisationsreaktionen weitgehend festgelegt und variieren nur geringfügig mit der Acrylat- und Thiolkomponente.<sup>[65]</sup> Dies führt dazu, dass bei bestimmten Zusammensetzungen von Thiol und Acrylat nach Beendigung der Reaktion nichtumgesetztes Thiol zurückbleibt. Es wurde gefunden,<sup>[38]</sup> dass beide Nachteile binärer Polymerisationen mit ternären Thiol-En-(Meth)acrylat-Systemen überwunden werden können. Die ternären Systeme bieten mehrere Optionen für die Kontrolle der Polymerisation und der Polymereigenschaften, die bei binären Systemen nicht zur Verfügung stehen. Okay und Mitarbeiter<sup>[34, 40, 48, 53]</sup> haben für alle Kombinationen von binären und ternären Thiol-En-(Meth)acrylat-Systemen die Bildung der Netzwerkstrukturen modelliert. Dabei konnten sie zeigen, dass einfache Änderungen in den relativen Konzentrationen der Spezies oder der

Reaktivität der En-Gruppe genutzt werden können, um den Gelpunkt, die Vernetzungsdichte und die Netzwerkhomogenität des entstehenden Polymers zu steuern. Reddy et al. ermittelten für verschiedene ternäre Copolymerisationen von Thiolen, Allylthern, Vinyltherern, Acrylaten und Methacrylaten die kinetischen Konstanten der Einzelreaktionen und verwendeten diese Werte, um die Polymerisationskinetik und Polymerstruktur des ternären Systems vorherzusagen.<sup>[54]</sup> Diese Arbeit zeigte, dass das ternäre System weit weniger empfindlich vom Verhältnis der funktionellen Gruppen abhängt. Ein Thiol-Allylther-Methacrylat-System wies fast die gleiche Glasübergangstemperatur  $T_g$  wie das reine Methacrylsystem auf (80°C bzw. 85°C), während die Halbwertsbreite des  $T_g$ -Bereichs von 100°C auf 55°C sank.<sup>[45]</sup> Damit ließ sich die Glasübergangstemperatur konstant halten, während die Strukturheterogenität merklich verringert wurde.

Neben der einheitlichen, einphasigen Copolymerisation, die mit ternären Systemen ausgeführt werden kann, ist in Gegenwart von zwei verschiedenen polymerisierbaren Doppelbindungen auch eine polymerisationsinduzierte Phasentrennung möglich. Bei diesem Prozess polymerisiert eine der beiden Vinylgruppen in einer frühen Phase der Reaktion und bildet eine vernetzte Struktur, von der sich das zweite, nichtumgesetzte Monomer durch Phasentrennung absondern kann. Ein solches Verhalten wurde bei der Copolymerisation von Thiol-Allylther-Methacrylat-Systemen beobachtet.<sup>[51,52]</sup> Das Methacrylat ging in der Anfangsphase der Reaktion sowohl eine Homopolymerisation als auch eine Copolymerisation mit einer kleinen Menge des Thiols ein, in späteren Reaktionsstufen folgte dann eine Thiol-En-Polymerisation des Thiols mit dem Allylther. Letztlich führt dieses Verhalten zu einer deutlich reduzierten Schrumpfspannung verglichen mit einphasigen Polymerisationssystemen. Entscheidend für dieses besondere Verhalten ist natürlich das Vorliegen von mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen.

Von großem Interesse ist das Thiol-Vinylester-Acrylat-System, bei dem die reaktive Spezies, ein Vinylacrylat, konjugierte Vinylester- und Acrylatgruppen enthält, woraus sich ein einzigartiges Polymerisationsverhalten ableitet. Die Abnahme der Elektronendichte am Acrylat und die einhergehende Zunahme der Elektronendichte am Vinylester, wie sie durch die Konjugation verursacht werden, führt zu einem System, bei dem die Homopolymerisation des Acrylats und Thiol-En-Radikalkettenprozesse simultan ablaufen, während Vinylester-Acrylat- oder Thiol-Acrylat-Reaktionen kaum stattfinden oder vollständig zurückgedrängt werden.<sup>[45b]</sup>

Es gibt zahlreiche Beispiele<sup>[38,53,66]</sup> von ternären Thiol-En-En-Systemen. In diesem Fall laufen die einzelnen Thiol-En-Reaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab, und die Bildung des Polymernetzwerks sowie die Eigenschaften des Polymers werden von der charakteristischen chemischen Struktur der einzelnen En-Komponenten bestimmt. Ein Beispiel ist ein Thiol-Allylther-Maleimid-Netzwerk, das durch die Gegenwart der Succinimid-Struktur eine außergewöhnlich hohe thermische Stabilität aufweist.<sup>[66]</sup>

## 2.1.4. Neue Thiole und En-Monomere für die Photohärtung

Einer der großen praktischen Vorteile der Thiol-En-Chemie ist die breite Verfügbarkeit von kommerziell erhältlichen Thiolen und Enen. Hinzu kommt, dass die Synthese neuer multifunktioneller Thiole und Enen meist recht einfach ist. Zum Beispiel wurden Allylther-funktionalisierte ungesättigte Polyester als En-Komponente in Thiol-En-Photohärtungen beschrieben,<sup>[67]</sup> und neue niedermolekulare Thiole wurden in der Synthese von linearen Polysulfiden genutzt.<sup>[68]</sup>

Besonders interessant ist es, funktionelle Thiole und Enen aus erneuerbaren Ressourcen herzustellen. Tatsächlich wurden aus Naturstoffen synthetisierte Enen kürzlich als effektive reaktive Komponenten in Thiol-En-Systemen eingeführt.<sup>[69–71]</sup> Thiol-En-Reaktionen bieten exzellente Möglichkeit für die Synthese nachhaltiger Materialien mit niedrigem Energieaufwand und unter Umgebungsbedingungen. Diese Anwendungen, einschließlich großtechnischer Verfahren für die Herstellung von Beschichtungen, Filmen und anderen duro- und thermoplastischen Polymeren, bergen ein enormes Potenzial für zukünftige Entwicklungen.

Eine Reihe von multifunktionellen Enen mit ungewöhnlichen Architekturen wurde in Thiol-En-Reaktionen eingesetzt. Zum Beispiel wurden 6-, 8-, 16- und 32-fach funktionalisierte Allylamin-Dendrimere,<sup>[72a,b]</sup> drei- und vierfach funktionalisierte Vinylester<sup>[73]</sup> und nominell 16-fach funktionalisierte Vinylester (synthetisiert durch Amin-katalysierte Michael-Addition) in Thiol-En-Radikalkettenprozessen mit Tri- und Tetra thiolen umgesetzt. Im Fall der Multiallyldendrimere und Vinylester-funktionalisierten Präpolymere waren die Reaktionen sehr schnell und ergaben praktisch quantitative Umsätze. Auch die photoinitierte radikalische Thiol-En-Reaktion zwischen 64 hyperverzweigten Thiolgruppen und entweder 32 hyperverzweigten Allylthern oder 14 funktionalisierten Norbornenen erfolgte trotz der hohen Funktionalisierung der Komponenten mit fast quantitativen Umsätzen bei relativ kurzen Reaktionszeiten.<sup>[74]</sup>

Während Thiol-En-Radikalkettenprozesse bereits vielfach zum Aufbau unterschiedlicher Arten von Netzwerken mit gezielt einstellbaren mechanischen und physikalischen Eigenschaften angewendet wurden, ist es erst vor kurzem durch Johansson, Malmstrom und Mitarbeiter<sup>[75]</sup> gelungen, solche Polymere auch in kristalliner Form zu erhalten. Wie von den Autoren hervorgehoben wurde, sind kristalline Thiol-En-Netzwerke stabiler gegen oxidativen und chemischen Abbau bei zugleich verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften, was eine Reihe von neuartigen Anwendungen erschließen könnte.

Durch Synthese von telechelen Dithiol-funktionalisierten Polyesteren<sup>[76,77]</sup> und ihren Einbau in Thiol-En-Netzwerke<sup>[75]</sup> wurden semikristalline Netzwerke mit einstellbaren Schmelzpunkten gebildet. Dieses Ergebnis eröffnet faszinierende Möglichkeiten für die Erzeugung semikristalliner Netzwerke durch separate Strukturkontrolle der Thiol- und En-Komponenten.

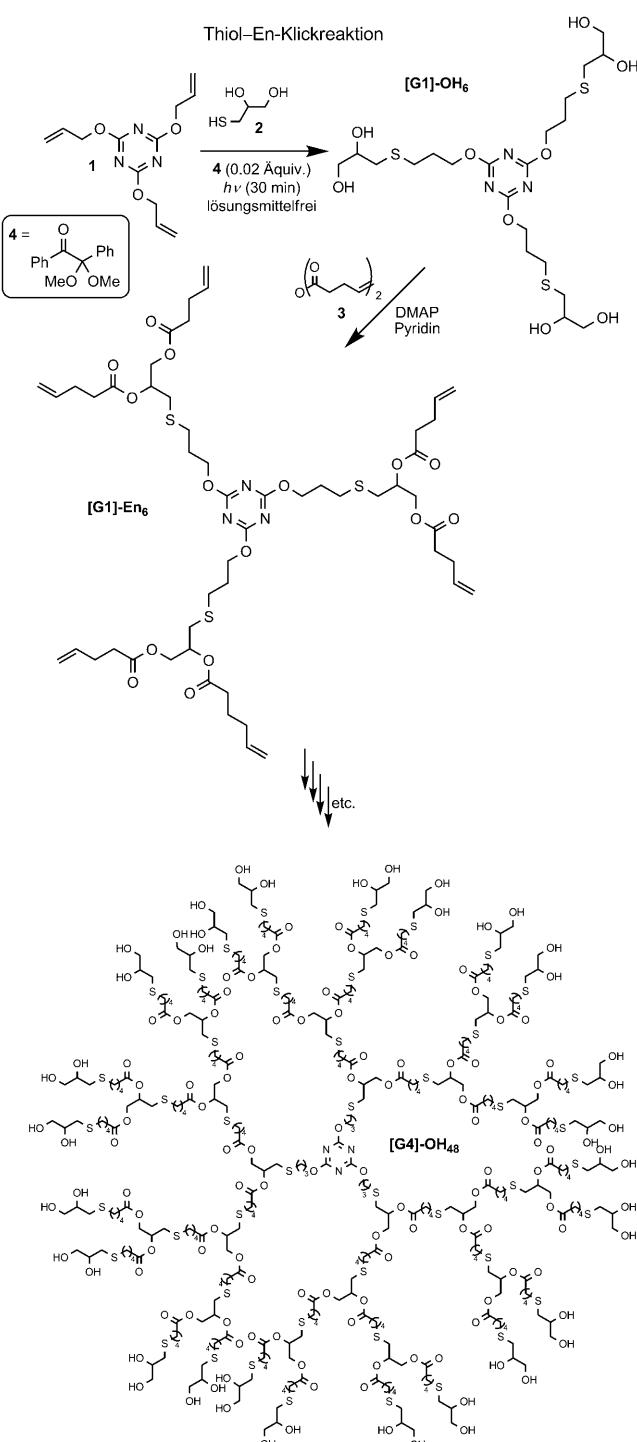
## 2.1.5. Synthese von Dendrimeren und anderen funktionellen Spezies

Radikalische Thiol-En-Reaktionen wurden in der Synthese von Glycodendronen<sup>[78]</sup> und Poly(thioether)-Dendrimeren eingesetzt.<sup>[79]</sup> Im ersten Fall wurde eine effiziente Thiol-En-Reaktion genutzt, um ein Tetraen mit Mercaptoethanol im Rahmen der Synthese eines heptasaccharidischen Glycodendrons zu kuppeln. Im zweiten Fall gelang die Synthese eines 48-fach funktionalisierten Polyols der vierten Generation (Schema 4) durch einen divergenten Ansatz bestehend aus einer effizienten sequenziellen Thiol-En-Kupplung eines Triallyltriazen-Kerns (Trien 3) mit Thioglycerin zur Bildung eines sechsfach funktionalisierten Polyols und der anschließenden basekatalysierten Veresterung zwischen den freien Alkoholgruppen und 4-Pentansäureanhydrid zu einem sechsfach funktionalisierten En. Die weitere Fortsetzung der Thiol-En-/Veresterungs-Klicksequenz führte letztlich zu einem 48-fachen Alkohol und entsprechenden 48-fachen Enen.<sup>[79]</sup> Wie in Schema 5 gezeigt ist, wurden die 48 En-Gruppen mit verschiedenen Thiolen zu Dendrimeren mit selektiven Kettenendgruppen umgesetzt. Dieser Reaktionsweg bietet eine exzellente Methode für die Bildung von funktionalisierten Dendrimeren mit praktisch jeder Art von Endgruppe, sofern ein Thiol mit dem gewünschten Strukturrest verfügbar ist.

Neben der Synthese von dendritischen Spezies (Schema 4 und 5) erwies sich die Thiol-En-Reaktion auch in etlichen anderen Prozessen als recht effizient.<sup>[80-82]</sup> So wurden photo-initiierte Thiol-En-Reaktionen zur Synthese von modifizierten Cysteinen (7), Terpyridinliganden mit Trimethoxysilan-substituenten<sup>[81]</sup> und nichtimmunogenen Thioetherbrücken zwischen Glycopeptid-Antigenen und Rinderserumalbumin eingesetzt.<sup>[82]</sup>

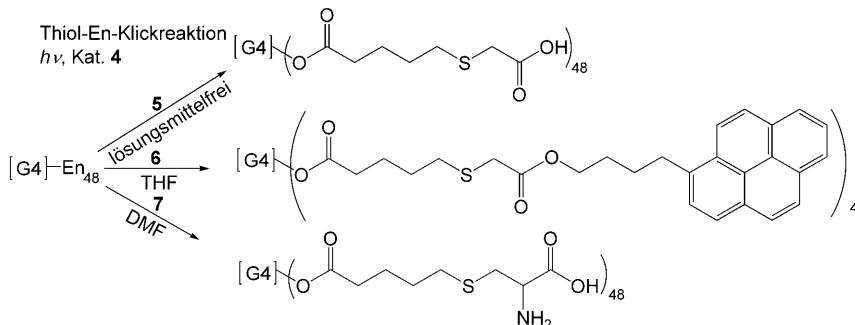
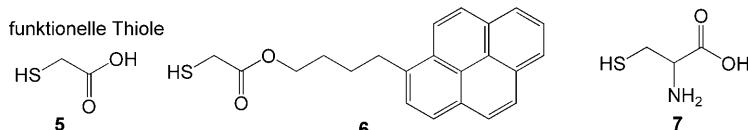
## 2.1.6. Enthalpierelaxation

Die hohe Homogenität der Thiol-En-Netzwerke bedingt, dass solche Materialien unterhalb  $T_g$  stark zu Enthalpie- und Volumenrelaxationsprozessen neigen, die zu Änderungen in den mechanischen, physikalischen, optischen, elektronischen und Oberflächeneigenschaften führen. Abbildung 6 illustriert eine solche Relaxation, die eintreten kann, wenn ein Material unter seine Glasübergangstemperatur abgekühlt wird. Im Sub- $T_g$ -Bereich ist entweder das kinetisch kontrollierte Volumen ( $V$ ) oder die kinetisch kontrollierte Enthalpie ( $H$ ) als Pfeil aufgetragen, während die gestrichelte Linie das Gleichgewichtsvolumen bzw. die Gleichgewichtsenthalpie wiedergibt, die man erhalten würde, wenn bei gegebener Temperatur ausreichend Zeit für die vollständige Relaxation des Netzwerks zur Verfügung stünde. Die Enthalpierelaxation lässt sich leicht im DSC-Scan (Differenz-Scanningkalorimetrie) des Thiol-En-Netzwerks erkennen (Abbildung 7).<sup>[83]</sup> Die großen Endothermen unmittelbar vor der Glasübergangstemperatur geben das Ausmaß der relaxierten Enthalpie wieder, wobei mit steigender Temperzeit größere Signale gemessen werden. Bei heterogeneren Netzwerkstrukturen, wie sie bei klassischen Polymerisationen üblich sind, lassen sich keine derart großen Endothermen beob-

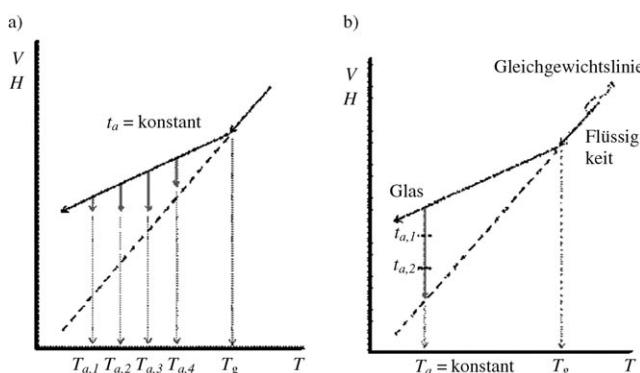


**Schema 4.** Synthese eines 48-fachen Polyoldendrimers in einer Sequenz aus radikalischer Thiol-En-Reaktion und Veresterung. Wiedergabe nach Lit. [79] mit Genehmigung der American Chemical Society.

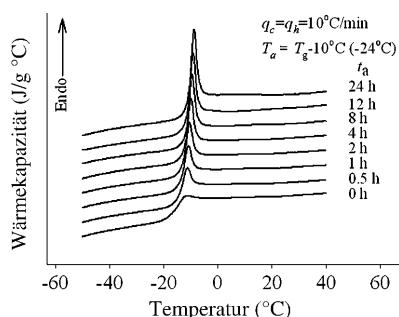
achten. Es wurde gefunden, dass starre Struktureinheiten und ein höherer Vernetzungsgrad die Enthalpie- und Volumenrelaxation effektiv verringern und somit kontrollieren.<sup>[83]</sup>



**Schema 5.** Photoinitierte radikalische Thiol-En-Reaktion eines 48-fachen En-Dendrimers mit selektiven monofunktionellen Thiolen.



**Abbildung 6.** Prinzip zweier Sub- $T_g$ -Tempermethoden: a) isochrone Methode, b) isotherme Methode. Wiedergabe nach Lit. [83] mit Genehmigung der American Chemical Society.

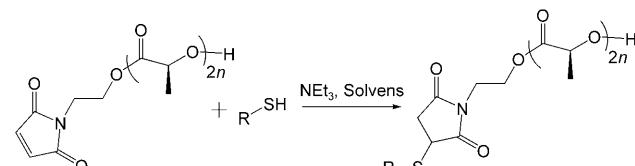


**Abbildung 7.** DSC-Scans eines durch Photopolymerisation von Tri-thiol 1 ( $n=0$ ) mit Trien 1 erhaltenen Films nach Temperung bei unterschiedlichen Temperzeiten (Annealing-Temperatur:  $T_g = 10^\circ\text{C}$ , Kühl-/Heizraten:  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Wiedergabe nach Lit. [83] mit Genehmigung der American Chemical Society.

## 2.2. Allgemeine Charakteristika von Thiol-Michael-Additionen als Klick-Reaktionen

Neben der klassischen radikalischen Thiol-En-Reaktion gibt es auch Thiol-Vinyl-Reaktionen zwischen einem Thiol und einem elektronenarmen En, die ebenfalls bereitwillig ablaufen (Schema 1). Je nach Substrat hat man diese Reaktion als Thia-Michael-Addition,<sup>[84]</sup> konjugierte Addition,<sup>[85]</sup> Bio-konjugation,<sup>[86]</sup> Thiol-Michael-Addition,<sup>[87]</sup> Thio-Michael-Addition,<sup>[88]</sup> Michael-Addition,<sup>[89,90]</sup> Sulfa-Michael-Addition<sup>[91]</sup> oder jüngst erst als Thiol-Maleimid-<sup>[92]</sup> (d.h. Thiol-En) und Thiol-basierte Klick-Reaktion<sup>[93]</sup> bezeichnet. Wir sprechen der Einfachheit halber von der Thiol-Michael-Addition mit der Bedingung, dass das En elektronenarm ist (d.h. Acrylate, Methacrylate, Maleimide,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, Fumarat-ester, Acrylonitril, Cinnamate, Crotonate und andere). Eine Vielzahl von Katalysatoren wurde in der Thiol-Michael-Addition eingesetzt, darunter starke Basen, Metalle, metallorganische Spezies und Lewis-Säuren.<sup>[94]</sup> In neueren Arbeiten<sup>[89,92]</sup> wurde Maleimid als En-Komponente in Thiol-Michael-Additionen (Thiol-Maleimid-Klickreaktion)<sup>[92]</sup> mit einem tertiären Amin (Triethylamin) als Katalysator verwendet. Das Reaktionssystem wurde in Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt, um abbaubare Polyester zu funktionalisieren,<sup>[92]</sup> und in 1,4-Dioxan, um Blockcopolymeren durch die Reaktion zwischen selektiv Maleimid-terminierten Polymeren und Thiolen zu synthetisieren (Schema 6).<sup>[89]</sup> In einem Fall konnte auf den Katalysator

tauschen, wenn die Reaktion in einem hoch polaren Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante (Dimethylformamid) ausgeführt wurde. Die Umsetzung wurde genutzt, um wasserlösliche lineare Acrylat-Copolymere an die Oberfläche von Nanopartikeln anzubinden.<sup>[95]</sup> Die beschriebenen Reaktionen ergeben hohe Umsätze unter milden Bedingungen und dienen als Modell für die effiziente Anwendung der Thiol-En-Klickchemie in der Synthese von funktionalisierten Materialien.



**Abbildung 6.** Thiol-Michael-Addition von elektronenarmer Maleimid-terminierter Polymilchsäure mit funktionalisierten Thiolen. RSH repräsentiert eine Vielfalt von aromatischen und aliphatischen Thiolen.

verzichtet werden, wenn die Reaktion in einem hoch polaren Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante (Dimethylformamid) ausgeführt wurde. Die Umsetzung wurde genutzt, um wasserlösliche lineare Acrylat-Copolymere an die Oberfläche von Nanopartikeln anzubinden.<sup>[95]</sup> Die beschriebenen Reaktionen ergeben hohe Umsätze unter milden Bedingungen und dienen als Modell für die effiziente Anwendung der Thiol-En-Klickchemie in der Synthese von funktionalisierten Materialien.

In den letzten Jahren wurde eine neuartige Strategie unter Verwendung von primären und sekundären Aminen<sup>[73,95–98]</sup>

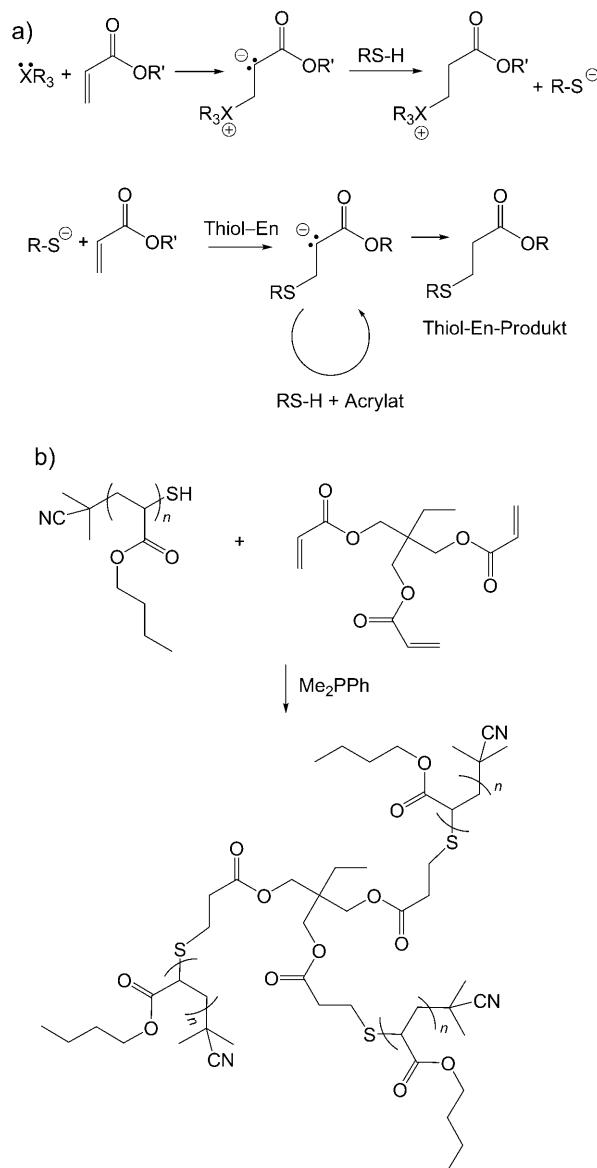
oder noch leistungsfähigeren Alkylphosphanen als Katalysatoren entwickelt,<sup>[99–101]</sup> die extrem effiziente Thiol-Michael-Additionen zwischen elektronenarmen Enen und verschiedenen Arten von Thiolen ermöglichen. Die Verwendung von primären Aminen, die eher als nucleophile Katalysatoren denn als einfache Basen agieren, wurde erstmals in den 1960er Jahren erwähnt,<sup>[102a]</sup> wurde aber für die Materialsynthese zunächst nicht weiter verfolgt. Erst eine Patentschrift aus dem Jahr 2003 beschrieb die bahnbrechende Anwendung eines solchen Systems.<sup>[102b]</sup> Die primären/sekundären Amin- und Phosphan-Katalysatoren ermöglichen hocheffiziente Thiol-En-Reaktionen zwischen Thiolen und Acrylaten oder anderen elektronenarmen Enen. Die Reaktionen ergeben hohe Umsätze und verlaufen über einen extrem effizienten anionischen Kettenprozess, der analog zum radikalischen Mechanismus in Schema 2 ist, wobei statt der Radikale Anionen einzusetzen sind. Die Reaktion beginnt mit der Bildung des Thiolat-Ions durch Addition des nucleophilen Katalysators an das elektronenarme Alken, worauf sich eine Protonenabstraktion vom Thiol anschließt (Schema 7 a). Anders als beim radikalischen Thiol-En-Prozess gibt es bei der Thiol-Michael-Addition natürlich keine anionischen Kupplungsprozesse, die einen Kettenabbruch herbeiführen würden. Die praktisch quantitativen Thiol-Michael-Additionen laufen bei Raumtemperatur ab und sind in vielen Fällen binnen Minuten oder gar Sekunden abgeschlossen. Anwendungen finden sich z. B. in der Funktionalisierung von Polymeren<sup>[101]</sup> und der Synthese von linearen<sup>[100]</sup> und mehrarmigen Sternpolymeren (Schema 7 b).<sup>[99]</sup>

### 3. Thiol-En-Klickreaktionen: Anwendungen

Wie eingangs erwähnt, können Thiol-En-Klickreaktionen für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet werden, von der Synthese optischer Komponenten und Adhäsive bis hin zu energieabsorbierenden Materialien. In diesem Abschnitt geben wir einen Überblick über Anwendungen radikalischer Thiol-En-Reaktionen und, in geringerem Umfang, von Thiol-Michael-Additionen. Unsere Beschreibung der Thiol-Michael-Additionen beschränken wir auf solche Systeme, die komplementär zu den radikalischen Thiol-En-Reaktionen genutzt werden.

#### 3.1. Modifizierung von Oberflächen

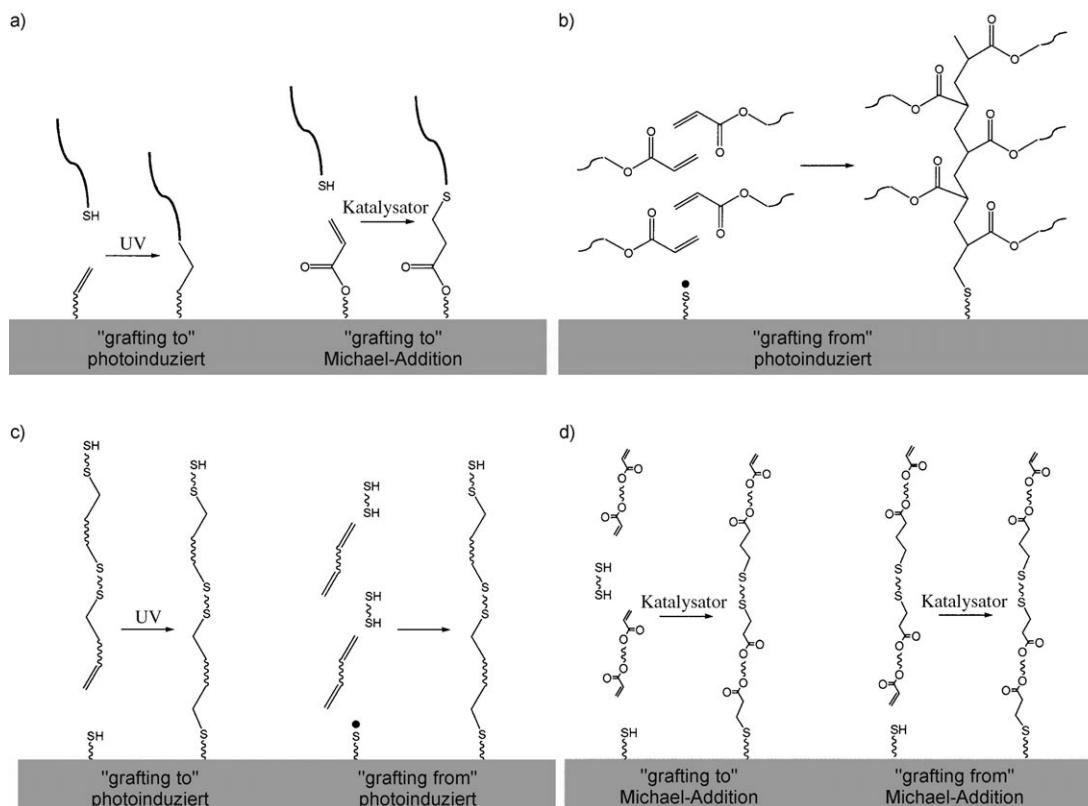
Die Thiol-En-Reaktion hat sich zu einer äußerst populären Oberflächenmodifizierungsmethode entwickelt, da sie unter anderem die Möglichkeit bietet, Oberflächenmuster einfach durch Verwendung von Photomasken herzustellen. Ansätze für die Oberflächenmodifizierung, die auf der Thiol-En-Reaktion beruhen, sind so vielfältig wie die Oberflächentypen selbst. Die allgemeinen Methoden sind in Schema 8 zusammengefasst. Man unterscheidet 1) „Grafting-from“-Ansätze unter Verwendung von Thiol-En-Substraten, die Initiatoren oder reaktive freie Thiolgruppen inkorporieren (Schema 8 b),<sup>[103–105]</sup> 2) „Grafting-to“-Ansätze, die Michael-Additionen oder photoinduzierte Kupplungen ver-



**Schema 7.** a) Mechanismus der Thiol-Michael-Addition mit  $\text{XR}_3$  als nucleophilem Katalysator. b) Synthese eines Sternpolymeren mit Dimethylphenylphosphan.

wenden (Schema 8a),<sup>[97,106–113]</sup> und 3) Kombinationen von „Grafting-to“- und „Grafting-from“-Ansätzen, bei denen entweder photoinduzierte radikalische oder auf Thiol-Michael-Additionen basierende Polymerisationen ausgeführt werden (Schema 8c,d).<sup>[96,97,107,114–117]</sup>

Betrachten wir zuerst ein Beispiel für die kontrollierte Konjugation von Acrylatketten mithilfe des „Grafting-from“-Ansatzes in einem Nanomusterbildungsprozess.<sup>[103]</sup> Es wurde gezeigt, dass die Dichte der Oberflächenketten linearer Polymere, gebildet durch Polymerisation von Monoacrylaten in einer „Grafting-from“-Reaktion, über die Konzentration der überschüssigen Thiolgruppen kontrolliert werden kann. Gleichermaßen wurde das mittlere Molekulargewicht der angebundenen Ketten durch ein Kettentransferreagens kon-



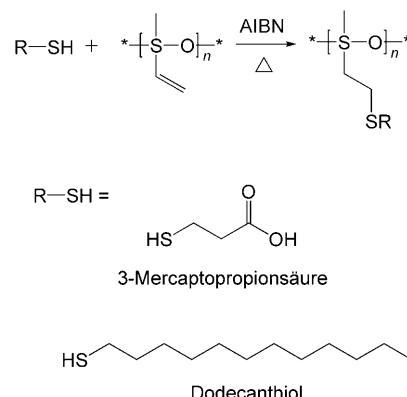
**Schema 8.** Ansätze für die Oberflächenmodifizierung durch Thiol-Klickreaktionen: a) „Grafting-to“-Ansätze unter Verwendung von Thiol-En-Reaktionen und Thiol-Michael-Additionen (nur ein Typ ist gezeigt, die funktionellen Gruppen können auch umgekehrt sein); b) photoinduzierter „Grafting-from“-Ansatz mit photokatalytisch erzeugten Thiylradikalen als Initiatoren für die Acrylatpolymerisation zur Bildung der oberflächengebundenen Polymere; c) Kombination von radikalischen „Grafting-to“- und „Grafting-from“-Prozessen; d) Kombination von „Grafting-to“- und „Grafting-from“-Thiol-Michael-Additionen. In den Fällen (c) und (d) umfasst die Oberflächenmodifizierung Aspekte beider Grafting-Methoden: In einem frühen Stadium der Reaktion reagieren die Gruppen an der Oberfläche mit kleinen, monomeren Spezies und später dann mit Oligomeren und Polymeren.

trolliert, das der Lösung, die sich im Kontakt mit der Oberfläche des Thiol-En-Substrats befand, zugesetzt war.

Bei einer anderen Art von „Grafting-from“-Prozess wurden Photoiniferter in die als Substrat dienenden Thiol-En-Netzwerke eingeführt.<sup>[104]</sup> Die photoinitierte kontrollierte lebende radikalische Polymerisation eines hydrophoben fluorierten Acrylats an den hydrophilen Poly(ethylenglycol)acrylaten der Iniferterzentren des Thiol-En-Netzwerks führte zu einer effizienten Anbindung von linearen Polymeren an die Substratoberfläche, die anschließend durch einen lithographischen Prozess gemustert wurde. Diese Fähigkeit, die Oberflächeneigenschaften von Thiol-En-Netzwerken räumlich präzise kontrollieren zu können, bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, etwa in den Bereichen kontrollierte Adhäsion, Proteinkonjugation, sensorische Materialien und Fluoreszenzmusterung.

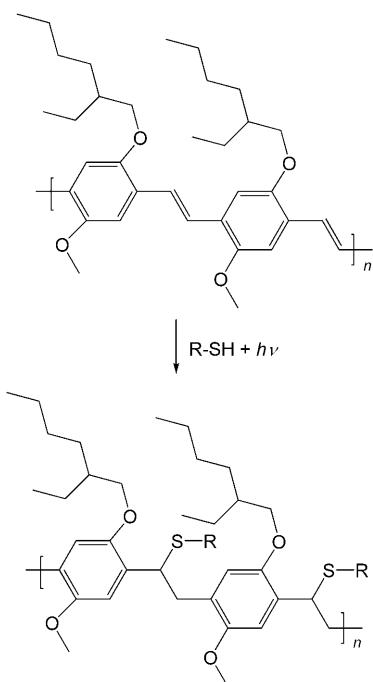
„Grafting-to“-Reaktionen wurden verwendet, um Oberflächen für verschiedene Zwecke zu funktionalisieren, z.B. zur Verringerung der Oberflächenreibung durch Ppropfung von Leinöl auf Aluminium<sup>[108,112]</sup> oder durch Anknüpfen von biologisch aktiven Verbindungen.<sup>[106,107]</sup> In weiteren photo-initiierten „Grafting-to“-Prozessen wurde die radikalische Kettenreaktion von Thiolen mit En-modifizierten Polymer-substraten genutzt, um Materialien mit spezifischen Eigen-

schaften zu erzeugen, die durch andere Methoden nicht zugänglich sind.<sup>[110,111,113]</sup> So wurden Thiopropionsäure und Alkanthiole unterschiedlicher Kettenlänge (z. B. Dodecanthiol in Schema 9) durch photoinitierte radikalische Kettenreaktion an Poly(vinylmethylsiloxan) konjugiert, um responsive



**Schema 9.** Funktionalisierung von Poly(vinylmethylsiloxan) durch radikalische Thiol-En-Reaktion mit 3-Mercaptopropionsäure oder Dodecanethiol (andere Alkane sind ebenfalls eingesetzt worden). AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril.

Oberflächen mit schnell rezyklierender Benetzungbarkeit zu erhalten.<sup>[110,113]</sup> Dieser Ansatz bietet die einzigartige Möglichkeit, die Oberfläche eines ansonsten extrem hydrophoben Polymers so abzustimmen, dass sie auf einen Umgebungsreiz anspricht. In einem erweiterten Ansatz wurde ein einfaches Alkanthiol an die En-Gruppen eines Polyphenylenvinylens-Films konjugiert (Schema 10), der dann, im Blend mit einem Wirkpolymer, für Polymerleuchtdioden mit abstimmbaren Emissionseigenschaften verwendet wurde.



**Schema 10.** Photoinitierte radikalische Kettenreaktion zwischen den En-Gruppen von MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen]) und einem Alkanthiol.

Nach Berichten zur Verwendung des „Grafting-from“-Ansatzes zur photoinitierten Musterbildung an thiolierten Oberflächen<sup>[103]</sup> wurde auch für mehrere der photoinitierten „Grafting-to“-Ansätze gezeigt, dass sie die Lokalisierung und das Ausmaß der Ppropfung im Sinne einer Musterbildung gezielt steuern können. Besonders nützlich ist hierbei die einfache Art und Weise, in der sich Ene an Thiol-funktionalierten Oberflächen umsetzen lassen.<sup>[106,107,109]</sup> Zur Bildung Thiol-terminierter Oberflächen stehen mehrere Methoden zur Verfügung, einschließlich der Verwendung von Thiol-terminierten Silanen zur Herstellung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs).<sup>[107,109]</sup> Der bekannteste Ansatz zur Oberflächenmusterung besteht darin, der Radikalbildung ein Muster zu geben, indem man die Bestrahlung bei radikal-vermittelten Polymerisationen und Kupplungsreaktionen gezielt steuert.<sup>[106,109]</sup> Der Ansatz kann auch leicht auf die dreidimensionale Kontrolle von Thiol-En-Netzwerken und Gelen erweitert werden.<sup>[61]</sup> Eine wichtige Anwendung dieser Strategie ist die gezielte Anbindung von Proteinen, da hier die räumliche Verteilung und Organisation der Oberflächenspe-

zies sowohl auf der Mikro- als auch der Nanoskala entscheidend ist, um eine gewünschte biologische Funktion zu erhalten.<sup>[106]</sup> Der entscheidende Vorzug der Thiol-En-Reaktion, der bei der Protein- und Peptidkonjugation zum Tragen kommt, besteht darin, dass die Reaktion bioorthogonal ist, d. h. die Olefine auf der Oberfläche spezifisch mit den Thiolen des Proteins reagieren.

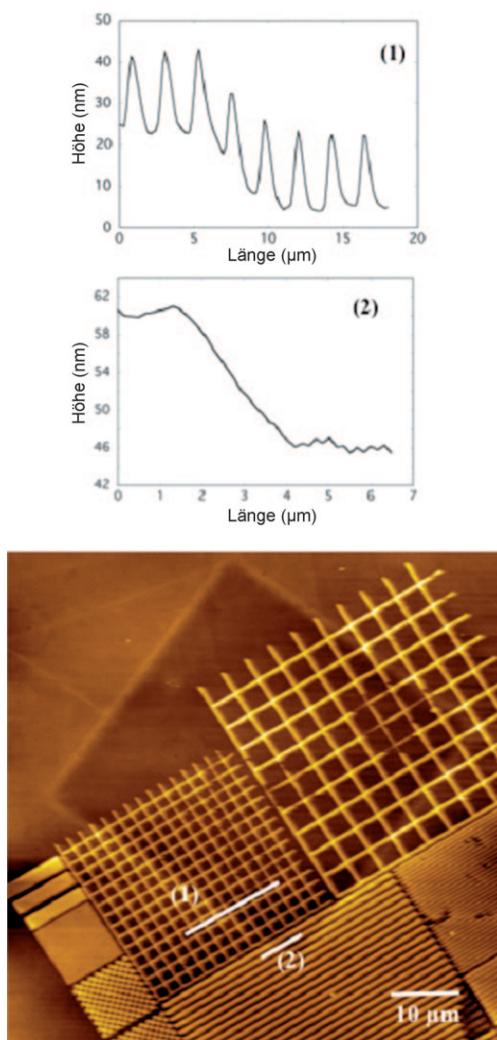
Kombinationen von „Grafting-to“- und „Grafting-from“-Ansätzen wurden bei der gemeinsamen Anwendung von Thiol-En-Radikalkettenreaktionen und Thiol-Michael-Additionen an einer Thiol-terminierten Oberfläche erhalten.<sup>[96,97,107,114,115,117]</sup> Auch diese Arten von Thiol-En-Reaktionen, die „Grafting-to“- und „Grafting-from“-Ansätze kombinieren, können in festgelegten Mustern ausgeführt werden.<sup>[114,115]</sup> Im Allgemeinen schließt die Anwendung kombinierter „Grafting-from“- und „Grafting-to“-Ansätze eine sorgfältige Charakterisierung der Reaktionskinetiken und der Molekulargewichtsverteilungen ein, wie sie z. B. für die Bildung von linearen Ppropfpolymeren durch Thiol-En-Photopolymerisationen<sup>[96]</sup> und Thiol-Acrylat-Michael-Additionen<sup>[117]</sup> vorgenommen wurden. Der stufenweise Verlauf dieser Reaktionen kann ausgenutzt werden, um durch kleine Abänderungen im Mengenverhältnis der Reaktionspartner das Molekulargewicht des Polymers in einer selbstregulierenden Weise zu steuern. Dieser Ansatz ermöglicht die Herstellung von dicht gepropften Polymerketten mit niedrigen Molekulargewichten und geringer Polydispersität. Kontrollierbare, einheitlich gepropfte Polymerfilme mit Dicken unter 10 nm wurden erhalten. Auch Filmdickegradienten wurden erzeugt, entweder mithilfe von Zusammensetzungs- oder Photointensitätsgradienten.<sup>[97,107]</sup>

## 3.2. Photolithographie und Fertigung von Mikroelementen

Der Stufenwachstumsmechanismus der Thiol-En-Reaktion und die damit einhergehenden Vorteile eines verzögerten Gelpunkts, einheitlicher Netzwerkbildung, geringer Schrumpfung und Schrumpfspannung sowie geringer Sauerstoffinhibition machen Thiol-En-Reaktionen zu idealen Kandidaten für die Photolithographie und die Herstellung von Mikrofunktionseinheiten. Die Gelpunktverzögerung ermöglicht die Bildung sehr präziser photolithographischer Strukturen, weil die Gelfraktion nun in einem sehr kleinen Umwandlungsbereich drastisch ansteigt, einhergehend mit einem sehr schnellen Anstieg der Vernetzungsdichte und des Moduls des gelirten Polymers. Die verringerte Sauerstoffinhibition ermöglicht eine höhere Genauigkeit bei der Reproduktion photolithographisch gemusterter Strukturen mit zudem präzise definierten Abgrenzungen und Wänden. Besonders Thiol-En-Photopolymere wurden umfangreich zur Herstellung,<sup>[118–124]</sup> Modifizierung<sup>[109,125]</sup> und Kontrolle der Materialeigenschaften<sup>[57,110,111,113]</sup> verschiedener mikrofluidischer Bauelemente oder anderer Mikrofunktionseinheiten verwendet.

Außer in direkten photolithographischen Anwendungen wurden Thiol-En-Reaktionen auch für die Nanoprägelithographie zur Herstellung von nanostrukturierten Mikrobaulementen verwendet.<sup>[103,105,126–129]</sup> In der Step-and-Flash-Li-

thographie<sup>[103,127–129]</sup> wird die Thiol-En-Polymerisation ausgeführt während eine nanostrukturierte Gussform in die flüssige Monomerlösung eingedrückt ist. Nach der Polymerisation wird die Gussform entfernt, und die Nanostrukturen der Gussvorlage sind nun im Thiol-En-Polymer abgebildet. Der Prozess ist in schneller Abfolge wiederholbar und ermöglicht so die Fertigung großer Stückzahlen. Abbildung 8

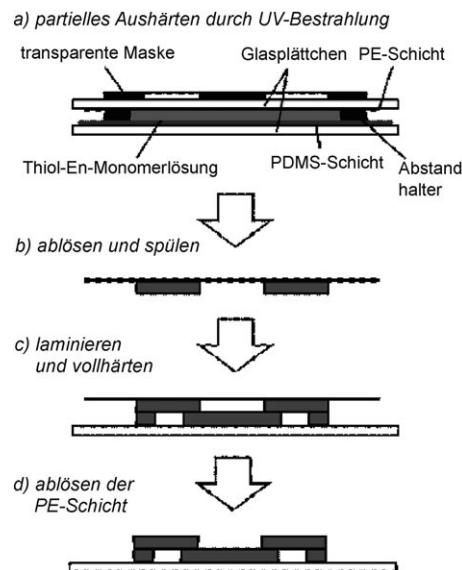


**Abbildung 8.** AFM-Bild und Höhenprofil entlang den Linien 1 und 2 einer mikroskopisch gemusterten Polymerschicht, erzeugt durch Polymerisation von Triethylenglycoldivinylether und Tetrathiol 1 ( $n=0$ ) (Thiol/En = 0.35:1) (0.01 Gew.-% *N*-(2,3-Dimercaptopropyl)phthalimidsäure (DMPA) als Photoinitiator) auf einem nanoskopisch gemusterten Abdruck mittels dreiminütiger Bestrahlung durch eine Photomaske mit  $50 \times 50 \mu\text{m}$  großen Quadraten. Wiedergabe nach Lit. [103].

zeigt ein Beispiel für ein durch einen solchen Prozess erzeugtes Strukturmuster, wobei das Thiol-En-Polymer anschließend einer zusätzlichen Thiol-En-Pfropfreaktion zur Erzeugung noch kleinerer Strukturmerkmale unterworfen wurde.<sup>[103]</sup> In einer weiteren Studie wurde das Thiol-En-System zu einem weichen, gelierten Polymermaterial teilgehärtet, mittels einer Gussform mechanisch geprägt und dann

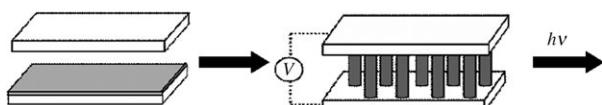
durch Lichteinstrahlung voll ausgehärtet.<sup>[105,126]</sup> Auf diese Weise konnte das Problem der gegenseitigen Durchdringung des Thiol-En-Polymer mit der Polydimethylsiloxan(PDMS)-Gussform umgangen werden, und das Thiol-En-Monomer ließ sich nach Beendigung des Abformprozesses und der Polymerisation leicht entfernen.

Mikrofluidische Thiol-En-Materialien zeichnen sich durch ihre außergewöhnliche Lösungsmittelresistenz,<sup>[119,124]</sup> schnelle Aushärtung und starke Adhäsion an Metall- und Glassubstrate aus.<sup>[118,119]</sup> Mikrofluidische Bauelemente sind auch mittels mehrfacher Thiol-En-Polymerenschichten gefertigt worden (Abbildung 9), von denen jede vor der Laminierung



**Abbildung 9.** Fertigung mikrofluidischer Bauelemente. Wiedergabe nach Lit. [120].

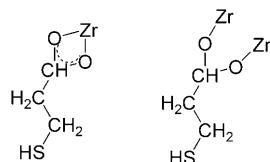
partiell ausgehärtet und anschließend nochmals bestrahlt wurde, um die Polymerisation zu vervollständigen.<sup>[120]</sup> Dieser Ansatz ist besonders nützlich für die Fertigung komplexer dreidimensionaler mikrofluidische Bauelemente mit mehrdimensionalen Kanalnetzwerken. In einem vereinfachten Fertigungsverfahren wurde ein kommerziell erhältliches optisches Adhäsiv auf Thiol-En-Basis (Norland)<sup>[118–120]</sup> als Photoresistmaterial in das mikrofluidische Bauelement eingearbeitet. In einer besonders faszinierenden Studie zur Verwendung von Thiol-En-Klickreaktionen für die Fertigung hochstrukturierter Materialien für mikrofluidische, optische und elektromechanische Anwendungen wurden Säulen-anordnungen mit hochregulärer, langreichweiter Ordnung erhalten.<sup>[57]</sup> Abbildung 10 illustriert die Anwendung der photoinitierten radikalischen Thiol-En-Polymerisation einer Tetrathiol/Trivinylether-Lösung zum Aufbau von Säulenstrukturen mit langreichweiter Ordnung, die spontan gebildet werden, wenn das System dem elektrischen Feld eines Kondensators ausgesetzt wird.<sup>[57]</sup> Die photoinitierten Thiol-En-basierten Säulen bilden sich rasch in Gegenwart von Sauerstoff und bleiben formresistent, was die Autoren als „bemerkenswert“ befanden.



**Abbildung 10.** Das Phänomen der elektrohydrodynamischen Instabilität: Ein elektrisches Feld destabilisiert den Thiol-En-Film, indem es Ondulationen verstärkt, bis diese den Kondensator verbrücken und so ein reguläres Muster bilden. Wiedergabe nach Lit. [57].

### 3.3. Bildung nanostrukturierter Netzwerke

Die hochgradig einheitliche Struktur von Thiol-En-Netzwerken, die sich unter anderem in den schmalen thermischen und mechanischen Übergangsbereichen zeigt, eignet sich in idealer Weise für die schnelle Fertigung von nanostrukturierten Komponenten. Zum Beispiel wurden hydrophile  $\text{SiO}_2$ - (40 nm) und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel (21 nm) sowie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren durch photoinduzierte Polymerisationen in Thiol-En-Netzwerke eingebaut.<sup>[130]</sup> Auch modifizierte polyedrische oligomere Silsesquioxane (POSS) und Gold-Nanopartikel wurden in photopolymerisierte Thiol-En-Netzwerke integriert,<sup>[131,132]</sup> allerdings ist die Nanopartikeldichte im Netzwerk durch Aggregationsprozesse beschränkt. In weiteren Studien wurden auch funktionalisierte Nanopartikel in Thiol-En-Netzwerke eingebaut, wobei die funktionellen Gruppen am Polymerisationsprozess teilnahmen. Beispiele umfassen  $\text{SiO}_2$  mit Thiol- und Acrylatgruppen,<sup>[133]</sup> Vinyl-funktionalisierte POSS-Nanopartikel<sup>[132]</sup> und Thiol-funktionalisierte Zirconium- und Hafniumoxo-cluster (Abbildung 11).<sup>[134,135]</sup> In einer interessanten Studie



**Abbildung 11.** Repräsentative Struktureinheiten von Zirconium-Oxo-clustern mit Mercaptopropionatgruppen.

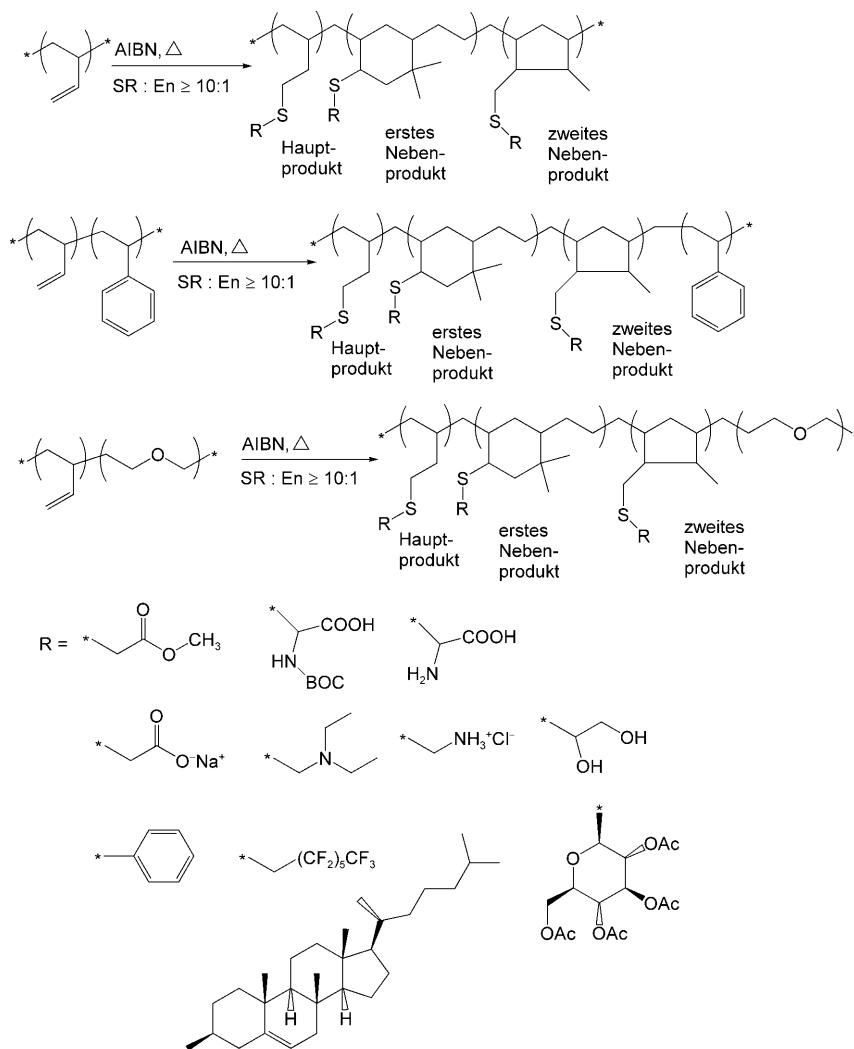
wurden Polymernanokapseln durch photoinitierte Thiol-En-Reaktion zwischen Alkyl- oder Oligoethylen-basierten Di-thiolen und funktionalisierten starren Wirtgittern erzeugt.<sup>[136]</sup> Die Oberfläche der Nanokapseln kann für einen gezielten Wirkstofftransport maßgeschneidert werden.

Nanostrukturierte Thiol-En-Netzwerke sind potenzielle Materialien für optische Bauelemente, elektronische Komponenten (Drähte, Widerstände, Schaltkreiskomponenten usw.) und, im Fall von 5–10 nm großen Gold-Nanopartikeln, Filme mit schneller elektrostatischer Entladung (ESD).<sup>[131]</sup> Über verringerte Abbrenngeschwindigkeiten,<sup>[132]</sup> Cluster-basierte selbstorganisierte Monolagen<sup>[135]</sup> und Hartummantelungen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften<sup>[134]</sup> wurde ebenfalls berichtet. Verbesserungen der mechanischen Härte, der Abriebfestigkeit, der Zersetzungstemperatur, des Speichermoduls, des Glasübergangs und der Sub- $T_g$ -Enthalpie-relaxation wurden in mehreren Fällen beschrieben.

### 3.4. Funktionalisierung von Polymeren

Die selektive Modifizierung von Polymeren zur gezielten Einstellung der Materialeigenschaften ist ein extrem wichtiges Forschungsgebiet, allerdings haben sich konventionelle Polymermodifizierungstechniken oftmals als unzureichend für diese Aufgabe erwiesen. Das größte Problem bei der Modifizierung von Polymeren mittels klassischer chemischer Reaktionen ist die Bildung von Nebenprodukten, da hierdurch Reinigungsprozeduren und lange Reaktionszeiten erforderlich werden. Die Thiol-En-Klickchemie bietet exzellente Möglichkeiten für die schnelle und ausbeutestarke Modifizierung von Polymeren, um so die physikalischen, mechanischen, optischen und andere Schlüsseleigenschaften über einen breiten Bereich gezielt einzustellen zu können. In diesem Sinne wurde gezeigt, dass die Verwendung von funktionalisierten Thiolen eine einfache, saubere und effiziente Methode für die Modifizierung endständig oder in den Seitenketten funktionalisierter Polymere bietet. Entsprechend wurden in jüngster Zeit große Anstrengungen auf die Funktionalisierung von Polymeren durch radikalische Thiol-En-Reaktion verwendet.<sup>[111,113,116,137–158]</sup> Die dabei erzielten Fortschritte eröffnen ausgezeichnete Möglichkeiten, um Polymere unter milden Reaktionsbedingungen zu modifizieren und ihre Eigenschaften über einen breiten Bereich abstimmen zu können. Tatsächlich wurde gezeigt, dass die radikalische Funktionalisierung von Polymeren bereits durch Einstrahlung von Sonnenlicht initiiert werden kann.<sup>[158]</sup>

Schlaad und Mitarbeiter berichteten mehrfach über die Verwendung von Thiolen zur Derivatisierung von Polybutadien und verwandten Copolymeren mit hohen Dichten an leicht zugänglichen En-Gruppen durch radikalische Kettenreaktionen. Eine Auswahl radikalischer Klick-Reaktionen von Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren mit funktionalisierten Thiolen, die zu beträchtlichen Änderungen in den chemischen und physikalischen Charakteristika des Substratpolymers führen, sind in den Schemata 11–13 zusammengefasst. Zur Funktionalisierung von einfachem Polybutadien und Polybutadien-Copolymeren wurden Thiole mit hydrophilen Säuregruppen,<sup>[140,142]</sup> primären<sup>[140,142]</sup> und tertiären Aminogruppen,<sup>[142]</sup> Cystein-<sup>[142,144,147,158]</sup> und anderen Aminosäuregruppen<sup>[140,144]</sup> sowie auch Dihydroxy-,<sup>[142]</sup> Glucose-,<sup>[140,145,158]</sup> nichthydrophilen Ester-,<sup>[142,158]</sup> Cholesterin-,<sup>[158]</sup> Benzyl-<sup>[142]</sup> und fluorierten<sup>[142]</sup> Gruppen eingesetzt, die alle-samt sehr effektiv an das Polybutadien-Rückgrat angeknüpft werden konnten (Schema 11). Durch Anknüpfen hydrophiler Gruppen werden den vormals hydrophoben Polybutadienen amphiphile Eigenschaften verliehen. Man erhält wasserdispergierbare Polymere, die ein breites Spektrum von Eigenschaften zeigen und auf Änderungen der Temperatur, des pH-Werts und der Elektrolytkonzentration ansprechen.<sup>[138,140,142,144,145]</sup> Im Fall von Polybutadien-Poly(ethylenoxid)-Blockcopolymeren führte die Funktionalisierung des Polybutadienblocks (Schema 11) durch thermisch-radikalische Thiol-En-Reaktion mit Hydroxy-, Amin- und fluorierten Gruppen zu Polybutadien-Poly(ethylenoxid)-Blockcopolymeren, die in verdünnter Lösung micellartige Aggregate bildeten (Cluster, zylindrische oder kompartimentalisierte Kerne).<sup>[141,143]</sup> Die Carboxylat-modifizierten Polybutadien-



**Schema 11.** Modifizierung von 1,2-Polybutadien, 1,2-Polybutadien-*block*-Polystyrol und 1,2-Polybutadien-*block*-Polyethylen durch Thiol-En-Reaktionen.

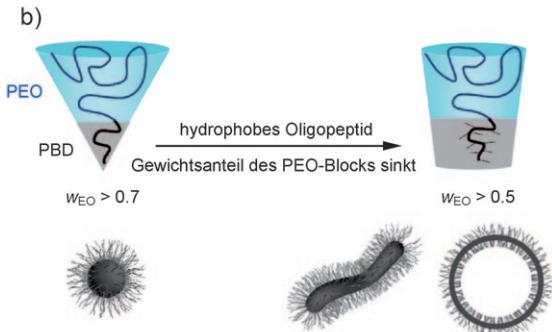
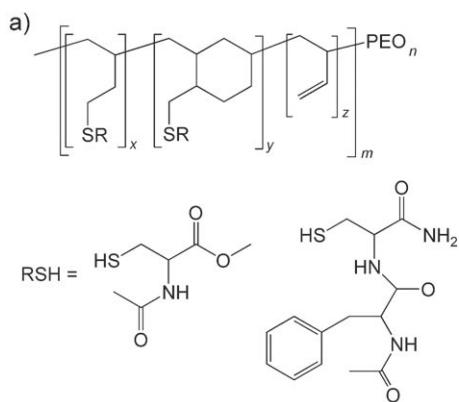
Poly(ethylenoxid)-Copolymere zeigten stimuliresponsive Eigenschaften, durch die das Polymer in einen glasartigen Zustand versetzt und so die Desorptionsneigung unterdrückt werden konnte. In einem besonders interessanten Fall (Schema 12) wurde der Butadienblock eines Polybutadien-Poly(ethylenoxid)-Copolymers mit einem einfachen Cysteinamidderivat und einem hydrophoben Oligodipeptid funktionalisiert. Die Funktionalisierung mit dem Oligodipeptid, die über einen Radikalkettenprozess unter Beteiligung der Thiolgruppe abläuft, führte je nach den relativen Blocklängen der Butadien- und Ethylenoxidblöcke entweder zu wurmartigen Micellen oder Vesikeln (siehe Schema 12). Bei den in den Schemata 11 und 12 gezeigten Beispielen trat neben der radikalischen Thiol-En-Addition eine intramolekulare Cyclisierung als Nebenreaktion auf, die zu verringerteren Ausbeuten der Thiol-Funktionalisierung führte.<sup>[139]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wurden Ene eingeführt, die geometrisch so konfiguriert sind, dass kohlenstoffzentrierte Radikalzentren in der Seitenkette räumlich nicht in der Lage sind, mit den benachbarten En-Gruppen zu reagieren.<sup>[139, 149]</sup>

Reaktion für die Derivatisierung von Polymerstrukturen unterschiedlichster Art.

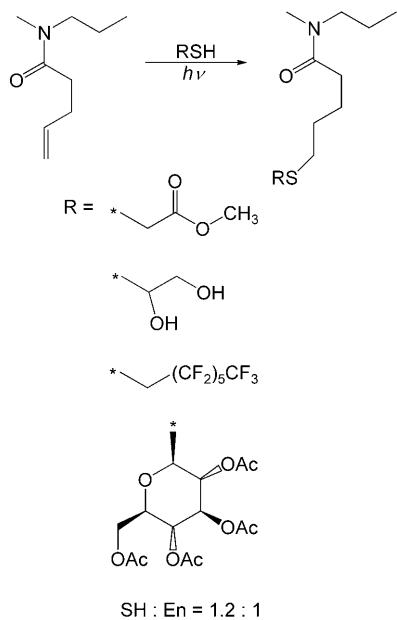
In einem interessanten Fall wurden die En-Seitengruppen von hydroxyterminiertem Polybutadien durch eine thermische radikalische Thiol-En-Reaktion zu einem Carbonsäure-modifizierten Polymer umgesetzt, das mit einem polyfunktionellen Isocyanat in ein einzigartiges wasserdispergierbares Polyurethan überführt wurde, ohne hierfür den sonst üblichen Kettenverlängerer zu benötigen (Schema 15 a). Dieser Ansatz vermeidet Probleme im Zusammenhang mit ioni-schen Gruppen im Hartsegment.<sup>[150]</sup> Andere Polyurethane mit En-Gruppen in den 1,4-Polybutadien-Weichsegmenten wurden durch thermische radikalische Thiol-En-Reaktion in Produkte mit Carbonsäure- und ionischen Sulfonsäuregruppen im Weichsegment überführt (Schema 15 b).<sup>[148]</sup> Über die Anwendung dieser biokompatiblen Polyurethane in der ge-richteten Zelladhäsion und zur Gewebereparatur wurde spekuliert.

In einer bemerkenswerten Studie fanden David und Kornfield,<sup>[160]</sup> dass 1,2-Polybutadien durch eine radikalische

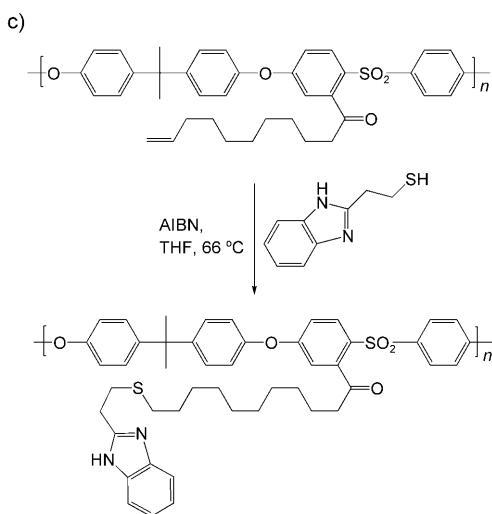
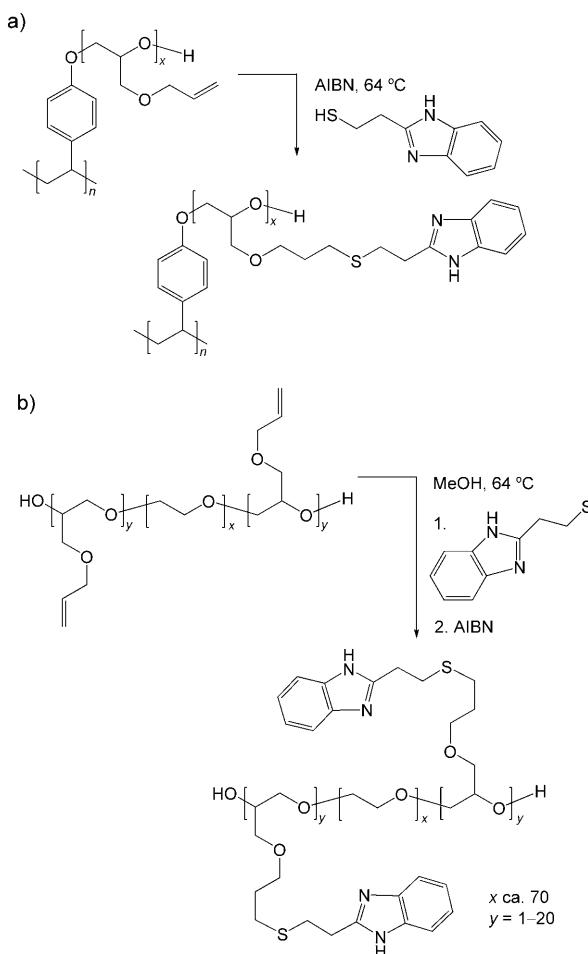
<sup>[151]</sup> Beispiele für solche Polymere mit En-Seitengruppen, bei denen keine Cyclisierung auftreten kann, umfassen Polyoxazolin mit En-Seitengruppen (Schema 13),<sup>[139]</sup> Polyhydroxystyrol mit kammartigen Seitenketten bestehend aus einem Polyglycidylether mit Allylethergruppen (Schema 14a),<sup>[151]</sup> Triblock-Copolymere aus einem zentralen Poly(ethylenoxid)-Block und einem Poly(glycidylether)-Block mit Allylether-Seitenketten (Schema 14b)<sup>[149]</sup> und ein Polysulfon<sup>[150]</sup> mit einer Alken-Seitenkette (Schema 14c). Die photoinitierte Thiol-En-Reaktion des Allylether-modifizierten Polyoxazolins aus Schema 13 führte in hohen Ausbeuten zu Ester-, Alkohol-, perfluorierten Alkan- und Glucopyranose-funktionalisierten Polyoxazolinen – und diese ohne das störende Auftreten der bei den Polybutadiensystemen beobachteten Cyclisierungsreaktion. Die in Schema 14 gezeigten Polymere (das Kamm-Polymer,<sup>[151]</sup> das Blockcopolymer<sup>[149]</sup> und das Polysulfon<sup>[150]</sup>) wurden mit einem Benzimidazolthiol in einer thermischen radikalischen Thiol-En-Reaktion umgesetzt. Als Produkte der Reaktion entanden intrinsisch protonenleitende Membranen, deren Leitfähigkeit von der Konzentration der Benzimidazol-Gruppen abhing. Besonders bemerkenswert ist das in Schema 14c gezeigte Polysulfon, das über exzellente thermische und mechanische Eigenschaften verfügt und als Material für Brennstoffzellen geeignet sein könnte. Die Ergebnisse dieser Studien bestätigen eindrucksvoll das Potenzial der radikalischen Thiol-En-



**Schema 12.** a) Verallgemeinerte Struktur eines Polybutadien-*block*-Poly(ethylenoxid)-Copolymers, modifiziert durch Thiol-En-Klickreaktion zwischen En-Seitengruppen und den gezeigten hydrophilen und hydrophoben Thiolen. b) Wechsel der Morphologie von einer sphärischen zu einer wormartigen Micelle oder einer Vesikel durch Funktionalisierung des Polybutadien-*block*-Poly(ethylenoxid)-Copolymers mit hydrophoben Peptideinheiten.  $w_{EO}$  = Gewichtsanteil des Polyethylenoxid-Blocks. Wiedergabe aus Lit. [146].

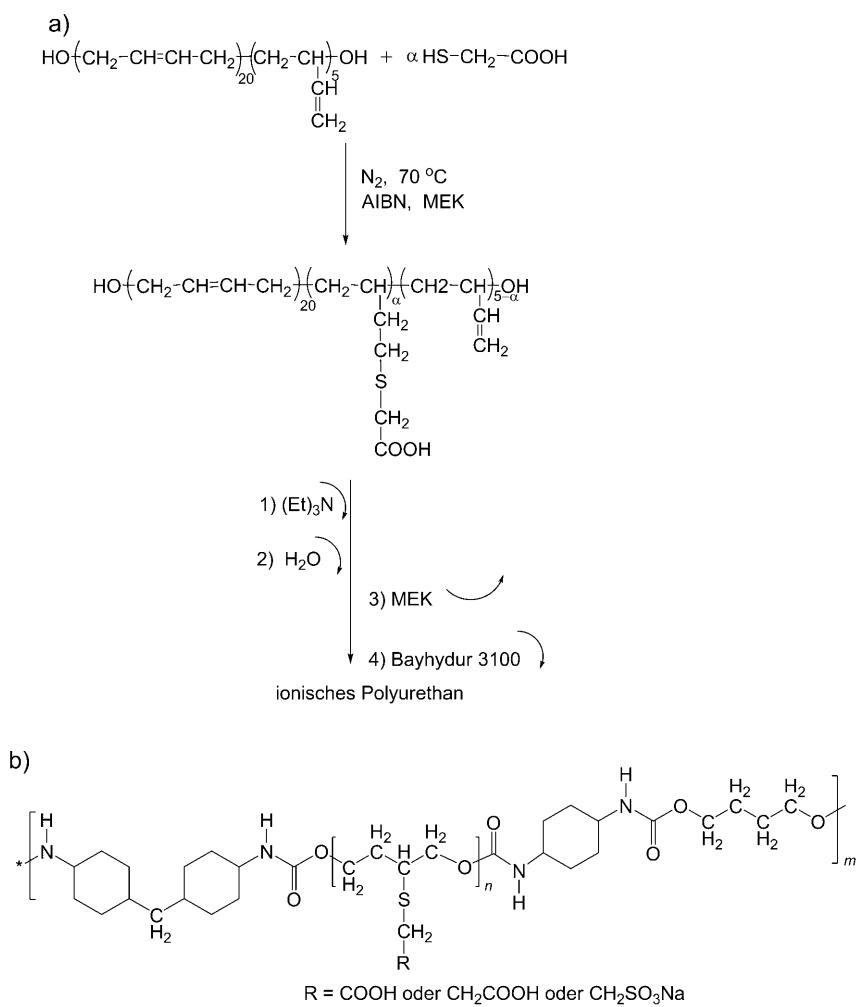


**Schema 13.** Funktionalisierung von Poly[2-(3-butene)-2-oxazolin] durch radikalische Thiol-En-Klickreaktion mit hydrophilen und hydrophoben Thiolen.



**Schema 14.** Thiol-En-Reaktion von 2-(2-Benzimidazolyl)ethanethiol mit a) Polyhydroxystyrol-Polyglycidylether mit Allylether-En-Gruppen, b) einem Triblock-Copolymer mit mittlerem Poly(ethylenoxid)-Block und äußerem Poly(allylglycidylether)-Blöcken und c) einem mit En-Seitengruppen derivatisierten Polysulfon.

Thiol-En-Reaktionen funktionaliert werden konnten, wobei die Benzoyl- oder Acetyl-geschützten Thiole durch eine Entschützungsreaktion mit anschließender thermisch initierter Radikalreaktion gebildet wurden. Es wurde berichtet, dass



**Schema 15.** a) Synthese von Thiol-funktionalisiertem wasserlöslichem Polyurethan; MEK = Methylmethyleketon. b) Funktionalisiertes Polyurethan, erzeugt durch Thiol-En-Reaktion zwischen einem Polyurethan (gebildet aus einem Hydroxy-terminierten Polybutadien und einem aliphatischen difunktionellen Isocyanat) und Mercaptopropionsäure.

die Radikalkettenreaktion, die nach dem Entschüttungsschritt ausgelöst wurde, weder durch Wasser, Thioester, Disulfide noch andere Lösungsmittel gehemmt wird. Das Ergebnis dieser Studie illustriert, dass Polymerstrukturen mit En-Seitenketten – in diesem Fall die einfachen Alkengruppen von 1,2-Polybutadien – in einer enormen Bandbreite funktionalisiert werden können, z. B. durch Cyanobiphenylmesogene, Carbazole, Dinitrobenzoate, *para*-Hydroxybenzoate und Pyridinylgruppen.

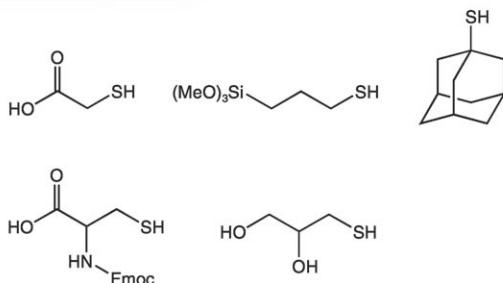
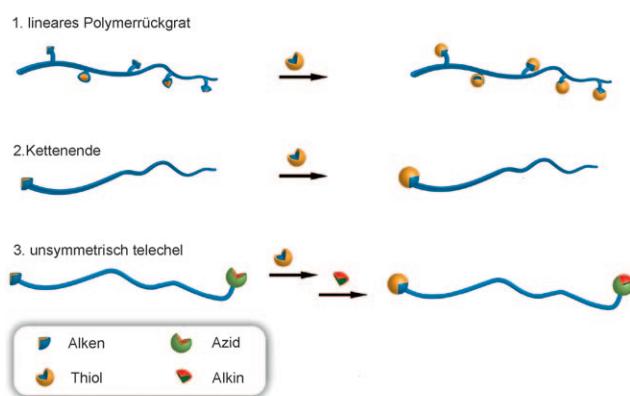
Campos, Hawker und Mitarbeiter<sup>[157]</sup> berichteten kürzlich über eine Strategie zur Seitenkettenverlängerung und Endgruppen-Funktionalisierung zur Bildung von asymmetrischen telechelen Polymeren mit terminalen Thiol- und Azid-Endgruppen. Wie in Schema 16 illustriert ist, bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, eine breite Auswahl von Polymeren mit terminal oder in den Seitenketten angebrachten En- und Azidgruppen selektiv zu funktionalisieren. Im Grunde kann jede Art von modifiziertem Thiol (einige Beispiele sind in Schema 16 gezeigt) an die En-Gruppen entweder der Seitenkette oder am Kettenende gekuppelt werden. Darüber

hinaus können die telechelen Thiol-Azid-Polymeren mit separaten Endgruppen modifiziert werden, woraus eine effiziente Methode resultiert, mit der ein breites Spektrum von chemischen Gruppierungen an den Polymerenden eingeführt werden kann. Insgesamt bietet diese Strategie eine effiziente, relativ preiswerte und umweltschonende Methodik zur Synthese neuer Hochleistungspolymermaterialien mit hohen Ausbeuten bei fast vollem Verzicht auf Reinigungsprozeduren.

Ebenfalls beschrieben wurden Thiol-En-Reaktionen von Thiol-funktionalisierten Trimethoxysilanen mit den En-Einheiten in hoch- und niederdichtem Polyethylen<sup>[152]</sup> sowie den ungesättigten Kettenenden von Polypropylen.<sup>[153a,b,154]</sup> Die entstehenden Trimethoxysilan-derivatisierten Polyolefine konnten anschließend unter Bildung von Kompositstrukturen ausgehärtet werden. Andere Endgruppen-modifizierte Polymere, einschließlich mono-, di- und tri-vinylsilylfunktionalisierten Poly(ethylenoxid),<sup>[155]</sup> wurden mit Thioglycolsäure zu wasserlöslichen Polymeren mit Carbonsäure- und Alkohol-Endgruppen umgesetzt. Es besteht die Aussicht, solche Systeme zur Sequestrierung von kationischen Substraten zur Dispergierung in wässrigen Medien anzuwenden.<sup>[155]</sup> In einer weiteren interessanten Studie wurden Weizenglutenpolymere<sup>[156]</sup> durch thermische radikalische Thiol-En-Reaktion zwischen den Thiolgruppen des Proteins und Hydroxybutylvinylether sowie Ethylenoxid-substituierten Maleatestern erzeugt.

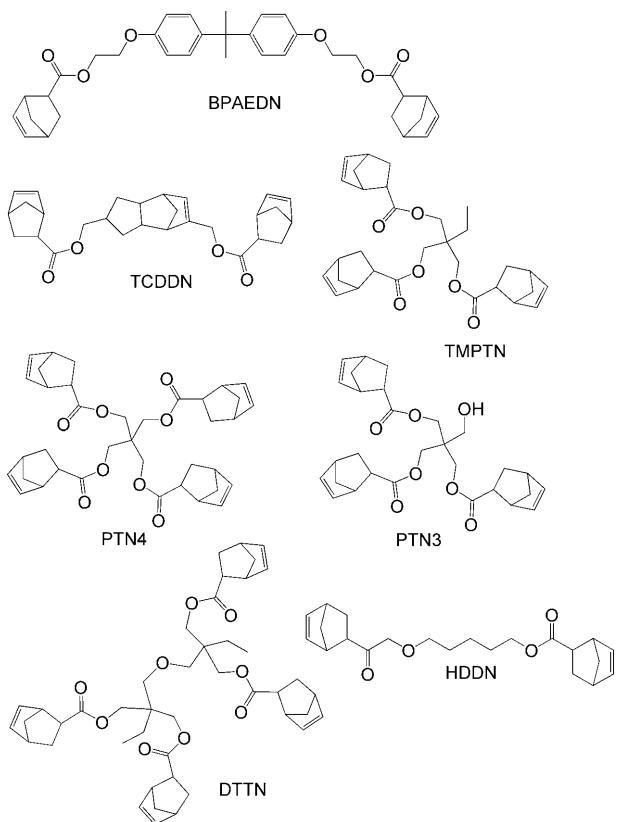
### 3.5. Hoch- $T_g$ und Hybridnetzwerke

Klassische Thiol-En-Netzwerke sind durch flexible Sulfidbindungen charakterisiert, was sie für Anwendungen, die ein Hoch- $T_g$ -Material verlangen (z. B. Zahnersatzmaterialien, optische Komponenten, Reparaturharze) normalerweise ungeeignet macht. Drei Ansätze wurden nun in jüngster Zeit beschrieben, um auch Thiol-En-Netzwerke mit Hoch- $T_g$ -Eigenschaften zugänglich zu machen.<sup>[161-163]</sup> Der erste Ansatz verwendet Norbornene (Abbildung 12), die die Beweglichkeit der Netzwerkstruktur einschränken und so zu einem Hoch- $T_g$ -Polymer ( $> 80^\circ\text{C}$ ) führen.<sup>[161]</sup> Zusätzlich zu den hohen  $T_g$ -Werten zeichnen sich diese Netzwerke durch eine relativ niedrige Feuchtigkeitsaufnahme aus, was vermutlich dem hohen Kohlenwasserstoffanteil zuzuschreiben ist.<sup>[161]</sup> In einer weiteren Studie wurden multifunktionelle Thiocarbonatoligomere (Abbildung 13) durch Umsetzung von ali-



**Schema 16.** Funktionalisierung von drei Arten von Polymerstrukturen durch Thiol-En- und Alken-Azid-Klickreaktionen. Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl. Wiedergabe nach Lit. [157] mit Genehmigung der American Chemical Society.

phatischen und aromatischen Diisocyanaten mit einem tetrafunktionellen Thiol synthetisiert.<sup>[162]</sup> Eine dynamisch-mechanische Analyse von photo- und thermisch gehärteten



**Abbildung 12.** Strukturen multifunktioneller Norbornene.

Filmen ergab, dass die  $T_g$ -Werte von über 90 °C auf das dichte Netzwerk von Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Die Materialien zeigten exzellente Härtegrade und Schlagfestigkeiten, wie es mit der Anwesenheit von Carbamatgruppen im Einklang ist. Beim dritten Ansatz schließlich wurde ein doppelter Härtungsprozess bestehend aus einer thermischen Amin-katalysierten Thiol-Epoxy-Reaktion und einer nachfolgenden photoinitierten Thiol-En-Reaktion angewendet.<sup>[163a-d]</sup> Dieses sequenzielle Herstellungsverfahren ermöglicht die Bildung von Mehrkomponentennetzwerken mit Eigenschaften, die mit einfachen Thiol-En-Systemen nicht erreichbar sind. Die Verwendung von Thiol-En/Epoxy-Hybrid-systemen bestehend aus einer photoinitierten Thiol-En-Radikalkomponente und einer kationischen Epoxykomponente ist durch Soucek und Mitarbeiter ausgiebig erforscht worden.<sup>[163b-d]</sup> Andere Hybridsynthesen bestehend aus der Photopolymerisation von Divinylsiloxan-terminierten Polysiloxanen mit einem Triethanolamin und der anschließenden thermischen Härtung eines Celluloseacetatbutyrateystems zur Bildung von verzahnten Polymeren (IPNs; interpenetrating polymer networks) mit zwei separaten Glasübergängen wurden ebenfalls beschrieben. Diese Synthesestrategie öffnet den Zugang zu einem breiten Spektrum von IPN-Systemen.<sup>[164]</sup>

### 3.6. Optische Netzwerke (HPDLCs)

Eine der häufigsten Anwendungen von Thiol-En-Polymerisationsprozessen ist die Erzeugung von flüssigkristallinen Phasen, die sich hierbei mit Fortschreiten der Polymerisation aus einem homogenen einphasigen Gemisch bilden.<sup>[165,166a,b]</sup> Die entstehenden polymerdispersierten Flüssigkristalle (PDLCs) sind durch elektroaktive flüssigkristallreiche Phasen und hochvernetzte Netzwerke charakterisiert.<sup>[165,166a,168–170]</sup> Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Thiol-En-basierten PDLC-Materialien<sup>[41,166a,167,171]</sup> sowie hochentwickelte kinetische<sup>[164,166a,167]</sup> und Lichtstreutechniken<sup>[170]</sup> für die In-situ-Untersuchung der Phasentrennung und Morphologiebildung führten zur Entwicklung eines Materialsyntheseprotokolls für hochentwickelte, rasch schaltbare PDLCs. Als eine Variante zu den klassischen PDLCs wurden auch ferroelektrische Flüssigkristalle<sup>[41,172–175]</sup> in Thiol-En-Netzwerke eingeführt.

Holographische PDLC-Komposite wurden durch laserinitiierte UV-<sup>[42,165,176–183]</sup> oder Vis-Photopolymerisation<sup>[42,184]</sup> eines kommerziell erhältlichen Thiol-En-Systems (Norland) unter Verwendung eines klassischen Cyanobiphenylgemisches als die Flüssigkristallkomponente hergestellt. Beugungsgitter auf der Basis flüssigkristalliner Thiol-En-Systeme (siehe z. B. Abbildung 14) können sehr hohe Beugungseffizienzen aufweisen, wie durch experimentelle<sup>[42,166,176–179,181–184]</sup> und theoretische Analysen<sup>[181]</sup> bestätigt wurde. Verglichen mit Beugungsgittern auf der Basis von Multiacrylaten zeichnen sich die holographischen Thiol-En-PDLCs (HPDLCs) außerdem durch niedrige Schaltspannungen und hohe Schaltgeschwindigkeiten aus und gestatten zudem eine außerordentlich gute Kontrolle der Tröpfchenstruktur und -größe. Thiol-En-Systeme haben den Standard für Hochleistungs-HPDLCs ge-

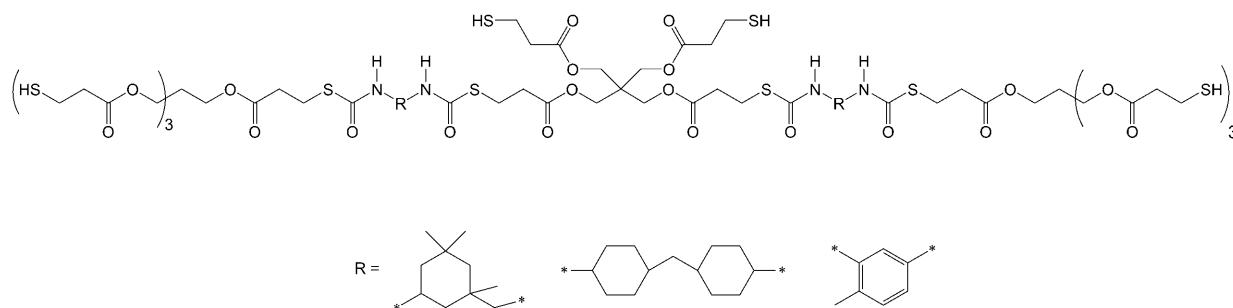


Abbildung 13. Typische Strukturen von Thiol-substituierten Oligomeren, hergestellt durch Reaktion von Tetrathiol ( $n=0$ ) mit geeigneten Diisocyanaten.

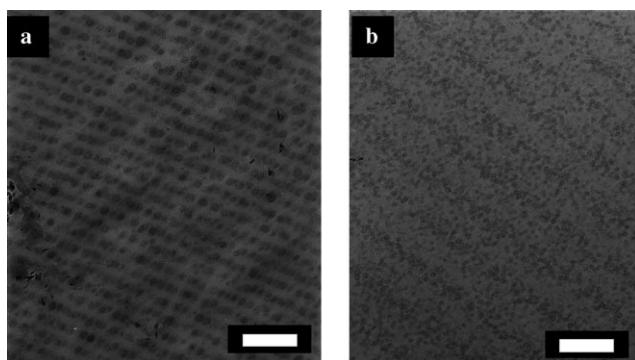


Abbildung 14. TEM-Aufnahmen der Polymer/LC-Morphologie in HPDLC-Reflexionsgittern auf der Basis zweier unterschiedlicher Thiol-En-Netzwerke. Skalierung 500 nm. Wiedergabe nach Lit. [165] mit Genehmigung der American Chemical Society.

setzt, mit zahlreichen optischen und elektronischen Anwendungen, darunter Reflexions- und Transmissionsgitter, photonische Kristalle, photonische Laser, hierarchische nanostrukturierte Bauelemente, ferroelektrische Flüssigkristalllemente, Spektrometer für biologische und chemische Sensoren und schaltbare Photomasken.

In Anbetracht der bekannten Vorteile von Dreikomponentensystemen, wie sie in Abschnitt 2.3 erläutert wurden, wurde auch ein ternäres Thiol-En-Acrylat-System untersucht. Dabei wurde gefunden, dass mit steigender Acrylatkonzentration die optischen Schalteigenschaften und die Beugungseffizienz des HPDLC-Netzwerks sanken, was auf eine zunehmende Heterogenität der Netzwerkstruktur aufgrund von Homopolymerisationen des Acrylates zurückzuführen ist.<sup>[176]</sup>

Weitere Studien befassten sich mit der Einführung von gemusterten, kristallisierbaren Poly(ethylenglycol)-Komponenten<sup>[177,178]</sup> in Thiol-En-Netzwerke,<sup>[177,178,185]</sup> wobei Materialien mit temperaturschaltbaren Beugungsgittereffizienzen resultierten. Dieser Ansatz bietet eine wichtige Methode der chemischen Funktionalisierung und Musterbildung zur Herstellung von Materialien, die thermisch, optisch und magnetisch schaltbar sind.<sup>[177,178]</sup> Schließlich wurde auch berichtet, dass die Kombination von holographischer Musterbildung in Thiol-En-Systemen und der Selbstorganisation der Blockcopolymerstruktur zu nanoskopischen Schichtstrukturen mit einzigartigen Strukturmerkmalen in der Größenordnung von 5

bis 100 nm führen kann. Hieraus ergeben sich interessante Möglichkeiten für die Fertigung von hierarchischen nanostrukturierten Bauelementen.<sup>[185]</sup>

Über zwei besonders interessante Anwendungen von HPDLCs wurde kürzlich berichtet.<sup>[186,187]</sup> Im ersten Fall wurden gestapelte Thiol-En-HPDLCs zum Aufbau eines schaltbaren Wellenlängenfilters verwendet, der Anwendungen im Bereich der Datenweiterleitung oder als Detektor für chemische und biologische Spezies mit charakteristischen Absorptions- oder Transmissionssignaturen finden könnte.<sup>[186]</sup> Im zweiten Fall wurde ein Thiol-En-HPDLC-Reflexionsgitter als Photomasken zur feldabhängigen räumlichen Modulierung einer Laserquelle beschrieben.<sup>[187]</sup> Die dynamische Photomasken (Abbildung 15) ermöglicht über die räumliche Kontrolle ihres Reflexionsmusters die computergesteuerte Musterung des Photolacks.

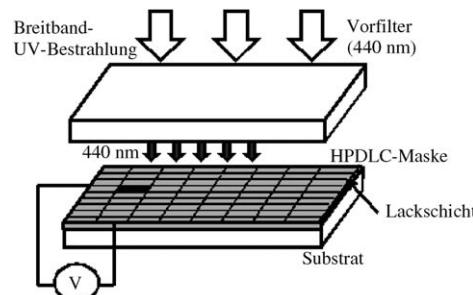
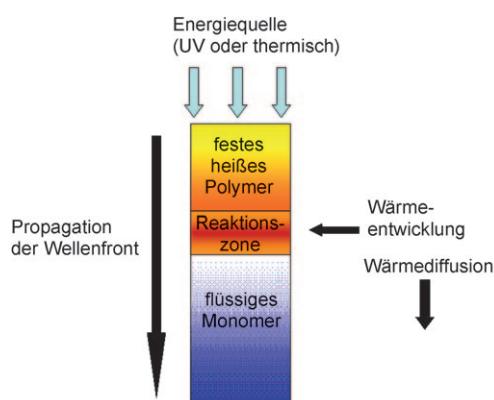


Abbildung 15. Expositionseinheit auf der Basis eines spannungsmodulierbaren HPDLC-Reflexionsgitters. Wiedergabe nach Lit. [149].

### 3.7. Thiol-En-Frontalpolymerisationen

Eine radikalische Frontalpolymerisation ist durch eine nichtlineare selbstpropagierende chemische Wellenfront charakterisiert, die nach photolytischer oder thermischer Initiierung unter Wärmeentwicklung durch ein thermisch reaktives polymerisierbares Medium propagiert. Wie Abbildung 16 illustriert, wandert die Wellenfront durch das Monomermaterial, und hinter der Wellenfront bleibt gefertigtes Polymer zurück. Diese Methode der Polymersynthese zeichnet sich durch einen extrem niedrigen Energieeintrag, hohe Umsätze und eine schnelle Propagation aus und kann Mate-



**Abbildung 16.** Prinzip der Frontalpolymerisation mit thermisch oder photolytisch propagierender Wellenfront. Das polymerisierende Harzsystem kann mit Thiol versetzt werden, das den Initiierungsprozess in Gegenwart von Sauerstoff fördert.

rialien praktisch beliebiger Dicke zugänglich machen. Für einige Fälle von Thiol-En-Systemen wurden Frontalphotopolymerisationen beschrieben, bei denen der Initiator ausbleibt und die Reaktion dem Ausbleichpfad folgt.<sup>[122,130,188,189]</sup> Im Normalfall radikalischer Propagationsfronten wird die Front allerdings durch Lichteinstrahlung mittels eines Photoinitiators ausgelöst, der den Polymerisationsprozess an der Oberfläche startet, gefolgt von einer thermisch propagierenden Welle, die mithilfe einer Peroxid- oder Azoverbindung als Radikalquelle aufrechterhalten wird.

Eines der Hauptprobleme der klassischen radikalischen Frontalpolymerisation ist die Sauerstoffinhibierung, die dazu führt, dass lange Bestrahlungszeiten mit Hochintensitätsquellen erforderlich werden, um die Propagationsfront zu initiieren. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, ist in Thiol-Systemen die Sauerstoffinhibierung vernachlässigbar. Zwei jüngere Beispiele demonstrieren, wie dies in der Praxis genutzt werden kann. Im ersten Fall wurde ein äquimolares Gemisch aus einem Triol und einem Triallylether in Gegenwart eines Photoinitiators und eines thermischen Initia-

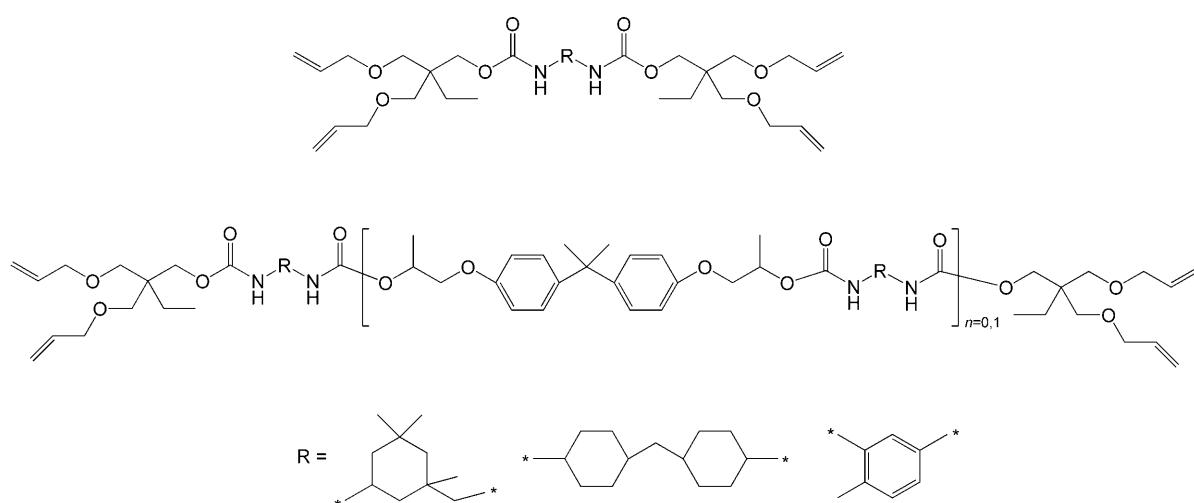
tors eingesetzt.<sup>[190]</sup> Die Einflussgrößen, die die Thiol-En-Frontalpolymerisation bestimmen (z.B. die Konzentration der Reaktionspartner), wurden mathematisch modelliert.<sup>[39]</sup> Im zweiten Beispiel wurde eine kleine Menge eines multifunktionellen Thiols einem Di- oder Triacrylat zugesetzt, um einerseits die Initiierung der Propagationsfront in der Gegenwart von Sauerstoff zu fördern und andererseits die Propagationsgeschwindigkeit zu erhöhen.<sup>[59,190]</sup> Wenn die Konzentration des Thiols einen bestimmten Schwellenwert überstieg, sanken allerdings die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Reaktionsexothermie, und die Front verlöschte.<sup>[59]</sup>

Schließlich wurden die obigen Thiol-En-Frontalpolymerisationen<sup>[122,130,188,189]</sup> auch genutzt, um über die eingestrahlte Lichtdosis die Abmessungen photopolymerisierter Systeme für Anwendungen in der Mikrofluidik und der Fertigung von Filmen zu steuern. Ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung dieses Prozesses wurde entwickelt.<sup>[122,189]</sup>

### 3.8. Herstellung energieabsorbierender Materialien

Die Eigenschaft polymerer Materialien, Energie effizient absorbieren und verteilen zu können, wird durch die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlusttangens bei der Einwirkung einer repetitiven Kraft auf das Material bestimmt. Der Verlusttangens,  $\tan \delta$ , ist eine Funktion der Temperatur und der Oszillationsfrequenz der einwirkenden Kraft. Eine hervorstechende Eigenschaft von Thiol-En-Netzwerken, die in zahlreichen Studien gezeigt wurde,<sup>[49,50,191,192]</sup> ist die sehr geringe Halbwertsbreite (FWHM) des  $\tan \delta$ -Signals als Funktion der Temperatur mit Werten von 10–15 K. Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt wurde, weisen diese geringen FWHM-Werte auf das Vorliegen von chemisch sehr einheitlichen Netzwerken mit nur geringer Zahl an freien Kettenenden hin. Auch Mikrogelstrukturen, wie sie in konventionellen Polymeren Netzwerken verbreitet sind, bleiben unterdrückt.

Eine Serie von energieabsorbierenden Polymeren Netzwerken mit Glasübergangstemperaturen nahe der Umgebungs-



**Abbildung 17.** En-Strukturen mit Carbameineinheiten, synthetisiert aus Diisocyanaten und einem difunktionellen Allylether mit reaktiver Hydroxygruppe.

temperatur wurde durch Photopolymerisation von Thiol-En- und Thiol-En-Acrylat-Gemischen hergestellt.<sup>[49,50,191,192]</sup> Die multifunktionellen En-Komponenten (Abbildung 17) wurden hierzu gezielt entworfen. Sie enthalten Bisphenol-A- und/oder Urethan-Einheiten, die für die hohe Energieabsorption am tan- $\delta$ -Maximum sorgen (> 90 %) und darüber hinaus noch weitere Materialeigenschaften verbessern, z.B. die Reißdehnung, Zugspannung und Bruchzähigkeit.<sup>[49,191]</sup> Im Fall von Bisphenol A wurde gezeigt, dass die erhöhte Energieabsorption ternärer Thiol-En-Acrylat-Systeme auf Beiträge von Sub- $T_g$ -Relaxationsmoden zurückgeführt werden kann,<sup>[49]</sup> während die Urethangruppen durch Bildung von Wasserstoffbrücken zur Verbesserung der elastomeren Eigenschaften führen.<sup>[30]</sup> Diese energieabsorbierenden Materialien haben enormes Potenzial für Anwendungen im Personenschutz, z.B. für Mundschutz, Helme oder Schulter- und Knieschoner.

In einem anderen Ansatz zur Entwicklung von energieabsorbierenden Materialien wurde eine Sequenz aus einer schnellen radikalischen Thiol-En-Polymerisation und einer langsamen kationischen Vinylether-Homopolymerisation eingesetzt. Die Glasübergangstemperatur der gebildeten Polymernetzwerke lag zwischen den Werten der einzeln photopolymerisierten Thiol-Vinylether- und Vinylether-Netzwerke.<sup>[193]</sup> Eine Herausforderung für die Zukunft ist die Entwicklung eines Thiol-En-Systems, das über ultrahohe Energieabsorptionseigenschaften in einem breiten Temperaturbereich verfügt.

### 3.9. Funktionelle Polymere durch Photovernetzung

Es gibt eine große Zahl von Anwendungen, die eine Vernetzung von linearen Polymeren erfordern, um Materialien mit verbesserten mechanischen und physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Zwei neuere Beispiele<sup>[194,195]</sup> belegen, dass Thiol-En-Radikalprozesse gut geeignet sind, um existierende Polymere, die entweder eine En- oder Thiol-Komponente aufweisen, zu vernetzen. Im ersten Fall berichteten Lim et al. über die Herstellung von hochschmelzenden Adhäsiven durch die schnelle photoinduzierte Reaktion der En-Gruppen in Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymeren mit dem Vernetzungsreagens Trimethylolpropanmercaptopropionat.<sup>[194]</sup> Die erhaltenen Adhäsive wiesen höhere Versagenstemperaturen und geringere Haftfestigkeiten auf. Im zweiten Fall wurde ein Thiol-funktionalisiertes Vinyliden-fluorid-Elastomer mit 1,6-Hexadien photolytisch vernetzt.<sup>[195]</sup> Beide Thiol-En-Vernetzungsreaktionen waren weit effizienter als klassische thermisch katalysierte Vernetzungen linearer Polymere.

Die Anwendung der radikalischen Thiol-En-Kupplung zur schnellen Vernetzung von Polymeren bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart eines umweltschonenden Photoinitiators bietet exzellente Möglichkeiten für die Thiol-En-Chemie, und für die Zukunft sind auf diesem Gebiet viele neue Entwicklungen mit etlichen potenziellen Anwendungen zu erwarten. In einem weiteren Beispiel aus diesem Gebiet wurde ein Polyferrocenylsilan<sup>[196]</sup> mit freien En-Gruppen durch eine photoinitierte Reaktion mit einem multifunktio-

nellen Thiol umgesetzt. Das erhaltene Metallopolymernetzwerk mit sphärischen SiO<sub>2</sub>-Partikeln fungiert als effizientes photonisches Schaltelement mit möglichen Anwendungen in Flachbildschirmen. Schließlich wurden Thiol-En-Vernetzungsreaktionen auch für En-funktionalisierte Polyurethan-dispersionen<sup>[197]</sup> und verzahnte Polymernetzwerke aus Tri-thiol und Vinyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan) in Kombination mit Celluloseacetatbutyrat verwendet.<sup>[197]</sup>

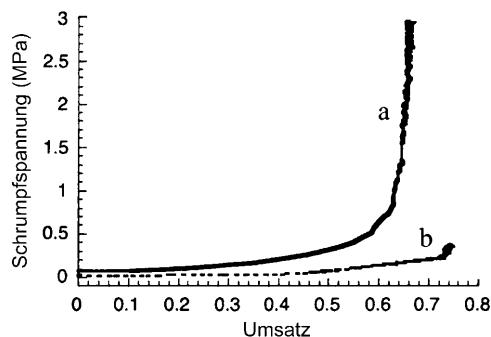
### 3.10. Bildung von spannungsarmen Netzwerken

Ein seit langem erforschtes Ziel in der Polymerchemie ist die Herstellung von photopolymerisierbaren und photolytisch steuerbaren homogenen Netzwerkstrukturen mit verringelter Strukturspannung. Radikalische Thiol-En-Polymerisationen bieten eine geeignete Methode, um solche Strukturen zu erhalten. Das einheitliche Stufenwachstumsverhalten der Thiol-En-Photopolymerisation und die daraus resultierende verzögerte Gelbildung führen dazu, dass sich die Materialeigenschaften von Thiol-En-Polymeren von denen konventioneller Polymere in drei Punkten drastisch unterscheiden: 1) durch eine geringere Polymerisationsschrumpfung, 2) durch niedrigere Strukturspannungen aufgrund der geringeren Schrumpfung und der verzögerten Gelbildung und 3) durch die Bildung eines homogenen Polymernetzwerks mit herausragenden mechanischen Eigenschaften und einem sehr schmalen Glasübergangsbereich. Diese Kombination von günstigen mechanischen Eigenschaften macht solche Polymere zu exzellenten Kandidaten für energieabsorbierende Materialien, Zahnersatzmaterialien, glasartige Ummantelungen und optische Materialien.

Basierend auf dem Mechanismus in Schema 2 reagiert jede En-Doppelbindung mit nur einem einzigen Thiol-Monomer und nicht etwa mit zwei Monomeren, wie es bei klassischen radikalischen Kettenwachstumsphotopolymerisationen (z.B. der Methacrylat-Polymerisation) der Fall ist. Dies hat zur Folge, dass bei der Thiol-En-Polymerisation die Van-der-Waals-Abstände zwischen den Monomeren weniger stark kontrahiert werden und der Dichteunterschied zwischen dem Monomer und Polymer dadurch geringer ausfällt. Patel et al.<sup>[199]</sup> berichteten, dass die mit der Polymerisation von Methacrylat einhergehende Strukturshrinkage 22–23 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> pro reagierender Doppelbindung beträgt. Für Thiol-En-Reaktionen ergaben dagegen jüngste Studien<sup>[200]</sup> Schrumpfungen von nur 12 und 15 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> pro Doppelbindung. Die stärksten Schrumpfungen bei Thiol-En-Systemen wurden im Fall von Triallytriazintron beobachtet, das einer merklichen Homopolymerisation unterliegt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die verringerte Schrumpfung in Thiol-En-Systemen aus der einheitlichen Polymerarchitektur resultiert, die wiederum aus dem Stufenwachstumsverhalten der Photopolymerisation folgt.

Neben der verringerten Schrumpfung ist auch die mit der Polymerisation einhergehende Strukturspannung bei Thiol-En-Reaktionen verringert. Die Bildung eines glasartigen Polymers ist stets mit dem Aufbau von Strukturspannungen verbunden, da die mit der Gelbildung einhergehende Schrumpfung eine permanente, irreversible Spannung er-

zeugt, die sich dem Deformieren widersetzt. Die so aufgebaute Strukturspannung kann genügen, um Materialien reißen zu lassen und ist eine Hauptursache für das Versagen von Zahnersatzmaterialien.<sup>[201]</sup> Die verringerte Schrumpfung und der verzögerte Gelpunkt bei der Thiol-En-Photopolymerisation führen hingegen zu einer deutlich geringeren Strukturspannung als bei konventionellen Polymerisationen. Abbildung 18 zeigt einen Vergleich der Schrumpfspannung,



**Abbildung 18.** Polymerisationsschrumpfspannung als Funktion des En-Umsatzes in a) einem Gemisch des aus dem Diglycidylether von Bisphenol A und Methacrylsäure erhaltenen Dimethacrylat (70 Gew.-%) und Triethylenglycoldimethacrylat (30 Gew.-%) (—) und b) einem stöchiometrischen Gemisch von Tetrathiol 1 ( $n=0$ ) und Trien 4 (----). Die Proben enthielten 0.3 Gew.-% CQ (Camphorchinin) und 0.8 Gew.-% EDAB (Ethyl-4-dimethylaminobenzoat) und wurden 60 s mit sichtbarem Licht von  $580 \text{ mW cm}^{-2}$  ausgehärtet. Das Thiol-En-Polymer geht eine verzögerte Gelbildung ein, wodurch der anfängliche Aufbau von Strukturspannungen verzögert wird, und erzielt einen insgesamt höheren Umsatz an Doppelbindungen sowie deutlich geringere Strukturspannungen. Wiedergabe nach Lit. [200] mit Genehmigung von Elsevier.

gemessen mithilfe eines Tensometers als eine Funktion des simultan durch IR-Spektroskopie gemessenen Umsatzes an Doppelbindungen (Allylether oder Methacrylat).<sup>[200]</sup> Es ist klar ersichtlich, dass die Strukturspannung im Methacrylat-polymer, das in derzeitigen Zahnersatzmaterialien eingesetzt wird, bei deutlich geringeren Umsätzen zu steigen beginnt und einen höheren absoluten Wert annimmt und dass insgesamt weniger Doppelbindungen umgesetzt werden als beim Thiol-En-Polymer.

All diese vorteilhaften Eigenschaften, die sich noch weiter verbessern lassen, indem man das Thiol-En-Gemisch vor der Polymerisation oligomerisiert,<sup>[202]</sup> gehen unmittelbar auf die besonderen Charakteristika der Thiol-En-Reaktion zurück. Die so erzeugten Materialien haben ein beträchtliches Potenzial für Anwendungen, die hohe Glasübergangstemperaturen und geringe Strukturspannungen erfordern, z.B. Zahnersatzmaterialien.<sup>[203]</sup>

In einem eng verwandten Ansatz wurde ein durch Acrylat-Thiol-Michael-Addition erzeugtes oligomeres Thiol mit einem Triallyltriazinen, das sich von dem für die Synthese des Thiols verwendeten Acrylat chemisch unterscheidet, copolymerisiert.<sup>[98]</sup> Wie anhand der Halbwertsbreiten im tan- $\delta$ -T-Diagramm zu erkennen ist, sind die durch die photoiniti-

erte radikalische oligomere Thiol-En-Reaktion gebildeten Netzwerke sehr viel einheitlicher aufgebaut als Netzwerke, die durch direkte photoinitierte radikalische Polymerisation des zugrundeliegenden ternären Thiol-En-Acrylat-Gemischs bei gleichen Konzentrationen erhalten wurden.

Mit dem Ziel, die Strukturspannung in Thiol-En-Netzwerken weiter zu vermindern, wurden in einer kürzlich beschriebenen Studie Allylsulfid-Einheiten<sup>[204-206]</sup> in das Polymerrückgrat eingebaut. Diese funktionellen Gruppen vermögen mit Thiyradikalien zu reagieren, die entweder während oder zu irgendeinem Zeitpunkt nach der Polymerisation gebildet werden, und sind so in der Lage, die Rückgrat- und Netzwerkstruktur reversibel zu spalten und wiederherzustellen. Die erhaltenen Materialien zeigten tatsächlich verringerte Netzwerkspannungen, sprachen auf nicht-einheitliche Bestrahlungsfelder durch Verformung an und kehrten bei Bestrahlung in ihre ursprüngliche Form zurück.

### 3.11. Hydrogele und Biomaterialien

Die Robustheit und Einfachheit der Thiol-En-Photopolymerisation und Thiol-Acrylat-Polymerisation haben zu einer weiten Verbreitung dieser Reaktionen in einer Reihe von biologischen Anwendungen geführt. Besonders vorteilhaft sind die relativ kurzen Reaktionszeiten und die Möglichkeit, die Reaktionen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff auszuführen. Anwendungsbeispiele finden sich im Wirkstofftransport, in der Gewebezüchtung und der Bildung von Hydrogelen. Zwei verschiedene Ansätze zur Synthese von Biomaterialien haben sich etabliert: die Michael-Addition und die Photopolymerisation von Thiol-En- oder Thiol-Acrylat-Systemen. Beide Arten von Reaktionen werden im Allgemeinen in wässrigen Medien ausgeführt. Häufig enthalten eine oder beide Komponenten der Reaktion einen PEG-Kern (Poly(ethylenglycol)), und die Thiol-Komponente ist oft ein Multicysteinpeptid.

Die Verwendung der Thiol-Acrylat-Michael-Addition zur Bildung von Hydrogel-Biomaterialien wurde durch Hubbell und Mitarbeiter<sup>[207-210]</sup> für Anwendungen im kontrollierten Wirkstofftransport erforscht. Die Hydrogele können in einfacher Weise in wässriger Umgebung aus PEG-haltigen Multiacrylaten oder Vinylsulfonen<sup>[211]</sup> und einer Vielzahl von Thiolen, insbesondere von Cysteinen in Peptidsequenzen, gebildet werden. Die Materialien lassen sich so entwerfen, dass sie hydrolytisch oder enzymatisch abgebaut werden können und eine Wirkstofffreisetzung nullter Ordnung über mehrere Tage bieten. Der Mechanismus des hydrolytischen Abbaus umfasst die Spaltung der Acrylatester im Anschluss an deren Reaktion mit dem Thiol. Über die Art der Peptidstruktur, insbesondere der Aminosäuren in Nachbarschaft zu den Cysteingruppen, ließ sich die Reaktivität der Polymerisation steuern, während die Quellungs- und Abbaukinetiken über die Art des Monomers und das Molekulargewicht der PEG-Multiacrylate gesteuert werden konnten. Niu et al.<sup>[212]</sup> verwendeten einen ähnlichen Ansatz zur Umsetzung von PEG-Poly(propylenoxid)-PEG-Triblockcopolymeren mit Acrylat- und Thiol-substituierten Kettenenden unter Bildung eines thermoresponsiven Hydrogels.

In einem erweiterten Ansatz setzten Anseth und Mitarbeiter ähnliche Thiol- und Acrylatmonomere in Photopolymerisationen<sup>[59,60,213]</sup> zur Bildung von Hydrogelen und Gewebezuchtmatrizen ein. Dank der schnellen Photoinitiation und der stattfindenden Stufenwachstumspolymerisation wurden die Polymerstrukturen schneller und mit höheren Vernetzungsdichten gebildet als die entsprechenden Michael-Additionsprodukte. In einer interessanten Studie wurden Methacrylat-funktionalisierte Peptidsequenzen in Hydrogelen eingeführt, um damit das Verhalten von Zellen in der Hydrogelmatrix zu manipulieren.<sup>[63]</sup> In einem anderen Fall wurden Acrylat- durch Allyletherinheiten in Hydrogelen ersetzt und z.B. die Veränderung der Abbaueigenschaften untersucht.<sup>[214]</sup> Schließlich wurde berichtet, dass Hydrogelen auf der Basis von Thiol-En-Netzwerken, die durch die Reaktion von Vinylsulfon-derivatisiertem Insulin mit Trithiol 1 ( $n=0$ ) (Abbildung 1) hergestellt wurden, als effektive Wirkstofftransportsysteme fungieren.<sup>[215]</sup>

### 3.12. Optische und elektronische Bauelemente

Wegen des hohen Brechungsindex von Schwefel und dessen einfachem Einbau in organische Materialien spielt die Verwendung von Thiolenen seit zwei Jahrzehnten eine wichtige Rolle auf dem Gebiet der Elektrooptik. Die photoinduzierte Thiol-En-Klickreaktion lässt sich durch eine breite Spanne von Lichtquellen (Mittel- und Niederdruck-Quecksilberlampen, CW- und gepulste Laser, statische und gepulste Xenonlampen, Leuchtdioden) und Initiatorsysteme auslösen. Seit 2000 sind hunderte von Artikeln<sup>[21]</sup> und Patentschriften zu diesem Thema erschienen, von denen sich die meisten mit photohärtenden Thiol-En-Systemen der Fa. Norland Optics befassen. Eine detaillierte Zusammenfassung dieser Ergebnisse würde den Rahmen dieses Aufsatzes übersteigen. Einige besonders bemerkenswerte Anwendungen der Thiol-En-Klickchemie finden sich bei der Herstellung von dielektrischen Schichten,<sup>[216,217]</sup> flexiblen Displays<sup>[218–225]</sup> und photonischen Kristallen,<sup>[226,227]</sup> bei Guss-/Stempel-/Druckverfahren,<sup>[228–234]</sup> bei der Herstellung von Beugungsgittern,<sup>[235,236]</sup> optischen Linsen,<sup>[237–240]</sup> Prismen<sup>[241]</sup> und Wellenleitern,<sup>[242–245]</sup> in der Lithographie,<sup>[246,247]</sup> der Musterbildung<sup>[248]</sup> sowie bei der Herstellung von Wellenleiterverkleidungen,<sup>[249]</sup> Nanofaser-Netzwerken mit hoher Sauerstoffbarriere,<sup>[250]</sup> Nanosäulen,<sup>[251]</sup> Mikrobrücken,<sup>[252]</sup> mikrofluidischen Bauelementen<sup>[253]</sup> und Sensoren auf der Basis plasmonischer Kristalle.<sup>[254]</sup> Die vermutlich häufigste Verwendung der Norland'schen photohärtenden Thiol-En-Systeme ist die Herstellung von PDLCs, HPDLCs und verwandten flüssigkristallinen optischen Bauelementen.<sup>[255–291]</sup> Es ist keine Frage, dass Thiol-En-Systeme bei zukünftigen Entwicklungen auf dem Gebiet der optischen Photonik eine zentrale Rolle spielen werden.

### 3.13. Funktionalisierung bioorganischer Systeme

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, eignen sich radikalvermittelte Thiol-En-Reaktionen hervorragend zur Funktionalisierung bestehender Polymersysteme. Ein besonders

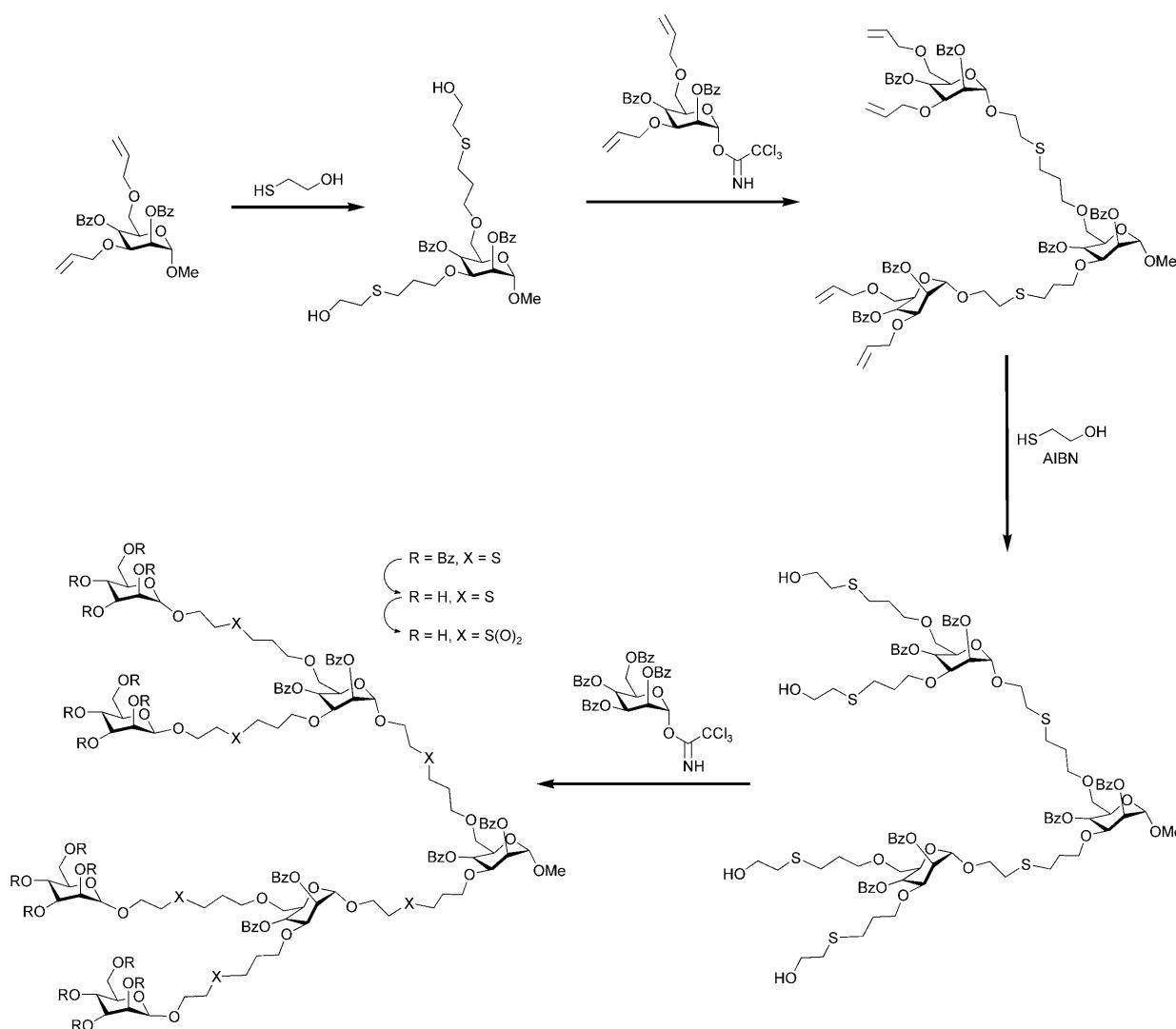
wichtiges Gebiet, in dem sich eine breite Anwendung dieser Reaktion voraussehen lässt, ist die Funktionalisierung bioorganischer Systeme. Die Selektivität, einfache Anwendung und hohen Ausbeuten der Thiol-En-Reaktion erfüllen auf perfekte Weise die Anforderungen durch Biomaterialien. In der Literatur gibt es unzählige Beiträge zur Anwendung der Thiol-En-Reaktion zur Funktionalisierung biologischer Materialien und biologischer Moleküle sowie auch zum Einbau von biologischen Molekülen in andere synthetische Materialien und Moleküle.<sup>[78,80,147,156,292–303]</sup> Die Funktionalisierungsreaktionen umfassen thermische und photochemische Radikalbildungsmechanismen wie auch Michael-Additionen.

Im Unterschied zu vielen anderen Thiol-En-Reaktionen greift man bei der Funktionalisierung von biologischen Materialien häufig auf thermisch empfindliche Radikalstarter wie AIBN zurück.<sup>[78,80,147,156,292]</sup> Bei großvolumigen Synthesen ist die Photoinitiation durch die Reaktorform und Lichtdämpfung zu einem gewissen Grad erschwert. Um daher eine einheitliche Radikalbildung in der Volumenphase zu erreichen, werden in der Regel erhöhte Temperaturen und thermische Initiatoren eingesetzt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Redoxinitiatoren für Thiol-En-Funktionalisierungsreaktionen, wodurch man ohne erhöhte Temperaturen auskommt.

Schema 17 zeigt ein Beispiel für eine thermisch initiierte Thiol-En-Biofunktionalisierung zur Kupplung von Mercaptoethanol mit terminalen Doppelbindungen zum Aufbau von Dendrimeren.<sup>[78]</sup> Der Dendrimerkern ist ein Kohlenhydratmonomer, und die Thiol-Addition an den terminalen Allylether verlief mit Ausbeuten von bis zu 94 %. Das erhaltene Glycodendron und systematisch variierte Strukturen wurden auf ihre Wirkung gegen bakterielle Adhäsion untersucht.

Ein hochinteressantes Thema ist die Verwendung der Aminosäure Cystein als reaktive Thiolkomponente in thermisch initiierten Thiol-En-Funktionalisierungsreaktionen. Passaglia und Donati<sup>[147]</sup> berichteten kürzlich über die Funktionalisierung von Styrol-Butadien(SBR)-Copolymeren mit verschiedenen Cysteinderivaten als Methode zur Erzeugung von optisch aktiven, Aminosäure-haltigen Polymermaterialien. Die Produktstruktur (Schema 18) zeigt, dass hierbei die internen En-Gruppen des SBR-Copolymers funktionalisiert werden, obwohl bei Modellverbindungen gefunden wurde, dass die terminalen Vinylgruppen deutlich reaktiver sind.

Die Arbeiten von Donati et al. deuten auf eine interessante zukünftige Anwendung bioorganischer Thiol-En-Funktionalisierungen und -Polymerisationen hin, nämlich den Einbau von natürlich vorkommenden Enen und Thiolen (wie dem hier eingesetzten Cystein) in Polymermaterialien. Anseth und Mitarbeiter machten kürzlich schon Gebrauch von dieser Möglichkeit, indem sie ganze Peptidsequenzen mit terminalen Cysteinen in Hydrogelnetzwerke einbauten.<sup>[61a]</sup> Bemerkenswert hierbei war, dass das Peptid beim Einbau in das Hydrogel seine biologische Funktion beibehielt. Beim verwendeten Peptid handelte es sich um einen Cystein-terminierten Fluorophor. Das fluoreszierende Cystein-terminierte Peptid wurde mithilfe eines Photoinitiators und einer Photomaske in das Netzwerk eingebaut, und Fluoreszenz trat nur in den Bereichen auf, die der Lichteinstrahlung ausgesetzt waren. In weiteren Studien auf diesem Gebiet wurde gezeigt,



**Schema 17.** Kohlenhydrat-basierte Dendrimersynthese durch Anwendung thermisch initierter Thiol-En-Reaktionen zur Kupplung von Mercaptoethanol an das funktionalierte Kohlenhydrat. Bz = Benzoyl. Wiedergabe nach Lit. [78].

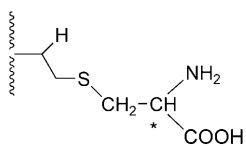
dass Peptide leicht in Thiol-Acrylat-Polymeren eingebaut<sup>[294]</sup> und durch Michael-Addition an thiolierte Oberflächen konjugiert werden können.<sup>[107]</sup>

Die photoinduzierte Kupplung von Thiolen und Enen in bioorganischen Systemen wurde mit großem Aufwand erforscht.<sup>[61a, 75, 82, 106, 293–301]</sup> So entwickelten Ortiz et al.<sup>[296]</sup> einen neuartigen Ansatz, der die photoinduzierte Thiol-En-Reaktion zur Herstellung von Sucrose enthaltenden Polymeren nutzt (Schema 19). Hierbei werden multifunktionelle Monomere in einer Photopolymerisation mit Diallylether-funktionalisierter Sucrose zur Bildung eines Polymerennetzwerks umgesetzt. Mit *N*-(2,3-Dimercaptopropyl)phthalimidsäure (DMPA) als Radikalstarter war die Reaktion in weniger als 20 s abgeschlossen (90 % Umsatz der funktionellen Gruppen). Die Reaktion verlief mit nahezu äquimolaren Umsätzen des Allylethers und des Thiols, wie es der Stufenwachstumsmechanismus der Reaktion vorgibt.

Gao et al.<sup>[298]</sup> kombinierten die Thiol-En-Funktionalisierungsreaktion mit einem POSS-System (polyedrisches Silsesquioxan) zur Bildung eines achtfach funktionalsierten

Kohlenhydrats (Schema 20). Jedes der acht Siliciumatome in der POSS-Struktur trug als Substituenten eine Allyleinheit, die mit einem Thiol-terminierten Zucker (Mannosid oder Lactosid) zur Reaktion gebracht wurde. Die erhaltenen POSS-Glycocluster sollten charakteristische Löslichkeiten, Adhäsions- und Adsorptionseigenschaften aufweisen.

Bei bioorganischen Systemen ist die Orthogonalität von Reaktionen außerordentlich wichtig, da es sich bei den Reaktionsmedien meist um komplexe Gemische unzähliger Spezies und funktioneller Gruppen handelt. Waldmann und Mitarbeiter<sup>[106]</sup> merkten in Bezug auf die photoinduzierte Thiol-En-Funktionalisierung an, dass „... diese Photoreaktion als bioorthogonal betrachtet werden kann, ganz im Unterschied zu früher eingesetzten photochemischen Reaktionen.“ Im speziellen Fall dieser Studie ging es um die Immobilisierung von Proteinen an Oberflächen. Da eine ganze Reihe von Methoden für die Erzeugung von entweder einheitlichen oder gemusterten Thiol-terminierten Oberflächen zur Verfügung steht, bot sich die Möglichkeit an, mit spezifisch Allyl-funktionalisierten Biotinderivaten oder biotinylierten Proteinen

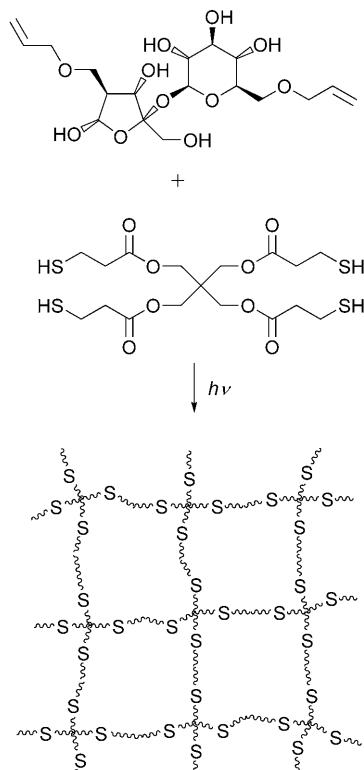
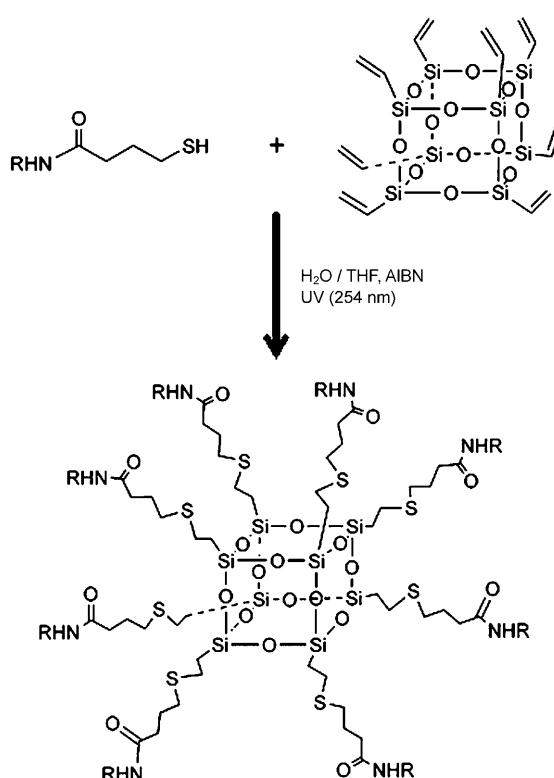


**Schema 18.** Die thermisch initiierte Thiol-En-Reaktion von Cystein mit einem Styrol-Butadien-Copolymer ergibt Copolymeren mit L-Cysteinethylester als Substituenten. Die Ergebnisse verifizieren die mögliche Verwendung von Cystein als Monomer in der Thiol-En-Reaktion, was zahlreiche Möglichkeiten für Reaktionen von Cystein und Cystein-haltigen Peptiden eröffnet. Wiedergabe nach Lit. [147].

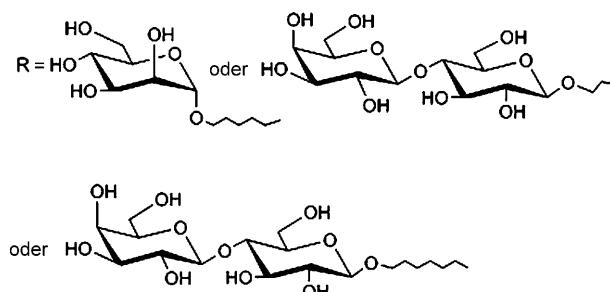
sprechenden Ansatz für die Impfstoffentwicklung.<sup>[82]</sup> Wie in Schema 22 gezeigt ist, wurden hierbei Glycopeptid-Antigene an einen Proteinträger, in diesem Fall BSA (Rinderserumalbumin), gekuppelt. Durch Umsetzung des Allyl-funktionalisierten BSA mit thiolierten Glycopeptiden in einer photoinduzierten Thiol-En-Kupplung gelang es, acht Glycopeptide pro BSA-Molekül anzubringen. Die Autoren verweisen auf

eine Thiol-En-Kupplung des Proteins an die thiolierte Oberfläche vorzunehmen (Schema 21). Die räumliche Dichte der Proteine an der Oberfläche konnte über die Bestrahlungsdauer gesteuert werden, und die Aktivität der Proteine blieb nach der Kupplung aufrechterhalten. Das hohe Maß an molekularer Kontrolle und Orthogonalität macht diese Kupplungsmethode zu einer geeigneten Strategie für den gezielten Entwurf von biologischen Materialien mit fein abgestimmten Eigenschaften; sogar Strukturen mit Eigenschaftsgradienten sind möglich.

In einer weiteren interessanten Studie, die ebenfalls eine Protein-konjugation einschließt, entwickelten Wittrock et al. einen vielver-



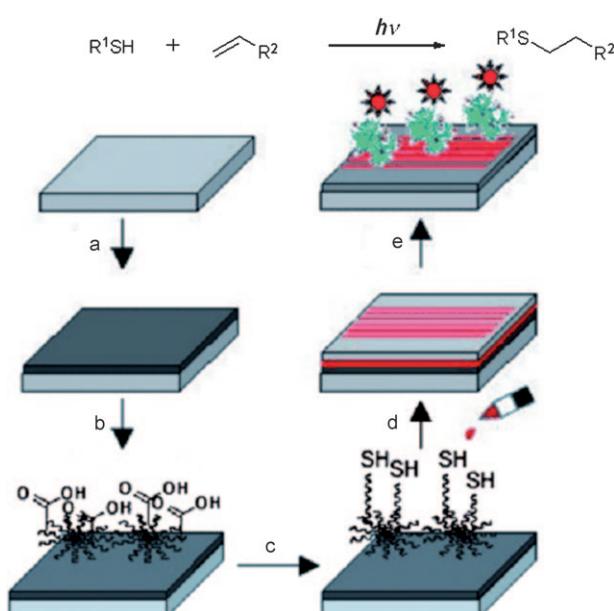
**Schema 19.** Photoinduzierte Thiol-En-Polymerisation von Allylether-funktionalisierter Sucrose zur Bildung von Hydrogelen. Wiedergabe nach Lit. [296].



**Schema 20.** Reaktionen von Thiol-funktionalisierten Zuckern und En-funktionalisierten POSS-Clustern zur Bildung von Mannose- und Lactose-derivatisierten POSS-Molekülen. Wiedergabe nach Lit. [298].

die präzise Steuerung des Reaktionsverlaufs mithilfe dieser Klick-Reaktion.

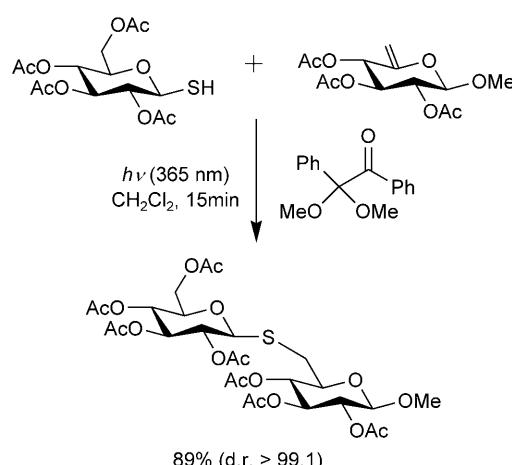
Dondoni und Mitarbeiter<sup>[299]</sup> verwendeten kürzlich eine photoinitierte Thiol-En-Reaktion zur Herstellung von Leitverbindungen für neue Wirkstoffmoleküle. Die entwickelte Methode ermöglicht die Bildung von Dimeren und höheren Oligomeren von Zuckermolekülen durch Umsetzung von Thiozuckern mit En-funktionalisierten Zuckern (Schema 23). Der Ansatz hat das Potenzial für den kontrollierten Aufbau von Kohlenhydratbibliotheken. Die Reaktionsprodukte wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten und wiesen Diastereoselektivitäten von bis zu 99 % auf. Die einzige nennenswerte Verunreinigung war das Disulfidprodukt. Die Autoren merken an, dass die Anwendung von langwelligem UV-Licht oder sichtbarem Licht (oder sogar Sonnen-



**Schema 21.** Photoinduzierte Thiol-En-Kupplung von Proteinen an Oberflächen mit präziser Kontrolle der Dichte und Position der Konjugate. a) Plasmaverstärkte Silanisierung, b) Dendrimerkupplung, c) Derivatisierung des Thiols, d) photogemusterte Thiol-En-Reaktion zur räumlichen Kontrolle des En-funktionalisierten Zielmoleküls, e) Entfernung der Photomaske. Wiedergabe nach Lit. [106].

licht) deutliche Vorteile gegenüber fast jedem anderen Prozess, der verwendet werden könnte, mit sich bringt.

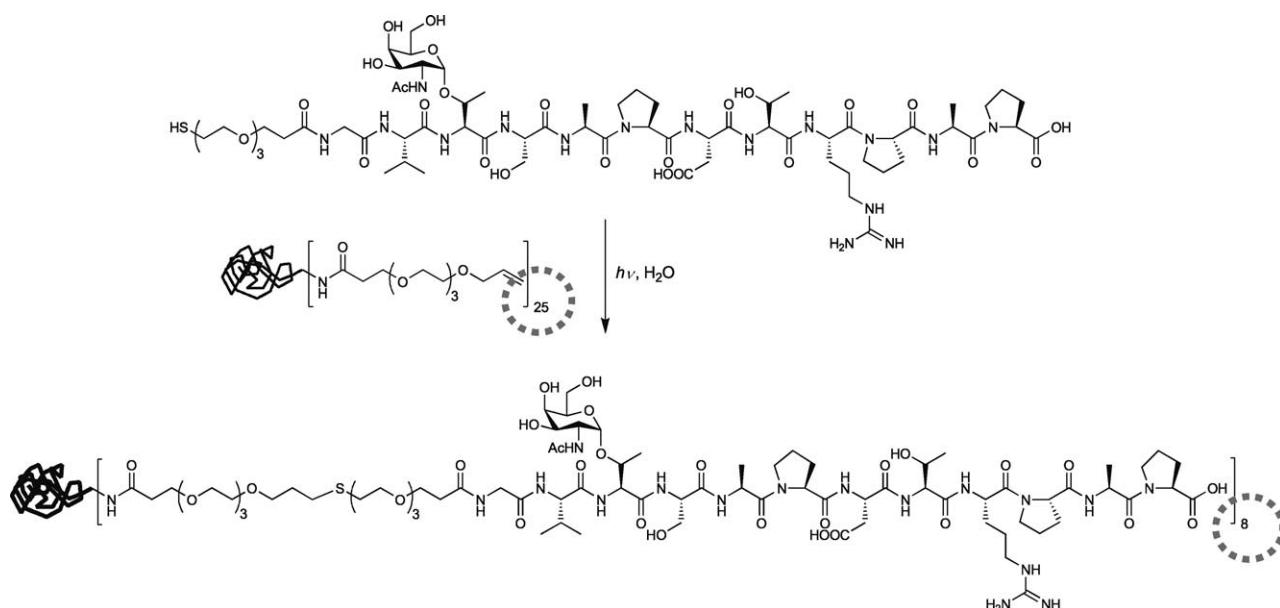
Ein letztes Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Thiol-En-Reaktion in biomedizinischen Anwendungen ist die Bildung von micellaren Strukturen für den kontrollierten Wirkstofftransport durch Stenzel und Mitarbeiter (Schema 24).<sup>[300]</sup> Den Autoren gelang hierbei die Synthese



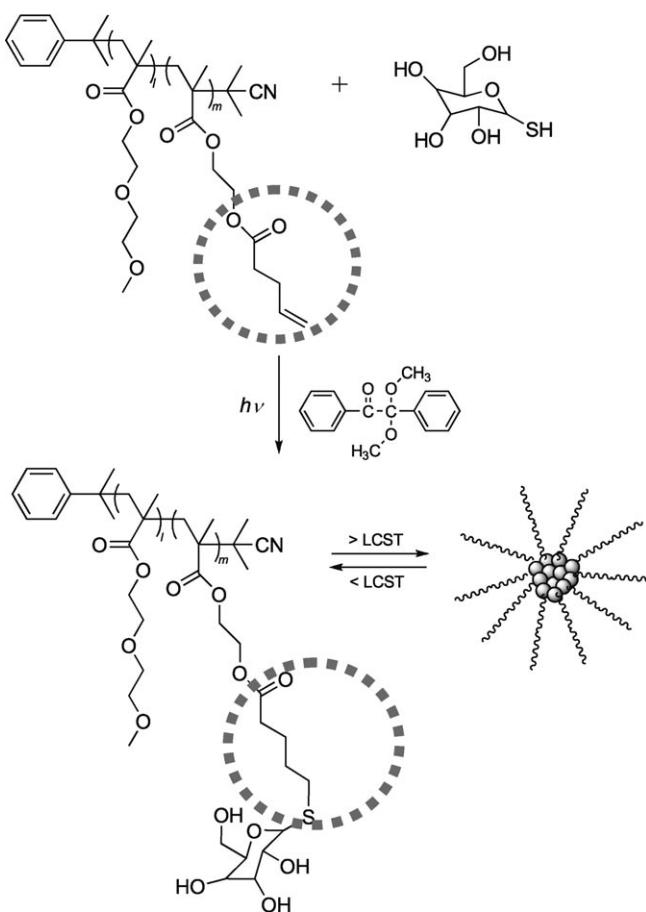
**Schema 23.** Verwendung von Thiol-En-Reaktionen zum Aufbau einer Verbindungsbibliothek aus dimeren und oligomeren Thiol- und En-funktionalisierten Kohlenhydratstrukturen. Wiedergabe nach Lit. [299] mit Genehmigung der American Chemical Society.

von wohldefinierten seitenkettenfunktionalisierten Polymeren, einschließlich Blockcopolymeren, mit kontrollierten Substitutionsgraden und gezielt angeordneten Vinyl-Seitengruppen, die anschließend mit Glucothiobase in einer photoinitiierten Reaktion zu wohldefinierten Zucker-funktionalisierten Polymerstrukturen umgesetzt wurden. Es wurde gefunden, dass Blockcopolymere bestehend aus PEG-Methacrylat und Glucose-funktionalisiertem PHEMA thermoreversible Micellen bilden, die zur Verkapselung und gezielten Freisetzung von Wirkstoffen verwendet werden könnten.

Die Thiol-En-Reaktion hat sich als außerordentlich leistungsfähig für den Aufbau biologischer Systeme erwiesen und ist bereits vielfach angewendet worden. Zukünftige Trends



**Schema 22.** Photoinduzierte Thiol-En-Kupplung von Glycopeptid-Antigenen an ein Protein als Ansatz für die Impfstoffentwicklung. Wiedergabe nach Lit. [82].



**Schema 24.** Bildung von amphiphilen Molekülen, die zu micellaren Strukturen auf der Basis von Thiol-funktionalisierten Zuckern und En-funktionalisierten Copolymeren führen. Die relative Hydrophilie der gebildeten Struktur wird durch den Funktionalisierungsgrad festgelegt, der sich über die Thiol-En-Klickreaktion steuern lässt. Wiedergabe nach Lit. [300].

auf diesem Gebiet wurden nun in jüngsten Arbeiten von Anseth und Mitarbeitern<sup>[295]</sup> sowie Haddleton und Mitarbeitern<sup>[101]</sup> erzielt. Beide Studien beschreiben den kombinierten Einsatz der Thiol-En- und der Huisgen-Klickreaktion für bioorganische Funktionalisierungen. Die Potenzial dieser Reaktionen zeigt sich in ganz besonderem Maße in materialwissenschaftlichen Anwendungen unter Beteiligung biologischer Systeme und von Biomaterialien. Anseth und Mitarbeiter entwickelten Techniken für die Cu-freie Synthese von Hydrogelen durch Huisgen-Klickreaktion und nachfolgende Thiol-En-Kupplung von Peptiden, die das Verhalten von Zellen kontrollieren. Haddleton und Mitarbeiter setzten die Michael-Thioladdition zur Funktionalisierung der terminalen En-Gruppen von Alkin-derivatisierten Polymeren ein. Die Alkingruppen wurden anschließend mit Azid-substituierten Zuckern zu glycosylierten Polymeren umgesetzt.

Zu erwähnen wäre noch, dass die radikalvermittelte Thiol-En-Reaktion nicht die einzige Thiol-En-Klickreaktion ist, die für bioorganische Funktionalisierungen genutzt wird. Die Michael-Thioladdition wurde ebenfalls in einer Reihe von Fällen angewendet und zeigt ähnliche Vorteile wie die

radikalische Variante, bei allerdings anderen Reaktionsbedingungen.<sup>[88, 91a, 101, 107, 302, 303]</sup>

### 3.14. Geruch, Giftigkeit und Lagerfähigkeit

Wie bei jedem chemischen System gibt es auch bei der Thiol-En-Reaktion einige praktische Probleme, die gelöst werden müssen. Thiole haben einen ausgeprägten Geruch, der ihre Verwendung in bestimmten Fällen ausschließen kann. Auch ist die Giftigkeit von Thiolen in manchen Fällen zu berücksichtigen. Der Aldrich-Katalog führt folgende LD<sub>50</sub>-Werte bei oraler Einnahme auf: 1-Hexanthiol 1254 mg kg<sup>-1</sup>, 3-Mercaptopropionsäure 96 mg kg<sup>-1</sup>, Ethyl-2-mercaptopropanoat 178 mg kg<sup>-1</sup>, 1-Thioglycerin 645 mg kg<sup>-1</sup>, 2-Mercaptoessigsäure 114 mg kg<sup>-1</sup>. Höher funktionalisierte Thiole haben LD<sub>50</sub>-Werte von 1000 mg kg<sup>-1</sup> oder höher. Beim Gebrauch von Thiolen sind auf jeden Fall die Sicherheitsdatenblätter zu konsultieren und entsprechende Vorschriften zu treffen.

Die Haltbarkeit von bestimmten Thiol-En-Gemischen kann in manchen Fällen sehr kurz sein, ist aber durch geeignete Maßnahmen gut kontrollierbar, wie in Lit. [10] und [11] näher erläutert wird. Interessanterweise zeigen Thiol-En-Formulierungen auf der Basis von kommerziell bezogenen multifunktionellen sekundären Thiolen außerordentliche Lagerbeständigkeit.<sup>[304]</sup>

### 4. Ausblick

Der Grundgedanke der Klickchemie lässt sich mit einem einzigen Wort zusammenfassen: Einfachheit – zumal Einfachheit, die in einer allgegenwärtigen praktischen Verwendung resultiert. Die ursprüngliche Alkin-Azid-Reaktion hat ganz offensichtlich in einer Vielfalt von organischen Reaktionen Anwendung gefunden, und sie hat darüber hinaus noch das Interesse an einer Reihe anderer Reaktionen geweckt, die ebenfalls das Prinzip der Klickchemie verkörpern. In diesem Aufsatz haben wir die photoinitierte radikalische Thiol-En-Klickreaktion mit ihren enormen Vorteilen vorgestellt – einfache Anwendung, hohe Ausbeuten und Umsätze, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und die Möglichkeit der Photoinitierung –, die der Reaktion ihr einzigartiges Potenzial in den Polymerwissenschaften und der Molekülsynthese verliehen. Die Thiol-Michael-Addition – in ihrer Variante mit einem hoch aktiven nucleophilen Katalysator – ist ebenfalls sehr effizient, wobei der anionische Kettenprozess, über den die Reaktion verläuft, keine oder nur geringfügige Abbruchreaktionen eingeht. Sie lässt sich im besten Sinne als eine radikalische Thiol-En-Reaktion verstehen, die ohne Selbstabbruch und bei Umgebungsbedingungen in Gegenwart von Sauerstoff, Wasser oder anderen reaktiven protonen Spezies stattfinden kann.

Wie wir in Abschnitt 3 demonstriert haben, gibt es eine große Zahl von Anwendungsbereichen, in denen die Thiol-En-Chemie während der letzten rund fünf Jahre große Fortschritte erzielt hat. Dabei hatten wir unsere Diskussion auf die häufigsten Einsatzfelder beschränkt. Die in Wirklichkeit

noch viel breitere Anwendung der Thiol-En-Reaktion in vielen verschiedenen Wissenschaftsbereichen – mit vielen hundert Veröffentlichungen und Patenten in den letzten fünf Jahren (die hier nicht alle zitiert sind!) – ist der stärkste Beleg für das Potenzial dieser Methode. Ihr Klickverhalten zusammen mit der schnellen Bildung außerordentlich einheitlicher Netzwerke mit variablen Brechungssindizes und hoher Transparenz hat die Thiol-En-Reaktion (in ihren radikalischen und anionischen Varianten) zur Methode der Wahl nicht nur für Anwendungen in der Chemie, sondern auch für eine breite Skala von Einsatzfeldern in der Physik, der Biologie, der Chemie- und Elektrotechnik und sogar im Maschinenbau gemacht.

Die Fortschritte im Bereich der Thiol-En-Radikalchemie gehen stetig weiter,<sup>[292,297,299–301,305–312]</sup> und ständig kommen neue Anwendungen hinzu – so etwa in jüngster Zeit neue Musterbildungs- und lithographische Protokolle,<sup>[310,312]</sup> Verfahren zur Funktionalisierung von synthetischen<sup>[301,309]</sup> und biologisch relevanten<sup>[292,297,300]</sup> Polymeren und Peptiden, die Bildung von neuen homogenen<sup>[304,308]</sup> und hybriden<sup>[311]</sup> Netzwerkstrukturen, funktionalisierten Mikrokügelchen<sup>[306]</sup> und Nanopartikeln,<sup>[307]</sup> die Stabilisierung und Funktionalisierung von Kapseln und Multischichtsystemen<sup>[305]</sup> und die Sonnenlicht-induzierte Synthese von Thiodisacchariden.<sup>[299]</sup> Die Verwendung von Sonnenlicht in letztgenannter Studie ist besonders faszinierend und bietet ein enormes Potenzial für die chemische Synthese und Materialsynthese. Neuere Studien zur Thiol-Michael-Addition,<sup>[313–318]</sup> die in etlichen Fällen von den hier diskutierten, hoch aktiven Phosphanen<sup>[315,317]</sup> und primären Aminen<sup>[316]</sup> als nucleophilen Katalysatoren Gebrauch machen, umfassen Reaktionen von RAFT-Polymeren (reversible addition–fragmentation chain transfer), die zur Modifizierung von Nanopartikeln,<sup>[314]</sup> zur Bildung von Block- und Ppropfcopolymeren<sup>[313,315,307]</sup> und zur Synthese von Sternpolymeren<sup>[316]</sup> eingesetzt wurden. Die verwandte photoinitierte Thiol-In-Kettenreaktion, die erst kürzlich eingeführt wurde, zeigt die gleichen herausragenden Merkmale wie die Thiol-En-Reaktion, mit dem zusätzlichen Attribut, dass zwei aliphatische Thiole pro In-Einheit addiert werden können,<sup>[319–322]</sup> wodurch sich hervorragende Möglichkeiten für eine Klicksynthese funktioneller Multimere, hochbrechender optischer Materialien und wasserlöslicher funktioneller Polymere ergeben.

Einige dringende Fragen und Aufgaben verbleiben noch, die möglichst zeitnah geklärt werden sollten. So müssen z. B. die Mechanismen der Thiol-En-Reaktion in Abhängigkeit von den En- und Thiol-Strukturen weiter intensiv erforscht werden. Die Entwicklung neuartiger Thiol- und En-basierter Materialien ist ebenso weiterzuverfolgen wie die Ausweitung des Konzepts der Thiol-En-Klickreaktion auf andere Anwendungsfelder. Sequenzielle Reaktionen, die Thiol-En-/Thiol-In- und Thiol-Michael-Reaktionen kombinieren, sollten neue Zugänge zur schnellen und effizienten Synthese einer breiten Spanne von chemischen Verbindungen und Materialien eröffnen. Man darf erwarten,<sup>[323–325]</sup> dass die Thiol-En-Klickchemie das Potenzial hat, sich als eine universelle Methode für die Erzeugung und Funktionalisierung von Polymeren in alle Bereiche der Wissenschaft und Chemietechnik auszudehnen. In der Tat scheint sich sowohl der

radikalisch wie auch der katalytisch vermittelten Thiol-En-Klickreaktion eine glänzende Zukunft zu bieten.

*C.E.H. dankt PPG Industries, 3M, der National Science Foundation, Fusion UV Systems, Bruno Bock und Perstorp für die Unterstützung unserer Arbeiten zur Thiol-En-Chemie. C.N.B. dankt der National Science Foundation, den National Institutes of Health und dem Industry/University Cooperative Research Center for Fundamentals and Application of Photopolymerization für die großzügige Unterstützung.*

Eingegangen am 17. Juli 2009,  
veränderte Fassung am 27. Oktober 2009

- 
- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
  - [2] W. H. Binder, C. Kluger, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1791–1815.
  - [3] J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1052–1072.
  - [4] P. Lundberg, C. J. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 998–1015.
  - [5] W. H. Ender, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15–54.
  - [6] T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 646–657.
  - [7] M. S. Kharasch, A. T. Read, F. R. Mayo, *Chem. Ind.* **1938**, *57*, 752.
  - [8] C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 627–645.
  - [9] K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 276–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 273–287.
  - [10] A. F. Jacobine in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III* (Hrsg.: J. D. Fouassier, J. F. Rabek), Elsevier, London, **1993**, Kap. 7, S. 219–268.
  - [11] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 5301–5338.
  - [12] a) J. G. Kloosterboer, *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *84*, 1–61; b) C. Decker, *Surf. Coat. Int. Part B* **2005**, *88*, 9–17.
  - [13] T. Y. Lee, C. A. Guymon, E. S. Jonsson, C. E. Hoyle, *Polymer* **2004**, *45*, 6155–6162.
  - [14] C. N. Bowman, C. J. Kloxin, *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775–2795.
  - [15] M. Roper, T. Y. Lee, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10109–10116.
  - [16] L. J. Gou, B. Opheim, C. N. Coretsopoulos, A. B. Scranton, *Chem. Eng. Commun.* **2006**, *193*, 620–627.
  - [17] C. N. Bowman, N. A. Peppas, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1914–1920.
  - [18] H. Lu, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Dent. Mater.* **2004**, *20*, 979–986.
  - [19] K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1994**, *27*, 650–655.
  - [20] C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1067–1093.
  - [21] T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3659–3665.
  - [22] G. P. Simon, P. E. M. Allen, D. J. Bennett, D. R. G. Williams, E. H. Williams, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3555–3561.
  - [23] A. R. Kannurpatti, J. W. Anseth, C. N. Bowman, *Polymer* **1998**, *39*, 2507–2513.
  - [24] A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part B* **1997**, *35*, 2297–2307.
  - [25] B. S. Chiou, R. J. English, S. A. Khan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5368–5374.
  - [26] N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7964–7969.

- [27] C. E. Hoyle, R. D. Hensel, M. B. Grubb, *J. Polym. Sci. Part A* **1984**, *22*, 1865–1873.
- [28] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3311–3319.
- [29] N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5361–5365.
- [30] T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jonsson, I. Kudyakov, K. Viswanathan, C. Nason, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *Polymer* **2003**, *44*, 2859–2865.
- [31] „Reaction enthalpies of monomers involved in photopolymerization“: T. M. Roper, C. E. Hoyle, D. H. Magers in *Photochemistry and UV Curing: New Trends* (Hrsg.: J. P. Fouassier), Research Signpost, Kerala, **2006**, S. 253–264.
- [32] T. M. Roper, T. Y. Lee, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10109–10116.
- [33] T. M. Roper, C. A. Guymon, E. S. Jonsson, C. E. Hoyle, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 6283–6298.
- [34] S. K. Reddy, N. B. Cramer, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3673–3680.
- [35] S. Jiale, C. Lixin, C. Weiwei, J. Chenli, W. Rumin, 2006, *69*, 1–6.
- [36] L. I. Run-qing, L. Chi-hua, J. I. Long-ping, W. Y. C. Hui-ming, *Tianjin Daxue Xuebao* **2004**, *37*, 451–455.
- [37] P. M. Johnson, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 1502–1509.
- [38] S. K. Reddy, N. B. Cramer, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3681–3687.
- [39] D. E. Devadoss, J. A. Pojman, V. A. Volpert, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 1261–1275.
- [40] O. Okay, C. N. Bowman, *Macromol. Theory Simul.* **2005**, *14*, 267–277.
- [41] J. H. Lee, T. K. Lim, Y. W. Kwon, J. I. Jin, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 084907.
- [42] L. V. Natarajan, D. P. Brown, J. M. Wofford, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Polymer* **2006**, *47*, 4411–4420.
- [43] A. F. Senyurt, C. E. Hoyle, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 3133–3139.
- [44] T. F. Scott, C. J. Kloxin, R. B. Draughon, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2987–2989.
- [45] a) E. S. Jonsson, C. E. Hoyle in *Photochemistry and UV Curing: New Trends* (Hrsg.: J. P. Fouassier), Research Signpost, Kerala, **2006**, S. 165–174; b) „Copolymerization mechanism of photoinitiator free thiol–vinyl acrylate systems“: T. Y. Lee, T. M. Roper, C. A. Guymon, E. S. Jonsson, C. E. Hoyle, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *941*, 17–28.
- [46] N. B. Cramer, S. K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 5817–5826.
- [47] W. D. Cook, F. Chen, D. W. Pattison, P. Hopson, M. Beaujon, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1572–1579.
- [48] O. Okay, S. K. Reddy, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4501–4511.
- [49] A. F. Senyurt, H. Y. Wei, C. E. Hoyle, S. G. Piland, T. E. Gould, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4901–4909.
- [50] a) H. Y. Wei, A. F. Senyurt, S. Jonsson, C. E. Hoyle, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 822–829.
- [51] a) T. Y. Lee, J. Carioscia, Z. Smith, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1473–1479; b) T. Y. Lee, Z. Smith, S. K. Reddy, N. B. Cramer, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1466–1472.
- [52] D. Crich, F. Brebion, V. Krishnamurthy, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3593–3596.
- [53] S. K. Reddy, O. Okay, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8832–8843.
- [54] S. K. Reddy, N. B. Cramer, M. Kalvaitas, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 586–593.
- [55] S. Wei, J. I. Long-ping, W. Ying, L. I. Run-qing, *Tianjin Daxue Xuebao* **2004**, *37*, 959–965.
- [56] A. K. O'Brien, N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 2007–2014.
- [57] M. D. Dickey, E. Collister, A. Raines, P. Tsartas, T. Holcombe, S. V. Sreenivasan, R. T. Bonnecaze, C. G. Willson, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2043–2049.
- [58] M. R. Zonca, B. Falk, J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Part A* **2004**, *41*, 741–756.
- [59] C. Nason, T. Roper, C. Hoyle, J. A. Pojman, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5506–5512.
- [60] A. E. Rydholm, S. K. Reddy, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2827–2836.
- [61] a) B. D. Polizzotti, B. D. Fairbanks, K. S. Anseth, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1084–1087; b) A. E. Rydholm, N. L. Held, C. N. Bowman, K. S. Anseth, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7882–7888.
- [62] A. E. Rydholm, C. N. Bowman, K. S. Anseth, *Biomaterials* **2005**, *26*, 4495–4506.
- [63] C. N. Salinas, B. B. Cole, A. M. Kasko, K. S. Anseth, *Tissue Eng.* **2007**, *13*, 1025–1034.
- [64] T. M. Roper, T. Kwee, T. Y. Lee, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *Polymer* **2004**, *45*, 2921–2929.
- [65] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3311–3319.
- [66] S. Fan, F. Y. C. Boey, M. J. M. Abadie, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2123–2129.
- [67] Y. B. Kim, H. K. Kim, H. C. Choi, J. W. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 342–350.
- [68] K. Wutticharoenwong, M. D. Soucek, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 45–56.
- [69] J. Samuelsson, M. Jonsson, T. Brinck, M. Johansson, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 6346–6352.
- [70] R. P. Klaasen, R. P. C. van der Leeuw, *Prog. Org. Coat.* **2006**, *55*, 149–153.
- [71] M. Black, J. W. Rawlins, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1433–1441.
- [72] a) C. Nilsson, N. Simpson, M. Malkoch, M. Johansson, E. Malmstrom, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 1339–1348; b) K. Aoki, K. Ichimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 75–76.
- [73] T. Y. Lee, W. Kaung, E. S. Jonsson, K. Lowery, C. A. Guymon, C. E. Hoyle, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 4424–4436.
- [74] Q. Fu, J. Liu, W. Shi, *Prog. Org. Coat.* **2008**, *63*, 100–109.
- [75] N. Simpson, M. Takwa, K. Hult, M. Johansson, M. Martinelle, E. Malmstrom, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3613–3619.
- [76] M. Takwa, K. Hult, M. Martinelle, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5230–5236.
- [77] M. Takwa, N. Simpson, E. Malmstrom, K. Hult, M. Martinelle, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1932–1936.
- [78] C. D. Heidecke, T. K. Lindhorst, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9056–9067.
- [79] K. L. Killops, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5062–5064.
- [80] G. Triola, L. Brunsved, H. Waldmann, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3646–3649.
- [81] B. H. Tong, S. J. Wang, H. Hao, F. R. Ling, Y. Z. Meng, B. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *191*, 74–79.
- [82] S. Wittrick, T. Becker, H. Kunz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5319–5323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5226–5230.
- [83] J. Shin, S. Nazarenko, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6741–6746.
- [84] M. K. Chaudhuri, S. Hussain, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *269*, 214–217.
- [85] B. Das, A. S. Kumar, B. Ravikanth, K. Damodar, M. Krishnaiah, *J. Sulfur Chem.* **2008**, *29*, 489–494.
- [86] A. Wolcott, D. Gerion, M. Visconte, J. Sun, A. Schwartzberg, S. Chen, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5779–5789.
- [87] B. N. Naidu, M. E. Sorenson, J. J. Bronson, M. J. Pucci, J. M. Clark, Y. Ueda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2069–2072.

- [88] A. Kamimura, H. Okawa, Y. Morisaki, S. Ishikawa, H. Uno, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3569–3572.
- [89] M. Li, P. De, S. R. Gondi, B. S. Summerlin, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, 46, 5093–5100.
- [90] M. Heggli, N. Tirelli, A. Zisch, J. A. Hubbell, *Bioconjugate Chem.* **2003**, 14, 967–973.
- [91] D. Enders, K. Luttgen, A. A. Narine, *Synthesis* **2007**, 959–980.
- [92] a) R. P. Pounder, M. J. Stanford, P. Brooks, S. P. Richards, A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 5158–5160; b) M. J. Stanford, A. P. Dove, *Macromolecules* **2009**, 42, 141–147.
- [93] H. Kakwene, S. Perrrier, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1889–1895.
- [94] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. V. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 487–531.
- [95] X.-P. Qiu, F. Winnik, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1648–1653.
- [96] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2008**, 41, 7440–7447.
- [97] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, 40, 5669–5677.
- [98] T. Clark, L. Kwisnek, C. E. Hoyle, S. Nazarenko, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, 47, 14–24.
- [99] J. W. Chan, B. Yu, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Chem. Commun.* **2008**, 4959–4961.
- [100] J. Shin, H. Matsushima, J. W. Chan, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2009**, 42, 3294–3301.
- [101] L. Nurmi, J. Lindquist, R. Randev, J. Syett, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2009**, 2727–2729.
- [102] a) K. Sanui, N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 1727; b) V. Dijk, US Patent 6,639,046, **2003**; c) V. Dijk, US Patent 6,639,046, **2003**.
- [103] V. S. Khire, Y. Yi, N. A. Clark, C. N. Bowman, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3308–3313.
- [104] S. K. Reddy, R. P. Sebra, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 2134–2144.
- [105] E. C. Hagberg, M. Malkoch, Y. B. Ling, C. J. Hawker, K. R. Carter, *Nano Lett.* **2007**, 7, 233–237.
- [106] P. Jonkheijm, D. Weinrich, M. Köhn, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, J. Kuhlmann, J. C. Maan, D. Nütse, H. Schroeder, R. Wacker, R. Breinbauer, C. M. Niemeyer, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4493–4496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4421–4424.
- [107] V. S. Khire, D. S. W. Benoit, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, 44, 7027–7039.
- [108] U. Bexell, R. Berger, M. Olsson, T. M. Grehk, P. E. Sundell, M. Johansson, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 838–841.
- [109] E. Besson, A. M. Gue, J. Sudor, H. Korri-Youssoufi, N. Jaffrezic, J. Tardy, *Langmuir* **2006**, 22, 8346–8352.
- [110] J. A. Crowe, K. Efimenko, J. Genzer, D. W. Schwark in *Responsive Polymer Materials* (Hrsg.: S. Minko), Wiley-Blackwell, Ames, **2006**, S. 184–195.
- [111] A. Pogantsch, S. Rentenberger, G. Langer, J. Keplinger, W. Kern, E. Zojer, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 403–409.
- [112] U. Bexell, M. Olsson, P. E. Sundell, M. Johansson, P. Carlsson, A. Hellings, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 231–2, 362–365.
- [113] J. A. Crowe, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17610–17611.
- [114] V. S. Khire, A. W. Harant, A. W. Watkins, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, 39, 5081–5086.
- [115] A. W. Harant, V. S. Khire, M. S. Thibodaux, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, 39, 1461–1466.
- [116] G. R. Dennis, J. L. Garnett, E. Zilic, *Radiat. Phys. Chem.* **2004**, 71, 217–221.
- [117] V. S. Khire, A. Kloxin, C. L. Clouch, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, 46, 6896–6906.
- [118] L. Brigo, T. Carofiglio, C. Fregonese, F. Meneguzzi, G. Mistura, M. Natali, U. Tonellato, *Sens. Actuators B* **2008**, 130, 477–482.
- [119] Z. T. Cygan, J. T. Cabral, K. L. Beers, E. J. Amis, *Langmuir* **2005**, 21, 3629–3634.
- [120] M. Natali, S. Begolo, T. Carofiglio, G. Mistura, *Lab Chip* **2008**, 8, 492–494.
- [121] L.-H. Hung, R. Lin, A. P. Lee, *Lab Chip* **2008**, 8, 983–987.
- [122] J. T. Cabral, S. D. Hudson, C. Harrison, J. F. Douglas, *Langmuir* **2004**, 20, 10020–10029.
- [123] C. Harrison, J. Cabral, C. M. Stafford, A. Karim, E. J. Amis, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, 14, 153–158.
- [124] L. H. Hung, R. Lin, A. P. Lee, *Lab Chip* **2008**, 8, 983–987.
- [125] B. T. Good, S. Reddy, R. H. Davis, C. N. Bowman, *Sens. Actuators B* **2007**, 120, 473–480.
- [126] I. W. Moran, A. L. Briseno, S. Loser, K. R. Carter, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4595–4601.
- [127] Y. W. Yi, V. Khire, C. N. Bowman, J. E. MacLennan, N. A. Clark, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 093518.
- [128] L. M. Campos, I. Meinel, R. G. Guino, M. Schierhorn, N. Gupta, G. D. Stucky, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3728–3733.
- [129] B. K. Long, B. K. Keitz, C. G. Willson, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3575–3580.
- [130] J. T. Cabral, J. F. Douglas, *Polymer* **2005**, 46, 4230–4241.
- [131] J. P. Phillips, N. M. Mackey, B. S. Confait, D. T. Heaps, X. Deng, M. L. Todd, S. Stevenson, H. Zhou, C. E. Hoyle, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5240–5245.
- [132] T. S. Clark, C. E. Hoyle, S. Nazarenko, *J. Coat. Technol.* **2008**, 5, 345–351.
- [133] T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Polymer* **2006**, 47, 6057–6065.
- [134] M. Sangermano, S. Gross, A. Priola, G. Rizza, C. Sada, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2560–2568.
- [135] F. Faccini, H. Fric, U. Schubert, E. Wendel, T. Ottontuul, K. Müller, H. Bertagnolli, V. Alfonso, S. Gross, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3297–3307.
- [136] D. Kim, E. Kim, J. Kim, K. M. Park, K. Baek, M. Jung, Y. H. Ko, W. Sung, H. S. Kim, J. H. Suh, C. G. Park, O. S. Na, D.-k. Lee, K. E. Lee, S. S. Han, K. Kim, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3541–3544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3471–3474.
- [137] I. K. Voets, A. de Keizer, M. A. C. Stuart, J. Justynska, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, 40, 2158–2164.
- [138] J. F. Lutz, H. Schlaad, *Polymer* **2008**, 49, 817–824.
- [139] A. Gress, A. Volkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, 40, 7928–7933.
- [140] Z. Hordyjewicz-Baran, L. C. You, B. Smarsly, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, 40, 3901–3903.
- [141] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Macromol. Symp.* **2006**, 240, 41–46.
- [142] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, 46, 12057–12064.
- [143] J. Justynska, H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1478–1481.
- [144] C. Konak, V. Subr, L. Kostka, P. Stepanek, K. Ulbrich, H. Schlaad, *Langmuir* **2008**, 24, 7092–7098.
- [145] L. C. You, H. Schlaad, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13336–13337.
- [146] Y. Geng, D. E. Discher, J. Justynska, H. Schlaad, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7740–7743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7578–7581.
- [147] E. Passaglia, F. Donati, *Polymer* **2007**, 48, 35–42.
- [148] S. Alibeik, A. S. Rizkalla, K. Mequanint, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 1415–1427.
- [149] J. C. Persson, P. Jannasch, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3096–3102.
- [150] C. J. Persson, K. Josefsson, P. Jannasch, *Polymer*, **2006**, 47, 991–998.
- [151] J. C. Persson, P. Jannasch, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 653–658.
- [152] S. S. Sengupta, J. S. Parent, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 480–485.

- [153] a) J. S. Parent, S. S. Sengupta, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5538–5544; b) S. S. Sengupta, J. S. Parent, J. K. McLean, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4882–4893.
- [154] C. Rissing, D. Y. Son, *Organometallics* **2008**, *27*, 5394–5397.
- [155] M. L. Vadala, M. S. Thompson, M. A. Ashworth, Y. Lin, T. P. Vadala, R. Ragheb, J. S. Riffle, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1035–1043.
- [156] R. Auvergne, M. H. Morel, P. Menut, O. Giani, S. Guilbert, J. J. Robin, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 664–671.
- [157] L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, D. E. Drockenmuller, B. M. Messmore, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063–7070.
- [158] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946–9947.
- [159] L. Poussard, F. Burel, J. P. Couvercelle, C. Loutelier-Bourhis, C. Bunel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3312–3322.
- [160] R. L. A. David, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1151–1161.
- [161] J. A. Carioscia, L. Schneidewind, C. O'Brien, R. Ely, C. Feeser, N. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 5686–5696.
- [162] Q. Li, H. Zhou, D. A. Wicks, C. E. Hoyle, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 5103–5111.
- [163] a) J. A. Carioscia, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Polymer* **2007**, *48*, 1526–1532; b) R. A. Ortiz, B. A. P. Urbina, L. V. C. Valdez, L. B. Duarte, R. G. Santos, A. E. G. Valdez, M. D. Soucek, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 4829–4843; c) R. A. Ortiz, A. E. G. Valdez, L. B. Durante, R. G. Santos, L. R. O. Flores, M. D. Soucek, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2157–2168; d) R. A. Ortiz, B. A. P. Urbina, R. G. Santos, L. B. Duarte, A. E. G. Valdez, M. D. Soucek, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 731–739.
- [164] O. Fichert, F. Vidal, J. Laskar, D. Teyssie, *Polymer* **2005**, *46*, 37–47.
- [165] T. J. White, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, C. A. Guymon, *Polymer* **2007**, *48*, 5979–5987.
- [166] T. J. White, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, T. J. Bunning, C. A. Guymon, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1112–1120.
- [167] a) R. Benmouna, V. Rachet, P. Le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, *J. Polym. Eng.* **2006**, *26*, 499–510; b) R. Benmouna, V. Rachet, P. Le Barny, P. Feneyrou, U. Maschke, X. Coqueret, *J. Polym. Eng.* **2006**, *26*, 655–669.
- [168] R. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, T. Bouchaour, V. Rachet, P. Barny, P. Feneyrou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *422*, 135–141.
- [169] V. Rachet, P. Feneyrou, B. Loiseaux, P. Le Barny, J. P. Huignard, U. Maschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *421*, 165–174.
- [170] G. T. Warren, J. B. Whitehead, *J. Soc. Inf. Disp.* **2005**, *13*, 793–798.
- [171] J.-H. Lee, T.-K. Lim, Y.-W. Kwon, J.-I. Jin, S.-B. Kwon, S.-T. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 5872–5877.
- [172] Siehe Lit. [171].
- [173] E. R. Beckel, N. B. Cramer, A. W. Harant, C. N. Bowman, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 1343–1350.
- [174] N. B. Cramer, E. R. Beckel, A. W. Harant, T. Davies, D. L. Williamson, C. N. Bowman, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1291–1296.
- [175] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3311–3319.
- [176] L. V. Natarajan, J. Klosterman, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, *5621*, 117–124.
- [177] C. Y. Li, M. J. Birnkrant, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, P. F. Lloyd, R. L. Sutherland, T. J. Bunning, *Soft Matter* **2005**, *1*, 238–242.
- [178] M. J. Birnkrant, H. K. McWilliams, C. Y. Li, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Polymer* **2006**, *47*, 8147–8154.
- [179] R. Jakubiak, D. P. Brown, L. V. Natarajan, V. Tondiglia, P. Lloyd, R. L. Sutherland, T. J. Bunning, R. A. Vaia, *Proc. SPIE* **2006**, 63220A.
- [180] M. J. Birnkrant, C. Y. Li, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3128–3133.
- [181] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 123104.
- [182] P. P. Markowicz, H. Tiryaki, P. N. Prasad, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning, J. W. Haus, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083512.
- [183] A. F. Senyurt, G. Warren, J. B. Whitehead, C. E. Hoyle, *Polymer* **2006**, *47*, 2741–2749.
- [184] J. M. Wofford, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, S. A. Siwecki, T. J. Bunning, *Proc. SPIE* **2006**, 63220Q.
- [185] M. J. Birnkrant, C. Y. Li, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3128–3133.
- [186] A. E. Fox, K. Rai, A. K. Fontecchio, *Appl. Opt.* **2007**, *46*, 6277–6282.
- [187] A. E. Fox, A. K. Fontecchio, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 141119.
- [188] B. C. Berry, C. M. Stafford, M. Pandya, L. A. Lucas, A. Karim, M. J. Fasolka, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 072202.
- [189] J. A. Warren, J. T. Cabral, J. F. Douglas, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 021801.
- [190] J. A. Pojman, B. Varisli, A. Perryman, C. Edwards, C. Hoyle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 691–693.
- [191] A. F. Senyurt, C. E. Hoyle, H. Y. Wei, S. G. Piland, T. E. Gould, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3174–3182.
- [192] a) C. E. Hoyle, T. Gould, S. Piland, H. Wei, B. Phillips, S. Nazarenko, A. F. Senyurt, M. Cole, *RadTech Rep.* **2006**, *6*, 12–17; b) A. F. Senyurt, H. Wei, B. Phillips, M. Cole, S. Nazarenko, C. E. Hoyle, S. G. Piland, T. E. Gould, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6315–6317.
- [193] H. Y. Wei, Q. Li, M. Ojelade, S. Madbouly, J. U. Otaigbe, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8788–8793.
- [194] D. H. Lim, H. S. Do, H. J. Kim, J. S. Bang, G. H. Yoon, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21*, 589–603.
- [195] A. Taguet, B. Ameduri, B. Boutevin in *Crosslinking in Materials Science*, Vol. 184, Springer, Berlin, **2005**, S. 127–211.
- [196] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468–472.
- [197] D. B. Otts, E. Heidenreich, M. W. Urban, *Polymer* **2005**, *46*, 8162–8168.
- [198] O. Fichert, F. Vidal, J. Laskar, D. Teyssie, *Polymer* **2005**, *46*, 37–47.
- [199] M. Patel, M. Braden, K. W. M. Davy, *Biomaterials* **1987**, *8*, 53–56.
- [200] H. Lu, J. A. Carioscia, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 1129–1136.
- [201] L. G. Lovell, K. A. Bechtold, J. E. Elliott, H. Lu, C. N. Bowman, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 335–345.
- [202] J. A. Carioscia, H. Lu, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 1137–1143.
- [203] N. Moszner, U. Salz, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 245–271.
- [204] W. D. Cook, S. Chausson, F. Chen, L. Le Pluart, C. N. Bowman, T. F. Scott, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 469–478.
- [205] T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
- [206] T. F. Scott, R. B. Draughon, C. N. Bowman, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2128–2132.
- [207] M. P. Lutolf, N. Tirelli, S. Cerritelli, L. Cavalli, J. A. Hubbell, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 1051–1056.
- [208] M. P. Lutolf, J. A. Hubbell, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 713–722.

- [209] D. L. Elbert, A. B. Pratt, M. P. Lutolf, S. Halstenburg, J. A. Hubbell, *J. Controlled Release* **2001**, *76*, 11–25.
- [210] P. van der Wetering, A. T. Metters, R. G. Schoenmakers, J. A. Hubbell, *J. Controlled Release* **2005**, *102*, 619–627.
- [211] M. P. Lutolf, J. A. Hubbell, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 713–722.
- [212] G. Niu, H. Zhang, L. Song, X. Cui, H. Cao, Y. Zheng, S. Zhu, Z. Yang, H. Yang, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2621–2628.
- [213] V. S. Khire, A. W. Harant, A. W. Watkins, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5081–5086.
- [214] A. E. Rydholm, S. K. Reddy, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Polymer* **2007**, *48*, 4589–4600.
- [215] G. Pitarresi, G. Tripodo, R. Calabrese, E. F. Craparo, M. Licciardi, G. Giammona, *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 891–902.
- [216] S. K. Manohar, C. Fafadia, N. Saran, R. Bao, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 094501.
- [217] J.-H. Park, S.-J. Kim, M.-S. Jung, S.-D. Lee, *Mater. Sci. Eng.* **2004**, *24*, 53–56.
- [218] H. Choi, D.-W. Kim, K.-W. Rhie, M.-P. Hong, S.-S. Shin, S. Kumar, W. Jang, B. Lee, K. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1008–1011.
- [219] H.-R. Kim, J.-W. Jung, Y.-J. Lee, J.-H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 113504.
- [220] H. Ren, S.-T. Wu, Y.-H. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 191105.
- [221] H. Hah, S.-K. Sung, J.-K. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063508.
- [222] Y.-J. Lee, S.-J. Jang, J.-W. Jung, H.-R. Kim, M.-Y. Jin, Y. Choi, J.-H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *458*, 81–87.
- [223] J.-W. Jung, S.-K. Park, S.-B. Kwon, J.-H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 4269–4272.
- [224] Y.-T. Kim, S. Hwang, J.-H. Hong, S.-D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 173506.
- [225] T.-H. Lin, H.-C. Jau, S.-Y. Hung, H.-R. Fuh, A. Y.-G. Fuh, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 02116.
- [226] I. C. Knoo, Y. Z. Williams, B. Lewis, T. Mallouk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *446*, 233–244.
- [227] M. J. Ventura, C. Bullen, M. Gu, *Opt. Express* **2007**, *15*, 1817–1822.
- [228] B. Zappone, K. Rosenberg, J. Israelachvili, *Tribol. Lett.* **2007**, *26*, 191–201.
- [229] E. P. Chan, A. J. Crosby, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, *24*, 2716–2722.
- [230] O. J. Cayre, V. N. Paunov, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3300–3302.
- [231] D. Choi, S. G. Jang, H. K. Yu, S. Yang, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3410–3413.
- [232] C. Gernez, N. Basturk, J. Grupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *411*, 1745–1755.
- [233] H. J. Nam, D. Jung, G. Yi, H. Choi, *Langmuir* **2006**, *22*, 7358–7363.
- [234] N. Y. Lee, J. R. Lim, M. J. Lee, J. B. Kim, S. J. Jo, H. K. Baik, Y. S. Kim, *Langmuir* **2006**, *22*, 9018–9022.
- [235] J.-H. Park, I. C. Khoo, C.-J. Yu, M.-S. Jung, S.-D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 021906.
- [236] E. Jang, H.-R. Kim, Y.-J. Na, S.-D. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 071109.
- [237] Y.-H. Lin, H. Ren, Y.-H. Fan, Y.-H. Wu, S.-T. Wu, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043112.
- [238] J. M. Ziebarth, M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 065402.
- [239] C.-R. Lee, K.-C. Lo, T.-S. Mo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 4144–4147.
- [240] H. Ren, Y.-H. Fan, S. Gauza, S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4789–4791.
- [241] J.-H. Park, I. C. Khoo, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 091110.
- [242] A. S. Holland, P. W. Leech, G. K. Reeves, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 3505–3508.
- [243] K. S. Lee, H. L. T. Lee, R. J. Ram, *Lab Chip* **2007**, *7*, 1539–1545.
- [244] S. H. Nam, J. W. Kang, J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 233504.
- [245] D. A. Chang-Yen, B. K. Gale, *J. Microlithogr. Microfabr. Microsyst.* **2006**, *5*, 021105.
- [246] S. H. Nam, J. W. Kang, J. J. Kim, *Opt. Commun.* **2006**, *266*, 332–335.
- [247] C. D. Schaper, A. Miahnahri, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, *22*, 3323–3326.
- [248] D.-G. Choi, H. K. Yu, S. Yang, *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 213–216.
- [249] J. J. Ju, J. Kim, J. Y. Do, M. Kim, S. K. Park, S. Park, M. H. Lee, *Opt. Lett.* **2004**, *29*, 89–91.
- [250] J. Choi, K. M. Lee, R. Wycisk, P. N. Pintauro, P. T. Mather, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4569–4572.
- [251] Y. Zhang, C.-W. Lo, J. A. Taylor, S. Yang, *Langmuir* **2006**, *22*, 8595–8601.
- [252] S.-S. Yun, K.-W. Jo, J.-H. Lee, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2007**, *13*, 381–385.
- [253] Z. T. Cygan, J. T. Cabral, K. L. Beers, E. J. Amis, *Langmuir* **2005**, *21*, 3629–3634.
- [254] N. H. Mack, J. W. Wackerly, V. Malyarchuk, J. A. Rogers, J. S. Moore, R. G. Nuzzo, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 733–737.
- [255] G. Strangi, V. Barna, R. Caputo, A. DeLuca, C. Versace, N. Scaramuzza, C. Umeton, R. Bartolino, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 063903.
- [256] S.-T. Wu, Y.-S. Chen, J.-H. Guo, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 9146–9151.
- [257] R. Benmouna, B. Benyoucef, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 4072–4079.
- [258] H. Ren, S.-T. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 117801.
- [259] H. Ren, Y.-H. Lin, Y.-H. Fan, S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 141110.
- [260] E. Jang, H.-R. Kim, Y.-J. Na, S.-D. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *422*, 11–19.
- [261] D. Manaila-Maximean, S. Rosu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *417*, 199–205.
- [262] L. McKenna, L. S. Miller, I. R. Peterson, *Polymer* **2004**, *45*, 6977–6984.
- [263] R. Bhargava, I. W. Levin, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3896–3901.
- [264] J.-C. Hsiaio, J.-F. Lyuu, J.-Y. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *412*, 443–452.
- [265] Y.-H. Lin, H. Ren, S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4083–4085.
- [266] S.-T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7077–7082.
- [267] D. McPhail, M. Straub, M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 091117.
- [268] C. W. Jeon, E. Gu, M. D. Dawson, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 221105.
- [269] D. McPhail, M. Straub, M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 051103.
- [270] G. Zhou, M. J. Ventura, M. R. Vanner, M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 011108.
- [271] V. Rachet, K. Lahil, M. Berard, T. Gacoin, J. P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9274–9275.
- [272] Y.-H. Wu, Y.-H. Lin, J.-H. Lee, H. Ren, X. Nie, S.-T. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *454*, 343–354.
- [273] J.-H. Park, I. C. Khoo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *454*, 135–143.
- [274] M. Y. Jin, Y.-J. Lee, K. Lee, S.-D. Lee, J.-H. Kim, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 031703.
- [275] B. Wang, G. Zhang, A. Glushchenko, J. L. West, P. J. Bos, P. F. McManamon, *Appl. Opt.* **2005**, *44*, 7754–7759.
- [276] J. L. West, G. Zhang, A. Glushchenko, Y. Reznikov, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 031111.
- [277] O. V. Yaroshchuk, L. O. Dolgov, A. D. Kiselev, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 051715.

- [278] K. K. Raina, P. Kumar, P. Malik, *Bull. Mater. Sci.* **2006**, *29*, 599–603.
- [279] J. Han, *J. Korean Phys. Soc.* **2006**, *49*, 1482–1487.
- [280] E. Jang, H.-R. Kim, Y.-J. Na, S.-D. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *433*, 183–189.
- [281] C.-C. Chen, J.-F. Lyuu, J.-Y. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *433*, 129–141.
- [282] Y. Choi, C.-J. Yu, J.-H. Kim, S.-D. Lee, *Ferroelectrics* **2004**, *312*, 25–30.
- [283] J. Zhou, L. Petti, P. Mormile, A. Roviello, *Opt. Commun.* **2004**, *231*, 263–271.
- [284] D. Engström, R. Rudquist, J. Bengtsson, K. D'havé, S. Galt, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3158–3160.
- [285] M. Nespolous, C. Blanc, M. Nobili, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 073519.
- [286] M. J. Birnkrant, H. K. McWilliams, C. Y. Li, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, *Polymer* **2006**, *47*, 8147–8154.
- [287] G. Abbate, F. Vita, A. Marino, V. Tkachenko, S. Slussarenko, O. Sakhno, J. Stumpf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *453*, 1–13.
- [288] S. T. Wu, M. S. Li, A. Y. G. Fuh, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 251117.
- [289] S.-T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 7011–7016.
- [290] M. S. Li, S. T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 091109.
- [291] S.-T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 977–980.
- [292] J. S. Guo, Y. B. Huang, X. B. Jing, X. S. Chen, *Polymer* **2009**, *50*, 2847–2855.
- [293] B. D. Fairbanks, M. P. Schwartz, A. E. Halevi, C. R. Nuttelman, C. N. Bowman, K. S. Anseth, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 5005–5010.
- [294] C. N. Salinas, K. S. Anseth, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6019–6026.
- [295] C. A. DeForest, B. D. Polizzotti, K. S. Anseth, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 659–664.
- [296] R. A. Ortiz, A. E. G. Valdez, M. G. M. Aguilar, M. L. B. Duarte, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 282–286.
- [297] G. J. M. Habraken, C. E. Koning, J. P. A. Heuts, A. Heise, *Chem. Commun.* **2009**, 3612–3614.
- [298] Y. Gao, A. Eguchi, K. Kakehi, Y. C. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3457–3460.
- [299] M. Fiore, A. Marra, A. Dondoni, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4422–4425.
- [300] G. Chen, S. Amajjahe, M. H. Stenzel, *Chem. Commun.* **2009**, 1198–1200.
- [301] C. Diehl, H. Schlaad, *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 157–161.
- [302] G. Niu, F. Du, L. Song, H. Zhang, J. Yang, H. Cao, Y. Zheng, Z. Yang, G. Wang, H. Yang, S. Zhu, *J. Controlled Release* **2009**, *138*, 49–56.
- [303] L. C. Radu, J. Yang, J. Kopecek, *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 36–44.
- [304] Q. Li, H. Zhou, C. E. Hoyle, *Polymer* **2009**, *50*, 2237–2245.
- [305] L. A. Connal, C. R. Kinannane, A. N. Zelikin, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 576–578.
- [306] A. S. Goldmann, A. Walther, L. Nebhani, R. Joso, D. Ernst, K. Loos, C. Barner-Kowollik, L. Barner, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3707–3714.
- [307] K. Y. van Berkel, A. M. Piekarski, P. H. Kierstead, E. D. Pressly, P. C. Ray, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1425–1427.
- [308] H. Zhou, Q. Li, J. Shin, C. E. Hoyle, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2994–2999.
- [309] J. Ma, C. Cheng, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1565–1573.
- [310] H. Mizuno, J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17656–17657.
- [311] M. Sangermano, G. Colucci, M. Fragale, G. Rizza, *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 719–723.
- [312] E. J. Smythe, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, F. Capasso, *ACS Nano* **2009**, *3*, 59–65.
- [313] L. C. Radu, J. Yang, J. Kopecek, *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 36–44.
- [314] Y. Chen, R. Thaker, P. T. Snee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3744–3745.
- [315] J. A. Spruell, B. A. Levy, A. Sutherland, W. R. Dichtel, J. Y. Cheng, J. F. Stoddart, A. Nelson, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 346–356.
- [316] C. Rim, D. Y. Son, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4161–4163.
- [317] C. Bower, A. Granville, T. P. Davis, V. Bulmus, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 2134–2144.
- [318] T. Y. Lee, N. B. Cramer, C. E. Hoyle, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 2509–2517.
- [319] B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2009**, *42*, 211–217.
- [320] J. W. Chan, H. Zhou, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1579–1585.
- [321] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5751–5753.
- [322] B. Yu, J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 3544–3557.
- [323] A. Dondoni, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9133–9135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8995–8997.
- [324] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4998–5006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900–4908.
- [325] T. P. Lodge, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3827–3829.