

Radikalische/anionische S_{RN}1-Typ-Polymerisation zur Herstellung von Oligoarenen**

Sandip Murarka und Armido Studer*

Synthetische Polymere haben unser tägliches Leben stark beeinflusst und verändert. Die weltweite jährliche Produktion von Polymeren stieg im Jahr 2009 auf 230 Millionen Tonnen an.^[1] Polymere lassen sich entweder durch Kettenwachstums- oder Stufenwachstumsprozesse herstellen.^[2] Diese beiden Klassen können in weitere Unterklassen aufgeteilt werden; dabei wird die chemische Natur des Polymerisationsprozesses näher definiert (Abbildung 1).

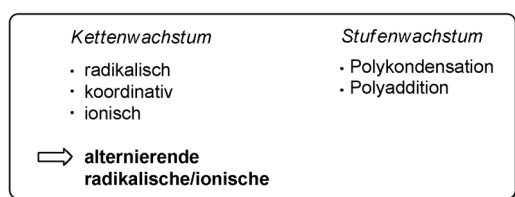
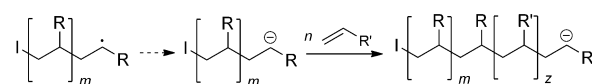


Abbildung 1. Klassifizierung von Polymerisationsprozessen.

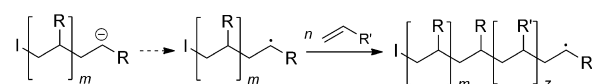
Kettenwachstumspolymerisationen^[3] lassen sich radikalisch, koordinativ oder ionisch realisieren. Hier führen wir nun eine neue Methode zur Kettenwachstumspolymerisation ein, die über einen beispiellosen streng alternierenden radikalischen/anionischen Prozess abläuft. Die neue Methode benötigt keine Übergangsmetalle und eröffnet den Zugang zu Oligoarenen, einer Substanzklasse, die Bedeutung in den Materialwissenschaften erlangt hat.^[4,5] Da Verunreinigungen durch Übergangsmetalle die physikalischen Eigenschaften eines synthetischen Polymers verändern, müssen Materialien, die aus übergangsmetallvermittelten Prozessen hervorgehen, in der Regel rigoros gereinigt werden. Die meisten Übergangsmetalle sind zudem teuer, und die aufwändigen Reinigungsprotokolle führen zu einer weiteren Kostensteigerung.

Es ist bekannt, dass eine radikalische Polymerisation über einen Kreuzungsprozess in eine anionische Polymerisation überführt werden kann (Schema 1). Solche Transformationen werden über Terminierung des radikalischen Prozesses mit einem Reagens realisiert, das eine funktionelle Gruppe einführt, die eine anionische Polymerisation initiieren kann.^[6]

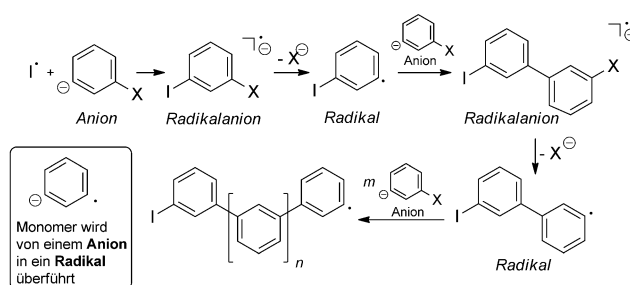
radikalisch zu anionisch (bekannt)



anionisch zu radikalisch (bekannt)



alternierende radikalische/anionische S_{RN}1-Typ-Polymerisation (diese Arbeit)



Schema 1. Radikalische/anionische Kreuzpolymerisationsprozesse (I = Initiator).

Der umgekehrte Prozess ist ebenfalls gut etabliert. Eine alternierende radikalische/anionische In-situ-Kreuzpolymerisation ist jedoch unbekannt. Unser Ansatz basiert auf dem Wissen, dass Arenradikalanionen, welche eine anionische Abgangsgruppe X (z. B. Br, I) tragen, sehr leicht unter Bildung von Arylradikalen (Ar·) X⁻ abspalten.^[7] Diese Radikale reagieren mit verschiedenen Nukleophilen (Nu⁻) zu den entsprechenden Radikalanionen (Ar-Nu·⁻), welche über Oxidation (Elektronentransfer auf das eingesetzte Arylhalogenid) schließlich in einem Kettenprozess die Arylierungsprodukte Ar-Nu liefern. Diese etablierten Transformationen werden als S_{RN}1-Reaktionen^[8,9] (nukleophile radikalische Substitutionen) bezeichnet, und auch Aryl-Grignard-Reagentien (Ar-MgX) können als Nukleophile in solchen Prozessen eingesetzt werden.^[10] Wir vermuteten daher, dass Aryl-Grignard-Reagentien, welche eine anionische Abgangsgruppe tragen, als Monomere in neuartigen radikalischen/anionischen S_{RN}1-Typ-Polymerisationen zum Aufbau von Oligoarenen eingesetzt werden können. Die Reaktion eines Initiator-Radikals mit einem solchen Monomer sollte ein Radikalanion erzeugen, das unter X⁻-Abspaltung ein Arylradikal liefert.^[11] Dieses reaktive Radikal kann nun in einer C-C-Bindungsknüpfungsreaktion an das anionische Monomer unter Bildung des entsprechenden Radikalanions addieren. Anschließende X⁻-Abspaltung erzeugt das kettenverlängerte Arylradikal (Abschluss des Propagationsschrit-

[*] S. Murarka, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 40, 48149, Münster (Deutschland)
E-Mail: studer@uni-muenster.de

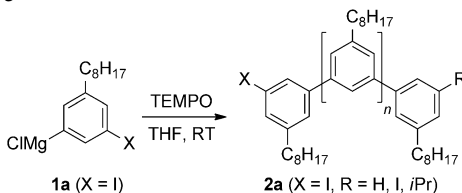
[**] Wir danken der Westfälischen Wilhelms-Universität für finanzielle Unterstützung. Dr. Heinrich Luftmann und Dr. Matthias Letzel (WWU Münster) danken wir für die Durchführung der MS-Studien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206096> zu finden.

tes). Der Mechanismus dieses neuen Polymerisationsprozesses ist in Schema 1 am Beispiel der Herstellung von Poly(*m*-phenylen) dargestellt.^[4,5]

Die Homokupplung von Aryl-Grignard-Reagentien (Ar-MgX) zu Biarylen (Ar-Ar) kann hoch effizient mit dem Radikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO) als Oxidationsmittel durchgeführt werden.^[12,13] Diese Homokupplung, die wahrscheinlich über ein Biarylradikalanion als Intermediat abläuft, nutzten wir als Initiierungsschritt. Für orientierende Versuche wählten wir die Arylmagnesiumverbindung **1a** als Monomer, das sich leicht aus dem symmetrischen Diiodid über I-Mg-Austausch mit kommerziell erhältlichem *i*PrMgCl erzeugen lässt (Tabelle 1).^[14] Die oxidative

Tabelle 1: Polymerisation der Mg-Verbindung **1a** unter verschiedenen Bedingungen.



Nr.	Tempo [Mol-%]	Konz. [mol L ⁻¹]	t [h]	Ausb. [%]	<i>M_n</i> [g mol ⁻¹] ^[a]	PDI
1	5	0.5	1	40	3400	2.04
2	5	0.5	2	46	5700	2.20
3	5	0.5	3	42	6600	1.87
4	5	0.5	5	66	8800	2.16
5	5	0.5	15	66	11 700	1.83
6	5	0.5	24	66	12 000	1.95
7 ^[b]	5	0.5	24	—	—	—
8	5	1.0	24	68	5500	1.89
9	5	0.25	24	50	9300	2.04
10	—	0.5	24	81	19 600	1.74
11	7.5	0.5	24	60	11 300	1.97
12	10	0.5	24	70	13 700	1.80
12	20	0.5	24	59	13 300	1.68
14	30	0.5	24	54	10 400	1.61
15	40	0.5	24	50	10 300	1.60
16	50	0.5	24	26	6500	1.60
17 ^[c]	10	0.5	24	59	9400	2.23

[a] Polystyrol als Standard bei der GPC-Analyse. [b] Reaktion bei 0 °C.

[c] Mit **1b** (X=Br) unter Bildung von **2b** (X=Br, R=H, Br, *i*Pr).

Homokupplung von **1a** sollte zu einem Biarylradikalanion führen, das zwei Iodsubstituenten trägt. Eliminierung eines Iodid-Ions liefert das entsprechende Biarylradikal, welches schließlich die Polymerisation initiiert (Schema 2).

Die Polymerisation führten wir in Tetrahydrofuran (THF) durch, und das Oxidationsmittel TEMPO wurde in

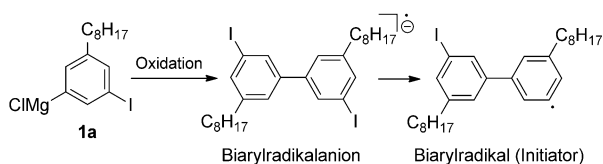
den meisten Experimenten bei –40 °C hinzugefügt. Wir stellten dabei fest, dass die Initiierung während des Erwärms des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgte. Die ersten Polymerisationen wurden mit 5 Mol-% TEMPO (0.5 M) durchgeführt und das Polymer **2a** über Fällung isoliert. Die Analyse erfolgte mit NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Gelpermeationschromatographie (GPC).

Polymerisation für 1 h lieferte **2a** mit einem mittleren Molekulargewicht (*M_n*) von 3400 g mol⁻¹ und einem PDI von 2.04 in 40 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1). Verlängerung der Reaktionszeit (2 bis 24 h) führte zu besseren Ausbeuten und höheren *M_n* (Nr. 2–6). Die Polymerisation lief bei 0 °C nicht ab (Nr. 7) und die besten Ergebnisse wurden bei einer Konzentration von 0.5 M erzielt (Nr. 8 und 9). Interessanterweise resultierten das höchste *M_n* (19 600 g mol⁻¹) und die beste Ausbeute (81 %) in Abwesenheit von TEMPO (Nr. 10). Wir vermuten, dass in diesem Fall mit Spuren von Sauerstoff als Oxidationsmittel die Polymerisation initiiert wurde. Dies führt zu einer weiteren Kostenreduktion des Prozesses.

Die Initiierungsmethode unter Verwendung von TEMPO bringt allerdings auch Vorteile mit sich, da durch Variation der Initiatormenge das Molekulargewicht von **2a** grob eingestellt werden kann. Die höchsten Molekulargewichte resultierten bei 10 Mol-% TEMPO, wobei höhere Initiator-mengen zu niedrigeren *M_n* führten (Nr. 11–16). Die Nichtlinearität bezüglich *M_n* in Abhängigkeit der Menge an zugefügtem Initiator weist darauf hin, dass die S_{RN}1-Polymerisation kein lebender Prozess ist. Wahrscheinlich ist die Reaktion des polymeren Arylradikals mit dem anionischen Monomer **1a** schneller als der Initiierungsprozess. Sowohl die anionische Abgangsgruppe als auch das kationische Gegenion beeinflussen den Reaktionsverlauf: mit dem Br-Derivat **1b** als Monomer erhielten wir nur ein mäßiges Resultat (Nr. 17) und auch die Li- (Li-**1a**) und Zn-Derivate (Zn-**1a**) lieferten schlechtere Ergebnisse (siehe die Hintergrundinformationen). Im Unterschied zu anionischen Polymerisationen, wo Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden muss, ist die radikalische/anionische S_{RN}1-Polymerisation in dieser Hinsicht nicht problematisch, da die Hydrolyse des Monomers zu einem inaktiven Aryliodid führt, das den Polymerisationsprozess nicht beeinflusst.

Die hohe Regiokontrolle der Poly(*m*-phenylen)-Synthese wurde durch eine ¹³C-NMR-Analyse verifiziert (Abbildung 2), und die *meta*-Konnektivität der Areneinheiten wurde eindeutig belegt (nur 4 Resonanzen für die Aren-C-Atome). Ein Mechanismus, bei dem die Polymerisation über Arine als Intermediate^[15] in einem anionischen Prozess abläuft, kann daher ausgeschlossen werden.

Absorptions- und Emissionsspektren von **2a** zeigten die typischen Kurven für diese Verbindungsklasse (siehe die Hintergrundinformationen). Über eine massenspektrometrische Analyse (MALDI, matrix-assisted laser desorption) stellten wir fest, dass **2a** drei unterschiedliche Poly(*m*-phenylene) enthält, welche sich in der Terminierungseinheit unterscheiden. *i*Pr (**2a-iPr**), H (**2a-H**) und I (**2a-I**) wurden als terminale Substituenten identifiziert, und alle Polymere tragen mindestens ein I-Atom (siehe Struktur von **2a** in Tabelle 1). Unter der Annahme, dass die drei Polymertypen im selben Umfang ionisiert werden, kann über Peakintegration



Schema 2. Initiierung durch oxidative Homokupplung von **1a**.

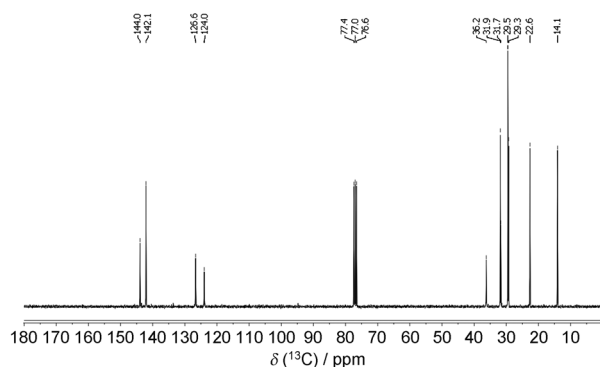


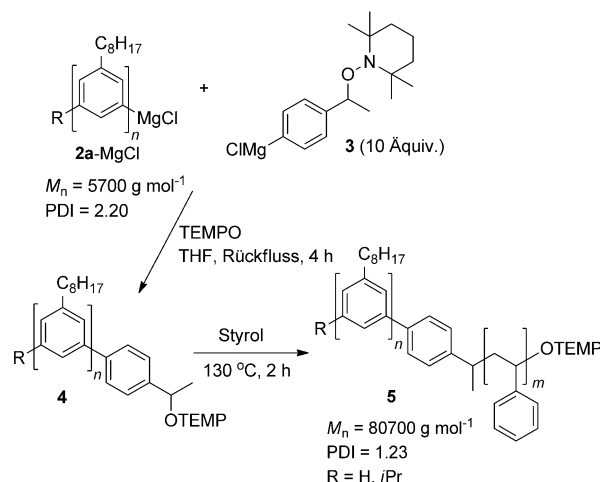
Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** (75 MHz, CDCl_3 , RT; $M_n = 19\,600\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.74).

der individuellen Serien der MALDI-Spektren die relative Häufigkeit der drei Typen abgeschätzt werden (siehe die Hintergrundinformationen, MALDI-Analyse durchgeführt bis $M_n < 10\,000\text{ g mol}^{-1}$). Bei den Polymeren mit niedrigem M_n (Region 1500 bis 3000 g mol^{-1}) lag das Verhältnis von **2a-iPr** zu **2a-H** zu **2a-I**-Terminierung bei 21:27:52. Für Poly(*m*-phenylene) mit M_n 5000 bis 6800 g mol^{-1} stellten wir eine Veränderung der relativen Häufigkeit fest. (Der Anteil der „iPr-Fraktion“ nahm ab; **2a-iPr/2a-H/2a-I** = 11:29:60.) Der hochmolekulare Bereich (7500 bis $10\,000\text{ g mol}^{-1}$; **2a-iPr/2a-H/2a-I** = 7:27:66) zeigte eine weitere Abnahme an iPr-terminierten Polymeren, wobei der relative Anteil an H-terminierten Makromolekülen über den gesamten analysierten Massenbereich nahezu konstant blieb. Da bei der Durchführung der Polymerisation in perdeutertem THF und/oder nachfolgendem Abbruch der Reaktion durch D_2O -Zugabe kein Deuteriumeinbau festgestellt werden konnte (MS-Analyse), ist die Herkunft der H-terminierten Polymere gegenwärtig nicht verstanden. Andere Lösungsmittel wie Et_2O und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ lieferten schlechtere Ergebnisse. Die I-terminierte Serie kann aus der Oxidation von polymeren Radikalanionen, aus der Dimerisierung polymerer Arylradi-kale oder aus der I-Transferreaktion eines polymeren Arylradi-kals mit Isopropylidiod hervorgehen. (Isopropylidiod bildet sich als Nebenprodukt bei der I-Mg-Austauschreaktion.) iPr-terminierte Poly(*m*-phenylene) entstehen wahr-scheinlich über Reaktion von polymeren Arylradi-kalen mit nicht umgesetztem iPrMgX.

Da sämtliche Polymere zumindest einen I-Substituenten tragen, konnte das Molekulargewicht von **2a** ($M_n = 13\,400\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.70) durch Transformation des Poly-mers in das entsprechende magnesiierte Derivat **2a-MgCl** und nachfolgende quantitative oxidative Homokupplung mit TEMPO^[12,18] unter Bildung von H-terminiertem Poly(*m*-phenylen) weiter erhöht werden ($M_n = 21\,300\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.50; siehe die Hintergrundinformationen). Die Modifikation die Endgruppe des Polymers **2a** gelang auch über Magne-sierung (**2a-MgCl**) und anschließender oxidativer Kreuz-kupplung^[19] mit **3** in Anwesenheit von TEMPO unter Bildung von **4** ($M_n = 6500\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.90).^[20] Alkoxyamin **4** wurde erfolgreich als Makroinitiator in einer Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP)^[21,22] von Styrol zur Herstel-lung des Poly(*m*-phenylen)-*block*-polystyrol-Copolymers **5**

eingesetzt, das als weißer Feststoff anfiel (30%, $80\,700\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.23, Schema 3).^[23]

Neben der Möglichkeit der nachträglichen chemischen Modifikation der iodierten Oligoarene lässt sich Endgrup-



Schema 3. Synthese des Blockcopolymers **5** über Endgruppenmodifi-kation und nachfolgende NMP von Styrol.

penkontrolle auch über Polymerisation des anionischen Mo-nomers in Gegenwart eines zusätzlichen Aryl-Grignard-Reagenzes, das keine anionische Abgangsgruppe trägt, er-zielen. Dies zeigten wir für die Polymerisation von **1a** in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Alkoxyamin **3** (5 bis 50 Mol-%) unter Nutzung des Luft-Initiierungsprotokolls (Tabelle 2), wobei die Endgruppenanalyse mit MALDI-MS erfolgte. Für diese MS-Studien betrachteten wir den M_n -Be-reich zwischen 2500 und 4500 g mol^{-1} (siehe die Hinter-grundinformationen).^[24] Zugabe von 5 Mol-% **3** führte zu

Tabelle 2: Endgruppenkontrolle während der Polymerisation.

Nr.	3 [Mol-%]	Ausb. [%]	M_n [g mol ⁻¹] ^[a]	PDI	Verhältnis 2a/4-H/4-iPr/4-I/6
1	5	72	16 000	1.62	73:03:05:12:08 ^[b]
2	10	67	11 700	1.56	52:08:07:18:14 ^[b]
3	15	72	11 700	1.40	21:13:09:16:41 ^[b]
4	20	65	8400	1.35	22:00:00:25:53 ^[b]
5	25	73	7700	1.28	09:00:00:19:72 ^[c]
6	30	70	8700	1.29	09:00:00:20:71 ^[c]
7	40	72	6100	1.26	00:00:00:13:87
8	50	71	4400	1.24	00:00:00:11:89

[a] Polystyrol als Standard bei der GPC-Analyse. [b] **2a** enthält **2a-H**, **2a-iPr** und **2a-I** (genaue Verhältnisse in den Hintergrundinformationen). [c] Für die **2a**-Serie wurde mit MALDI-MS nur **2a-I** detektiert.

einer leichten Verringerung von M_n , und ca. 25 % der Polymere enthielten die aus **3** resultierende Alkoxyamineinheit als Endgruppe (Tabelle 2, Nr. 1). Die weitere Erhöhung der Menge an Endgruppen-Reagens **3** führte zu niedrigeren M_n (Nr. 2 bis 8), was zeigt, dass dieser Ansatz eine weitere Möglichkeit zur groben Einstellung des Molekulargewichts darstellt. Es gilt hervorzuheben, dass bei Erhöhung der Konzentration von **3** eine graduelle Abnahme der Bildung von Polymeren des Typs **2a** festgestellt wurde. Die Polymere **2a** wurden bei hohen Konzentrationen an **3** nicht mehr identifiziert. Unter diesen Bedingungen bildeten sich ausschließlich **4-I** und **6**. Die Gesamtausbeute blieb in Gegenwart von **3** nahezu unverändert, und der PDI nahm als Funktion der zugegebenen Menge an **3** sukzessive ab.

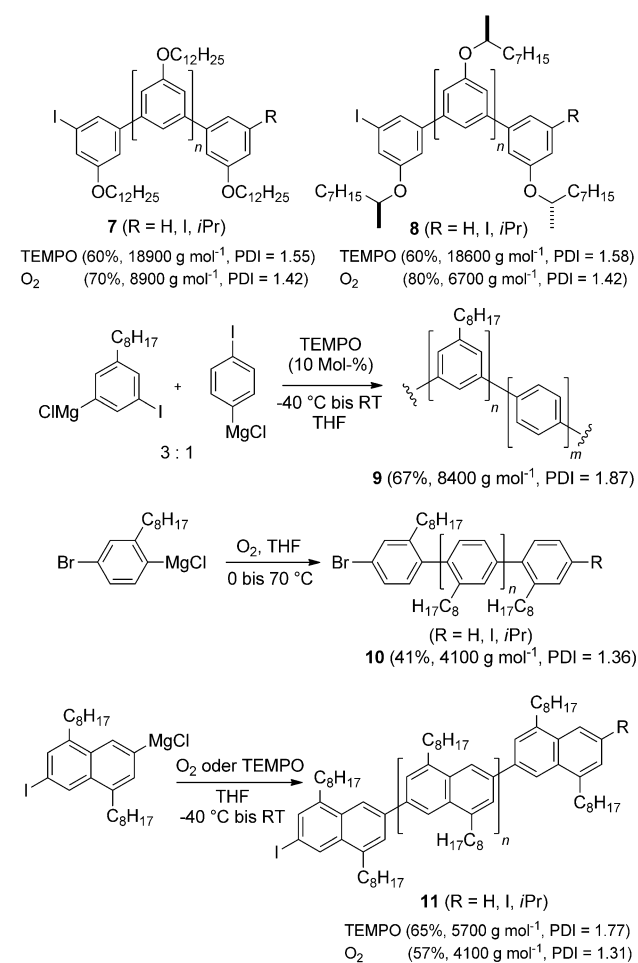
Um die Anwendungsbreite der neuen Oligoarensynthese zu dokumentieren, wurden auch andere Monomere getestet. Unter den optimierten Bedingungen gelang die Herstellung des elektronenreichen Poly(*m*-phenylens) **7** aus dem entsprechenden Iodaryl-magnesium-Derivat (Schema 4). Die Methode ermöglichte die Synthese des chiralen Poly(*m*-phenylens) **8**^[16,17,25] und des aus *m*-Phenylen und *p*-Phenylen aufgebauten statistischen Copolymers **9**. Die NMR-Analyse von **9** (siehe die Hintergrundinformationen) zeigte, dass sich das im Experiment genutzte stöchiometrische Monomeren-

verhältnis (3:1) in der Zusammensetzung des Copolymers wiederfindet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der beiden unterschiedlichen polymeren Arylradikale mit den beiden unterschiedlichen Aryl-Grignard-Reagentien müssen daher ähnlich sein. Bei der Herstellung von **7** und **8** lieferte das TEMPO-Protokoll bessere Ergebnisse als die O_2 -Initiierung.

Die Poly(*p*-phenylen)-Synthese erwies sich als schwieriger. Um ein lösliches Polymer zu erhalten, musste eine Alkylkette in das Monomer eingeführt werden, und die regio-selektive Metallierung sollte durch Wahl eines Iodbromarens gesichert sein. Iod-Magnesium-Austausch an 4-Brom-1-iod-2-octylbenzol mit *i*PrMgCl erzeugte das entsprechende Aryl-magnesiumderivat, das aufgrund sterischer Effekte weit weniger reaktiv war als **1a**. Ein weiteres Problem besteht in der weniger effizienten Halogenid-Eliminierung aus Bromarylradikalanionen im Vergleich zur Iodid-Eliminierung aus Iodarylradikalanionen. Nichtsdestotrotz lief die Polymerisation bei Erhöhung der Temperatur auf 70 °C ab, und Poly(*p*-phenylen) **10** resultierte in 41 % Ausbeute mit einem M_n von 4100 g mol⁻¹. Die Initiierung mit TEMPO war in diesem Fall weniger effizient.^[26] Erfreulicherweise gelang auch die Herstellung von hoch fluoreszierendem Polynaphthalin^[27] **11** mit dieser neuen Methode.

Zusammenfassend haben wir eine neue Methode zur Herstellung von Polyarenen eingeführt. Der Prozess, der über alternierende radikalische/anionische Kettenwachstumsreaktionen abläuft, erfordert keine Übergangsmetalle. Die Initiierung erfolgt mit Spuren von Luft oder durch Zugabe des kommerziell erhältlichen TEMPO-Radikals, und die Polymerisationen sind einfach in der experimentellen Durchführung. Im Unterschied zu den bekannten anionischen Kettenwachstumspolymerisationen ist rigoroser Ausschluss von Feuchtigkeit zur Durchführung der Polymerisationen nicht notwendig. Der Prozess wurde erfolgreich zur Herstellung von Poly(*m*-phenylenen), Poly(*p*-phenylenen) und einem Polynaphthalin eingesetzt, welche interessante Verbindungen in den Materialwissenschaften darstellen. Dies dokumentiert das Potenzial des neuen Ansatzes. Die hergestellten Polyarene enthalten eine Iodaryleinheit am Terminus der Polymerkette. Wie anhand der erfolgreichen Metallierung des Polyarens mit nachfolgender oxidativer Homo- oder Kreuzkupplung gezeigt, kann dieses funktionale Kettenende leicht chemisch weiter modifiziert werden. Zudem gelingt die Endgruppenkontrolle über Polymerisation des anionischen Monomers in Gegenwart eines Aryl-Grignard-Reagenzes, das keine anionische Abgangsgruppe trägt (Endgruppen-Reagens). M_n und PDI der resultierenden Polyarene nehmen mit zunehmender Konzentration des Endgruppenreagenzes ab. Bei hoher Konzentration dieses Endgruppenreagenzes wird komplette Endgruppenkontrolle erzielt. In zukünftigen Studien soll ein verbessertes Initiierungsprotokoll entwickelt werden und die Anwendungsbreite der anionischen/radikalischen $S_{RN}1$ -Typ-Polymerisation auf andere anionische Halogenarene als Monomere ausgeweitet werden.

Eingegangen am 30. Juli 2012,
veränderte Fassung am 19. September 2012
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2012



Scheme 4. Die Polyarene **7–11**, hergestellt über $S_{RN}1$ -Typ-Polymerisationen.

Stichwörter: Grignard-Reagentien ·

Kettenwachstumspolymerisation · Oligoarene · Radikalanionen · TEMPO

- [1] <http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-data.aspx> (überprüft im Februar 2012).
- [2] H.-G. Elias, *Macromolecules*, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [3] T. Yokozawa in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Band 5 (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Möller), 2012, S. 115–139.
- [4] J. M. Tour, *Adv. Mater.* 1994, 6, 190–198.
- [5] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* 2009, 109, 897–1091.
- [6] Y. Yagci, M. A. Tasdelen, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 1133–1170.
- [7] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3806–3813.
- [8] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 413–420.
- [9] J. I. Bardagi, V. A. Vaillard, R. A. Rossi in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Band 1 (Hrsg.: C. Chatgililoglu, A. Studer), 2012, S. 333–364.
- [10] E. Shirakawa, Y. Hayashi, K. Itoh, R. Watabe, N. Uchiyama, W. Konagaya, S. Masui, T. Hayashi, *Angew. Chem.* 2012, 124, 222–225; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 218–221.
- [11] J. F. Bunnett, X. Creary, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 3611–3612.
- [12] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Angew. Chem.* 2008, 120, 9690–9692; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9547–9550.
- [13] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5138–5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 5034–5068.
- [14] P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4438–4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 4302–4320.
- [15] E. B. Stephens, K. E. Kinsey, J. F. Davis, J. M. Tour, *Macromolecules* 1993, 26, 3519–3532.
- [16] T. Ben, H. Goto, K. Miwa, H. Goto, K. Morino, Y. Furusho, E. Yashima, *Macromolecules* 2008, 41, 4506–4509.
- [17] K. Suda, K. Akagi, *Macromolecules* 2011, 44, 9473–9488.
- [18] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 5872–5875.
- [19] M. S. Maji, S. Murarka, A. Studer, *Org. Lett.* 2010, 12, 3878–3881.
- [20] MS-Analyse mit Elektrosprayionisation (ESI) zeigte, dass **4** eine Alkoxyamineinheit am Terminus trägt. Der Substituent R am anderen Kettenende ist H, *i*Pr oder I mit einem sehr kleinen Anteil an Phenethyl-TEMPO.
- [21] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661–3688.
- [22] R. B. Grubbs, *Polym. Rev.* 2011, 51, 104–137.
- [23] Da **4** einen kleinen Anteil an Bisalkoxyamin (siehe Lit. [20]) aufweist, liefert die NMP von Styrol wenig ABA-Triblock-copolymer Poly(styrol)-*b*-poly(*m*-phenyl)-*b*-poly(styrol) als Nebenprodukt.
- [24] Während der MALDI-Analyse von **4** und **6** erfolgte eine quantitative Eliminierung von TEMPOH unter Bildung der entsprechenden Styrolerivate. Relative Verhältnisse bestimmten wir an diesen Styrol-terminierten Oligoarenen (siehe die Hintergrundinformationen).
- [25] R. Kandre, K. Feldman, H. E. H. Meijer, P. Smith, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* 2007, 119, 5044–5047; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4956–4959.
- [26] Das TEMPO-Initiierungsprotokoll ist nicht effizient, wenn die Homokupplung des Monomerderivates, das keine anionische Abgangsgruppe (Halogenid) trägt, niedrige Ausbeuten liefert. Zum Beispiel bildeten sich bei der Homokupplung von *ortho*-Octylphenyl-MgI mit TEMPO (1.2 Äquiv.) in THF bei RT (30 min) aufgrund sterischer Effekte nur Spuren des entsprechenden Homokupplungsproduktes. Die Homokupplung von *meta*-Octylphenyl-MgI unter denselben Bedingungen lieferte jedoch *meta,meta'*-Bisocetylphenyl (isoliert in 52 % Ausbeute). Daher konnte **1a** leicht mit dem TEMPO-Protokoll polymerisiert werden, wohingegen für **10** die TEMPO-Initiierung nicht effizient war.
- [27] T. Mori, M. Kijima, *Opt. Mater.* 2007, 30, 545–552.