

# Lichtinduzierte modulare Ligation von konventionellen RAFT-Polymeren\*\*

Kim K. Oehlenschlaeger, Jan O. Mueller, Niklas B. Heine, Mathias Glassner, Nathalie K. Guimard, Guillaume Delaittre, Friedrich G. Schmidt und Christopher Barner-Kowollik\*

Die Entwicklung neuer Materialien ist eines der am intensivsten verfolgten Ziele in der Chemie. Signifikante Fortschritte wurden durch die Kombination von Techniken der kontrollierten/lebenden Polymerisation (LP) mit einer speziellen Klasse von Konjugationsmethoden, den Klickreaktionen, erzielt.<sup>[1]</sup> Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC),<sup>[2]</sup> die (Hetero-)Diels-Alder-Cycloaddition ((H)DA),<sup>[3]</sup> die Oxim-Ligation<sup>[4]</sup> und die Nitrilimin-Tetrazol-En-Cycloaddition (NITEC)<sup>[5]</sup> sind einige wohlbekannte Beispielreaktionen aus der makromolekularen Chemie, die die Klick-Kriterien erfüllen können.

Die Vorteile der Klickchemie sind: milde Reaktionsbedingungen, nahezu quantitative Umsätze und Selektivitäten (notwendig für die Durchführung orthogonaler Reaktionen) und die Anwendbarkeit auf einen weiten Bereich von Materialien. Folglich hat sich die Klickchemie als sehr vorteilhaft für die Funktionalisierung von Polymeren und für die Bildung anspruchsvoller polymerer Architekturen erwiesen. Es überrascht daher nicht, dass die Entwicklung neuer Arten von Klickreaktionen stetig erforscht wird.

Viele der obengenannten Klickreaktionen benötigen für die kontrollierte Polymerisation funktionelle Gruppen, die sich von denen, die für eine anschließende Polymer-Polymer-Kupplung benötigt werden, unterscheiden. Demgegenüber wird beim RAFT-HDA-Prozess (RAFT: reversible addition-fragmentation chain transfer), der in einem weiten Bereich von makromolekularen Anwendungen verwendet wird,<sup>[3b,6]</sup> das RAFT-Agenten in einer dualen Funktion genutzt: Das

Kettenübertragungsreagens, das die Polymerisation kontrolliert, wird nach der Polymerisation als reaktive Endgruppe in einer anschließenden HDA-Konjugation<sup>[3b]</sup> verwendet. Die RAFT-Polymerisation ist eine der leistungsstärksten LP-Techniken<sup>[7]</sup> und ermöglicht die Herstellung einer großen Vielfalt (bezüglich chemischer Struktur, Mikrostruktur, Architektur und Eigenschaften) von Polymermaterialien.<sup>[8]</sup> Leider ist wegen der hohen Aktivierungsenergie, die mit dieser Klickreaktion verbunden ist, nicht jedes RAFT-Agenten ein geeignetes Dienophil für die thermisch kontrollierte HDA-Chemie. Die unvorteilhafte Reaktionsdynamik hat ihre Ursache in der elektronenreichen C=S-Bindung des Dithioesters, die in einem relativ großen Energieunterschied zwischen dem energiereichsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) für das Dien-Dithioester-Paar resultiert. Darüber hinaus wurden nur einige wenige Dithioester gefunden, die sowohl LP als auch Polymer-Polymer-Kupplung innerhalb eines akzeptablen Zeitrahmens erlauben. Benzyl(diethoxyphosphoryl)dithioformiat, Benzylpyridin-2-yldithioformiat und Benzyl-phenylsulfonyldithioformiat tragen alle eine stark elektronenziehende Z-Gruppe, die die Energie der Molekülorbitale herabsetzt und damit den HOMO-LUMO-Unterschied zwischen dem Dien und dem Dienophil (dem RAFT-Agenten) verringert. Der Zusatz einer Lewis- oder Brønsted-Säure kann den Unterschied der Grenzorbitale so weit herabsetzen, dass die HDA-Reaktion innerhalb weniger Minuten bei Umgebungstemperatur ablaufen kann.<sup>[9]</sup> Die elektronenarmen Eigenschaften der obengenannten RAFT-Agenten bewirkt jedoch, dass ihre Fähigkeit, die Polymerisation zu kontrollieren, gemindert wird. Infolgedessen ist die Auswahl der Monomere, die polymerisiert werden können, eingeschränkt. Eine mögliche Strategie, um diese Einschränkung zu umgehen und damit die Anwendungen der RAFT-Polymeren im Bereich des makromolekularen Designs zu erweitern, ist die Identifizierung eines hochreaktiven Dien, das HDA-Reaktionen mit inaktivierten (elektronenreichen) RAFT-Agenten eingehen kann. Wir verwendeten in einer kürzlich erschienenen Studie Photoenole, die hochreaktive Diene sind, in einer anderen DA-Reaktion, um makromolekulare Architekturen zu erzeugen<sup>[10]</sup> und räumlich kontrollierte Oberflächenpfropfung durchzuführen.<sup>[11]</sup> Photoenole können durch die Bestrahlung von *ortho*-Alkyl-substituierten aromatischen Ketonen oder Aldehyden mit UV-Licht erzeugt werden.<sup>[12]</sup>

Hier berichten wir erstmals über eine katalysatorfreie HDA-Konjugation eines nicht-aktivierten Dithioesters, 2-

[\*] K. K. Oehlenschlaeger,<sup>[+]</sup> J. O. Mueller,<sup>[+]</sup> N. B. Heine, M. Glassner, Dr. N. K. Guimard, Dr. G. Delaittre, Prof. Dr. C. Barner-Kowollik  
Präparative Makromolekulare Chemie  
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstraße 18, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
E-Mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu  
Homepage: <http://www.macroarc.de>

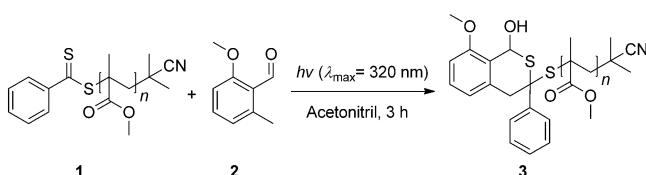
Dr. F. G. Schmidt  
Evonik Industries AG  
Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)

[†] Beide Autoren haben zu gleichen Anteilen zu dieser Arbeit beigetragen.

[\*\*] C.B.-K. dankt Evonik Industries für die Unterstützung, dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Rahmen der Exzellenzinitiative sowie dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206905> zu finden.

Cyanpropyldithiobenzoat (CPDB), mit einem reaktiven Photoenoldien bei Umgebungstemperatur. CPDB wurde als Dithioester ausgewählt, weil es als eines der universellsten RAFT-Agentien angesehen werden kann. Tatsächlich ist es in der Lage, die Polymerisation der meisten, herkömmlichen vinylischen Monomere (z.B. von (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylamiden, Styrolen) zu kontrollieren.<sup>[13]</sup> In einer Voruntersuchung wurde die HDA-Reaktion zwischen dem Vorläufer des Photoenols, 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd (**2**), und einem CPDB-funktionalisierten Poly(methylmethacrylat) (PMMA; **1**) bestätigt (Schema 1). Die Effizienz



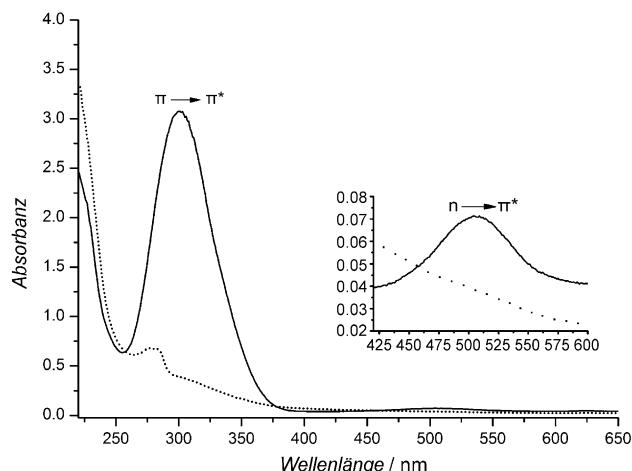
**Schema 1.** Photokonjugation von Dithiobenzoat-endfunktionalisiertem Poly(methylmethacrylat) **1** und 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd (**2**) zu Isothiochroman **3**.

der neuen Konjugationsreaktion wurde weiterführend in der Synthese von Blockcopolymeren untersucht. Die Anwendbarkeit der Konjugationstechnik auf Photoenol-funktionalisierte Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCLs; **4** und **5**) mit unterschiedlicher molarer Masse sowie auf RAFT-Polymeren mit unterschiedlicher molarer Masse und Monomerzusammensetzung beweist schließlich, dass die neue Methode für eine breite Auswahl an Polymeren eingesetzt werden kann.

CPDB wurde zunächst nach Literaturangaben synthetisiert<sup>[14]</sup> und anschließend als Kettenübertragungssagens in einer RAFT-Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt. Poly(methylmethacrylat) (**1**) wurde mit einer zahlen-gemittelten molaren Masse ( $M_n$ ) von  $3300\text{ g mol}^{-1}$  und einer Polydispersität (PDI) von 1.27 erhalten. Die Endgruppen-transformation von **1** mit dem Photoenol-Vorläufer **2** wurde durch die Bestrahlung einer entgasten Lösung von **1** ( $10\text{ mg mL}^{-1}$ ) und **2** (1.1 Äquiv.) in Acetonitril für 3 h bei Umgebungstemperatur erzielt. Der Photoenol-Vorläufer **2** wurde für diese Reaktion ausgewählt, weil es das reaktivste Photoenol ist, das bisher untersucht wurde.<sup>[10b]</sup> Es wird angenommen, dass die hohe Reaktivität aus einer signifikanten Überlappung des Absorptionsspektrums von **2** ( $\lambda_{\text{max}} = 315\text{ nm}$ ) mit dem Emissionsspektrum der verwendeten UV-Lampe (Comedico Arimed B6;  $\lambda_{\text{max}} = 320\text{ nm}$ ; siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) resultiert.

Nach der Bestrahlung wurde das Produkt durch Ausfällen in kaltem *n*-Hexan isoliert. Der Erfolg der Reaktion kann qualitativ beurteilt werden, indem man die Farbe der Reaktionsmischung vor und nach der Bestrahlung vergleicht. Die zunächst rosafarbene Lösung wurde während der Bestrahlung farblos, was auf einen Verbrauch der chromophoren Dithioester-Endgruppe hinweist. Darüber hinaus wurde in einem Kontrollversuch eine reine Lösung von **1** über einen längeren Zeitraum UV-Licht ausgesetzt. Dabei blieb die rosa Färbung der Lösung erhalten, was die Annahme bestätigt, dass der Dithioester unter diesen Bedingungen stabil ist. Man

darf daher annehmen, dass **1** in der Gegenwart von UV-Licht mit **2** reagiert. Die Art und der Erfolg der Reaktion wurden mittels SEC/ESI-MS (Größenausschlusschromatographie/Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie), ESI-CID-MS (ESI-MS mit kollisionisinduzierter Dissoziation),  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, und UV/Vis-Spektroskopie überprüft (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** UV/Vis-Spektren des RAFT-Polymer **1** (durchgezogene Linie) und der bestrahlten Mischung von **1** und **2** (gepunktete Linie) nach Fällung aus der Reaktionslösung.

Der Absorbanzunterschied zwischen dem RAFT-Polymer **1** und dem Produkt **3** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelt. Die typischerweise starken  $\pi$ - $\pi^*$ - und schwachen  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge der Thiocarbonyl-Einheit, welche charakteristisch für RAFT-Agentien sind, sollten im Absorptionspektrum des Produkts fehlen, wenn **1** die gewünschte HDA-Cycloaddition eingeht. Tatsächlich ist das Absorptionsmaximum bei 300 nm, das dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang entspricht, nach der Reaktion deutlich niedriger als zu Beginn der Umsetzung. Die Gegenwart der aromatischen Substituenten im Produkt kann die Existenz einer verbleibenden niedrigen Absorbanz in dieser Region erklären. Darüber hinaus weist die Abwesenheit eines  $n$ - $\pi^*$ -Übergangs darauf hin, dass keine detektierbare Thiocarbonylgruppe mehr im Produkt vorhanden ist.

Die SEC/ESI-MS-Analyse bestätigte, dass die Konjugationsreaktion abgelaufen ist, da ein Vergleich des MS-Spektrums der Ausgangssubstanz mit dem MS-Spektrum des Produkts deutlich zeigt, dass das *m/z*-Signal, das mit dem RAFT-Polymer **1** assoziiert wird, um 149.9 amu verschoben ist. Diese Verschiebung stimmt damit sehr gut mit der exakten Masse von **2** überein ( $M = 150.07\text{ g mol}^{-1}$ ) (Abbildung 2). Das SEC/ESI-MS-Spektrum des Produkts offenbart sowohl die Anwesenheit von geringfügigen Verunreinigungen als auch von Spuren des Ausgangsmaterials. Das Vorliegen von Ausgangsmaterial scheint den UV/Vis-Ergebnissen zu widersprechen, es sollte aber berücksichtigt werden, dass die ESI-MS-Nachweisgrenze niedriger ist als die der UV/Vis-Spektroskopie; die Anwesenheit einer kleinen Menge an Ausgangsmaterial wird im UV/Vis-Spektrum durch das Spektrum des Produkts verdeckt.

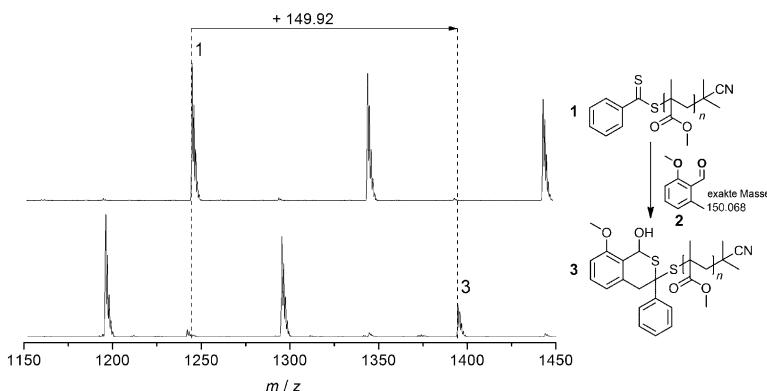


Abbildung 2. SEC/ESI-MS-Spektren von PMMA **1** vor (oben) und nach (unten) der Konjugationsreaktion mit **2**. Die Spektren stimmen mit dem Polymer überein, das bei späten Retentionszeiten eluiert wird (niedrige molare Masse).

Die Ergebnisse der SEC/ESI-MS und der UV/Vis-Spektroskopie bestätigen die erfolgreiche Kupplung von PMMA **1** mit **2**, geben aber keine Informationen über die Art der gebildeten chemischen Bindung preis. Daher wurden ESI-CID-MS-Messungen ausgeführt, um die chemische Struktur des Produktes zu bestimmen (Abbildung 3). Es ist bekannt,

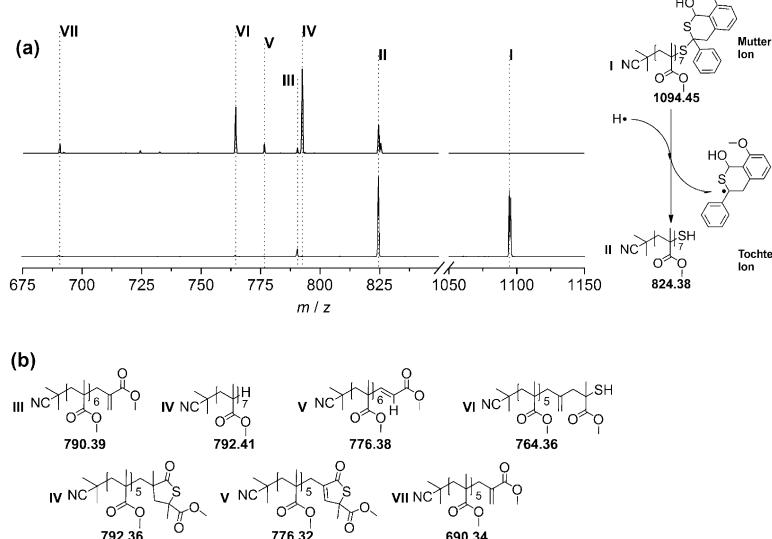


Abbildung 3. a) ESI-CID-MS-Spektren des RAFT-HDA-Produkts (unten) und des resultierenden Tochterions (oben). Das Schema auf der rechten Seite zeigt den vorgeschlagenen Fragmentierungsprozess des Mutterions. b) Vorhergesagte Strukturen resultierend aus der Fragmentierung des Tochterions. Alle Strukturen, die in (a) und (b) dargestellt sind, werden als Natriumaddukte detektiert.

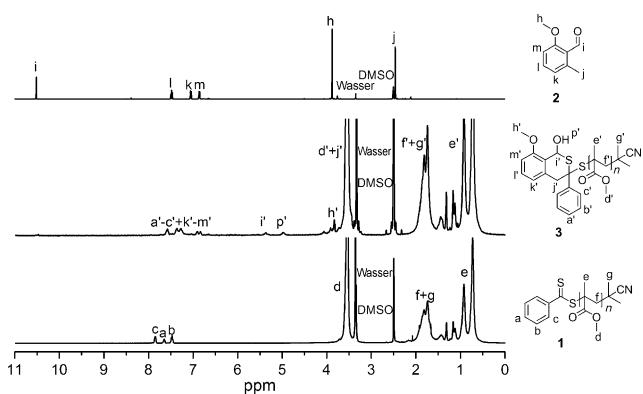
dass das am häufigsten vorkommende Tochterion, das aus der ESI-CID-MS-Fragmentierung des CPDB-endfunktionalisierten PMMA entsteht, eine terminale Doppelbindung enthält, die aus der Eliminierung von Benzodithiosäure entsteht.<sup>[15]</sup> Entgegen dem Fragmentierungsmuster des Dithioester-basierten Polymers zeigte sich, dass das RAFT-HDA-Produkt kein ungesättigtes Fragment erzeugt. Stattdessen ist das primäre Tochterion, das aus der Fragmentierung des

HDA-Produkts erhalten wird, ein Thiol-endfunktionalisiertes Polymer ( $m/z$  824.38 amu), das aus dem Bruch der S-C-Bindung entsteht, die vorher Teil der Dithioester-Gruppe war. Dieser Prozess ist nur denkbar, wenn die Thiocarbonylgruppe in ein Thioketal umgewandelt wird und dabei die Entstehung von zwei stabilen Fragmenten (d.h. einem polymeren Thiol und einem cyclischen Thioether) ermöglicht. Zusätzliche ESI-CID-MS-Experimente, die am Tochterion durchgeführt wurden, resultierten in einem Fragmentierungsmuster, das man von MMA-Polymeren erwarten würde,<sup>[15a]</sup> obwohl eine isobare Thiolacton-Serie dasselbe Fragmentierungsmuster erzeugen würde. Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass ein polymeres Thiolfragment aus dem Tochterion des Produkts entstanden ist.

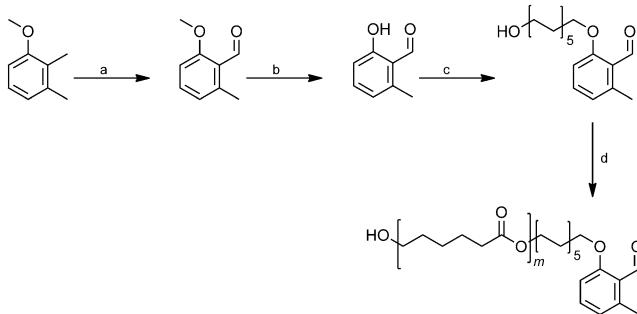
Der beweiskräftigste Hinweis auf eine erfolgreiche HDA-Cycloaddition zwischen dem nicht-aktivierten Dithioester-endfunktionalisierten Polymer **1** und dem hochreaktiven Dien-Vorläufer **2** wurde schließlich durch NMR-Analyse erhalten (Abbildung 4). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Lösung von **1** und **2** zeigte eine signifikante Änderung im Signalbereich zwischen 6.5 und 8 ppm, der den aromatischen Protonen zugeordnet wird. Besonders die NMR-Signale, die den Phenylprotonen a-c zugeordnet werden, verschieben sich ins Hochfeld, und neue Resonanzen im Bereich zwischen 6.5 und 8 ppm entstehen, die mit den aromatischen Protonen k', l' und m' des Cycloaddukts **3** korrelieren. Darüber hinaus entspricht das Gesamtintegral des aromatischen Bereichs acht Protonen, was in perfekter Übereinstimmung mit der Zahl der aromatischen Protonen ist, die für das Produkt erwartet wird. Des Weiteren weist die Gegenwart von zwei neuen Resonanzen bei 5 und 5.5 ppm auf die Bildung des gewünschten Produkts hin, da diese Signale den zwei neuen Protonen i' und p' des Isothiochromans zugewiesen werden können.

Um die Anwendbarkeit der photoinduzierten HDA-Reaktion zu beurteilen, wurde die modulare Bildung von Blockcopolymeren bestehend aus einem RAFT-Polymer (PMMA **1**, PS oder PMA) und einem Photoenol-funktionalisierten PCL (**4** oder **5**, siehe Schema 2) untersucht. Dafür wurde zuerst ein Initiator für die Ringöffnungspolymerisation (ROP) synthetisiert, der eine Photoenoleinheit trägt (Schema 2). Die Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton wurde anschließend in der

Gegenwart des Photoenol-funktionalisierten Initiators und Triazabicyclodecen in Toluol unter Inertgas bei Umgebungs-temperatur für 5 h oder 7 h (Schema 2) durchgeführt. Fällung des Produkts in kaltem *n*-Hexan ergab das kurze PCL **4** ( $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.25) bzw. das lange PCL **5** ( $M_n = 8400 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.08). Der quantitative Verlauf der Endgruppenfunktionalisierung wurde durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der aromatischen Endgruppen-



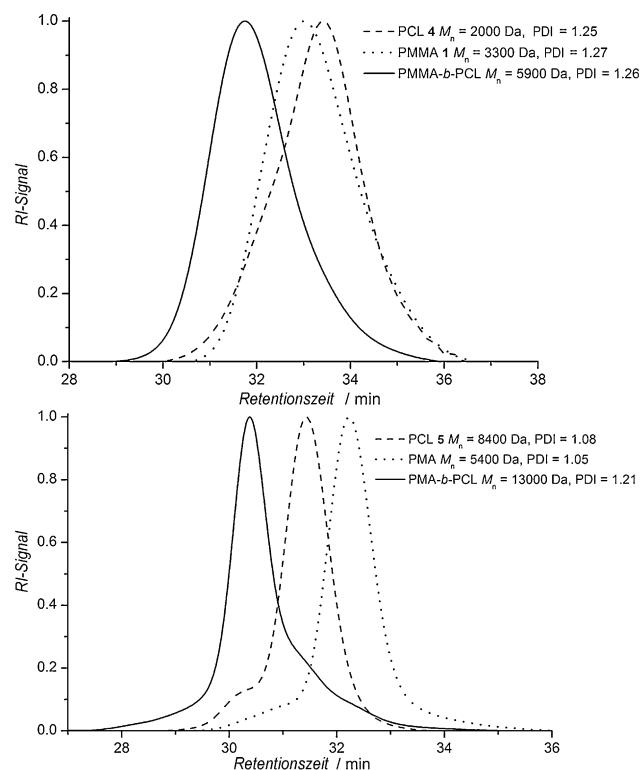
**Abbildung 4.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd (2), Dithiobenzoat-endfunktionalisiertem PMMA 1 und Isothiochroman 3, das nach 3 h Bestrahlung bei Umgebungstemperatur gebildet wurde.



**Schema 2.** Synthese der Photoenol-funktionalisierten PCLs 4 und 5. Reagentien und Bedingungen: a)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CuSO}_4$ , Acetonitril,  $90^\circ\text{C}$ , 45 min; b)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 16 h; c) 11-Brom-1-undecanol,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, RT, 72 h; d)  $\varepsilon$ -Caprolacton, Triazabicyclododecen, Toluol, RT, 5 h oder 7 h (je nach gewünschtem  $M_n$ ).

protonen (7.35 ppm bzw. 6.8 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) mit der charakteristischen terminalen Hydroxymethylenprotonenresonanz (3.64 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) nachgewiesen. Als nächstes wurde die polymere Konjugation verschiedener RAFT-Polymeren mit dem Photoenol-funktionalisierten PCL durchgeführt. Ein kurzes Blockcopolymer wurde aus äquimolaren Mengen von PCL 4 und PMMA 1 synthetisiert. Die  $M_n$ -Werte wurden aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren berechnet. Größere Blockcopolymeren wurden durch die Kombination von CPDB-funktionalisiertem PS oder PMA mit PCL 5 erhalten. SEC- und SEC/ESI-MS-Analysen (Abbildung S7) der kurzen Blockcopolymeren, gebildet aus PCL 4 und PMMA 1, bestätigten den Erfolg der Konjugationsreaktion. Aufgrund der Größe der anderen erzeugten Blockcopolymeren konnte zur Ermittlung der Effektivität der Reaktion nur eine SEC-Analyse durchgeführt werden. Repräsentative SEC-Kurven der individuellen Bausteine und der copolymeren Produkte für das PMMA-PCL- und das PMA-PCL-System sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Ergebnisse der PS-PCL-Blockcopolymerbildung sind in den Hintergrundinformationen enthalten (Abbildung S8).

Im Vergleich zu den SEC-Kurven der Ausgangssubstanz sind die Chromatogramme der Blockcopolymeren signifikant



**Abbildung 5.** Normalisierte SEC-Elugramme: a) PMMA 1 ( $M_n = 3300 \text{ g mol}^{-1}$ ), PCL 4 ( $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Blockcopolymer ( $M_n = 5900 \text{ g mol}^{-1}$ ). Eine ESI-MS-Analyse des PMMA-b-PCL kann in der Abbildung S7a und der Tabelle S1 gefunden werden. b) PMA ( $M_n = 5400 \text{ g mol}^{-1}$ ), PCL 5 ( $M_n = 8400 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Blockcopolymer ( $M_n = 13000 \text{ g mol}^{-1}$ ).

zu höheren molaren Massen verschoben. Diese Resultate belegen deutlich die erfolgreiche Kupplung der einzelnen Blöcke. Die SEC-Kurven aller Blockcopolymeren zeigen, dass sehr hohe Umsätze für alle Konjugationsreaktionen erreicht wurden, da die gemessenen  $M_n$ -Werte sehr gut mit denen der theoretisch für die Copolymeren vorhergesagten  $M_n$  übereinstimmen (Tabelle 1). Es muss auch erwähnt werden, dass ein kleiner Unterschied zwischen den experimentellen und theoretischen Werten besteht, der durch das komplexe Elutionsverhalten der Blockcopolymeren aufgrund von unterschiedlichen Eigenschaften jedes Blocks hervorgerufen wird.<sup>[16]</sup>

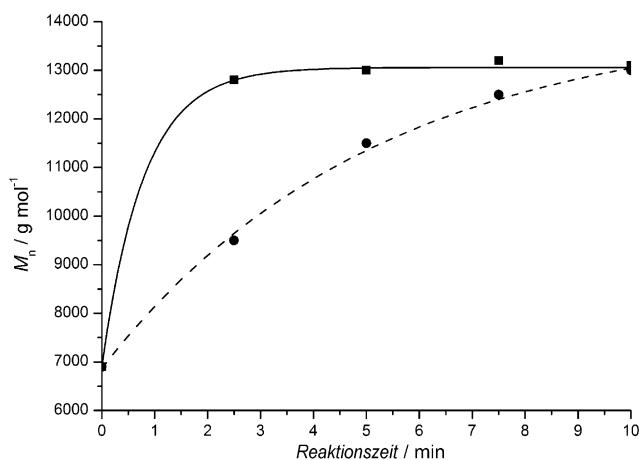
**Tabelle 1:**  $M_n$ -Werte der homopolymeren Bausteine und der synthetisierten Blockcopolymeren.<sup>[a]</sup>

Monomer (RAFT)	$M_n$ RAFT- Polymer [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_n$ ROP- Polymer [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_n$ Block- copolymer [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
Methylmethacrylat	3300	2000	5900
Methylacrylat	5400	8400	13 000
Styrol	5900	8400	13 400

[a] Die  $M_n$ -Werte wurden mittels einer PMMA-Kalibrierkurve und den Mark-Houwink-Konstanten für PMMA ermittelt, damit ein besserer Vergleich der  $M_n$ -Werte der einzelnen Blöcke mit denen der entsprechenden Blockcopolymeren möglich ist.

Obwohl die Blockcopolymerbildung für alle Polymerblöcke sehr effizient war, kann eine kleine Menge des Ausgangsmaterials in den Chromatogrammen der PMA-PCL- und PS-PCL-Systeme identifiziert werden. Die Anwesenheit des Ausgangsmaterials kann damit erklärt werden, dass durch die RAFT-Polymerisation üblicherweise eine kleine Fraktion an nicht-Thiocarbonyl-funktionalisierten Ketten erhalten wird, die aus Terminationsreaktionen hervorgehen.<sup>[13a,17]</sup> Diese „toten“ Polymerketten sind unreaktiv in DA-Reaktionen, wodurch eine äquimolare Menge des PCL-Polymerblocks verbleibt. Darüber hinaus ist es nicht überraschend, dass mehr nichtumgesetztes Ausgangsmaterial für diejenigen Blockcopolymeren nachgewiesen werden kann, die aus höhermolekularen RAFT-Polymeren gebildet werden, da signifikant mehr tote Polymerketten entstehen, wenn die RAFT-Polymerisation über einen längeren Zeitraum und bis zu höheren Umsätzen durchgeführt wird.

Die Reaktionskinetik der Bildung der PMA-PCL- und PS-PCL-Blockcopolymeren wurde untersucht (Abbildung 6,



**Abbildung 6.** Kinetische Studie der Blockcopolymerbildung des PMA-PCL- (—) und PS-PCL-Systems (----). Die Abhängigkeit des gemessenen  $M_n$ -Wertes des Blockcopolymeren von der Reaktionszeit ist dargestellt. Die Kurven dienen lediglich zur besseren Darstellung.

S9 und S10). Beide Reaktionen laufen innerhalb von 10 min vollständig ab.<sup>[18]</sup> Interessanterweise erfolgt die Reaktion zwischen dem Photoenol-terminierten PCL und dem PS etwas langsamer als zwischen dem gleichen PCL-Block und PMA, was durch eine größere Steifheit des PS-Rückgrats im Vergleich zum PMA-Rückgrat erklärt werden kann. Ebenso könnten sterische Hinderungen eine Rolle spielen. Nichtdestotrotz zeigte die kinetische Untersuchung, dass eine schnelle Photoenol-basierte Polymer-Polymer-Konjugation mit RAFT-Polymeren unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung erreicht werden kann.

Zusammenfassend wurde eine neue Polymerkonjugationsreaktion für nicht-aktivierte Dithioester entwickelt, die auf einer lichtinduzierten HDA-Reaktion mit einem hochreaktiven Photoenoldien basiert. Eine nahezu quantitative Kupplung wird innerhalb kurzer Reaktionszeiten bei Umgebungstemperatur und ohne Katalysator erzielt. Die Kupplung

eines RAFT-Polymer mit einem kleinen Photoenolmolekül wurde durch ESI-MS verifiziert. <sup>1</sup>H-NMR- und ESI-CID-MS-Techniken wurden verwendet, um die Bildung der Isothiochroman-Bindung im RAFT-HDA-Produkt zu beweisen. Darüber hinaus wurde die neue Konjugationstechnik zur Bildung von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Arten und Größen von Polymerblöcken verwendet. Die neue Polymerkonjugationsreaktion hat das Potential, die Zahl an „photoklickbaren“ Polymeren zu erhöhen, weil sie auf konventionelle RAFT-Agentien angewendet werden kann, die für die lebende Polymerisation einer großen Anzahl an Monomeren geeignet sind. Eine Vielfalt von Anwendungen ist vorstellbar, z.B. in der Oberflächenmusterung, im makromolekularen Design, in der Bildung dreidimensionaler Netzwerke, in der Biokonjugation und in der Stufenwachstumspolymerisation.

Eingegangen am 26. August 2012

Online veröffentlicht am 22. Oktober 2012

**Stichwörter:** Diels-Alder-Reaktionen · Klickreaktionen · Photoenole · Polymerligation · RAFT-Agentien

- [1] a) C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 61–64; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 60–62; b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; c) C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200–1205; d) C. Barner-Kowollik, A. J. Inglis, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 987–992.
- [2] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952–981.
- [3] a) M. A. Tasdelen, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2133–2145; b) A. J. Inglis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1792–1798.
- [4] a) K. L. Heredia, Z. P. Tolstyka, H. D. Maynard, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4772–4779; b) T. Pauloehr, G. Delaittre, M. Bruns, M. Meiβler, H. G. Börner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9316–9319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9181–9184.
- [5] M. Dietrich, G. Delaittre, J. P. Blinco, A. J. Inglis, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 304–312.
- [6] a) L. Nebhani, S. Sinnwell, A. J. Inglis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, L. Barner, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1431–1437; b) S. Sinnwell, A. J. Inglis, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2008**, 2052–2054; c) S. Sinnwell, A. J. Inglis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1090–1096; d) S. Sinnwell, M. Lammens, M. H. Stenzel, F. E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 2207–2213; e) M. Glassner, G. Delaittre, M. Kaupp, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7274–7277.
- [7] a) K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039; b) J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.
- [8] a) C. Boyer, M. H. Stenzel, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 551–595; b) C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [9] a) A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2447–2450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2411–2414; b) L. Nebhani, S. Sinnwell, C. Y. Lin, M. L. Coote, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 6053–6071.

- [10] a) M. Glassner, K. K. Oehlenschlaeger, T. Gruendling, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4681–4689; b) T. Gruendling, K. K. Oehlenschlaeger, E. Frick, M. Glassner, C. Schmid, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 807–812.
- [11] T. Pauloehr, G. Delaittre, V. Winkler, A. Welle, M. Bruns, H. G. Börner, A. M. Greiner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1096–1099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1071–1074.
- [12] a) P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405–422; b) J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2873–2889; c) J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199–3246.
- [13] a) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379–410; b) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669–692; c) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402–1472.
- [14] S. Perrier, C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, P. Vana, T. P. Davis, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300–8306.
- [15] a) L. Charles, M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *311*, 31–39; b) A. T. Jackson, S. E. Slade, J. H. Scrivens, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 265–277.
- [16] C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1625–1631.
- [17] G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993–1001.
- [18] Der Sauerstoff wurde durch drei wiederholte Gefrier-Pump-Tau-Zyklen aus den Lösungen ausgetrieben. Interessanterweise wurde festgestellt, dass die Methode der Sauerstoffentfernung einen Einfluss auf die Gesamtkinetik hat. Nach Ausführen von Gefrier-Pump-Tau-Zyklen wurden schnellere Reaktionen beobachtet als nach Spülen mit Stickstoff.