

# Entropisch bedingte Selektivität der Kettenpaltung oder: Wo Makromoleküle sich trennen

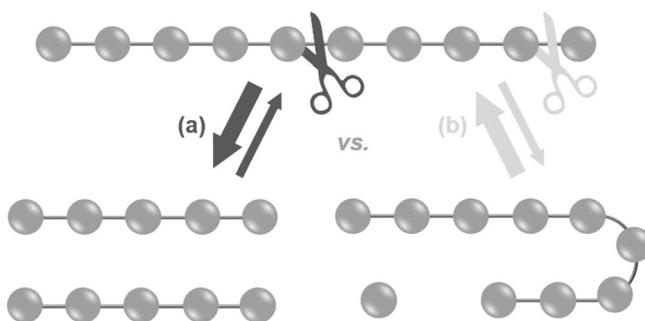
Kai Pahnke, Josef Brandt, Ganna Gryn'ova, Ching Y. Lin, Ozcan Altintas, Friedrich G. Schmidt, Albena Lederer,\* Michelle L. Coote\* und Christopher Barner-Kowollik\*

**Abstract:** Wir zeigen, dass bei Beibehaltung aller anderen Bedingungen ein Bindungsbruch in der Mitte von Molekülen entropisch wesentlich bevorzugter abläuft als ein Bindungsbruch in endständiger Position. Vielfältige experimentelle wie theoretische Ansätze wurden genutzt, um die Selektivität des Bindungsbruchs oder der Dissoziation von in der Mitte oder am Ende des Moleküls kovalent oder supramolekular verbundener Addukte zu untersuchen. Die weitreichenden Auswirkungen auf andere Bereiche der Chemie, wie beispielsweise Kettentransferreaktionen, Polymerdegradation oder die Addition von Kontrollagenzien, werden diskutiert. Die beobachteten Effekte, welche auf entropische Faktoren zurückzuführen sind, wurden auf der Grundlage von einfachen theoretischen Modellen vorhergesagt und mittels Hochtemperatur(HT)-NMR-Spektroskopie von selbstorganisierten, supramolekularen Diblocksystemen sowie temperaturabhängiger Größenausschlusschromatographie (TD SEC) von kovalent verknüpften Diels-Alder-Stufenwachstumspolymeren überprüft.

Mehr und mehr reversibel kovalente wie supramolekulare Bindungssysteme werden für die Herstellung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften und Anwendungen wie z. B. Selbstheilung oder andere Reaktionen auf externe Stimuli, Selbstorganisation zu komplexen molekularen Architekturen, Nachahmung von Proteinen sowie die Generierung leicht rezyklierbarer Unterstrukturen oder selbstabbaubarer Polymere genutzt.<sup>[1]</sup> In solchen dynamischen Systemen ist ein tiefgreifendes Verständnis der vielzähligen Faktoren, die Einfluss auf die entsprechenden Bindungskonstanten nehmen können, sehr wichtig.<sup>[2]</sup> Weiterhin sollten in diesem Zusammenhang nicht nur reversible Bindungen bedacht werden, sondern auch weniger dynamische Prozesse, die ebenso von den gleichen Faktoren beeinträchtigt werden können. Kürzlich haben wir die Bedeutung von physikalischen Molekülparametern – neben den bekannten chemischen Effekten – in reversiblen wie irreversiblen Assoziations- und Degradationsprozessen aufgezeigt. Es konnte theoretisch vorhergesagt und durch diverse Experimente untermauert werden, dass aufgrund der Unterschiede in den freigesetzten Entropien und der dadurch veränderten Reaktionsgleichgewichte ein Massen-, Kettenlängen- und Kettensteifigkeitseffekt zu bevorzugter Bindungsspaltung, Dissoziation oder Degradation von schwereren, längeren und in Bezug auf die Kettensteifigkeit mobileren Spezies stattfindet.<sup>[3]</sup> Während dieser „Entropieeffekt“ bisher zur Modifizierung von selbstheilenden Materialeigenschaften genutzt wurde, ist das Prinzip an sich auf alle chemisch kontrollierten Reaktionen makromolekularer Spezies anwendbar und muss insbesondere bei der Übertragung von niedermolekularer Chemie auf makromolekulare Systeme bedacht werden.

Angesichts dieser entropischen Effekte stellt sich die offensichtliche Frage, ob auch – während alle anderen Faktoren nicht verändert werden – die Position einer Bindungsstelle oder eines Bindungsbruchs in einem gegebenen Molekül das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst. Um dieser Frage nachzugehen, wurden in der vorliegenden Arbeit Experimente und Berechnungen mit einem speziellen Fokus auf der Selektivität des Bindungsbruchs in der Kettenmitte gegenüber dem am Kettenende konzipiert (Schema 1). Als erster Nachweis des Konzepts wurde ein stark vereinfachtes chemisches Modell eines Polymers betrachtet, welches aus einer linearen Kette von Punktmassen mit willkürlichen, jedoch realistisch angesetzten Dimensionen besteht. Mittels einfacher Lehrbuchgleichungen berechneten wir die Translations- ( $\Delta S_{\text{trans}}$ ) und Rotationsanteile ( $\Delta S_{\text{rot}}$ ) der Bindungsspaltungsentropie in der Mitte oder am Ende der Kette, während alle anderen Bedingungen konstant gehalten wurden (Tabelle 1).

- [\*] K. Pahnke, Dr. O. Altintas, Prof. C. Barner-Kowollik  
Präparative Makromolekulare Chemie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Engesserstraße 18, 76131 Karlsruhe (Deutschland) und  
Institut für Biologische Grenzflächen  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)  
E-Mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu
- J. Brandt, Dr. A. Lederer  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden  
Hohe Straße 6, 01069 Dresden (Deutschland) und  
Technische Universität Dresden  
01062 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: lederer@ipfdd.de
- Dr. G. Gryn'ova, Dr. C. Y. Lin, Prof. M. L. Coote  
ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, Research School of Chemistry, Australian National University (ANU)  
Canberra, ACT 0200 (Australien)  
E-Mail: michelle.coote@anu.edu.au
- Dr. F. G. Schmidt  
Evonik Industries AG  
Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)
- Dr. G. Gryn'ova  
Derzeitige Adresse: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Schweiz)
-  Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508531> zu finden.



**Schema 1.** Theoretischer und experimenteller Aufbau der Studie zur Bestimmung der charakteristischen Unterschiede zwischen Bindungsspaltungen a) in der Mitte und b) am Ende eines Moleküls.

**Tabelle 1:** Translations- und Rotationsentropien<sup>[a]</sup> für den Bindungsbruch von einfachen geometrischen Modellen, bestimmt mittels statistischer Thermodynamik.

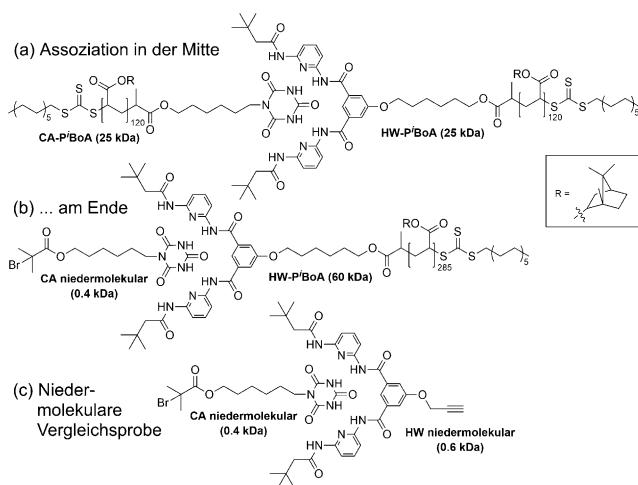
| Bindungsbruch:  | in der Mitte              |                         | am Ende                   |                         |
|-----------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                 | $\Delta S_{\text{trans}}$ | $\Delta S_{\text{rot}}$ | $\Delta S_{\text{trans}}$ | $\Delta S_{\text{rot}}$ |
| Ausgangswert    | 148.9                     | 82.4                    | 136.1                     | -2.6                    |
| Längere Kette   | 148.9                     | 87.6                    | 136.1                     | -0.7                    |
| Schwerere Kette | 157.5                     | 99.3                    | 137.4                     | -0.3                    |

[a]  $\Delta S$  in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  bei 298 K.

Eine umfassende Beschreibung des eingesetzten Modells und der Berechnungen ist in den Hintergrundinformationen verfügbar. Unsere Wahl eines vereinfachten Modells erlaubte es uns, viel größere Kettensysteme zu betrachten als ansonsten möglich wären, und die allgemeinen chemischen Trends der eingestellten Parameter in Abwesenheit von verkomplizierenden Effekten der lokal auftretenden chemischen Eigenschaften der genutzten Verknüpfungsstellen zu untersuchen. Da die Werte der Schwingungsentropie ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ) und der Enthalpie ( $\Delta H$ ) – im Gegensatz zu  $\Delta S_{\text{trans}}$  und  $\Delta S_{\text{rot}}$  – stark von den lokalen Eigenschaften der eingesetzten Verknüpfungsschemie abhängen, während sie nur eine geringe Kettenlängenabhängigkeit besitzen, wurden sie nicht berechnet.<sup>[3c]</sup> Aus Tabelle 1 wird klar ersichtlich, dass in allen betrachteten Fällen ein Bindungsbruch in der Mitte der Kette aufgrund der zusammenwirkenden Translations- wie Rotationsentropie entropisch stark begünstigt ist (d.h. dass  $\Delta S$  größere positive Werte annimmt, vgl.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ). Darüber hinaus wird diese Begünstigung stärker ausgeprägt, wenn die Kettenlänge oder ihr Gewicht erhöht wird. Dies bedeutet, dass die Kettenlängen- und Masseneffekte auf  $\Delta S$  sich viel stärker auf Bindungsbrüche in der Mitte einer Polymerkette auswirken und auch wesentlich langsamer mit der Kettenlänge konvergieren als bei einer gleichartigen Reaktion am Kettenende. Eine direkte Konsequenz dieser Resultate ist die Vorhersage, dass Polymerisationsgeschwindigkeiten und -gleichgewichtskonstanten, in welchen eine propagierende polymere Spezies an ein kleines Molekül addiert (wie z.B. in Kettenpolymerisationen), viel schneller mit der Kettenlänge konvergieren sollten als diejenigen, in welchen zwei wachsende Spezies miteinander verknüpft werden. In der Tat ist es wohlbekannt, dass der Geschwindigkeitskoeffi-

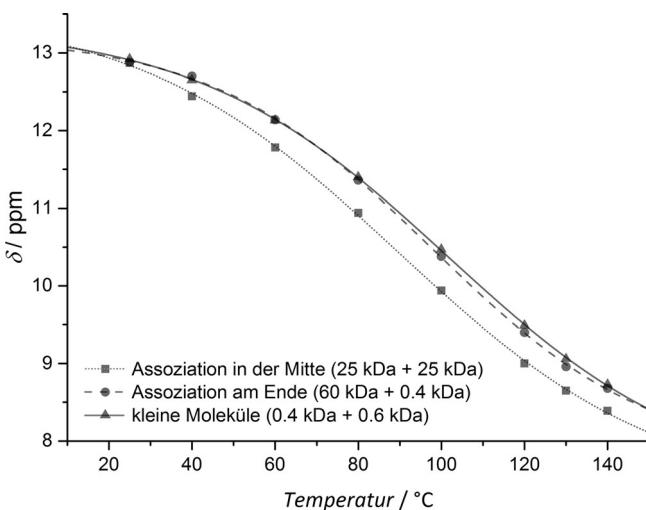
fizient des Wachstums in radikalischen Kettenpolymerisationen schnell mit wachsender Kettenlänge (< 1000 u) konvergiert,<sup>[4]</sup> während – wie oben beschrieben – unsere Studien zeigen konnten, dass sich Kettenlängen- und Masseneffekte auch bis zu hohen Molekulargewichten (ca. 10<sup>5</sup> u) auf die Gleichgewichtskonstanten von Diels-Alder(DA)-Stufenwachstumspolymeren auswirken.<sup>[3b]</sup> Da mit einfachen geometrischen Modellen natürlich nur qualitative Trends beschrieben werden können, ist für einen tieferen Einblick in die quantitativen Eigenschaften eines Positionseffekts die experimentelle Untersuchung von tatsächlichen chemischen Systemen nötig. Daher haben wir als nächstes die temperaturabhängige Assoziation von verschiedenen supramolekularen Diblocken mittels Hochtemperatur(HT)-NMR-Spektroskopie untersucht (siehe die Hintergrundinformationen für Informationen bzgl. der Synthesen). Während entropische Effekte ein allgemeingültiges Prinzip darstellen und somit nicht nur in Polymersystemen auftreten und eingesetzt werden können, erlauben letztere die einfache Einstellung der zu untersuchenden Molekülparameter. Ein Paar an Diblocken, welche jeweils aus zwei Blöcken unterschiedlicher individueller, jedoch in Summe etwa gleicher Gesamtlänge bestehen, wurde in einem aprotischen Lösungsmittel (Tetrahydrofuran-d<sub>2</sub>,  $c = 6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) mittels Cyanursäure(CA)- und Hamilton-Wedge(HW)-Erkennungseinheiten assoziiert, um nicht-kovalente Wechselwirkungen in der Mitte oder am Ende eines Makromoleküls darzustellen (Abbildung 1a,b). Hierdurch wird die Untersuchung der zwei Extrembeispiele eines Positionseffekts auf Verknüpfungsstellen innerhalb eines Moleküls ermöglicht.

Das in der Mitte assoziierte System sowie die niedermolekulare Vergleichsprobe mit identischen Erkennungseinheiten (Abbildung 1c) wurden bereits unter identischen Bedingungen in einer vorherigen Studie untersucht und sind zum Vergleich nochmals aufgezeigt.<sup>[3c]</sup> Anschließend erlaubten die



**Abbildung 1.** Die supramolekularen Addukte aus a) CA/HW-funktionalisierten Poly(isobornylacrylat)-Ketten (jeweils  $M_{n, \text{SEC/NMR}} = 25 \text{ kDa}$  auf beiden Seiten der Verknüpfungsstelle) und b) einer niedermolekularen CA-Einheit in Kombination mit einem HW-funktionalisierten Poly(isobornylacrylat) ( $M_{\text{NMR}} = 60 \text{ kDa}$ ). c) Die niedermolekulare Vergleichsprobe.

jeweiligen Werte der chemischen Verschiebung der CA-Imid-Protonen die qualitative Beobachtung des temperaturabhängigen Grades der Assoziation, da ihre Resonanz gleichgewichtsabhängig ist, wobei höhere Tieffeldverschiebungen einen höheren Anteil an Assoziation bedeuten (Abbildung 2)



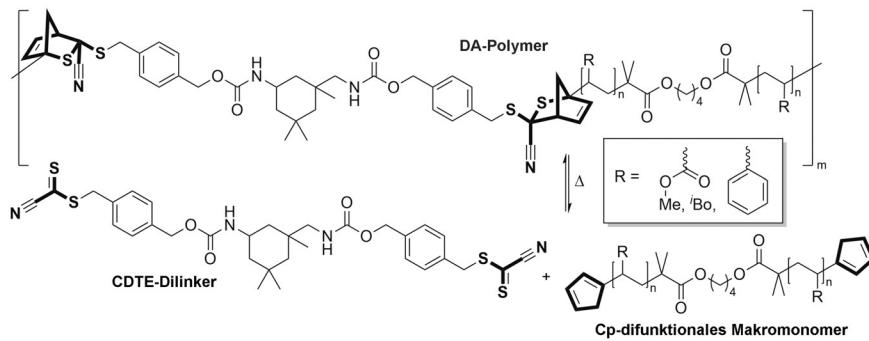
**Abbildung 2.** Temperaturabhängige CA-Imid-Protonen-Resonanz in  $C_2D_2Cl_4$  für Blöcke, welche mittels CA- und HW-Einheiten in der Mitte (■) oder am Ende (●) von Makromolekülen assoziiert sind, sowie für niedermolekulare Addukte (▲). Eine höhere Tieffeldverschiebung weist auf höhere Assoziationsgrade hin.

und Hintergrundinformationen, HT-NMR-Spektren).<sup>[1j, 3c, 5]</sup> Konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den Acrylat-Polymerrückgraten und den eingesetzten Wasserstoffbrückeneinheiten wurden sowohl durch den Einsatz von intramolekularen Abstandhaltern wie auch durch Messungen von niedermolekularen Erkennungseinheiten in Anwesenheit von nicht-funktionalisierten Polyacrylaten ausgeschlossen.<sup>[3c, 6]</sup> Eine quantitative Auswertung der Gleichgewichtskonstanten wurde mittels NMR-Titrationsexperimenten erreicht, in welchen die Dissoziationskonstanten der individuellen assoziierten Blockpaare bestimmt wurden (siehe Hintergrundinformationen, NMR-Titration).<sup>[7]</sup> Um Probleme bei der Signalisolierung aufgrund ungünstiger Austauschgeschwindigkeiten oder überlappender Signale zu umgehen, wurde eine Temperatur von 100°C gewählt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen konnte gezeigt werden, dass – bei einer gegebenen Temperatur – Dissoziation in der Mitte ( $K_{Diss, \text{Mitte}} = (3.7 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ ) um einen Faktor 2 günstiger ist als die Dissoziation eines kleinen Moleküls am Ende eines Makromoleküls ( $K_{Diss, \text{Ende}} = (1.9 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ ). Entsprechend ist die Dissoziation solch eines endständigen Moleküls aufgrund der veränderten Gleichgewichtskonstante so un-

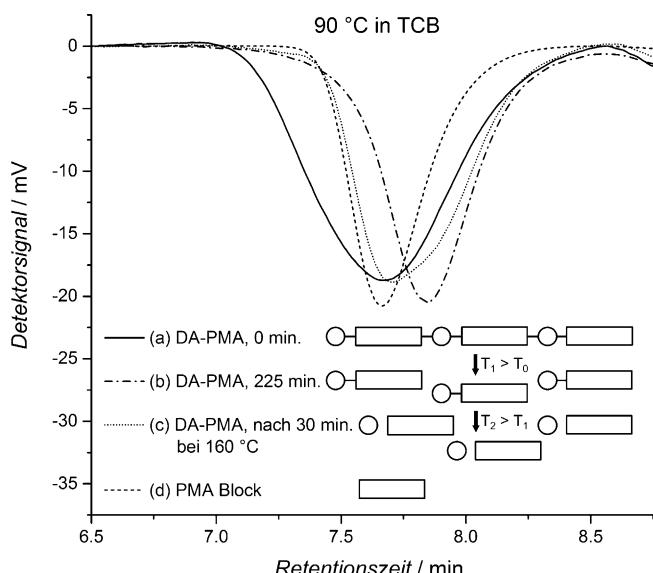
günstig wie die Dissoziation zweier kleiner Moleküle ( $K_{Diss, \text{niedermol.}} = (1.8 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ ).<sup>[3c]</sup>

Obwohl große Polymersysteme eingesetzt wurden, ist der Positionseffekt bemerkenswerterweise noch nicht durch einen möglicherweise überlagernden Masseneffekt abgeschwächt worden, wodurch die theoretische Vorhersage eines viel größeren Einflusses der Molekülparameter auf zentrale Verknüpfungsstellen bestätigt und die Bedeutung der Untersuchungsergebnisse betont wird. Um einen besseren Einblick in den Charakter und die Vielseitigkeit eines entropischen Positionseffekts zu erlangen, wurde ein weiterer experimenteller Ansatz mittels Hetero-DA-Stufenwachstumspolymeren, bestehend aus einem Cyanodithioester(CDTE)-Dilinker und Cyclopentadien-difunktionellen makromolekularen Poly(methylacrylat)(PMA)-, Poly(isobornylacrylat)-(P<sup>i</sup>BoA)- oder Polystyrol(PS)-Blöcken, realisiert (Abbildung 3, siehe Hintergrundinformationen für Informationen bzgl. der Synthesen).

Die retro-DA(rDA)-Degradation dieser thermoreversibel verknüpften Stufenwachstumspolymeren wurde durch vielfältige Experimente mit temperaturabhängiger Größenausschlusschromatographie (TD SEC) untersucht.<sup>[8]</sup> Beispieldhafte Ergebnisse werden hier am DA-PMA-System demonstriert, die weiteren Ergebnisse der PS- und P<sup>i</sup>BoA-Systeme sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Während der TD-SEC-Untersuchung wurde das DA-PMA in situ bei 90°C gemessen. Das resultierende Chromatogramm, welches einer Molekulargewichtsverteilung entspricht, ist in Abbildung 4a dargestellt und zeigt einen beginnenden Bindungsbruch durch die einsetzende rDA-Reaktion (vgl. Abbildung S1 für ein exemplarisches Ausgangschromatogramm bei Raumtemperatur). Nach 225 min bei 90°C wurde ein zweites Chromatogramm derselben Probe aufgenommen (Abbildung 4b), welches die erwartete Verschiebung zu höheren Elutionszeiten zeigt, gleichbedeutend einem abnehmenden Molekulargewicht im Rahmen der ablaufenden rDA-Reaktion. Das niedrigste mögliche Molekulargewicht sollte entsprechend durch das Chromatogramm des reinen makromolekularen Bausteins dargestellt werden (Abbildung 4d). Allerdings eluiert die freigesetzte Spezies bei sogar noch höheren Elutionszeiten, also entsprechend irrational niedrigen Molekulargewichten. Während eine thermische Zersetzung ausgeschlossen werden konnte, bedeuten hohe Elutionszeiten



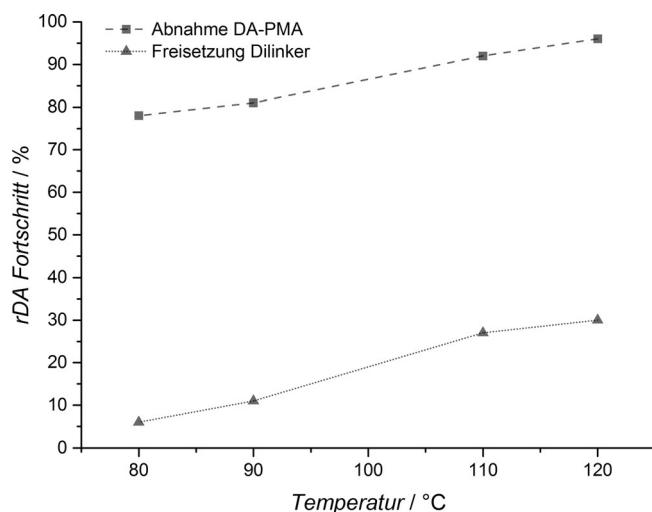
**Abbildung 3.** Reaktionsschema der thermoreversiblen Degradierung von DA-Stufenwachstums-Polymeren, bestehend aus Cyclopentadien-difunktionellen makromolekularen Bausteinen und einem CDTE-Dilinker.



**Abbildung 4.** TD-SEC-Chromatogramme eines thermoreversiblen DA-PMA bei 90°C und 160°C und des entsprechenden isolierten makromolekularen Bausteins in 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB) sowie schematische Darstellung des Degradierungsprozesses eines solchen DA-Stufenwachstumspolymers bestehend aus Makromonomeren (Rechteck) und einem niedermolekularen Dilinker (Kreis) bei ansteigenden Temperaturen (hier:  $T_0$  = Raumtemperatur,  $T_1$  = 90°C,  $T_2$  = 160°C).

in der Flüssigchromatographie oftmals auch enthalpische Wechselwirkungen von stark polaren funktionellen Gruppen mit dem Säulenmaterial, welche zu einer erhöhten Retention bzw. Zurückhaltung der Moleküle im Messsystem führen.<sup>[9]</sup> Tatsächlich konnte diese Beobachtung auf den eingesetzten CDTE-Dilinker zurückgeführt werden.

So kann ein Polymerbaustein, der noch mit einem oder zwei Linker-Molekülen verknüpft ist, später eluieren als ein Polymerblock ohne diese polaren Linkereinheiten, obwohl beide Spezies eine relativ ähnliche Masse besitzen. Um diese Hypothese zu bestätigen und gezielt für die Fragestellung auszunutzen, an welcher Stelle Moleküle zuerst spalten, wurde dieselbe Probe auf 160°C aufgeheizt, um die rDA-Reaktion weiter voranzutreiben, und anschließend bei 90°C gemessen, um vergleichbare Messbedingungen zu erhalten. Das erhaltene Chromatogramm (Abbildung 4c) zeigt deutlich eine Verschiebung des Signals, welches nun mit dem des isolierten Polymerblocks (Abbildung 4d) konvergiert. Hierdurch wird belegt, dass erst bei höheren rDA-Umsätzen die Bindungen am Ende des Moleküls gespalten werden. Dieses Verhalten kann abermals der bevorzugten Spaltung von Bindungen in der Mitte eines Moleküls zugeschrieben werden, während die Freisetzung von niedermolekularen Spezies an terminalen Bindungsstellen benachteiligt ist. Vergleichbare Resultate konnten auch für DA-PS beobachtet werden (siehe Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Weitere Messungen der Abnahme des DA-PMA im Vergleich zur Freisetzung des Dilinkers mittels Dekonvolution der Chromatogramme bei unterdrückten Wechselwirkungen des polaren CDTE-Linkers mit dem Säulenmaterial konnten durch angepasste Lösungsmittelgemische erreicht werden und bestätigen diese Annahmen (siehe die Hinter-



**Abbildung 5.** Temperaturabhängige Abnahme des DA-PMA im Vergleich zum Anteil an freigesetztem Dilinker.

grundinformationen bzgl. experimenteller Methoden). Da die Linker-Signale im hierbei verwendeten Lösungsmittelgemisch isoliert werden können, kann nicht nur die temperaturabhängige Abnahme der Konzentration des DA-Polymers, sondern auch der Anteil an freigesetztem Dilinker berechnet werden (Abbildung 5).

Im Gegensatz zu einer rein statistischen Degradierung ist klar ersichtlich, dass – während das DA-Polymer schnell zerfällt – erst bei hohen Temperaturen signifikante Anteile der Linker-Spezies beobachtet werden können. Analoge Beobachtungen wurden für das DA-P<sup>3</sup>BoA-System (siehe Abbildung S4) und auch mittels eines UV-Detektors für das DA-PS-System (siehe Abbildung S6) gemacht und somit die hier beschriebenen Effekte bestätigt.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass ein Bindungsbruch in der Mitte eines Moleküls im Vergleich zu einem Bindungsbruch am Ende sowohl für kovalent als auch supramolekular verknüpfte Systeme entropisch bevorzugt abläuft (Schema 1). Diese Erkenntnis lässt sich nicht nur zur Modifizierung von Reaktionsgleichgewichten von bekannten dynamischen Reaktionen nutzen, sondern muss auch bei der Übertragung von neuartigen Verknüpfungsmechanismen auf entropisch andersartige Systeme beachtet werden. Da es sich bei den untersuchten Effekten um die Eigenschaften von Polymerketten und weniger um die der beteiligten chemischen Reaktionen handelt, sind die hier dargestellten Entropieeffekte nicht nur auf dynamisch gebundene, selbstheilende Polymere beschränkt, sondern sollten allgemeingültig für Reaktionen, die makromolekulare Spezies beinhalten, sein. So sind – unter anderem – erweiterte Kettenlängeneffekte auf Geschwindigkeitskoeffizienten in Polymerisationsreaktionen nicht unbedingt auf Reaktionen unter Diffusionskontrolle beschränkt, sondern müssen auch in chemisch kontrollierten bimolekularen Reaktionen polymerer Spezies berücksichtigt werden. Beispiele hierfür könnten Polymerdegradierung, der Kettentransfer zu anderen Polymerketten oder die Addition eines Kontrollreagens sein, da im Gleichgewichtsfall sowohl eine Kettenspaltung wie auch die entsprechende Verknüpf-

fung über die einfache Umkehrung des Vorzeichens der thermodynamischen Werte betrachtet werden kann. Für den Fall der thermischen oder oxidativen Polymerdegradierung konnte, möglicherweise wegen der vielfältigen Reaktionskanäle hin zu Radikalen, neben einem Masseneffekt kein eindeutiger Trend aus der Literatur abgeleitet werden.<sup>[3a,10]</sup> So kann beispielsweise die entropisch bevorzugte Tendenz einer Homolyse in der Mitte einer Kette durch das vermehrte Auftreten von ungesättigten Initiationsstellen am Kettenende übertragen werden.<sup>[11]</sup> Dahingegen tritt bei Ultraschallbehandlung oder allgemein beim Einwirken von Scherkräften eine bevorzugte Kettenpaltung in der Mitte von Polymeren auf.<sup>[12]</sup> Für den Fall der kontrollierten radikalischen Polymerisation legen die hier beschriebenen Beobachtungen nahe, dass polymere Kontrollagenzen im Vergleich zu niedermolekularen Kontrollagenzen mit ihrer Kettenlänge (und somit mit steigendem Umsatz) an Reaktivität gegenüber wachsenden Polymerketten einbüßen. Das heißt, dass man für die Addition von Radikalen an polymere Kontrollagenzen mit wachsender Kettenlänge eine verlangsamte und weniger bevorzugte Reaktion und für die entsprechende Fragmentierung eine schneller ablaufende und bevorzugtere Reaktion erwarten sollte. So wäre z.B. in RAFT-Polymerisationen (reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer) die Addition von Polymerradikalen an polymere RAFT-Agenten kinetisch wie thermodynamisch wesentlich weniger bevorzugt als die analoge Reaktion der entsprechenden niedermolekularen Spezies. Diese bisher unvorhergesehenen erweiterten Kettenlängeneffekte könnten helfen, offensichtliche Abweichungen zwischen den für polymere Spezies gemessenen kinetischen wie thermodynamischen Parametern und den entsprechenden gemessenen oder berechneten Werten niedermolekularer Verbindungen zu erklären.<sup>[13]</sup>

## Danksagung

C.B.-K., M.L.C. und A.L. danken Evonik Industries für die kontinuierliche Unterstützung und die ausgezeichnete Zusammenarbeit. C.B.-K. dankt außerdem dem KIT über die Helmholtz-Gemeinschaft (BIFTM- und STN-Programme) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung. M.L.C. dankt der National Facility of the National Computational Infrastructure für die Bereitstellung von Rechenzeit und dem Australian Research Council für ein Future Fellowship.

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Entropieeffekte · Polymere · Supramolekulare Chemie · Thermodynamik

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1514–1518  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1537–1541

- [1] a) X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702; b) N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 131–143; c) L. M. de Espinosa, G. L. Fiore, C. Weder, E. J. Foster, Y. C. Simon, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *49–50*, 60–78; d) N. Kuhl, S.

Bode, R. K. Bose, J. Vitz, A. Seifert, S. Hoeppener, S. J. Garcia, S. Spange, S. van der Zwaag, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3295–3301; e) C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7161–7173; f) M. Guo, L. M. Pitet, H. M. Wyss, M. Vos, P. Y. Dankers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6969–6977; g) S. Basak, J. Nanda, A. Banerjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2356–2359; h) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817; i) A. V. Ambade, S. K. Yang, M. Weck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2894–2898; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2938–2942; j) O. Altintas, D. Schulze-Suenninghausen, B. Luy, C. Barner-Kowollik, *Eur. Polym. J.* **2015**, *62*, 409–417; k) J. Willenbacher, O. Altintas, P. W. Roesky, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 45–51; l) S. Billiet, K. De Bruycker, F. Driessens, H. Goossens, V. Van Speybroeck, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 815–821; m) E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimoni, B. Rybtchinski, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 141–146; n) G. I. Peterson, M. B. Larsen, A. J. Boydston, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7317–7328.

- [2] E. H. Feng, W. B. Lee, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **2007**, *40*, 693–702.
- [3] a) A. E. Tonelli, *Comput. Polym. Sci.* **1992**, *2*, 67–71; b) N. K. Guimard, J. Ho, J. Brandt, C. Y. Lin, M. Namazian, J. O. Mueller, K. K. Oehlenschlaeger, S. Hilf, A. Lederer, F. G. Schmidt, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2752–2759; c) K. Pahnke, O. Altintas, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 774–777; d) O. Altintas, K. Riazi, R. Lee, C. Y. Lin, M. L. Coote, M. Wilhelm, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8079–8091; e) K. Pahnke, J. Brandt, G. Gryn'ova, P. Lindner, R. Schweins, F. G. Schmidt, A. Lederer, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1061–1074.
- [4] a) J. P. A. Heuts, G. T. Russell, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 3–20; b) B. B. Noble, M. L. Coote, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *32*, 467–513.
- [5] S. K. Yang, A. V. Ambade, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1637–1645.
- [6] T. F. A. De Greef, M. J. Kade, K. E. Feldman, E. J. Kramer, C. J. Hawker, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 4253–4260.
- [7] R. S. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 375–378.
- [8] a) J. Brandt, N. Guimard, C. Barner-Kowollik, F. Schmidt, A. Lederer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 8981–8993; b) J. Brandt, K. K. Oehlenschlaeger, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, A. Lederer, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5758–5785.
- [9] D. Berek, *J. Chromatogr. A* **2002**, *950*, 75–80.
- [10] a) L. A. Roestamsjah, L. A. Wall, R. E. Florin, M. H. Aldridge, L. J. Fetter, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1978**, *83*, 371–380; b) J. Ulbricht, R. Jordan, R. Luxenhofer, *Biomaterials* **2014**, *35*, 4848–4861.
- [11] R. Lee, M. L. Coote, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16428–16431.
- [12] a) B. M. E. van der Hoff, C. E. Gall, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1977**, *11*, 1739–1758; b) G. J. Price, P. F. Smith, *Polym. Int.* **1991**, *24*, 159–164.
- [13] a) C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; b) C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 5809–5831; c) T. Junkers, C. Barner-Kowollik, M. L. Coote, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1891–1898.

Eingegangen am 11. September 2015,  
veränderte Fassung am 30. Oktober 2015  
Online veröffentlicht am 10. Dezember 2015